

## Zweite Abteilung: Anorganische Chemie.

Konstitution, Substitution, Addition.

Die Erforschung der Konstitution anorg. Verb. ist trotz deren meist einfachem Aufbau oft schwieriger, wie die organ. Verb. u. sind daher oft ihre Konstitutionsformeln noch unsichere.

Da sich aber anorg. Verb. infolge ihres einfacheren Aufbaus auch ohne Kenntnis der Konstitution künstlich leicht herstellen lassen u. Isomeren nur vereinzelt bekannt sind, so ist die Erforschung d. Konstit. (s. S. 41) nicht von solcher Bedeutung wie bei den org. Verb. u. auch für die Einteilung der verhältnismäßig geringen Anzahl anorg. Verb. entbehrlich.

Substitution (S. 28) anorg. Verb. erfolgt meist indirekt, namentlich wenn Atomgruppen gegen gleichwert. Atome ausgetauscht werden; z. B. läßt sich die als Derivat der Schwefelsäure,  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$  betrachtete Amidoschwefelsäure  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{NH}_2$ , u. die als Derivat der Salpetersäure,  $\text{O}_2\text{N}^-\text{OH}$  betrachtete Chlorsalpetersäure  $\text{O}_2\text{N}^-\text{Cl}$ , nicht direkt aus den betr. Säuren darstellen; oft leitet man solche Derivate von Stammverb. ab, die nicht bekannt sind, so z. B. von der hypothet. Kohlensäure  $\text{H}_2\text{CO}_3$  u. der hypothet. Schwefligensäure,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

Addition nimmt man eigentlich nur bei Bild. von Verb. an, die durch Zusammentritt von versch. gesätt. Molekeln (d. h. von Mol. die keine freien Wertigkeiten mehr besitzen) entstehen u. entweder als Doppelsalze oder als komplexe Verb. auftreten (S. 31).

Wie substit. org. Verb. kann man aber auch substit. anorg. Verb. als Additionsverb. von best. unges. Atomgruppen (den Radikalen) mit dem Substituenten betrachten u. benennen, z. B. Amidoschwefelsäure  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{NH}_2$  als Aminosulfonsäure, Chlorsalpetersäure,  $\text{O}_2\text{N}^-\text{Cl}$  als Nitrylchlorid.

### Allotropie und Isomerie.

Allotropie (S. 30) heißt die Eigensch. d. Elemente in versch. Spielarten aufzutreten; die Röntgenoptik gestattet meist den Nachweis einer versch. Lagerung der Atome in den Mol. der versch. Modif.; die allotropen Modif. eines Elements lassen sich meist ineinander überführen, wobei eine Modif. als die beständigere auftritt (s. Stufengesetz S. 54).

Isomerie (S. 30) tritt fast nur bei C-Verb. auf; anorg. Isomeren sind z. B. die der Schwefligensäure, welche Derivate von  $\text{HO}^-\text{SO}^-\text{OH}$  u.  $\text{H}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$  bildet, ferner der Untersalpetrigensäure  $\text{HO}^-\text{N}^-\text{N}^-\text{OH}$  u. des Nitramids  $\text{NH}_2^-\text{NO}_2$  u. der Metallamminsalze (S. 33); anorg. Polymerien kennt man vom Stickoxyd ( $\text{NO}_2$  u.  $\text{N}_2\text{O}_4$ ) u. Chlordioxyd ( $\text{ClO}_2$  u.  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ).

### Bestimmung der Zusammensetzung, Molekel- u. Konstitutionsformel.

Zur Aufstellung der empirischen u. rationellen Molekelformel (S. 26 u. 31) für eine jede chem. Verb. ist, nachdem deren absolute Reinheit (S. 36) bewiesen wurde, folgendes zu bestimmen:

1. Die Elemente, aus denen die Verb. besteht (Qualitat. Analyse) u. die Mengenverhältnisse der Elemente in der Verb. (Quantit. Analyse).

2. Die Molekelformel (das Molekelgewicht) der Verb., (s. S. 14).

3. Die Anordnung der Atome oder Atomgruppen in der Mol. (s. S. 41).

### 1. Qualit. u. quantit. Analyse.

Die qualit. Analyse einer neuerzeugten oder neuentdeckten Verb. bezweckt vor allem den Nachweis der Elemente, aus denen sie besteht; derselbe kommt bei der gew. chem. Analyse nicht in Betracht, da man es hier außer mit freien Elementen nur mit deren Verb. von bereits bekannter Zusammensetzung u. bekannten Eigensch. zu tun hat, deren Bestandteile oft als Ionen leicht nachweisbar sind (s. S. 47).

Z. B. hat man es beim gew. Nachweis der Salpetersäure  $\text{HNO}_3$  nicht mit den die Mol. aufbauenden Elementen, sondern mit den Ionen  $\text{H}^+$  u.  $\text{NO}_3^-$  zu tun u. ebenso beim Nachweis von  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  mit den Ionen  $2\text{NH}_4^+$  u.  $\text{SO}_4^{--}$ .

Der Nachweis der Elemente einer anorg. Verb. kann durch die Spektralanalyse erfolgen, wenn die betr. Verb. ihre Elemente beim Erhitzen gasförmig abspaltet; die üblichen Methoden der qual. Analyse geben nicht immer genügenden Aufschluß über die in einer neuen anorg. Verb. vorhandenen Elemente, da sie gebundene nichtmetallische Elemente meist nicht als solche, sondern nur als Ionen ihrer versch. Verb. nachweisen lassen.

Man muß daher anorg. Verb. der Nichtmetalle in ionenbild. Verb. überzuführen suchen, die dann leicht auffindbar sind oder man muß spez. chem. Methoden anwenden; wenn die Verb. in ihre Elemente spaltbar ist (s. unten), ist die qual. u. quant. Analyse sehr einfach; auch die Art der Darst. einer Verb. gibt oft Aufschluß über deren qual. u. quant. Zusammensetzung.

Noch vor 100 Jahren waren die Methoden der chem. Analyse so wenig ausgebildet, daß alle Säuren als Sauerstoffverb. betrachtet wurden u. Natriumhydroxyd ( $\text{NaOH}$ ) als ein Element, da seine Spaltung zuerst nicht durch chem. Mittel, sondern durch Elektrolyse erfolgte.

Bei der qual. Analyse übersehene Elemente werden durch die quant. Analyse angedeutet, da dann die Summe der Gew. der gefundenen Elemente kleiner gefunden wird, als das Gew. der analysierten Verbindung.

Die quantit. Analyse einer anorg. Verb. läßt wie deren qualit. Analyse nur selten direkt die Elemente feststellen; dies ist z. B. möglich, wenn die betr. Verb. durch Hitze oder Elekt. in ihre Elemente spaltbar ist; z. B. zerfällt Quecksilberoxyd ( $\text{HgO}$ ) erhitzt in Quecksilber ( $\text{Hg}$ ) u. Sauerstoff ( $\text{O}$ ), so daß sich aus dem Gewichtsunterschied zwischen  $\text{HgO}$  und  $\text{Hg}$  die Zusammensetzung von  $\text{HgO}$  ergibt.

Die Zusammensetzung von Ammoniak u. Wasser ergibt sich aus der Elektrolyse derselben, indem Ammoniak in 1 Vol. = 14 T. = 1 Atom N u. 3 Vol. = 3,03 T. = 3 Atome H zerfällt u. Wasser in 1 Vol. = 16 T. = 1 Atom O u. 2 Vol. = 2,02 T. = 2 Atome H zerfällt, woraus sich die einfachste Formel  $\text{NH}_3$  für Ammoniak u.  $\text{H}_2\text{O}$  für Wasser ergibt.

Meist werden nur die Ionen einer Verb. quant. bestimmt, indem man die Verb. in W. löst, bzw. in eine in W. lösl. Verb. überführt, u. dann mit best. Reagenzien die einzelnen Bestandteile (Ionen) in Verb. von genau bekannter Zusammensetzung, u. zwar meist in unl. Niederschläge überführt,

aus deren Gewicht sich die in der analysierten Menge der Verb. enthaltenen Elemente leicht berechnen lassen.

In vielen Sulfiden, z. B. in  $\text{CuS}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , wurde der Schwefel (S) quant. bestimmt, indem man ihn durch Oxydation in Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) überführte, diese mit Bariumsalz als Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ) fällte u. hieraus den S-Gehalt berechnete nach  $\text{BaSO}_4 \cdot \text{S} = \text{gef. Menge BaSO}_4 : x \cdot \text{S}$ .

Die qual. u. quant. Analyse org. Verb. ist relativ einfacher, da man aus deren mit Kupferoxyd usw. erhaltenen einfachen, in ihrer Zusammensetzung bekannten Verbrennungsprodukten die vorhandenen Elemente qual. u. quant. feststellen kann (sog. Elementaranalyse).

## 2. Bestimmung der Molekelformel.

Die quant. Analyse läßt nur das Verhältnis finden, in dem die Atome in einer Verb. vorhanden sind, denn dieses Verhältnis wird bei Vervielfachung der aus der quant. Analyse berechenbaren Formel nicht geändert.

Die Molekelformel kann daher erst mit den Resultaten der quant. Analyse aus der Gasdichte der betr. Verb. (S. 16) oder aus der Siedepunkterhöhung usw. der gelösten betr. Verb. ermittelt werden, falls diese unzersetzbar vergasbar oder löslich ist (S. 18), oder aus der Gefrierpunktniedrigung die eine anorg. Verb. bewirkt, wenn man sie in einer org. Flüss. oder in einer anderen geschmolzenen anorg. Verb. löst.

Als Lösungsmittel anorg. Verb. kann bei deren Mol.-Gew.-Best. nicht W. dienen, da es diese Verb. elektrolyt. dissoziiert (S. 80), sondern man gebraucht org. flüss. u. feste Verb., z. B. Pyridin, Piperidin, Äthylensulfid.

Bei Säuren u. Basen kann man die Molekelformel auch auf chem. Wege feststellen (s. Ermittlung der Molekelformel org. Verb.); oft muß man sich bei anorg. Verb., im Gegensatz zu org. Verb., mit der aus der quant. Analyse berechenbaren einfachsten Formel begnügen.

Anscheinend kommt flüss. u. festen Verb. eine multiple Molekelformel der für den gasförmigen oder gelösten Zustand gefundenen zu, z. B.  $(\text{NaCl})_n$ ,  $(\text{AgCl})_n$ ,  $(\text{CoS})_n$ , d. h. sie treten in polymeren Modif. auf, wodurch auch erklärlich wird, daß best. anorg. Verb. in versch. Formarten auch mit manchen versch. chem. Eigensch. auftreten (S. 70 u. S. 92).

## 3. Bestimmung der Konstitutionsformel.

Im allgemeinen beruhen die Erforschungsmethoden der Konstit. auf denselben Grundsätzen, wie die org. Verb., also auf Analyse u. Synthese; über die Konstit. von Säuren, Basen u. Salzen geben oft die bei der Elektrolyse derselben abgespaltenen Atomgruppen (Ionen) oder deren Umsetzungsprodukte weitgehende Auskunft (s. komplexe Salze).

Die Erforschung der Konstit. organ. Verb. ist trotz des meist viel komplizierteren Aufbaus derselben leichter auszuführen, da der Kohlenstoff fast ausschließlich vierwertig auftritt u. in vielen Richtungen ein regelmäßigeres Verhalten zeigt, wie die anderen Elemente.

Da sich die anorg. Verb. infolge ihres einfacheren Aufbaus auch ohne Kenntnis der Konstitution künstlich leicht herstellen lassen u. Isomeren nur vereinzelt bekannt sind, so ist die Kenntnis der Konstitution nicht von solcher Bedeutung wie bei den org. Verb. u. auch für die Einteilung der verhältnismäßig geringen Anzahl von anorg. Verb. entbehrlich.

Während bei der Synthese org. Verb. die Gruppierung der zusammen tretenden Atomgruppen fast stets erhalten bleibt u. so die isomeren Verb.

entstehen können, ist bei den anorg. Verb., wo Isomere nur ganz selten sind, der Aufbau einer Verb. meist unabhängig von der Zusammensetzung der Ausgangsstoffe; z. B. ist  $\text{BaSO}_4$  aus  $\text{BaO} + \text{SO}_2$  identisch mit  $\text{BaSO}_4$  aus  $\text{BaO}_2 + \text{SO}_2$ , so daß Synthesen selten Aufschluß über den Aufbau geben.

Tritt ein Element in fast allen seinen Verb. mit der gleichen Wertigkeit auf, so kann man diese auch bei der Feststellung der Konstitution etwaiger Verb. mit unsicherer Wertigkeit des betr. Elements annehmen; z. B. tritt Barium stets zweiwertig auf, außer in  $\text{BaO}_2$ , so daß für diese Verb. die

Formeln  $\text{Ba} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array}$  u.  $\text{Ba} \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$  angenommen werden können, von denen die letz-

tere, da in ihr das Ba-Atom zweiwertig ist, die größere Wahrscheinlichkeit hat.

Wichtig für die Feststellung der Konstitution anorg. Verb. ist vor allem die Annahme, daß in den sauerstoffhaltigen Verb. zwei gesonderte Teile der Mol., die gewöhnlich einen entgegengesetzten chem. Charakter haben, durch ein zweiwertiges O-Atom zusammengehalten werden.

Man erkennt diese Art der Verkettung an der Möglichkeit, das zweiwertige O-Atom durch 2 einwertige Atome zu ersetzen, wodurch Spaltung der durch das O-Atom verbundenen Hälften in zwei Verb. eintreten muß; ferner sind solche Verkettungen bei allen Verb. anzunehmen, welche sich vom Wasser, der einfachsten so konstituierten Verb. ableiten lassen, indem dessen Wasserstoff substituiert wird.

Z. B. entsteht Salpetersäure aus Nitrosylchlorid u. Wasser:  $(\text{NO})\text{Cl} + \text{H}^+\text{O}^- = \text{HCl} + (\text{NO}_2)^-\text{O}^-\text{H}$ , Kaliumhydroxyd durch Einw. von Kalium auf Wasser:  $\text{K} + \text{H}^+\text{O}^- = \text{K}^+\text{O}^- + \text{H}$ .

Solche Substitutionsprodukte des Wassers enthalten noch den Wasserrest  $^-\text{OH}$ , die Hydroxylgruppe, welche dadurch zu erkennen ist, daß sie gegen einwertige Atome ausgetauscht werden kann, z. B.

$\text{K}^+\text{O}^- + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{H}^+\text{O}^-$ .  $\text{C}_2\text{H}_5^-\text{OH} + \text{HCl} = \text{C}_2\text{H}_5^-\text{Cl} + \text{H}^+\text{O}^-$ ; in der Schwefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  müssen daher 2  $^-\text{OH}$ -Gruppen enthalten sein, da sich aus ihr die beiden Verb.  $\text{HO}^-\text{SO}_2\text{Cl}$  u.  $\text{Cl}^-\text{SO}_2\text{Cl}$  herstellen lassen u. ihr dementspr. die Konstit.  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$  zukommen muß.

Bei Säuren ist das H-Atom, welches aus dem Wasser stammt, dasjenige, welches sich durch Metalle ersetzen läßt (Salzbildung), weshalb man für alle sauerstoffhaltigen Säuren annimmt, daß der in ihnen ersetzbare Wasserstoff durch 1 Sauerstoffatom mit dem Hauptelement der betr. Säure verkettet ist.

Bei der Annahme, daß Halogene nur einwertig auftreten, müßte in deren sauerstoffhaltigen Säuren kettenförmige Aneinanderlagerung mehrerer O-Atome stattfinden u. z. B. für Chlorsäure  $\text{HClO}_2$  die Formel  $\text{H}^+\text{O}^-\text{O}^-\text{O}^-\text{Cl}$ , für Überchlorsäure  $\text{H}^+\text{O}^-\text{O}^-\text{O}^-\text{O}^-\text{Cl}$  angenommen werden; da sich nur vom Kohlenstoff mehr wie zwei Atome zu beständigen Verb. verketteten, so würde obige Formel für die leicht zersetzliche Chlorsäure passen, wenn diese nicht mit Schwefelsäure neben explosiblem  $\text{ClO}_2$  noch Überchlorsäure liefern würde,  $3 \text{HClO}_2 = \text{H}_2\text{O} + 2 \text{ClO}_2 + \text{HClO}_4$ , in welcher, wegen ihrer Beständigkeit keine Verkettung mehrerer O-Atome angenommen werden kann.

Da in den beständigen O-Verb. diese Atome erfahrungsgemäß stets mit ihren beiden Wertigkeiten an andere Atome gekettet sind, so muß man auch bei den beständigen O-Verb. der Halogene u. bei den diese bildenden Verb. annehmen, daß die Halogene darin fünf- bzw. siebenwertig auftreten u. daher die

Formel für Chlorsäure  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Cl}^+\text{OH}$ , für Überchlorsäure  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Cl} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{OH} \end{array}$  schreiben.

Über die Konstitution von Säuren, Basen und Salzen geben sehr oft die bei der Elektrolyse derselben auftretenden komplexen Ionen (s. Ionen-theorie) oder deren weitere Umsetzungsprodukte Auskunft.

#### Bildung u. Zerlegung anorg. Verbindungen.

Über die Beeinflussung der Bild. u. Zerlegung anorg. Verb. durch die versch. Energiearten, Katalysatoren, Formarten, den Entstehungszustand

usw. gilt das bereits S. 6 Betrachtete; da die meisten anorg. Verb. Elektrolyte sind (S. 80) u. daher in wäss. Lös. in ihre Ionen zerfallen, sind sie reaktionsfähiger wie org. Verb. (Art u. Verlauf der Bild. u. Zerlegung s. S. 106).

Die Bild. anorg. Verb. erfolgt leichter u. vollkommener wie die org. Verb. u. daher ist ihre Darst. einfacher, u. im Gegensatz zu letzteren, ohne Kenntnis ihrer Konstit. möglich (S. 147); zahlreiche anorg. Verb. sind direkt aus ihren Elementen darstellbar (s. Allgemeines über Nichtmetalle u. Metalle); während aber manche sich so schon beim Belichten bilden, entstehen andere oft erst bei der dunklen elekt. Entladung oder der hohen Temp. des elekt. Flammenbogens oder elekt. Ofens; die große Anzahl von Elementen macht die Variabilität der chem. Methoden zur Darst. u. Umwandlung anorg. Verb. zu einer fast unbegrenzten.

Die Zerlegung anorg. Verb. läßt sich zuweilen leicht durchführen, erfordert aber meist große Energiezufuhr; dabei erhält man vorwiegend einfachere Verb., seltener die aufbauenden Elemente.

Bei gew. Temp. sind anorg. Verb. mit wenigen Ausnahmen beständig; bei andauerndem Luft- u. Wasserzutritt können viele eine tiefgreifende Zerlegung erleiden, welche in der Natur, bei Mineralien u. Gesteinen auftretend, als Verwitterung bezeichnet wird (s. S. 57).

Bei hoher Temp. erleiden zahlreiche anorg. Verb. entweder vorübergehende (Dissoziation) oder andauernde Spaltung in einfachere Verb. oder in ihre Elemente, während bei org. Verb. die Spaltprodukte meist zu neuen beständigeren Verb. zusammentreten.

Oxyde sind (mit Ausnahme derjenigen der Edelmetalle u. einiger Peroxyde u. Dioxyde) in der Hitze beständig, während die Hydroxyde (mit Ausnahme derjenigen der Alkalimetalle erhitzt) Oxyde u. W. zerfallen; die Verb. der Metalle mit Stickstoff, Bor, Silicium, Kohlenstoff, sowie die Phosphate, Borate, Silicate, werden auch bei hohen Temp. nicht zersetzt, jedoch alle Nitrate, viele Sulfate u. einige Halide (s. diese Verb.).

#### *Allgemeines über anorg. Verb. u. deren Benennung.*

Da die Anschauungen über die Konstit. chem. Verb. im Laufe der Zeit häufig gewechselt haben, so dementspr. auch deren Benennungen u. von diesen sind viele alte erhalten geblieben, auch wenn sie auf Grund verlassener Anschauungen aufgestellt wurden, z. B. heißt  $\text{FeSO}_4$  oft noch schwefelsaures Eisenoxydul, obwohl es, nach jetziger Anschauung, kein Eisenoxydul,  $\text{FeO}$ , enthält.

Viele Verb. haben auch Trivialnamen (empirische oder Vulgarnamen), welche aus der Zeit herrühren, wo man über die chem. Zusammensetzung von Verb. wenig wußte u. sie daher nach Vorkommen, Darst. oder best. Eigensch. benannte, z. B. Weinsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Calomel, weißer Präzipitat usw. (s. diese).

#### **1. Benennung binärer Verbindungen.**

Binäre Verb. bestehen aus zwei versch. Elementen; bildet ein Element mit einem anderen nur je eine Verb., so werden seine Verb. mit Sauerstoff Oxyde, mit Schwefel Sulfide, mit Chlor, Brom, Jod, Fluor, Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, u. gemeinsam Halide benannt; die Verb. mit Wasserstoff, Bor, Phosphor, Stickstoff, Kohlenstoff, Silicium usw. heißen Hydride, Boride, Phosphide, Nitride, Carbide, Silicide usw.

Z. B.

$\text{CaO}$	$\text{ZnS}$	$\text{KCl}$	$\text{AlF}_3$	$\text{CaH}_2$	$\text{Mg}_2\text{Si}$
Calcium- oxyd.	Zink- sulfid.	Kalium- chlorid.	Aluminium- fluorid.	Calcium- hydrid.	Magnesium- silicid.

Bildet ein Element mit einem anderen zwei versch. Verb., so bezeichnet man diejenige, welche das Element höherwertig enthält, durch Anfügung der Silbe „i“, diejenige, welche es niedrigerwertig enthält, durch Anfügung der Silbe „o“ an den lateinischen Wortstamm des Elements.

	I	II	II	III	II	IV
Z. B.	Hg <sub>2</sub> O,	HgO,	FeS	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>
	Merku- oxyd.	Merku- oxyd.	Ferri- sulfid.	Ferri- sulfid.	Stanno- chlorid.	Stanni- chlorid.

Früher ließ man Verb., in welchen das betr. Element niederwertig auftritt, auf „ür“ endigen, bei Sauerstoffverb. auf „oxydul“; die Elemente selbst wurden deutsch benannt. (Bedeutung der latein. Zahlen s. S. 27).

	I	II	II	III	II	IV
Z. B.	Hg <sub>2</sub> O,	HgO,	FeS	Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnCl <sub>2</sub>	SnCl <sub>4</sub>
	Quecksilber- oxydul.	Quecksilber- oxyd.	Eisen- sulfür.	Eisen- sulfid.	Zinn- chlorür.	Zinn- chlorid.

Bildet ein Element mit einem anderen mehr als zwei versch. Verb., so wird die an das Hauptelement gebundene Anzahl von Sauerstoff-, Schwefel-, Chlor-Atomen usw. durch griechische Zahlwörter angedeutet.

Z. B.	N <sub>2</sub> O,	NO,	NO <sub>2</sub> ,	N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ,	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,
	Stickstoffoxydul.	-oxyd.	-dioxyd.	trioxyd.-	-tetroxyd.

Diese Benennung findet auch oft Anw., wenn nur zwei Verb. bekannt sind, z. B. PCl<sub>3</sub> Phosphortrichlorid, PCl<sub>5</sub> Phosphorpentachlorid.

Versch. Trioxyde eines Elements unterscheidet man als Sesquioxyde u. Trioxyde, z. B. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chromsesquioxyd, CrO<sub>3</sub> Chromtrioxyd; häufig werden einander folgende Oxydationsstufen als Suboxyde, Oxydule, Oxyde, Dioxyde (bzw. Peroxyde), Sesquioxyde benannt, z. B. Pb<sub>2</sub>O Bleisuboxyd, PbO Bleioxyd, PbO<sub>2</sub> Bleidioxyd, Pb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Bleisesquioxyd.

Dementsprechend ist die lateinische Benennung folgende:

Manganoxydul, MnO	heißt Manganum oxydulatum.
Manganoxyd, Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	„ Manganum oxydatum.
Mangandioxyd, MnO <sub>2</sub>	„ Manganum dioxydatum.

Bei den Verb. des F, Cl, Br, J wird die Atomzahl dieser Elemente angegeben, z. B. Hydrargyrum chloratum (HgCl), Hydrargyrum bichloratum (HgCl<sub>2</sub>), Ferrum trichloratum (FeCl<sub>3</sub>) oder sie haben Trivialnamen (S. 148), z. B. HgCl den Namen Colomel, HgCl<sub>2</sub> den Namen Sublimat.

Viele der vorerwähnten Verb. sind Salze oder Anhydride der Säuren oder Basen u. lassen sich dementspr. noch anders benennen (s. unten 3, 4, 5); Verb., welche keine Salze, Säuren oder Basen bilden (z. B. die Superoxyde der Metalle), heißen indifferente Verb.

Neuestens benennt man auch die versch. Verb. des gleichen Elements, indem man dem Namen desselben seine Wertigkeit durch eine in Klammern gesetzte Zahl anfügt; dementspr. heißt Phosphortrichlorid PCl<sub>3</sub> auch Phosphor(3)chlorid, Stannochlorid SnCl<sub>2</sub> auch Zinn(2)chlorid, Ferrottrisulfid Fe<sub>2</sub>S<sub>4</sub> auch Eisen(2,3)Oxyd, gesprochen Eisenzweidreioxyd.

## 2. Radikalbenennung.

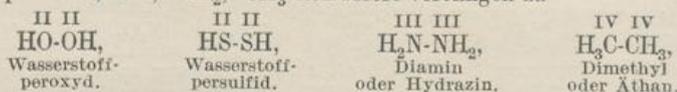
Die wichtigsten ternären u. höheren Verb. (S. 155) sind die Säuren, Basen, Salze u. werden später besprochen. Viele ternäre u. höhere Verb. lassen sich betrachten als Verb. eines Hauptelements mit einem Radikal oder als Verb. zweier Radikale oder als einfachere Verb., in denen Wasserstoffatome durch Radikale ersetzt (substituiert) wurden, u. dementspr. benennen, doch findet diese Benennung namentlich nur bei org. Verb. Anw.

Radikale heißen ungesättigte Atomgruppen, welche sich ähnlich den Elementen verhalten, d. h. den unverändert bleibenden Bestandteil einer Reihe von Verb. bilden u. in diesen gegen andere gleichwertige Atome oder Atomgruppen ausgetauscht werden können.

Z. B. läßt sich das Radikal  $\text{OH}^-$  oder  $\text{SH}^-$  unverändert von einer Verb. in andere überführen u. kann so Verb. wie  $\text{K}(\text{OH})$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{K}(\text{SH})$ ,  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  bilden.

Nach der Zahl der einwert. Atome, welche an ein Radikal gebunden oder in einer Verb. durch ein Radikal ersetzt werden, unterscheidet man ein-, zwei-, usw. -wertige Radikale; anorg. Radikale heißen, zum Unterschied von org. Radikalen, oft Gruppen u. enden meist (im Gegensatz zu org. Radikalen ohne Berücksichtigung ihrer Wertigkeit) auf „yl“.

Radikale treten, mit Ausnahme der geradwert. des Kohlenstoffs, selten frei auf, da sie freigemacht, ähnlich den freien Atomen, sofort mit ihren freien Wertigkeiten zu Mol. zusammentreten; z. B. werden aus den Mol. des W.  $\text{HOH}$ , des Schwefelwasserstoffs  $\text{HSH}$ , des Ammoniaks  $\text{NH}_3$ , des Sumpfgases  $\text{CH}_4$ , durch Abspaltung von einem Atom H entstehenden einwert. Gruppen  $\text{OH}^-$ ,  $\text{SH}^-$ ,  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{CH}_3^-$  sich sofort vereinigen zu



Für die Benennung anorg. Verb. wichtige Radikale, bzw. Gruppen, sind z. B.  $\text{OH}^-$  Hydroxyd oder Hydroxyl (veraltet Hydrin),  $\text{NH}_4^+$  Ammonium,  $\text{NH}_2^-$  Amido oder Amino,  $\text{NO}^-$  Nitroso oder Nitrosyl,  $\text{NO}_2^-$  Nitro oder Nitryl,  $\text{SH}^-$  Hydrosulfuryl,  $\text{SO}_2^-$  Sulfuryl,  $\text{SO}^-$  Thionyl oder Sulfoxyl, ferner solche Radikale die noch Säurefunktionen haben u. entspr. benannt werden, z. B.  $\text{SO}_2\text{OH}^-$  Sulfonsäure,  $\text{SOOH}^-$  Sulfinsäure,  $\text{PO}(\text{OH})_2^-$  Phosphinsäure usw.; oft werden Namen von Radikalverb. verwirrend abgekürzt, z. B. heißt  $\text{H}_2\text{N}^+\text{SO}_2^-\text{NH}_2$  Sulfamid statt Sulfurylamid,  $\text{H}_2\text{N}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$  Sulfamidsäure statt Amidosulfonsäure usw.

Steht der Name des Radikals vor oder hinter dem Namen eines Elements oder andern Radikals, so liegt eine Verb. des betr. Radikals vor, z. B.  $\text{K}^+\text{OH}^-$  Kaliumhydroxyd,  $\text{NH}_2^-\text{OH}$  Hydroxylamin,  $\text{Cl}^-\text{SO}_2^-\text{Cl}$  Sulfurylchlorid,  $\text{CH}_3^-\text{SOOH}^-$  Methylsulfinsäure.

Steht hingegen der Name des Radikals vor oder hinter dem Namen einer Verbindung, so liegt Substit. von H-Atomen der Verb. durch das Radikal vor, z. B. Nitrosylschwefelsäure  $(\text{ON})^-\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Amidophosphorsäure  $(\text{H}_2\text{N})^-\text{O}^-\text{P}(\text{OH})_2$ , Methylschweflige Säure,  $(\text{CH}_3)^-\text{O}^-\text{SO}^-\text{OH}$ .

### 3. Säuren u. deren Benennung.

Anorg. Säuren (veraltet Mineralsäuren) heißen Verb. des Wasserstoffs (H) mit einem oder mehreren Nichtmetallen (seltener mit einem Metall oder einem Nichtmetall), deren H-Atome ganz oder teilweise durch Metallatome ersetzt werden können, wobei Salze entstehen (s. ferner S. 84).

Alle Lös. von Säuren haben sauren Geschmack u. saure Reaktion, d. h. die Eigensch., blauen Lackmusfarbstoff zu röten, gerötete Phenolphthaleinlös. zu entfärben u. gelbe MethylorangeLös. zu röten.

Man unterscheidet sauerstofffreie u. sauerstoffhaltige Säuren u. nach der Anzahl ihrer durch Metalle ersetzbaren H-Atome ein-, zwei- usw. basische Säuren (ein-, zwei- usw. -wertige Säuren), z. B.  $\text{HCl}$  Chlorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Schwefelsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  Phosphorsäure.

Die Stärke der Säuren u. Basen (ihre Affinitätsgröße) wird bedingt durch die Größe ihrer Dissoziationsfähigkeit (S. 84),

Sauerstofffreie Säuren benennt man durch Anhängen des Wortes „wasserstoffsäure“ an den Namen des säurebildenden Elements, z. B. HCl Chlorwasserstoffsäure, H<sub>2</sub>S Schwefelwasserstoffsäure.

Sulfosäuren (Thiosäuren, theion Schwefel) leiten sich von sauerstoffhaltigen Säuren ab, indem deren O-Atome ganz oder teilweise durch S-Atome ersetzt werden. Man benennt sie dementspr., z. B. H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Kohlensäure, H<sub>2</sub>CS<sub>2</sub> Trisulfokohlensäure, H<sub>2</sub>COS<sub>2</sub> Disulfokohlensäure, H<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>S Monosulfokohlensäure. Ihre Anhydrosulfide entsprechen den Sulfiden, d. h. sie entstehen, analog den Anhydriden sauerstoffhaltiger Säuren, durch Austritt aller H-Atome als H<sub>2</sub>S aus der Mol., z. B. 2 H<sub>2</sub>AsS<sub>3</sub> = As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> + 3 H<sub>2</sub>S.

Sauerstoffhaltige Säuren (Oxysäuren) benennt man durch Anhängen des Wortes „säure“ an den Namen des säurebildenden Elements, z. B. HClO<sub>3</sub> Chlorsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Schwefelsäure, H<sub>3</sub>AsO<sub>4</sub> Arsensäure.

Kennt man 2 Säuren desselben Elements, so bezeichnet man die sauerstoffärmere als „-ige Säure“; kennt man noch mehr Säuren desselben Elements, so bezeichnet man die noch sauerstoffärmere durch Vorsetzung von „Unter“, die noch sauerstoffreichere durch Vorsetzung von „Über“.

Bei der lateinischen Benennung wird „Acidum“ als Substantivum, der säurebildende Bestandteil als Adjektivum gesetzt; kennt man von einem Element mehrere Säuren, so endet die wichtigste Säure auf „-icum“, die sauerstoffärmere Säure erhält für „-ige“ die Endung „-osum“, für „Unter“ das Vorwort „hypo“, die sauerstoffreichste für „Über“ das Vorwort „hyper“ oder „per“.

Z. B.

Chlorsäure HClO <sub>3</sub>	=	Acidum chloricum.
Chlorige Säure HClO <sub>2</sub>	=	„ chlorosum.
Unterchlorige Säure HClO	=	„ hypochlorosum.
Überchlorsäure HClO <sub>4</sub>	=	„ hyperchloricum.

Sauerstofffreien Säuren wird das Wort „hydro“ vorgesetzt, z. B. Chlorwasserstoffsäure HCl = Acidum hydrochloricum, zum Unterschiede von sauerstoffhaltigen Säuren desselben Elements (s. oben).

Säureanhydride, säurebildende Oxyde entstehen, wenn aus einem, bzw. mehreren Mol. einer sauerstoffhaltigen Säure alle Wasserstoffatome mit der entspr. Anzahl von Sauerstoffatomen als W. austreten; sie haben keine saure Reaktion u. bilden mit W. wieder Säuren.

Z. B. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = SO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.    2H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> = P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> + 3H<sub>2</sub>O.

Schwefel- säure.	Schwefelsäure- anhydrid.	Phosphor- säure.	Phosphorsäure- anhydrid.
---------------------	-----------------------------	---------------------	-----------------------------

Anhydrosäuren oder Sauerstoffpolysäuren u. komplexe Säuren s. S. 33.

Säureradikale heißen (oft frei nicht existierende) Atomgruppen, welche nach Austritt aller vorhandenen HO-Gruppen aus dem Mol. sauerstoffhaltiger Säuren entstehen. Sie werden durch Anhängen von „-yl“ an den Stamm der lateinischen Benennung der Säure bezeichnet.

Z. B. Nitryl NO<sub>2</sub> = Radikal der Salpetersäure NO<sub>2</sub>(OH), Acid. nitricum.  
Sulfuryl SO<sub>2</sub> = „ „ Schwefelsäure SO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>, „ sulfuricum.  
Phosphoryl PO = „ „ Phosphorsäure PO(OH)<sub>3</sub>, „ phosphoricum.  
Nitrosyl NO = „ „ Salpetrige Säure NO(OH), „ nitrosium.

Säurereste nennt man frei nicht existierende Atomgruppen, welche durch Austritt von H-Atomen aus der Mol. einer sauerstoffhaltigen Säure entstehen würden. Z. B. HSO<sub>4</sub> einw., SO<sub>4</sub> zweiwert. Schwefelsäurerest, HPO<sub>4</sub> zweiwert. Phosphorsäurerest, PO<sub>4</sub> dreiwert. Phosphorsäurerest.

Säurederivate. In sauerstoffhaltigen Säuren lassen sich (direkt oder indirekt) die OH-Gruppen teilweise oder ganz durch andere Atomgruppen oder durch Nichtmetalle ersetzen, z. B. durch die Amidogruppe NH<sub>2</sub>, den Hydrazinrest NHNH<sub>2</sub>, den Hydroxylaminrest NHOH, die Nitrogruppe NO<sub>2</sub>, die Nitrosogruppe NO, den Azoimidrest N<sub>2</sub>, durch Elemente der

Halogengruppe usw. (s. Schwefelsäure); die so entstehenden Derivate enthalten die eingetretenen Gruppen direkt an das Hauptelement gebunden u. werden als Radikalverb. betrachtet u. benannt (s. S. 150).

Persäuren heißen sauerstoffreiche Säuren, namentlich solche, die leicht Wasserstoffperoxyd,  $H_2O_2$ , abspalten u. daher als dessen Derivate betrachtet werden; manche werden verwirrend als Säureperoxyde betrachtet, z. B.  $HO\cdot SO_2\cdot O\cdot O\cdot SO_2\cdot OH$  (Über- oder Perschwefelsäure).

#### 4. Basen u. deren Benennung.

Basen heißen Verb. der Metalle (u. der Gruppe  $\text{NH}_4$ ) mit der ihrer Wertigkeit entspr. Anzahl von Hydroxylgruppen (HO-Gruppen), welche beim Zusammentreffen mit Säuren mit deren H-Atomen W. abspalten, indem die Metallatome an Stelle der H-Atome der Säure treten (Salzbild.). Z. B.  $NaOH + HNO_3 = NaNO_3 + HOH$ . (s. ferner S. 84).

Basen schmecken, wenn sie in W. löslich sind, laugenhaft u. reagieren alkalisch oder basisch, d. h. sie können roten Lackmusfarbstoff bläuen, gelben Kurkumafarbstoff bräunen, farblose Phenolphthaleinlösung röten u. rote Methylorangefärbung gelb färben; je nachdem Basen eine, zwei usw. HO-Gruppen enthalten, unterscheidet man ein-, zwei- usw. säurige (ein-, zwei- usw. wertige Basen).

Basenanhydride heißen solche Oxyde, die entstehen, wenn aus einem bzw. mehreren Mol. einer Base alle H-Atome mit der entspr. Anzahl O-Atome als W. austreten;  $2 KOH = K_2O + H_2O$ ;  $Zn(OH)_2 = ZnO + H_2O$ ;  $2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$ ; Benennung derselben als Oxyde s. S. 149.

Basen benennt man, indem man hinter den Namen des basenbildenden Metalls „hydroxyd“ setzt; bildet ein Metall mehrere Hydroxyde, so verfährt man wie bei der Benennung der entspr. Oxyde (S. 149), z. B.  $Fe(OH)_2$  Ferrohydroxyd,  $Fe(OH)_3$  Ferrihydroxyd.

Früher setzte man hinter den Namen des Metalls auch „Oxydulhydrat“ bei der weniger Hydroxyle u. „Oxyhydrat“ bei der mehr Hydroxyle enthaltenden Verb., z. B.  $Fe(OH)_2$  Eisenoxydulhydrat,  $Fe(OH)_3$  Eisenoxydhydrat.

Bei der lateinischen Benennung setzt man für Hydroxyd „hydratum“ oder „hydricum“, u. wenn dasselbe Element mehrere Hydroxyde bildet, für die Verb. mit mehr HO-Gruppen „oxydatum hydratum“, für die mit weniger HO-Gruppen „oxydulatum hydratum“, z. B. Kaliumhydroxyd  $KOH = Kalium hydricum$ , Ferrohydroxyd  $Fe(OH)_2 = Ferrum oxydulatum hydratum$ , Ferrihydroxyd  $Fe(OH)_3 = Ferrum oxydatum hydratum$ .

#### 5. Salze u. deren Benennung.

Salze heißen Verb., welche entstehen, wenn die vertretbaren H-Atome einer Säuremol. ganz oder teilweise durch Metallatome ersetzt werden (s. ferner S. 84). Die Salzbild. erfolgt

daß der Wasserstoff einer Säure direkt durch das Metall ersetzt wird, z. B.  $Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2$ , u. als Gas entweicht,

oder daß eine Säure mit einer Base oder deren Anhydrid unter W.-Bild. u. -Abspaltung zusammentritt,

z. B.  $Ca(OH)_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HOH$ ;  $CaO + H_2SO_4 = CaSO_4 + HOH$ ,

oder daß ein Säureanhydrid sich mit einem Basenanhydrid oder Metalloxyd oder einer Base verbindet, z. B.  $Fe_2O_3 + 3SO_3 = Fe_2(SO_4)_3$ ;  $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$ ;  $Ba(OH)_2 + SO_3 = BaSO_4 + H_2O$ .

Neutrale Salze (normale Salze) entstehen, wenn alle bei der

Salzbild. vertretbaren H-Atome einer Säure durch Metallatome ersetzt werden, d. h. wenn Neutralisation stattfindet (S. 85).

Ein neutrales Salz schmeckt meist weder sauer noch laugenhaft, sondern salzig, es verändert meistens weder Lackmus- noch Kurkumafarbstoff, noch Phenolphthaleinlös., noch Methylorange lös., d. h. es zeigt neutrale Reaktion. Manche neutrale u. selbst saure Salze reagieren aber alkalisch, wenn sie sich von schwachen Säuren ableiten, u. manche normale Salze sogar sauer, wenn sie sich von schwachen Basen ableiten (S. 84).

Der Gattungsname sauerstoffhaltiger Salze, welche das gleiche Metall enthalten, wird gebildet, indem man dem lateinischen Stammwort der Säure „at“, der sauerstoffärmeren Säure „it“ anhängt; für „Über“ setzt man „Per“ vor, für „Unter“ aber „Hypo“.

Z. B.  $\text{MClO}$  Hypochlorite statt unterchlorigsaure Salze,  
 $\text{MClO}_2$  Chlorite „ chlorigsaurer „  
 $\text{MClO}_3$  Chlorate „ chloresaurer „  
 $\text{MClO}_4$  Perchlorate „ überchlorigsaure „

Der Speziesname wird gebildet, indem man dem Gattungsnamen den Namen des wasserstoffvertretenden Metalls vorsetzt.

Z. B.  $\text{KClO}$  Kaliumhypochlorit statt unterchlorigsaures Kalium.  
 $\text{NaClO}_2$  Natriumchlorit „ chlorigsaurer Natrium.  
 $\text{NaClO}_3$  Natriumchlorat „ chloresaurer Natrium.  
 $\text{AgClO}_4$  Silberperchlorat „ überchlorigsaures Silber.

Den Speziesnamen zweier Salze, welche das gleiche Metall enthalten, bildet man analog dem der Oxyde usw. (S. 149).

z. B.  $\text{FeSO}_4$ , Ferrosulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , Ferrisulfat.

Sauerstofffreie Salze binärer Säuren benennt man wie binäre Verb., z. B.  $\text{FeCl}_2$  Ferrochlorid,  $\text{FeCl}_3$  Ferrichlorid,  $\text{Cu}(\text{CN})$  Cuprocyanid,  $\text{Cu}(\text{CN})_2$  Cupricyanid (S. 149).

Sauerstofffreie Salze ternärer u. höherer Säuren enden wie Salze sauerstoffhaltiger Säuren auf „at“ bzw. „it“; z. B. heißt  $\text{Na}_3\text{As}_4$  Natriumsulfarsenat,  $\text{Na}_3\text{As}_3$  Natriumsulfarsenit,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$  Kaliumchloroplatinat usw.

Bei der lateinischen Benennung der Salze tritt für die Endsilbe -id die lat. Endsilbe -atum, für -at die lat. Endsilbe -icum, für -it die lat. Endsilbe -osum ein, für das Vorwort „Per“ wird „Per“, veraltet „Hyper“ gesetzt.

Z. B. Kalium chloratum = Kaliumchlorid,  $\text{KCl}$ .  
 Kalium perchloricum = Kaliumperchlorat,  $\text{KClO}_4$ .  
 Kalium chloricum = Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$ .  
 Kalium chlorosum = Kaliumchlorit,  $\text{KClO}_2$ .  
 Kalium hypochlorosum = Kaliumhypochlorit,  $\text{KClO}$ .

Bei Salzen, welche dasselbe Metall in versch. Wertigkeit enthalten, wird die auf veralteten Anschauungen beruhende Bezeichnung „oxydatum“ oder „oxydulatum“ beibehalten, z. B. Ferrosulfat = Ferrum sulfuricum oxydulatum, Ferrisulfat = Ferrum sulfuricum oxydatum, auch werden sie deutsch oft noch entspr. benannt, z. B. schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Eisenoxyd; auch auf sauerstofffreie Salze fand diese Benennung Anw., z. B. hieß  $\text{FeCl}_2$  Ferrum chloratum oxydulatum  $\text{FeCl}_3$  Ferrum chloratum oxydatum, jetzt aber heißt  $\text{FeCl}_2$  Ferrum chloratum,  $\text{FeCl}_3$  Ferrum trichloratum oder sesquichloratum (sesqui anderthalb, da es früher bei Annahme des Atomgew. für Fe = 28 statt wie jetzt = 56 die Formel  $\text{Fe}_2\text{Cl}_3$  hatte).

Häufig hat man lat. Trivialnamen beibehalten, z. B. Merkurochlorid = Hydrargyrum chloratum mite = Calomel, Merkurichlorid = Hydrarg. bichloratum corrosivum = Sublimat (s. auch S. 148).

Saure Salze entstehen, wenn bei der Salzbild. vertretbare H-Atome einer mehrbas. Säure nur zum Teil durch Metallatome ersetzt werden; solche Salze können auch neutral oder alkalisch reagieren (S. 84). Über Bild. saurer Salze aus einer einbas. Säure mit einem neutralen Salz s. Flußsäure.

Saure Salze zweibas. Säuren benennt man durch Vorsetzen des Wortes „sauer“ oder der Silben „bi“ oder „hydro“ vor den Namen der neutralen Salze u. ebenso erfolgt die lat. Benennung; z. B. heißt  $\text{NaHSO}_4$  saures Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumhydrosulfat.

Saure Salze höherbasischer Säuren benennt man, nach der Anzahl der durch Metallatome ersetzten H-Atome der Säuremol., oder nach der Anzahl der noch in der Säuremol. vorhandenen H-Atome, z. B.

$\text{KH}_2\text{PO}_4$  oder  $\text{Ca} < \begin{matrix} \text{H}_2\text{PO}_4 \\ \text{H}_2\text{PO}_4 \end{matrix}$  heißt Monophosphat, primäres, zweifach-saures oder einbas. Phosphat.  
 $\text{K}_2\text{HPO}_4$  oder  $\text{CaHPO}_4$  heißt Diphosphat, sekundäres, einfach-saures oder zweibas. Phosphat.  
 $\text{K}_3\text{PO}_4$  oder  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  heißt Triphosphat, tertiäres, dreibas. oder neutrales Phosphat.

Die lat. Benennung erfolgt meist nach veralteten Anschauungen (s. Natriumphosphate); richtig müßte z. B.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  Kalium monophosphoricum oder Kalium dihydrophosphoricum heißen usw.

Basische Salze entstehen, wenn ein mehrwertiges Metallatom nur mit einem Teile seiner Wertigkeit alle H-Atome einer Säure ersetzt u. an seinen übrigen Wertigkeiten HO-Gruppen oder O-Atome enthält.

Man benennt diese bas. Salze auch durch Vorsetzen von „sub“ oder „oxy“ vor das säurebildende Wort; bei der lateinischen Benennung setzt man „sub“, oder „oxy“, oder „hydric“ vor, z. B.  $(\text{HO})_2\text{Bi}^-\text{NO}_2$  basisches Wismutnitrat, Wismutsubnitrat, Bismutum subnitricum, Bismutum hydri-conitricum,  $\text{O}^-\text{Sn}^-\text{Cl}_2$  Zinnoxchlorid, Stannum oxychloratum.

Doppelsalze die entstehen, wenn die vertretbaren H-Atome der Säure durch versch. Metallatome ersetzt werden u. heißen klarer gemischte Salze; z. B.  $(\text{NaMg})\text{PO}_4$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ; ihre Benennung entspricht derjenigen der einfachen Salze, z. B. heißen vorerwähnte Salze Natriummagnesiumphosphat, Kaliumaluminiumsulfat.

Doppelsalze im engeren Sinne entstehen durch Zusammentreten der Mol. einfacher gesätt. Salze, sind also Molekelverb., da keine best. Atome die gegenseitige Bindung der Mol. vermitteln (S. 32), z. B.  $\text{KCl} = \text{MgSO}_4 + \text{SH}_2\text{O}$ ; für diese Doppelsalze gibt es keine allg. Benennungsregel.

Komplexe Salze werden schon S. 33 betrachtet.

### Einteilung.

Man teilt anorg. Verb., je nachdem ihre Mol. aus zwei, drei usw. Atomarten besteht, ein in binäre (sekundäre), tertiäre (ternäre), quaternäre usw. Verb., z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_4\text{FeC}_6\text{N}_6$  usw.

Oder man unterscheidet Verb. erster Ordnung, deren Mol. nur aus zwei Atomarten besteht, z. B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NH}_3$ , u. Verb. höherer Ordnung, deren Mol. aus Mol. der Verb. erster Ordnung besteht, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  aus  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$  bestehend.

Daß Verb. erster Ordnung zu solchen höherer Ordnung sich vereinigen können, trotzdem sie gesätt. Verb. sind, läßt sich mitunter durch einen Wechsel in der Wertigkeit des Hauptatoms der Verb. erklären, z. B.  $\text{N}^-\text{H}_3 + \text{H}^+\text{Cl} = \text{Cl}^-\text{N}^+\text{H}_4$ , oder bei Sauerstoffverb. durch deren Fähigkeit sich aufzurichten, d. h. die Doppelbind. ihrer Sauerstoffatome von einem anderen Atom auf zwei andere Atome zu übertragen, z. B.  $\text{O}_2\text{S}^=\text{O} + \text{H}^+\text{O}^-\text{H} = \text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ ;

Eine ähnliche Annahme für die Bild. sauerstoffreicher Verb. aus gesätt. Mol. derselben, z. B. von  $\text{PtCl}_4 + 2\text{KCl}$ , ist aber meist ausgeschlossen, da das

einwert. Cl-Atom in KCl sich nicht aufrichten kann, so daß die Valenztheorie zur Erklärung durch die Koordinationstheorie erweitert werden muß (S. 32).

Da bei vorerwähnter Einteilung chem. ähnliche Verb. getrennt werden, so betrachtet man anorg. Verb. bei den für sie wichtigen Elementen u. bringt chem. ähnliche Elemente nach dem periodischen System der Elemente in einzelne Gruppen; chem. ähnliche Elemente heißen solche, die mit einem best. anderen Element Verb. von chem. ähnlichen Eigensch. bilden.

Ferner teilt man sämtliche Elemente nochmals nach gewissen Eigensch. in Nichtmetalle (Metalloide) u. in Metalle; jedoch ist so eine scharfe Einteilung nicht durchführbar, da sie manche Elemente trennt, welche größte Ähnlichkeit in allen chem. Eigensch. besitzen; so nähert sich der gasförmige Wasserstoff im chem. Verhalten den Metallen, während Arsen u. Antimon, dem Äußeren nach Metalle, sich chem. wie Metalloide verhalten; ferner kennt man versch. Nichtmetalle auch noch in einem mehr metallischen, allotropen Zustande.

### *I. Nichtmetalle und deren Verbindungen.*

#### *Allgemeines über Nichtmetalle u. deren Einteilung.*

Die Einteilung nach dem period. System erfolgt in folgende Gruppen:

1. Fluor, Chlor, Brom, Jod sind gegen Wasserstoff (H) einwertig, gegen Sauerstoff (O) verschiedenwertig.
2. Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur sind gegen H zweiwertig, gegen O vier- u. sechswertig.
3. Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bor sind gegen H dreiwert., gegen O meistens dreiwert. u. (außer Bor) fünfwertig.
4. Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon, Niton schließen sich dem Stickstoff wegen des gemeinsamen Vorkommens an; ihre Wertigkeit ist unbekannt, da sie keine Verb. bilden.
5. Kohlenstoff, Silicium sind gegen H vierwertig, gegen O zwei- u. vierwertig.

Wasserstoff gehört eigentlich zu keiner der vorstehenden Gruppen, da er den metalloiden u. metallischen Charakter in sich vereinigt, u. auch das Bor gehört nur nach seiner Wertigkeit zur Stickstoffgruppe.

*Vork.* Frei finden sich Sauerstoff, Schwefel, Stickstoff, Arsen, Kohlenstoff, nur in geringer Menge Selen, Tellur, Antimon; nur in sehr geringer Menge Wasserstoff u. die Elemente der Argongruppe (s. oben).

*Darst.* Viele Nichtmetalle können durch Elektrolyse (S. 124) ihrer Säuren, Basen oder Salze erhalten werden; den Metallen nahestehenden Nichtmetalle sind durch Reduktion aus ihren Oxyden abscheidbar.

Einige Nichtmetalle kann man schon durch Erhitzen aus versch. Verb. derselben abscheiden, z. B. werden die Wasserstoffverb. des Schwefels, Selen, Tellurs, Phosphors, Arsens, Antimons beim Leiten durch glühende Röhren so zersetzt, daß H entweicht u. sich die Nichtmetalle im kalten Teil der Röhre absetzen.

*Chem. Eigensch.* Alle verbinden sich direkt mit Wasserstoff zu flüchtigen, meist gasförmigen Verb., mit Sauerstoff zu Säureanhydriden; fast alle sind in allotropen Modif. bekannt.

Auf ihre geschmolzenen oder in W. gelösten Verb. mit Metallen wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Nichtmetall als solches oder als nichtmetallischer Atomkomplex am pos. Pol. abscheidet.

Sie sind weniger reaktionsfähig wie Metalle, deren Mol. einatomig sind u. nicht erst vor der Reaktion in Atome gespalten werden müssen; daher sind Metalloide im naszierenden Zustand reaktionsfähiger wie im gew. Zustande, wo ihre Atome zu Mol. vereinigt sind.

*Physik. Eigensch.* Sie sind in allen drei Formarten bekannt; Wasserstoff, Chlor, Sauerstoff, Stickstoff u. die Elemente der Heliumgruppe treten gew. als Gase auf, Brom ist das einzige bei gew. Temp. flüssige Nichtmetall, die übrigen sind fest u. lassen sich in den kolloiden Zustand überführen.

Sie sind spröde, leiten (außer Wasserstoff) Elekt. u. Wärme schlecht oder nicht; die meisten können unverändert in Lös. gebracht werden.

#### Das Element Wasserstoff oder Hydrogenium.

Atomgewicht 1,01 = H. Entdeckt von Cavendish 1766.

*Vork.* Frei in kleinen Mengen in den Vulkangasen, den Naturgasen der Kalisalzlager, einigen Steinölquellen; in großer Menge auf den Fixsternen u. in den Gasen um den glühenden Sonnenkern. Die Hauptmenge auf der Erde ist gebunden als Wasser ( $H_2O$ ) vorhanden; alle Lebewesen enthalten Wasser u. org. Verb. des Wasserstoffs. Die Erdatmosphäre besteht von 100 Kilometer Höhe an fast nur aus Wasserstoff u. Helium u. darüber aus dem leichtesten aller Gase, dem Element Coronium (S. 5).

*Bild.* 1. Bei der Zersetzung mancher org. Stoffe durch Bakterien, bzw. Hitze, daher in den Darm-, Sumpf- u. Fäulnisgasen u. in Spuren in der Luft, in größerer Menge in den Hochofengasen u. im Leuchtgas.

2. Aus W. durch Einw. sehr hoher Temp. oder ultravioletter Strahlen oder Radiostrahlen (S. 139).

3. Aus W. durch Einw. der Alkali- u. Erdalkalimetalle schon in der Kälte, durch Einw. der anderen Metalle (mit Ausnahme der Edelmetalle) auf W. bei hoher Temp. unter gleichzeitiger Bild. von Metallhydroxyden oder Metalloxyden, z. B.  $Na + HOH = H + NaOH$  (Natriumhydroxyd),  $3Fe + 4HOH = 8H + Fe_3O_4$  (Ferroferrioxyd).

4. Wie aus W. können viele Metalle bei höherer Temp. auch aus Alkali-hydroxyd (KOH, NaOH) oder Calciumhydroxyd,  $Ca(OH)_2$  Wasserstoff frei machen, z. B.  $Zn + 2NaOH = 2H + Zn(ONa)_2$  (Natriumzinkat).

5. Durch Elektrolyse von mit Säuren oder Basen versetztem W. ( $H_2O$ ), wobei sich in gleicher Zeit am pos. Pol 1 Vol. O und am neg. Pol 2 Volume H entwickeln (indirekte Analyse des W. s. S. 126).

*Darst.* 1. Meist durch Einwirk. von verd. Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) oder Salzsäure (HCl) auf Eisen (Fe) oder Zink (Zn):  $Fe + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2$ ,  $Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2$ . Reines Zink wird von verd. Säuren nur wenig angegriffen, setzt man aber Spuren eines Schwermetallsalzes zu, so erfolgt sofort H-Entwicklung infolge der Bild. einer galvan. Kette (S. 129).

Auch viele andere Metalle entwickeln mit Salzsäure oder verd. Schwefelsäure H, indem sie denselben daraus unter Salzbild. (S. 152) verdrängen. Säuren wirken nur im Ionenzustand, also bei Gegenwart von W., auf Metalle ein, u. zwar können nur solche Metalle den H der Säuren verdrängen.

welche stärker elektropos. wie H sind, anderseits kann H bei hoher Temp. u. gleichzeitigem hohen Druck aus den wäss. Lös. solcher Salze, welche weniger elektropos. Metalle enthalten, diese abscheiden (s. S. 131).

Konz. Schwefelsäure (s. diese) wirkt erst beim Erhitzen auf Metalle ein unter Entw. von Schwefeldioxyd- ( $\text{SO}_2$ ) oder Schwefelwasserstoffgas ( $\text{H}_2\text{S}$ ).

2. Sehr rein aus ameisensaurem Natrium durch Erhitzen mit Natriumhydroxyd:  $\text{H}^+\text{COONa} + \text{NaOH} = \text{H}_2 + \text{Na}_2\text{CO}_3$  (Natriumkarbonat).

3. Legierungen des Quecksilbers mit Magnesium u. Zink zerlegen kaltes W. unter Entw. von H, wobei unl. Hydroxyde entstehen, z. B.  $\text{MgHg} + 2\text{HOH} = \text{Mg}(\text{OH})_2 + \text{Hg} + 2\text{H}$  (Anw. des H zur Reduktion in neutraler Lös.).

*Techn. Darst.* 1. Glühende Kohle zersetzt W. zu Wasserstoffgas unter Bild. von Kohlenoxydgas  $\text{C} + \text{HOH} = \text{H}_2 + \text{CO}$ ; leitet man dieses Gemenge, Wassergas genannt, über glühendes Calciumcarbide, so wird von diesem nur das CO gebunden; kühlt man es mit flüss. Luft ab, so wird nur das CO verflüssigt; leitet man es mit Wasserdampf über glühendes Calciumoxyd bei  $400^\circ$ , so wird nur das CO gebunden:  $\text{CaO} + \text{HOH} + \text{CO} = \text{CaCO}_3 + 2\text{H}$ , u. zugleich weiteres W. zerlegt, so daß man noch mehr H erhält.

2. Als Nebenprodukt bei der Elektrolyse von Alkalichloridlös., wobei am neg. Pol das Alkalimetall abgeschieden wird u. sich mit dem W. zu Alkalihydroxyd u. entweichendem H. (s. oben) umsetzt, während am pos. Pole Chlorgas entweicht, z. B.  $\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{KOH} + \text{H} + \text{Cl}$ .

3. Leuchtgas oder Acetylen wird stark erhitzt, wobei diese Kohlenwasserstoffe größtenteils in Kohle u. H. zerfallen (Dessauer Ballongas).

4. Zur raschen u. billigen Darst. für Luftfahrzeuge dienen

Silikol, eine Verb. von Eisen mit Silicium, entwickelt H mit kalter Alkalilauge:  $2\text{NaOH} + \text{Si} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}$ .

Hydrogenit, ein Gemenge von  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{NaOH} + \text{Silikol}$  gibt entzündet H (1 Kilo 3 cbm).  $\text{Si} + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NaOH} = \text{CaO} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 4\text{H}$ .

Hydrolith durch Einw. von H auf rotglühendes Calcium erhalten, ist Calciumhydrid, das schon mit kaltem W. H entwickelt:  $\text{CaH}_2 + 2\text{HOH} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{H}$ .

*Eigensch.* Farb-, geruch-, geschmackloses Gas, löslich in etwa 60 Volumen W. (s. S. 54), bei  $-253^\circ$  zu einer Flüss. vom spez. Gew. 0,07 verdichtbar (s. S. 45); läßt man diese verdampfen, so sinkt die Temp. auf  $-258^\circ$  u. der noch übrigbleibende verflüssigte H erstarrt zu einer farblosen, durchsichtigen Masse (s. S. 46). H kommt auf  $\frac{1}{100}$  seines Volums (auf 100 Atm.) zusammengepresstes Gas in eisernen Flaschen in den Handel (S. 65).

H ist der leichteste aller Stoffe, ein Liter wiegt 0,09 g (= 1 Krith er ist also 14,4 mal leichter als Luft (s. S. 26); er hat von allen Gasen die größte Leitfähigkeit für Wärme u. Elektrizität. Er unterhält die Verbrennung nicht u. verbrennt angezündet an der Luft mit nicht leuchtender, aber sehr heißer Flamme zu Wasser (Hydrogenium von hydor Wasser, gennaoo erzeuge).

Senkt man über eine Wasserstofflampe (oder über die Flamme anderer Gase) ein beiderseits offenes Rohr, so entsteht durch die Schwingungen der erwärmten Luft ein Ton (Chem. Harmonika).

Infolge seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff (s. Wasser) entzieht H vielen Sauerstoffverb. in der Hitze oder im nasz. Zustande (S. 7) unter Bild. von W. den Sauerstoff; die Überführung sauerstoffreicher Verb. in sauerstoffärmere oder sauerstofffreie Verb. heißt Reduktion (s. S. 85).

Mischungen von H mit Sauerstoff, bzw. mit Luft, explodieren beim Entzünden; man darf daher ausströmenden H erst anzünden, wenn keine Luft mehr im Entwicklungsgefäße ist (S. 120).

Alle Nichtmetalle, außer den Edelgasen, geben mit H gasförmige Verb. teils beim Erhitzen, teils nur mit nasz. H (s. S. 7).

Viele Metalle verbinden sich beim Erwärmen mit H zu Hydriden, z. B. zu KH, CaH<sub>2</sub>, von denen die der Alkalimetalle metallisch aussehen, die anderen weiße oder graue Pulver u. einige Gase bilden.

Sie entstehen auch beim Erhitzen gepulverter Metalle u. Metalloxyde mit ameisensauren Natrium (s. Darst. 2); Kupfer, Eisen, Nickel, mehr noch Platin u. Palladium, verbinden sich nicht mit H, verdichten aber, namentlich feinverteilt, große Mengen desselben auf sich (S. 74).

Hierdurch wird die Reaktionsfähigkeit des H so gesteigert, daß er wie nasz. H wirkt (Anw. zur Reduktion org. Verb.) u. sich mit Sauerstoff verbindet, wobei die Metalle durch die Reaktionswärme erglühen.

Leitet man daher H oder andere brennbare Gase über feinverteiltes Platin oder Palladium (Platinschwamm, Palladiumasbest), so entzünden sich die Gase an der Luft, d. h. in deren Sauerstoff, von selbst (Döberinersches Feuerzeug, Gasselbstzünder).

Auf der Lösl. des H in den erwähnten Metallen beruht auch seine Fähigkeit, durch glühende Röhren aus Eisen, Platin, Palladium zu diffundieren.

Aktiver Wasserstoff, dessen Mol., analog denen des akt. Sauerstoffs, aus drei Atomen bestehen, soll ebenfalls existieren.

*Erkenn.* An vorerwähnten Eigensch., namentlich an den reduzierenden, sowie an der Bild. von Knallgas; in Gasgemengen an deren Volumabnahme, wenn man sie wiederholt über erwärmtes Palladium leitet (S. 51).

### Elemente u. Verbindungen der Sauerstoffgruppe.

#### Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.

Diese Elemente treten gew. zweiwertig, zuweilen auch vierwertig, die drei letzteren auch sechswertig auf. Mit Zunahme des Atomgew. nimmt spezif. Gew., Schmelz- u. Siedepunkt u. metallischer Charakter zu.

Mit 2 Atomen H bilden sie Verb., die, außer Wasser (H<sub>2</sub>O), bei gew. Temp. Gase von schwach säureartigem Charakter sind.

Mit Metallen verbinden sie sich leicht zu Oxyden, Sulfiden usw.

Beziehungen zu den Elementen der Chromgruppe s. diese.

#### 1. Sauerstoff oder Oxygenium.

Atomgewicht 16 = O. Entdeckt von Scheele u. Priestley 1774.

*Vork.* Frei in der Luft (21 Volumproz.) gebunden im W. (H<sub>2</sub>O), im Blutfarbstoff Oxyhämoglobin, sowie in den meisten Tier- u. Pflanzenstoffen u. Mineralien.

*Bild.* 1. Aus dem Kohlendioxyd (CO<sub>2</sub>) der Luft durch die Lebens-tätigkeit der Chlorophyll enthaltenden Pflanzen (S. 134).

2. Bei der gegenseit. Einw. vieler O-haltiger Verb., z. B. aus Natrium-peroxyd mit W.: Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + HOH = 2NaOH + O (s. S. 12 u. S. 168).

3. Durch Glühen vieler O-reicher Verb., z. B. von Quecksilberoxyd (HgO), Mangandioxyd: 3MnO<sub>2</sub> = 2O + Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Manganomanganioxyd), Salzen der Perschwefelsäure, Permangansäure, Perborsäure usw.

4. Durch die Elektrolyse von Wasser oder Akalilauge (s. S. 129).

*Darst.* 1. Im kleinen meist durch Erhitzen von Kaliumchlorat, KClO<sub>3</sub>, welches dabei zuerst in Kaliumperchlorat u. dann in Kaliumchlorid (KCl)

u. Sauerstoff zerfällt:  $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + 2\text{O}_2$ ;  $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 4\text{O}$ . Die Zersetzung erfolgt leichter u. bei niedriger Temp., wenn man etwas Mangandioxyd zusetzt, welches dabei nicht verändert wird (Katalyse S. 112).

2. Durch Erwärmen von konz. Schwefelsäure mit vielen O-reichen Verb., wie Mangandioxyd (Braunstein  $\text{MnO}_2$ ), Bariumperoxyd, Persulfaten, Permanganaten, Perboraten, Dichromaten usw. (s. diese); z. B.  $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{O} + \text{H}_2\text{O} + \text{MnSO}_4$  (Manganosulfat).

3. Chlorkalk,  $\text{Ca}(\text{ClO})(\text{Cl})$  mit W. u. etwas Kobalt- oder Cuprioxyd (als Katalysator) erhitzt, gibt leicht seinen O ab, ferner viele O-reiche Verb., z. B. Perborate, Percarbonate, in wäss. Lös. schon in der Kälte unter Mitwirkung best. Katalysatoren, z. B. Blut, Eisen-, Manganverb. (Anw. zur Darst. von Sauerstoffbädern, sog. Ozetbädern usw.).

*Techn. Darst.* 1. Verflüssigte Luft (S. 65) läßt man teilweise verdampfen; hierbei verflüchtigt sich der flüssige Stickstoff infolge seines niedrigeren Siedepunktes rascher u. man erhält so schließlich eine Flüss., welche bis 95 Proz. O enthält u. allmählich in Gasform übergeht.

2. Durch Elektrolyse des W. (s. oben Bild. 4).

3. Bariumoxyd, in einem Luftstrom auf  $500^\circ$ – $600^\circ$  erhitzt, nimmt aus demselben O auf u. geht in Bariumperoxyd über, welches bei  $800^\circ$  (durch Druckverminderung schon bei  $700^\circ$ ) wieder in  $\text{BaO}_2 \rightleftharpoons \text{BaO} + \text{O}$  zerfällt.

4. Calciumplumbat entwickelt beim Erhitzen in  $\text{CO}_2$  Sauerstoff, worauf man durch Leiten von Luft über den erhitzten Rückstand wieder  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$  erhält:  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CaCO}_3 + \text{PbO} + \text{O}$  (Kassners Verfahren).

*Eigensch.* Farb-, geruch-, geschmackloses Gas, lösl. in etwa 25 Vol. W. von  $15^\circ$ , bei  $-183^\circ$  zu einer hellblauen Flüss. vom spez. Gew. 1,12 verdichtbar (S. 45), welche bei  $-252^\circ$  zu Krist. erstarrt; ein Liter wiegt 1,43 g; sein spez. Gew. auf Luft als Einheit ist 1,109 (S. 26); geschmolzenes Silber absorbiert 18 Vol. O, den es erkaltend wieder abgibt.

Er kommt in eisernen Zylindern auf  $\frac{1}{100}$  seines Volums (auf 100 Atm.) zusammengedrückt in den Handel, verflüssigt läßt er sich, wie flüss. Luft, in offenen Gefäßen längere Zeit aufbewahren u. verwenden (s. S. 65).

Das Atomgew. des O = 16 dient als Einheit bei der Best. der Atomgew. (S. 120), das Mol.-Gew.  $\text{O}_2 = 32$  dient als Einheit bei der Best. des spez. Gew. der Gase (S. 64) u. des Mol.-Gew. aller Stoffe (s. S. 14).

Da O der Bestandteil der Luft ist, welcher die Verbrennung unterhält, so verbrennen in O alle Stoffe energischer u. leuchtender; glimmende Holzspäne verbrennen mit Flamme (S. 105), entzündeter Schwefel mit heller Flamme zu Schwefeldioxydgas ( $\text{SO}_2$ ), Phosphor mit blendender Flamme zu Phosphorperoxyd ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ); Stoffe, die in Luft erhitzt nur glühen, z. B. Kohle, Eisen, verbrennen unter Funkensprühen zu Oxyden.

Eine Mischung von Watte u. Kohlenpulver imprägniert mit flüss. O oder flüss. Luft dient als Oxyliquit als Sprengstoff (S. 120).

*Erkenn.* 1. An seinen erwähnten Eigensch., namentlich an der Entzündung glimmender Späne (s. aber Stickstoffoxydul).

2. In Gasgemengen, an deren Volumabnahme, wenn man sie mit Phosphor länger stehen läßt, welcher allen O bindet. 3. Die blaßrote Lös. von Brenzkatechin u. Ferrosulfat in Alkalilauge wird durch O-Spuren tiefrot.

4. Mit Stickstoffoxyd (NO) gemischt, bildet er braugelbe Dämpfe von Stickstoffdioxyd ( $\text{NO}_2$ ).

*Oxydation.* Alle Elemente, außer Fluor u. den Edelgasen, verbinden sich mit O; diese Vereinigung heißt *Oxydation*; man bezeichnet aber auch jeden chem. Vorgang als *Oxydation*, bei dem die Wertigkeit eines Elements erhöht wird, z. B. die Überführung von Ferrochlorid  $\text{FeCl}_2$  in Ferrichlorid  $\text{FeCl}_3$ , sowie den Eintritt von O-Atomen in eine Mol. an Stelle von H-Atomen unter W.-Abspaltung, z. B.  $\text{CH}_4\text{O} + \text{O}_2 = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Die O-Verb. heißen *Oxyde*, *Oxydule* usw. (S. 149); die meisten *Oxyde* der Metalle sind *Basenanhydride*, die der Metalloide *Säureanhydride* (*Oxygenium* von *oxys* sauer, *gennao* erzeuge).

*Indifferente Oxyde*, welche sich von Metalloiden u. Metallen ableiten, bilden mit W. weder Basen noch Säuren, z. B. *Stickoxyd*, *Kohlenoxyd*, *Suboxyde*, *Metalldioxyde* usw.

Jede *Oxydation* ist mit *Wärmeentwicklung* verknüpft; erfolgt die *Oxydation* rasch, so wird häufig so viel Wärme entwickelt, daß die Temp. bis zur *Lichtentw.* steigt (S. 135), u. der Stoff verbrennt (s. unten); erfolgt die *Oxydation* sehr langsam, so ist die *Wärmeentw.* wegen des Verlustes durch *Strahlung* u. *Leitung* meist kaum nachweisbar.

*Verwesung* heißt die langsame *Oxydation* abgestorbener Lebewesen unter *Mitwirkung* von *Bakterien*; da hiebei die *Endprodukte* dieselben sind, wie bei der *Verbrennung* org. Stoffe, so kann man den Vorgang auch als *langsame Verbrennung* betrachten.

*Atmung* ist gleichfalls ein *langsamer Verbrennungsprozeß*; der ins Blut aufgenommene *Sauerstoff* verbindet sich unter *Mitwirkung* von *Enzymen* (S. 112) mit einem Teile der *Kohlenstoffverb.* des Blutes zu *Kohlendioxyd*, welches *ausgeatmet* wird, während die anderen *Oxydationsprodukte* durch den *Harn* usw. *ausgeschieden* werden; durch diesen *abbauenden Oxydationsprozeß* wird die *Körperwärme* erzeugt.

*Grüne Pflanzen* nehmen bei der *Atmung*, *Verbrennung*, *Verwesung* usw. gebildetes *Kohlendioxyd* ( $\text{CO}_2$ ) *vermittels* der *Spaltöffnungen* ihrer *Blätter* aus der *Luft* auf u. führen es unter *Mitwirkung* des *Chlorophylls* im *Tageslicht* über *Formaldehyd* in *Kohlenhydrate* (*Zucker*, *Cellulose*) über:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ ;  $6\text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ ; die *grünen Pflanzen* vollziehen also im *Lichte* einen *aufbauenden Reduktionsprozeß*, bei dem für eine *aufgenommene Mol. CO}\_2 eine *Mol. O}\_2 als *Gas* *abgegeben* wird.**

*Verbrennung* im engeren Sinne heißt jede von *Licht* u. *Wärmeentw.* begleitete *Oxydation*; man nennt gew. nur solche Stoffe *brennbar*, welche, weil sie sich mit O verbinden, an der *Luft* *brennen* können.

*Verbrennung* im weiteren Sinne heißt jeder von *Licht* u. *Wärmeentw.* begleitete chem. Vorgang (S. 135); da das *Brennen* der Stoffe auf chem. Vorgängen beruht, so kann z. B. O an der *Luft* nicht *brennen*, weil darin kein Stoff ist, mit dem er sich *direkt* verbindet.

Hingegen kann O in H-, *Ammoniak*-, *Schwefelgas* *brennen* u. anderseits diese Gase im O, da sie sich mit O verbinden; *Chlorgas* verbindet sich nicht *direkt* mit O, ist daher nicht in diesem, folglich auch nicht in *Luft* *brennbar*; es verbindet sich aber mit H u. *brennt* daher in diesem aus denselben Gründen, wie H im *Chlor* *brennt*; *Leuchtgas* *brennt* an der *Luft*

u. folglich auch Luft (d. h. deren O) im Leuchtgas; Brennen u. Brennbarkeit sind also relative Erscheinungen (s. ferner Theorie der Flammen S. 136).

Jeder Stoff bedarf zur Einleitung seiner Verbrennung einer best. niedrigsten Temp., der Entzündungstemp.; er brennt entzündet aber nur weiter, wenn der Vorgang so viel Wärme entwickelt, daß neue Mengen des Stoffes die Entzündungstemp. erreichen.

Durch schnelles Abkühlen läßt sich jede Flamme auslöschten; z. B. hält man über eine Röhre, aus welcher Leuchtgas strömt, ein Drahtnetz u. zündet das Gas oberhalb des Drahtnetzes an, so kühlen die die Wärme leitenden Metalldrähte die Flamme so stark ab, daß das Gas zwischen dem Netze u. der Röhre sich nicht entzündet; hierauf beruht die Konstruktion der explosions-sicheren Gefäße (Petroleum- u. Benzinkannen), sowie der gegen schlagende Wetter benützten Davyschen Sicherheitslampe.

#### Aktiver Sauerstoff oder Ozon.

Molekelgewicht = 48. Entdeckt von Schönbein 1839.

Diese allotrope Modif. des Sauerstoffs (S. 30) heißt wegen ihrer kräftigen oxydierenden Wirkung aktiver Sauerstoff u. wegen ihres Geruches auch Ozon (ozo riechen).

Leitet man Ozon durch eine über  $300^{\circ}$  erhitzte Glasröhre, so geht es wieder in O über, wobei sich sein Volum um die Hälfte vergrößert; ferner ist das spez. Gew. des Ozongases um die Hälfte größer, als das des O, also 24 statt 16, folglich ist das Mol.-Gew. des Ozons 48, es besteht also 1 Molekel Ozon aus 3 Atomen O u. hat die Formel  $O_3$ .

Aus ozonreichem Sauerstoff u. aus flüss. Ozon läßt sich unbeständigeres Oxozon isolieren, dessen Mol. aus 4 Atomen O besteht.

*Vork.* In Spuren in der Luft, in der Nähe von Gradierhäusern, am Meeresstrand u. nach Blitzschlägen, ferner in den obersten Schichten der Atmosphäre, da hier ultraviolette Strahlen der Sonne ungeschwächt auf den O der Luft einwirken können. (s. auch Bild. u. Wasserstoffperoxyd).

*Bild.* 1. In Spuren bei allen Oxydationen, die hohe Temp. erzeugen, so wenn H oder gewisse Metalle, z. B. Magnesium, in O verbrennen; ferner wenn elekt. Funken durch O schlagen oder Platinstifte in flüss. O glühen, wobei sie nicht verändert werden (Beweis, daß Ozonbild. nur von der Temp., nicht von Oxydationsvorgängen abhängt).

2. Auch bei niederen Temp. entstehen Ozonspuren, z. B. beim Verdunsten großer Wassermengen im Sonnenlicht (s. Vork.), bei der elektrolyt. Zersetzung des W. (neben O, s. S. 126) an einer nicht oxydierbaren Anode, bei der Einw. von ultraviolethen oder Radiumstrahlen auf O, bei der Einw. von Fluor (s. dieses) auf W., wobei aus dem W., neben HF, auch etwas Wasserstoffperoxyd,  $H_2O_2$ , entsteht.

Hierbei zerfallen die Mol. des O zuerst ganz oder teilweise in O-Atome, die sich dann größtenteils wieder zu  $O_2$ -Mol. u. zum geringen Teil zu  $O_4$ -Mol. verbinden; da mit zunehmender Temp. die  $O_3$ -Mol. wieder in  $O_2$ -Mol. zerfallen ( $2O_3 \rightleftharpoons 3O_2$ ), so müssen die Gase rasch abgekühlt werden (S. 108).

Zur Bild. des Ozons bedarf es bedeutender Energiezufuhr in Form von Wärme, Elektrizität usw.; hieraus ergibt sich die größere Aktivität desselben; bei Oxydationen mit Ozon werden 32,4 Kalorien mehr frei als mit  $O_2$ ; als endotherme Verb. kann flüss. Ozon unter Explosion in O-Gas übergehen.

*Darst.* 1. Wird trockener O bei guter Abkühlung in besonderen Apparaten der stillen elekt. Entladung (S. 122) ausgesetzt, so steigt der Ozongehalt nach Größe der elekt. Entladung u. des Apparats bis zu 15 Proz. (Techn. Darst. zum Bleichen, ferner zum Reinigen von Trinkwasser).

2. Konz. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) entwickelt aus Persulfaten (z. B. aus  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) Sauerstoff, der bis 4 Proz. Ozon enthält.

3. Beim Leiten von O über feuchten Phosphor, ferner durch Eintragen von O-reichen Verb., wie Barium-, Natrium-, Wasserstoffperoxyd, oder von Salzen der Persäuren (z. B. von Permanganaten, Perboraten, Persulfaten, Perkarbonaten) in konz. Schwefelsäure erhält man O, der höchstens einige Zehntelproz. Ozon enthält.

*Eigensch.* Wird der nach vorstehenden Methoden erhaltene ozonhaltige Sauerstoff durch Abkühlen verflüssigt u. läßt man dann die Flüss. langsam verdunsten, so entweicht bei  $-182^\circ$  der O als Gas u. Ozon bleibt als tiefblaue Flüss. zurück, die bei  $-249^\circ$  krist. u. bei  $-120^\circ$  vergast, wobei unter Explosion plötzlicher Übergang in O-Gas erfolgen kann.

Gasförmiges Ozon ist in längeren Schichten bläulich, neutral, schon in Spuren charakt. riechend u. die Schleimhäute reizend, in W. mit neutraler Reaktion sehr wenig lösl., löslicher in Essigsäure oder Tetrachlorkohlenstoff mit blauer Farbe.

Da es ein Atom O unter Bild. von 1 Mol.  $\text{O}_2$  leicht abgibt, wirkt es im Gegensatz zu O schon bei gew. Temp. oxydierend, aber, wie viele andere Gase, nur dann, wenn es nicht ganz wasserfrei ist (S. 112); Leuchtgas, Terpentinöl, Phosphor entzünden sich darin, frisch ausgeglühtes Silberblech bedeckt sich mit schwarzem Silberdioxid, weißes Bleihydroxyd geht über in braunes Bleidioxid, schwarzes Bleisulfid ( $\text{PbS}$ ) in weißes Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ).

Mit gepulverten Alkalihydroxyden gibt es orange gefärbte Verb., anscheinend  $(\text{KOH})\text{O}_2$  usw., die mit Säuren  $\text{O}_2$  abspalten u. fälschlich ozonsaure Salze heißen.

Unges. K. W., z. B. Terpentinöl, absorbieren Ozon unter Bild. von meist explosiblen Additionsprodukten, welche *O z o n i d e* heißen (s. diese).

Es entfärbt alle Pflanzenfarben durch Oxydation (Anw. zum *Bleichen*) u. oxydiert viele andere org. Verb., oft unter deren Entzündung, weshalb Kautschukschläuche u. Korke bei der Darst. zu vermeiden sind.

*Erkenn.* 1. Mit Kaliumjodidlös. u. Stärkekleister getränktes Papier wird, je nach der Ozonmenge, schwachblau bis tiefblau, indem Ozon Jod freimacht:  $\text{O}_3 + 2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} = \text{O}_2 + 2\text{KOH} + \text{J}_2$ ; freies Jod bläut aber Stärkekleister. 2. Guajakharzlösung wird durch Ozon gebläut.

3. Die erste Reaktion tritt auch bald ein mit Wasserstoffperoxyd, beide Reaktionen mit Chlor-, Brom- u. Stickstoffdioxidgegas.

Um Ozon sicher zu erkennen, benutzt man Papier, befeuchtet mit der weingeistigen Lös. einer org. Verb., welche abgekürzt Tetramethylbase oder Arnoldsche Base heißt (s. diese); solches Papier wird nur durch Ozongas violett, durch Stickstoffdioxidgegas hingegen gelb, durch Chlorgas oder Bromgas blau, durch Wasserstoffperoxyd nicht gefärbt.

## Verbindungen mit Wasserstoff.

Wasser,  $H_2O$ . Wasserstoffperoxyd,  $H_2O_2$ .

**Wasser**  $H_2O$  oder  $H^+O^-H$ . *Vork.* Frei, nie chem. rein, als See-, Fluß-, Quellwasser, in der Luft als Wolken, Nebel, unsichtbarer Wasserdampf, ferner als Regen, Eis, Schnee, Hagel, Reif; alle Stoffe enthalten an ihrer Oberfläche eine dünne Wasserschicht, die sie nur beim Erhitzen oder im Exsikkator abgeben (S. 46). Gebunden als Kristallw. in Mineralien u. als Hauptbestandteil aller Pflanzen u. Tiere.

*Bild.* 1. Bei der Verbrennung, Verwesung u. dem Lebensprozesse der Pflanzen u. Tiere, der Verb. von Säuren mit Basen zu Salzen (S. 153) usw.

2. Durch Verbrennen von H in Luft oder in Sauerstoff (O), wobei als Zwischenprodukt  $H_2O_2$  entsteht, wie beim Abkühlen einer H-Flamme an einem Eisstück nachweisbar ist:  $H_2 + O_2 = H_2O_2 = H_2O + O$ .

3. Aus 2 Volum H u. 1 Volum O (Synthese d. W.); diese Mischung heißt Knallgas, da sich beide Gase unter Explosion vereinigen, wenn man sie entzündet (s. S. 157); die Entzündungstemp. des Knallgases liegt bei etwa  $700^\circ$ , bei niedrigerer Temp. verbinden sich die Gase teilweise ohne Explosion (S. 6) u. ebenso aller H mit viel Luft gemischt über Palladiumschwamm geleitet, bei gew. Temp. (quant. Best. von H neben anderen oxydierbaren Gasen).

Verwandelt man das so in einem Eudiometer (S. 142) gebildete W. durch Erhitzen in Dampf, so ergibt sich, daß 3 Volume Knallgas 2 Volume Wasserdampf bilden (S. 10).

Die durch Vereinigung der Gase erzeugte Temp. beträgt gegen  $3300^\circ$ , die aus 2,02 g H u. 16 g O entwickelte Wärmemenge 58 große Kalorien (S. 117); von dieser hohen Temp. wird bei dem Knallgasgebläse Gebrauch gemacht, in welchem, um Explosion zu verhindern, beide Gase erst da zusammen treffen, wo die Verbrennung erfolgt; statt H wird auch Leucht- oder Acetylen-gas verwendet.

Viele schwerschmelzende Metalle, z. B. Platin, werden im Knallgasgebläse zum Schmelzen gebracht (autogenes Schweiß- u. Schneidverfahren des Eisens), gebrannter Kalk (CaO) oder Zirkondioxyd ( $ZrO_2$ ) schmelzen darin nicht, strahlen aber bei Weißglut intensives Licht aus (Anw. zur Projektion als Drummonds Kalklicht oder Zirkonlicht).

4. Leitet man H über glühende Metalloxyde, so werden manche unter  $H_2O$ -Bild. zu Metallen reduziert; z. B.  $CuO + 2H = Cu + H_2O$ .

Wägt man das Cuprioxyd (CuO) vor u. nach dem Versuche, ferner das gebildete W., so läßt sich aus dem Gewichtsverlust des CuO die in der erhaltenen Wassermenge vorhandene O-Menge u. dadurch die Zusammensetzung des Wassers berechnen (quant. Analyse des W. durch Synthese).

*Darst.* Man destilliert gew. W., d. h. man verwandelt es in Dampf u. verdichtet den Dampf durch Abkühlung (\*Aqua destillata); hierbei bleiben alle gelösten nichtflüchtigen Bestandteile zurück, während mit dem zuerst entstehenden Dampfe die im W. gelösten flüchtigen Stoffe (Luft, Kohlendioxyd, Ammoniak) entweichen, weshalb der erste Teil des Destillates unbrauchbar ist.

Durch Dest. von W. mit Pflanzenteilen, welche mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe enthalten, erhält man Destillate vom Geruch u. Geschmack der betr. Pflanzenteile, z. B. Bittermandelw. (\*Aqua Amygdalarum amara-

rum), Zimtw. (\*Aqua Cinnamomi), Fenchelw. (\*Aqua Foeniculi), Pfefferminzw., (\*Aqua Menthae piperitae), Rosenw. (\*Aqua Rosae).

Durch wiederholte Dest. aus Quarzgefäßen erhaltenes, in zugeschmolzenen Ampullen (kleinen, bauchigen Glasfläschchen) aufbewahrtes steriles W. findet med. Anw. als Ampullenwasser oder Ampura.

*Eigensch.* Flüssiges Wasser ist neutral, geschmack- u. geruchlos, kaum zusammendrückbar, ein schlechter Leiter der Wärme u. der Elekt., in dünnen Schichten farblos, in Schichten von 6 bis 8 m an deutlich blau (Farbe des Gletschereises u. vieler Seen; die grüne Farbe der Seen entsteht durch Beimischung kolloid gelöster gelber Pflanzen- oder Mineralstoffe).

Alkali- u. Erdalkalimetalle zersetzen W. bei gew. Temp. unter Bild. von H u. Metallhydroxyden (S. 156,<sub>2</sub>), Blei, Wismut, Kupfer, Quecksilber, Silber, Platin, Gold zersetzen W. auch bei Weißglut nicht, die übrigen Metalle nur bei höherer Temp. unter Bild. von H u. Metalloxyden; von Metalloiden zersetzt nur glühende Kohle W. (s. S. 157,<sub>1</sub>).

Der elekt. Strom zerlegt W. indirekt (s. S. 126) in 2 Vol. H u. 1 Vol. O; fängt man diese Gasmischung auf, so liefert jede Ampèremminute 10,4 cem Knallgas (Anw. als Knallgasvoltmeter).

W. besitzt für die meisten Verb. ein mehr oder minder großes Lösungsvermögen (S. 67), wobei es zuweilen chem. Verb. bildet, z. B. mit best. Oxyden Säuren oder Basen (S. 151 u. 152); häufiger bewirkt es Spaltung. Chem. rein leitet es den elekt. Strom nicht (Prüfung auf Reinheit).

Die Spaltung der Elektrolyte in Ionen beim Lösen in W., wobei dieses nicht am Vorgange teilnimmt, heißt elektrolyt. Dissoz. (S. 44).

Die Spaltung schwacher Säuren u. Basen unter Teilnahme der im W. vorhandenen Ionen desselben heißt hydrolyt. Dissoz. (S. 44).

Die Spaltung chem. Verb. unter Teilnahme der Mol. des W. heißt Hydrolyse; sie findet zuweilen schon bei gew. Temp. statt, z. B. bei manchen Metallhaliden, den Wismut- u. Antimonsalzen; bei org. Verb. findet Hydrolyse meist erst bei höherer Temp. statt u. heißt Verseifung.

Viele chem. Vorgänge werden durch Anwesenheit von W.-Dämpfen als Katalysator eingeleitet; z. B. verbinden sich viele Stoffe nicht mit ganz wasserfreiem O.

W. dient als Einheit bei der Best. des spezif. Gew. fester u. flüssiger Stoffe, sowie bei der Best. der spezif. Wärme (Wärmekapazität) aller Stoffe, da es die größte spez. Wärme besitzt (S. 22).

Das Gewicht von 1 cem W. bei 4<sup>0</sup> C. dient als die Gewichtseinheit Gramm.

Der Siedepunkt u. der Gefrierpunkt des W. dienen als Hauptfixpunkte bei der Darst. von Thermometern.

W. hat die größte Dichte bei 4<sup>0</sup> C., unter 4<sup>0</sup> dehnt es sich wieder aus, W. von 0<sup>0</sup> u. 9<sup>0</sup> hat gleiche Dichte; nähme die Dichte des W. (wie bei allen anderen Flüss.) bis zu seinem Gefrierpunkt zu, so würde sich alles W. der Seen u. Flüsse bei 0<sup>0</sup> in Eis verwandeln u. die Sommerwärme genügte nicht zum Auftauen; so aber wird W., sobald es sich auf 4<sup>0</sup> abkühlt, an seiner Oberfläche schwerer u. sinkt, während wärmeres, also leichteres W. an die Oberfläche kommt, bis die Temp. der ganzen Wassermasse 4<sup>0</sup> beträgt;

findet nun noch weitere Abkühlung statt, so bleibt das kältere, also leichtere W. an der Oberfläche, u. nur dieses erstarrt zu Eis.

W., welches Salze in Lösung enthält, also auch Meerw., gefriert erst unter  $0^{\circ}$  (S. 71) u. hat seine größte Dichte bei anderen Temp.

Festes Wasser oder Eis ist krist. W. u. entsteht bei  $0^{\circ}$ .

1 Volum W. von  $0^{\circ}$  gibt 1,07 Volume Eis von  $0^{\circ}$ , Eis hat also das spezif. Gew. 0,93 u. schwimmt daher auf W.; Eisblumen an Fenstern u. Schneeflocken bestehen aus hexagonalen Eiskriställchen.

Die Ausdehnung des W. beim Gefrieren bewirkt große mechan. Wirkungen in der Natur, da in Gesteine eingedrungenes W. diese beim Gefrieren zersprengt, so daß nach u. nach große Felsmassen zerfallen u. dann rascher verwittern. Eisenkugeln mit W. gefüllt u. verschlossen bis zur Eisbild. abgekühlt, werden zersprengt.

Bei starkem Druck schmilzt Eis schon unter  $0^{\circ}$  (S. 108); hierauf beruht das Fließen der Gletscher u. Gleiten der Schlittschuhe u. Schlitten.

Die zum Schmelzen des Eises nötige Wärmemenge (die Schmelzwärme) beträgt 79 große Kalorien; mischt man 1 kg W. von  $0^{\circ}$  u. 1 kg W. von  $79^{\circ}$ , so erhält man 2 kg W. von  $39,5^{\circ}$ , mischt man aber 1 kg Eis von  $0^{\circ}$  u. 1 kg W. von  $79^{\circ}$ , so erhält man 2 kg W. von  $0^{\circ}$ ; es wird also die Wärmemenge, welche im W. von  $79^{\circ}$  enthalten war, zum Schmelzen verbraucht.

Gasförmiges Wasser oder Wasserdampf entsteht schon bei gew. Temp. sowohl aus W. als auch aus Eis; dieser Übergang in Dampfform ist von Wärmebindung begleitet, u. die kühlere Temp. der Küstenländer rührt deshalb von der Verdunstung des Meerw. her; infolge der Mitverdunstung von W. sind die aus wäss. Flüss. entwickelten Gase stets feucht.

Bei  $100^{\circ}$  unter einem Drucke von 1 Atm. (S. 53) geht W. vollkommen in Gasform über (siedet); bei 4 Atm. Druck siedet es erst bei  $144^{\circ}$ , bei  $\frac{1}{2}$  Atm. Druck schon bei  $82^{\circ}$ ; bei sehr hoher Temp. zerfällt es in seine Elemente (s. thermische Dissoz., S. 44):  $\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{O}$ . W., welches Salze usw. gelöst enthält, siedet erst über  $100^{\circ}$  (s. S. 71).

Über  $365^{\circ}$  kann Wasserdampf durch keinen Druck verflüss. werden (S. 64).

1 Volum W. von  $100^{\circ}$  gibt 1696 Volume Wasserdampf von  $100^{\circ}$ ; 1 Liter Wasserdampf wiegt bei  $100^{\circ}$  u. 760 mm Druck 0,59 g, daher ist feuchte Luft leichter wie trockene, die das Litergew. 1,29 g hat. (Dampf u. Gas s. S. 63).

Beim Übergange von W. in Wasserdampf wird eine große Wärmemenge (Verdampfungswärme) gebunden u. beim Verflüssigen des Wasserdampfes wieder frei (Kondensationswärme); 1 Kilogramm Wasserdampf von  $100^{\circ}$  erwärmt beim Übergang in W. von  $100^{\circ}$  5,36 kg W. von  $0^{\circ}$  auf  $100^{\circ}$  oder 1 kg um  $536^{\circ}$ ; die Verdampfungswärme des W. beträgt also 536 große Kalorien.

Kristallw. s. S. 57, Konstitutionsw. s. S. 57. Verwittern u. Zerfließen d. Krist. s. S. 57 u. S. 76.

Natürliches Wasser löst stets von den Erdschichten, die es durchfließt, mehr oder weniger auf; außerdem enthält es Luft u. Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) u. löst durch letzteres auch in reinem W. unl. Calcium- u. Magnesiumcarbonat zu sauren Carbonaten (s. unten).

Hartes Wasser heißt solches, das viele Calcium- u. Magnesiumsalze enthält, weiches W. solches, das wenig feste Bestandteile enthält; wegen

der Bild. unlösl. Kalkseifen ist hartes W. zum Waschen nicht brauchbar (s. Seifen) u. Hülsenfrüchte kochen darin nicht weich, da deren Eiweißstoffe mit den Kalksalzen unlösl., harte Verb. bilden.

Beim Kochen des harten W. entweicht  $\text{CO}_2$ , wodurch die als saure Carbonate gelösten Carbonate des Calciums u. Magnesiums als neutrale Carbonate ausfallen (Kesselsteinbild.):  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ .

Absolute oder Gesamthärte ist die Härte des W. vor dem Kochen, permanente oder bleibende Härte die nach dem Kochen bleibende, durch Sulfate des Calciums u. Magnesiums bewirkte, temporäre Härte oder vorübergehende Härte die beim Kochen verschwindende.

Man bestimmt die Härte durch Seifenlös., deren Wirkungswert mit einer best. Menge eines Kalksalzes festgestellt ist; es bildet sich unl. Kalkseife, u. erst, wenn alle Calcium- u. Magnesiumsalze gefällt sind, entsteht durch die jetzt unzersetzt bleibende Seife ein lange bestehender Schaum. Man mißt die Härte nach Härtegraden; ein Härtegrad entspricht 1 Gewtl. Calciumoxyd, CaO, in 100 000 Gewtl. W. Natürliches W. unterscheidet man als:

1. Regen- u. Schneewasser (Meteowasser) ist fast reines W.
2. Brunnen- oder Grundwasser ist meistens hart (s. oben).
3. Flußwasser ist meistens weich, da es während des Fließens das Kohlendioxyd u. folglich die gelösten Ca- u. Mg-Carbonate verliert.
4. Mineralwässer haben höhere Temp. (Thermen, Thermalwässer) oder enthalten größere Mengen fester oder gasförmiger Stoffe wie gew. W. Säuerlinge enthalten viel freie Kohlensäure, die alkalischen außerdem kohlensaures Natrium, die salinischen Kochsalz gelöst, Bitterwässer enthalten viel Magnesiumsalze, Schwefelwässer Schwefelwasserstoff, Radioaktive Wässer Emanation (s. S. 141).

Solen enthalten Kochsalz, auch Brom- u. Jodsalze; Stahlwässer Eisensalze.

5. Meerwasser unterscheidet sich von allen anderen Wässern durch seinen hohen Kochsalzgehalt, der durchschnittlich 2,7 Proz. beträgt, ferner enthält es noch etwa 1 Proz. Brom-, Jod-, Calcium-, Magnesiumverb. usw.

6. Trinkwasser. Als solches dient neben Quellw. auch W. aus Flüssen u. Seen. Von beigemengten, unlösl. Stoffen wird es gereinigt, indem man es durch mit Kies gefüllte Behälter filtriert.

Es darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure u. nur kleine Mengen von Chlor-, Salpetersäure-, Schwefelsäureverb., org. Verb. enthalten u. nicht zu hart sein. Trinkw. ist nicht deshalb zu verwerfen, weil es diese Verb. enthält, sondern weil dieselben tierische Zersetzungsprodukte, welche direkt schwer nachweisbar sind, im W. vermuten lassen. Reinigung durch Ozon s. S. 162.

7. Abwässer oder Abfallwässer, d. h. die aus Fabriken, Hüttenwerken, Abortspülungen, Schlachthäusern usw. stammenden verunreinigten W. dürfen nicht direkt in kleine Flüsse geleitet, sondern müssen vorher gereinigt werden, was in Klärteichen (oft unter Zusatz von Fällungsmitteln), durch Rieselfelder usw. geschieht; beim Leiten der Abwässer in größere Flüsse erfolgt durch deren O-Gehalt, unter Mitwirkung von Bakterien, rasche Selbstreinigung.

### Wasserstoffperoxyd. $\text{H}_2\text{O}_2$ oder $\text{H}^{\circ}\text{O}^{\circ}\text{H}$ , Hydroperoxyd.

*Vork.* In geringen Mengen im Regen u. Schnee, in der Luft der Nadelholzwälder, als Folge der Oxydation des von diesen verdunstenden Terpentinöls, am Meeresstrand u. an Gradierhäusern als Folge der Verdunstung von W. (s. Bild.); in vielen tierischen u. pflanzlichen Flüss. als Nebenprodukt des Lebensprozesses.

*Bild.* Bei der freiwilligen Oxydation der meisten anorg. u. org. Stoffe an feuchter Luft (Liegen von feuchtem Phosphor, Verdunsten aeth. Öle), ferner überall wo Wasserstoff oder  $\text{H}_2\text{O}$  bei hoher Temp. mit O, oder wo uas. H. mit O bei gew. Temp. zusammentrifft; bei ersteren Vorgängen ist

rasche Abkühlung nötig, da der Prozeß sonst bei zu hoher Temp. umgekehrt verläuft:  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ .

Bei solchen Vorgängen werden durch den reduzierenden H die Doppelbindungen der O<sup>-</sup>O-Mol. gelöst u. es lagert sich dann der H an die entstandene Gruppe  $\text{O}^-\text{O}^-$  an; da nasz. H auch bei Einw. von ultraviolettem Licht oder hoher Temp. auf W. entsteht, so bildet sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  auch beim Verdunsten großer Wassermengen am Sonnenlicht (Wirkung der Rasenbleiche), bei der stillen elekt. Entladung in einem Gemenge von H mit 3 Proz. O, bei Verbrennungen an feuchter Luft, beim Aufspritzen von  $\text{H}_2\text{O}$  auf einen glühenden Nernststift (s. Nernstlicht), beim Abkühlen einer H-Flamme an einem Eisstück (S. 163).

Ferner bildet sich  $\text{H}_2\text{O}_2$  beim Rosten von Metallen oder wenn man feingepulverte Metalle (Zinkstaub, Palladium usw.) mit W. u. Luft schüttelt.

*Darst.* 1. Man trägt Bariumperoxyd in verd. Schwefelsäure bis zur Neutralisation ein, filtriert das unlös. Bariumsulfat ab:  $\text{BaO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , u. erhält so eine wäss. Lös. mit 3 bis 4 Gew.-Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

2. Man destilliert im Vakuum Natriumperoxyd mit verd. Schwefelsäure:  $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ , wobei man eine etwa 30 Gew.-Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende wäss. Lös. gewinnt.

3. Man verreibt Kaliumpersulfat mit Kaliumsulfat u. ziemlich konz. Schwefelsäure u. saugt die gebildete wäss. Lös. mit etwa 30 Gew.-Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  von dem sich abscheidenden Kaliumhydrogensulfat ab:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ . Oder man destilliert elektrolyt. hergestellte Überschwefelsäure mit Wasserdampf:  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

4. Verd. Lös. von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welche die mitentstehenden Nebenprodukte enthalten u. für viele Zwecke Anw. finden, erhält man bei der Einw. von verd. Säuren auf Persulfate, Percarbonate, Perborate; Pergenol ist ein Gemenge von Natriumperborat u. Weinsäure, welches mit W. eine Lös. von  $\text{H}_2\text{O}_2$  liefert:  $4\text{NaBO}_3 + \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{C}_4\text{H}_4\text{Na}_2\text{O}_6 + 4\text{H}_2\text{O}_2$ .

5. Wasserfrei enthält man es, indem durch Abdampfen die verd. Lös. bei nicht über 70° auf einen Gehalt von 45 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , dann im Vakuum auf 85 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  konzentriert wird, worauf beim starken Abkühlen der letzteren Lös. wasserfreies  $\text{H}_2\text{O}_2$  auskrist.

*Eigensch.* Bittere, neutrale, dicke ätzende, langsam verdunstende, in dicker Schicht blaue Flüss., vom spezif. Gew. 1,5, leichtl. in W. mit saurer Reaktion (S. 150), abgekühlt zu bei -2° schm. Krist. erstarrend.

Es findet Anw. in wäss. Lös. mit 3 Gew. Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Hydrogenium peroxydatum solutum, mit 30 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  als Perhydrol; mit manchen Salzen gibt es Verb., in denen es das Kristallw. vertritt, mit Säuren u. Säureanhydriden bildet es Persäuren (S. 152), mit einigen org. Stoffen bildet es feste, 25 bis 35 Proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthaltende Verb.; solche Verb. mit Harnstoff sind Ortizon u. Perhydrit, die mit W. starke Lös. von freien  $\text{H}_2\text{O}_2$  geben (Anw. für Mundwasser usw.).

Enthält  $\text{H}_2\text{O}_2$  oder seine konz. Lös. Spuren fester Stoffe (z. B. Staub), so beginnt es schon bei +20° langsam, stärker erwärmt oft unter Explosion, zu zerfallen; diesen Zerfall bewirken durch Katalyse (S. 112) auch Spuren von feingepulvertem Platin, Gold, Silber, Manganperoxyd, Kohle, kolloider Lös., vieler tierische u. pflanzliche Säfte (Peroxydasen).

Ferner zerfällt  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit Spuren von Alkalien, wie sie Glasgefäße abgeben, sowie bei Berührung von deren rauher Innenseite, weshalb man konz. Lös. in Glasgefäßen aufbewahrt, die innen mit Paraffin überzogen sind. Verdünnt ist es bei Gegenwart mancher org. Verb. (s. oben), oder von etwas Säure, auch beim Erhitzen, ziemlich beständig.

Es wirkt kräftig oxydierend, da infolge seiner leichten Zersetzung

barkeit nasz. O auftritt, zerstört daher viele Farbstoffe ohne Nebenwirkung, da es nur  $H_2O$  abspaltet (Anw. zum Bleichen von Elfenbein, Straußenfedern, Blondmachen dunkler Haare), oxydiert schwarzes Bleisulfid zu weißem Bleisulfat (Anw. zum Regenerieren dunkel gewordener Ölgemälde), schweflige Säure zu Schwefelsäure, arsenige Säure zu Arsensäure usw.

Es fällt aus alkal. Plumbosalzlös. braunes Bleidioxyd ( $PbO_2$ ), welches durch überschüssiges  $H_2O_2$  in gelbes Bleioxyd ( $PbO$ ) übergeht (s. unten) u. oxydiert rote Chromsäurelös. zu blauer Überchromsäurelös. (s. unten).

Es wirkt auch kräftig reduzierend auf wenig beständige Oxyde oder sauerstoffreiche Verb., indem deren O-Atome mit dem einen lose gebundenen O-Atom des  $H_2O_2$  freie O-Molek. bilden.

Z. B. zersetzt es sich langsam mit Ozon:  $O_3 + H_2O_2 = 2O_2 + H_2O$ , reduziert Silberoxyd zu Silber:  $Ag_2O + H_2O_2 = 2Ag + H_2O + O_2$ , Bleidioxyd zu Bleioxyd:  $PbO_2 + H_2O_2 = PbO + H_2O + O_2$ , die Lös. von rotem Kaliumpermanganat zu farblosem Manganosulfat:  $2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 8H_2O + 5O_2$  (quant. Best. von  $H_2O_2$  in Lös. mit einer Normallös. von  $KMnO_4$ , s. S. 49, b), Chlorkalk zu Chlorcalcium:  $CaCl(OCl) + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$  (Darst. von Sauerstoff).

Salze des Wasserstoffperoxyds. Die wäss. Lös. von  $H_2O_2$  reagiert sauer u. ist eine schwache Säure, deren Salze Perhydrole oder Peroxyde heißen; dieselben enthalten wie  $H^+O^+O^-H$  zwei unter sich ver-

kettete O-Atome, z. B.  $Ba \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$  u.  $Zn \begin{matrix} O \\ | \\ O \end{matrix}$ , u. entstehen meist durch Einw. von

$H_2O_2$  auf die betr. in W. gelösten oder suspendierten Metallhydroxyde; sie sind unlösl. in W., geben leicht O ab u. wirken daher wie  $H_2O_2$  oxydierend, geben mit verd. Säuren  $H_2O_2$ , konz. sauerstoffhaltige Säuren machen aus ihnen O (neben Ozon) frei.

Isomer den Peroxyden sind manche Metalloxyde, z. B.  $MnO_2$ ,  $PbO_2$ , welche mit verd. Säuren kein  $H_2O_2$  abspalten u. Dioxyde heißen; in ihnen sind die O-Atome nicht unter sich verkettet wie in den Peroxyden sondern einzeln an vierwert. Metalle gebunden, z. B.  $O^=Mn^=O$ .

*Erkenn.* 1. Die überschüssige, rote Lös. von Chromsäure oxydiert es zu tiefblauer Überchromsäure (s. diese), welche rasch unter Entfärbung in Chromsäure u. O zerfällt, beim Schütteln mit Äther aber von diesem gelöst wird u. dann beständiger u. bei Spuren von  $H_2O_2$  besser erkennbar ist.

2. Die farblose Lös. von Titandioxyd in verd. Schwefelsäure oxydiert es zu tiefgelbem Titantrioxyd,  $TiO_3$  (s. dieses).

3. An der Bläuung von Jodkaliumstärkelös. oder Guajakharzlös. sowie an der Entfärbung von Indigoblaulös. (S. 168); diese Reaktionen treten mit stark verd. Lös. des  $H_2O_2$  nur langsam ein, hingegen rasch bei Gegenwart von sehr wenig Ferrosulfatlös., während Ozon, salpetrige Säure, Chlor diese Reaktionen sofort auch ohne Ferrosulfatlös. geben.

## 2. Schwefel oder Sulfur.

Atomgewicht 32 = S. Schon im Altertum bekannt.

*Vork.* 1. Krist. in großen Lagern, oft mit Gips usw. gemengt, in vulkanischen Gegenden, jedenfalls oft aus den Vulkangasen Schwefeldioxyd ( $SO_2$ ) u. Schwefelwasserstoff ( $H_2S$ ) entstanden (S. 171). In Louisiana unter weichen Erdschichten, die bergmännische Gewinnung nicht gestattetn.

Eine Insel der Neuhebriden besteht fast ganz aus Schwefel.

Amorph abgelagert in manchen Algen u. den Schwefelbakterien; letztere nehmen bei der Eiweißfäulnis gebildeten  $H_2S$  auf, oxydieren dessen  $H_2$  zu  $H_2O$  u. lagern den S als Körnchen in sich ab; fehlt es an  $H_2S$ , so oxydieren sie den abgelagerten S. u. scheiden ihn als Schwefelsäure aus, den das Calciumcarbonat des Erdbodens als Calciumsulfat bindet.

2. Gebunden an Metalle in vielen Mineralien, welche nach ihren physik. Eigensch. als Blenden, Glanze u. Kiese unterschieden werden; z. B. als Zinkblende  $ZnS$ , Bleiglanz  $PbS$ , Eisenkies  $FeS_2$ .

In den schwefelsauren Salzen, namentlich als Calciumsulfat,  $CaSO_4$ .

3. Organisch gebunden in versch. Tier- u. Pflanzenstoffen, z. B. im Eiweiß, Speichel, in der Galle, im Senföl, Cystin, in den Steinkohlen.

*Darst.* 1. In Sizilien wird es durch Ausschmelzen aus dem begleitenden Gestein (der Gangart) erhalten, wobei brennender Schwefel die nötige Wärme liefert.

2. In Louisiana durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf in die unterirdischen Schwefellager u. Heben des geschmolzenen S. mit Druckluft durch eiserne Röhren an die Erdoberfläche, worauf man den Rohschwefel in großen Holzkisten erkalten läßt u. in Würfel schneidet.

3. Bei der Sodadarst. nach *LEBLANC* erhält man Schwefelcalcium,  $CaS$ , als Nebenprodukt, woraus Schwefel gewonnen wird (s. Sodarückstände).

4. Leuchtgasreinigungsmasse enthält den Schwefel des Leuchtgases, der durch Dest. mit überhitztem Wasserdampf gewonnen wird.

5. Durch Erhitzen des Minerals Eisenkies bei Luftabschluß:  $3FeS_2 = S_2 + Fe_2S_3$ , oder beschränktem Luftzutritt:  $2FeS_2 + 5O = Fe_2O_3 + SO_2 + 3S$ .

Der nach den vorerwähnten Darst. erhaltene Rohschwefel bildet graue Massen; er wird zur Reinigung sublimiert, d. h. erhitzt u. der entweichende Schwefeldampf in gemauerte Räume geleitet, wo dann der Schwefel ausfällt als feines, kristallin. Pulver (Schwefelblumen, Flores Sulfuris \*Sulfur. sublimatum); dieses enthält stets schweflige Säure, bzw. Schwefelsäure, oft auch Schwefelarsen, welche durch verd. Ammoniaklös. u. nachheriges Waschen mit W. entfernt werden (\*Sulfur depuratum).

Werden die Räume nicht gekühlt, so erwärmen sie sich so stark, daß der Schwefel schmilzt; dieser wird in Holzformen gegossen u. bildet so den auf dem Bruche kristallinischen Stangenschwefel (Sulfur citrinum).

*Eigensch.* Gelbe, spröde, aus rhombischen Oktaedern bestehende kristallinische Masse vom spez. Gew. 2,05. S wird durch Reiben elekt., ist unlösl. in W., etwas lösl. in Wg. u. Ä., leichl. in Schwefelkohlenstoff u. Schwefeldichlorid, ziemlich lösl. in fetten u. äther. Ölen (z. B. Terpentinöl). Lös. in Ersteren finden med. Anw. als *Oleum Lini sulfuratum*, *Mitigal* usw.

Bei  $114^\circ$  schmilzt er zu einer gelben, dünnen Flüss., die weiter erhitzt immer brauner u. zähflüssiger wird; von  $160^\circ$  an wird er langsam wieder dünnflüssiger, bei  $445^\circ$  verwandelt er sich in einen braungelben Dampf, der mit steigender Temp. immer heller wird (Ursache s. unten).

An der Luft auf  $260^\circ$  erhitzt, entzündet er sich u. verbrennt mit blauer Flamme zu charakt. riechendem Schwefeldioxydgas ( $SO_2$ ) u. dient daher, ebenso wie mit S überzogene Wollfäden (Schwefelfäden) u. Leinwandstreifen (Schwefelspäne), zum Desinfizieren u. Bleichen (Schwefeln).

Nächst O hat S die größte Affinität zu den anderen Elementen u. vereinigt sich mit diesen (außer mit Fluor u. den Edelgasen) oft in mehreren Verhältnissen u. meist schon direkt beim Erhitzen.

Die Verb. des S mit Metallen entsprechen meist in der Zusammensetzung den Verb. des O, u. heißen Sulfide, bzw. Polysulfide; erstere sind Salze des Wasserstoffsulfids ( $H_2S$ ), letztere der Wasserstoffpersulfide ( $H_2S_x$ ).

Außer rhombischem Schwefel (Alphaschwefel, S. 54) kennt man noch einige polymorphe Formen, die aber nur oberhalb best. Temp. bestehen, z. B. den monoklinen Schwefel (Betaschwefel); dieser entsteht, wenn man geschmolzenen, nicht über  $116^\circ$  erhitzten rhomb. S langsam erkalten läßt; die biegsamen, gelbbraunen, monoklinen Prismen, spezif. Gew. 1,96, werden allmählich hart u. trübe u. zerfallen dann zu einem gelben Pulver, das aus rhomb. S besteht (metastabiler Zustand S. 54); aus ihren Lös. in Schwefelkohlenstoff usw. scheiden sich beim Verdunsten alle Modif. des S. in der rhomb. Form ab.

Die Siedepunkterhöhung der Lös. der krist. Modif. ergab, daß deren Mol. aus acht Atomen, die der Lös. der amorphen (Gamma-) Modif. ergab, daß deren Mol. aus sechs Atomen bestehen; ebenso ergab die Best. der Dampfdichte, daß die Mol. des gelben Dampfes aus acht Atomen, die des braunen Dampfes aus sechs Atomen bestehen u. die des wieder gelben Dampfes bei  $800^\circ$  nur noch aus zwei Atomen.

**Amorpher Schwefel** ist in versch. Modif. bekannt.

Plastischer Schwefel entsteht durch rasches Abkühlen von weit über den Schmelzpunkt erhitztem Schwefel, z. B. durch Eingießen in kaltes W., wobei durch die plötzliche Herabsetzung unter den Erstarrungspunkt der in einer zähflüss., metastabilen Form bestehen bleibt; dieselbe bildet eine amorphe, braungelbe, durchsichtige, plastische Masse, die allmählich wieder fest u. trübe wird, indem sie in die rhomb. Modif. übergeht.

Läßt man geschmolzenen, nicht überhitzten Schwefel langsam abkühlen, so wird er wieder dünnflüss. u. erstarrt schließlich u. ebenso beim Eingießen in kaltes W. zur gelben, rhomb. Modifikation.

Gamma-schwefel, eine amorphe, gelbe, in Schwefelkohlenstoff unl. Modif. ist im plastischen u. dem daraus entstehenden rhomb. Schwefel u. daher auch in den Schwefelblumen enthalten u. zwar um so mehr, je stärker der zähflüss. Schwefel vor dem Abkühlen erhitzt wurde.

Gefällter Schwefel, Sulfur praecipitatum, Schwefelmilch, Lac Sulfuris, fällt aus der wäss. Lös. der Alkalipolysulfide durch Säuren z. B.  $K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S$  (fügt man Metallpolysulfidlös. zu überschüssiger Säure, so scheidet sich Wasserstoffpersulfid, S. 172, ab).

Diese Modif. gibt bei ihrer Abscheidung der betr. Flüss., durch anwesenden kolloiden S, ein milchiges Aussehen u. bildet ein amorphes, feines, weißgraues Pulver, löslich in Schwefelkohlenstoff u. sich bei dessen Verdunsten wieder in rhomb. Krist. abscheidend.

Kolloider Schwefel wird aus der bei Darst. des gefällten S entstehenden, kolloiden, milchigen Lös. durch Kochsalz abgeschieden u. findet, mit Eiweiß als Schutzkolloid gemengt, med. Anw. als Sulfoid, Sulfidal.

In versch. org. Flüss., in flüss. Ammoniak, in geschmolzenen Borax u. anderen Schmelzen lösen sich versch. Modif. des S auf u. zwar zeigt mit Zunahme der Dispersion die Lös. im reflektierten Lichte rote, grüne, blaue bis violette Färbung; es ist daher wahrscheinlich, daß die Farben des Ultramarins u. der org. Schwefelfarbstoffe durch kolloid gelösten S verursacht werden.

*Erk.* 1. Alle Modif. schmelzen beim Erhitzen u. verflüchtigen sich schließlich als gelber, bzw. brauner Dampf; tritt dabei Luft zu, so verbrennen sie mit blauer Flamme zu charakt. riechendem Schwefeldioxydgas,  $SO_2$ .

2. Alle Schwefelverb. liefern mit Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) auf Kohle geglüht Schwefelnatrium (Hepar,  $\text{Na}_2\text{S}$ ), welches mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, oder mit W. befeuchtet auf einer Silbermünze einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber verursacht (sog. Heparreaktion).

3. Nachweis leichtflücht. S-Verb. durch die Elementaranalyse s. diese.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Schwefelwasserstoff,  $\text{H}_2\text{S}$ . Wasserstoffpersulfide,  $\text{H}_2\text{S}_x$ .**

**Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid,  $\text{H}_2\text{S}$ .**

*Vork.* In Vulkangasen, vielen Eruptivgesteinen, Schwefelwässern.

*Bild.* 1. Als Produkt der Eiweißfäulnis im giftigen Kloakengas, in faulen Eiern, in den Darmgasen, pathologisch im Harn usw.

2. Bei der trockenen Dest. der Steinkohlen (Vork. im Leuchtgas).

3. Durch Erhitzen von Schwefel oder vieler Sulfide der Schwermetalle im H-Strome, z. B.  $\text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H} = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S}$ .

4. Durch Einw. von nasz. H (z. B. von  $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$ ) auf gelöstes Schwefeldioxyd:  $\text{SO}_2 + 6\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{S}$ .

*Darst.* Durch Einw. verd. Salz- oder Schwefelsäure auf Ferrosulfid:  $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$ , rein auf Calcium- oder Antimonsulfid.

*Eigensch.* Giftiges Gas, bei Rotglut in  $\text{H}_2 + \text{S}$  zerfallend, wie faule Eier riechend, 1,18 mal schwerer als Luft, entzündet zu Schwefeldioxyd u. W. verbrennend:  $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ; fehlt es hierbei an O, so scheidet sich Schwefel ab:  $2\text{H}_2\text{S} + 4\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$ .

Bei  $-62^\circ$  verdichtet es sich zu einer Flüss., welche chem. sehr indifferent ist u. bei  $-85^\circ$  krist. (S. 65). 1 Vol. W. von  $15^\circ$  löst 3,2 Volum  $\text{H}_2\text{S}$  (Aqua hydrosulfurata, Schwefelwasserstoffwasser).

$\text{H}_2\text{S}$  ist ein starkes Reduktionsmittel, daher wird er in wäss. Lös. durch manche sauerstoffreiche Verb., wie Chromsäure, Salpetersäure, Permanganate,  $\text{H}_2\text{O}_2$  usw., ferner durch den Luftsauerstoff unter Abscheidung von S zu W. oxydiert:  $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$ ; starke Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure, Bleidioxyd, können  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas entzünden, gemischt mit O explodiert es beim Anzünden.

Chlor, Brom u. Jod zersetzen die wäss. Lös. oder das Gas unter S-Abscheidung, indem sie sich mit dessen H verbinden:  $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{S}$ ; ebenso wirkt Schwefeldioxyd:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$ . (S. 168).

Schwefelwasserstoffsäure Salze oder Sulfide (Sulfurete).

Die wäss. Lös. von  $\text{H}_2\text{S}$  reagiert schwach sauer u. bildet mit den Lös. der Metallsalze, bzw. beim Einleiten von  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas in diese Lös., Sulfide.

Viele Metalle zersetzen in der Hitze  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas unter Bild. von Sulfiden u. Freiwerden von H, alle Metalloxyde unter Bild. von Sulfiden u. W.

Manche Metalle, Metalloxyde u. viele Schwermetallsalze zersetzen  $\text{H}_2\text{S}$ -Gas schon in der Kälte, weshalb sich Silber, Kupfer, Bleiweiß usw. an der Luft schwärzen, da diese stets kleine Mengen  $\text{H}_2\text{S}$  enthält.

Saure Sulfide sind nur von Alkali- u. Erdalkalimetallen bekannt, z. B.  $\text{KSH}$  Kaliumhydrosulfid,  $\text{Ca}(\text{SH})_2$  Calciumhydrosulfid; sie lösen sich in W. mit alkalischer Reaktion (S. 84) u. hießen daher früher Sulfobasen.

In den wäss. Lös. der Metallsalze erfolgt Bild. von Sulfiden schon in der Kälte u. sehr rasch; wegen dieses Verhaltens ist  $\text{H}_2\text{S}$ , sowie dessen

wäss. Lös., ein wichtiges Reagenz u. Scheidungsmittel für die Metalle, die dadurch in 3 Gruppen von Sulfiden trennbar sind (S. 48), nämlich in

1. Sulfide, welche in W. u. verd. Säuren unlösl. sind,
2. Sulfide, welche in W. unlösl. sind, aber von verd. Säuren unter Bild. von  $H_2S$  zersetzt werden,
3. Sulfide, welche in W. löslich sind.

Man benutzt dieses Verhalten bei der chem. Analyse zur Trennung von Gemengen der Metalle, bzw. Metallsalze, in 3 Gruppen, indem man in deren, vorher mit einer Säure versetzte Lös.  $H_2S$  einleitet, worauf die Metalle der ersten Gruppe als Sulfide ausfallen; trennt man nun diese durch Filtration u. neutralisiert das Filtrat, so lassen sich hieraus die Metalle der zweiten Gruppe als Sulfide fällen, während die der dritten Gruppe gelöst bleiben.

Die einzelnen Sulfide einer jeden Gruppe sind dann durch spezielle Reaktionen leichter nebeneinander nachzuweisen (S. 49).

Manche Sulfide besitzen eine charakt. Färbung, so daß  $H_2S$  auch zur Erkennung für einzelne Metalle dient; z. B. fällt er aus Antimonverb. orangefarbenes Schwefelantimon, aus Arsenverb. gelbes Schwefelarsen, aus Zinkverb. weißes Zinksulfid, aus Manganverb. fleischfarbendes Manganosulfid, da aber Mangan-, Ferro- u. Zinksulfid in Säuren lösl. sind, so fällt  $H_2S$  dieselben erst, wenn die frei werdende Säure neutralisiert wird, bzw. statt  $H_2S$  lösl. Sulfide zur Fällung dienen, z. B.  $FeSO_4 + H_2S = FeS + H_2SO_4$ ;

*Erkenn.* 1. Fast alle Sulfide entwickeln mit Säuren  $H_2S$ -Gas, das durch seinen Geruch u. die Schwärzung, welche mit Bleisalzlös. getränktes Papier darin erleidet (Bild. v. Schwefelblei) erkannt wird.

2. Nitroprussidnatrium (s. dieses) färbt die wäss. Lös. der Sulfide violett, die Lös. von  $H_2S$  erst bei Gegenwart von Alkalilauge.

3. Unl. Sulfide führt man durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten in W. lösl. u. von Säuren zersetzbare Alkalisulfide über (Nachweis nach S. 171<sub>2</sub>).

**Wasserstoffsulfide**,  $H_2S_x$  ( $x = 2, 3, 4, 5$ ), entstehen, wenn man die wäss. Lös. eines Polysulfids in verd. überschüssige Salzsäure tropft (nicht umgekehrt, s. S. 170): z. B.  $CaS_2 + 2HCl = CaCl_2 + H_2S_2$ . Sie bilden dicke, gelbe, übelriechende Flüss., bleichen organische Farbstoffe u. zerfallen allmählich, rascher beim Erhitzen, in  $H_2S + S$ . Durch frakt. Dest. im Vakuum wurde farbloses Hydrodisulfid,  $H_2S_2$  u. Hydrotrisulfid,  $H_2S_3$ , isoliert.

Salze der Wasserstoffsulfide oder Polysulfide, z. B.  $K_2S_3$ ,  $CaS_3$ , entstehen z. B. durch Schmelzen entspr. Mengen der Metalle mit S, bzw. Kochen der Alkalisulfide mit S; s. ferner Kaliumpolysulfide.

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Schwefelsequioxyd,	$S_2O_2$ .	Unterschweflige Säure,	$H_2S_2O_4$ .
Schwefeldioxyd,	$SO_2$ .	Schweflige Säure,	$H_2SO_3$ .
		Dischweflige Säure,	$H_2S_2O_6$ .
Schwefeltrioxyd,	$SO_3$ .	Schwefelsäure,	$H_2SO_4$ .
		Dischwefelsäure,	$H_2S_2O_7$ .
Schwefelheptoxyd,	$S_2O_7$ .	Überschwefelsäure,	$H_2S_2O_8$ .
Oxyschwefelsäure,	$H_2SO_5$ .	Trithionsäure,	$H_2S_3O_6$ .
Thioschwefelsäure,	$H_2S_2O_3$ .	Tetrathionsäure,	$H_2S_4O_6$ .
Dithionsäure,	$H_2S_2O_4$ .	Pentathionsäure,	$H_2S_5O_6$ .

Von den letzterwähnten sechs Säuren kennt man keine Anhydride.

Nur Schwefelsäure, Di- u. Oxyschwefelsäure, sowie deren Salze werden aus saurer Lös. durch Bariumsalzlös. gefällt (S. 178<sub>1</sub>).

Mit 1 S-Atom in der Mol. kennt man also  $H_2SO_3$ ,  $H_2SO_4$ ,  $H_2SO_5$ , mit 2 S-Atomen  $H_2S_2O_3$ ,  $H_2S_2O_4$ ,  $H_2S_2O_5$ ,  $H_2S_2O_6$ ,  $H_2S_2O_7$ ,  $H_2S_2O_8$ .

Schwefelsäure, Di-, Über- u. Oxyschwefelsäure sind rein darstellbar, die anderen sind nur in wäss. Lös. oder in ihren Salzen.

Die vier Säuren mit 6 O-Atomen heißen Polythionsäuren (polysulfid, theion Schwefel).

**Schwefeldioxyd**, Schwefligsäureanhydrid,  $\text{SO}_2$ .

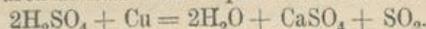
*Vork.* In den Vulkangasen; in geringer Menge in der Luft dort, wo viele Steinkohlen gebrannt oder Schwefelerze geröstet werden.

*Bild.* 1. Beim Verbrennen von Schwefel, beim Rösten, d. h. Erhitzen unter Luftzutritt, von Sulfiden der Schwermetalle, wobei es den Pflanzenwuchs schädigenden Hüttenrauch bildet.

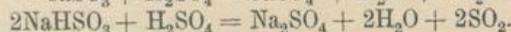
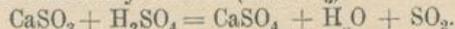
2. Durch Reduktion von konz. Schwefelsäure beim Erhitzen mit Metallen (S. 156, 1), mit Kohle:  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{C} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{CO}_2$ , oder mit Schwefel:  $2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2$ .

3. Durch Erhitzen von Schwefel mit Oxyden der Schwermetalle:  $2\text{CuO} + 3\text{S} = 2\text{CuS} + \text{SO}_2$ .  $\text{MnO}_2 + 2\text{S} = \text{MnS} + \text{SO}_2$ .

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von Kupfer mit konz. Schwefelsäure:



2. Durch Einw. von Schwefelsäure auf billige Sulfite, wie Calciumsulfid ( $\text{CaSO}_3$ ) oder Natriumhydrosulfid ( $\text{NaHSO}_3$ ):



3. Im Großen durch Verbrennen von Schwefel, häufiger durch Rösten von Schwefelerzen (S. 169, 2), z. B. von Eisenkies:  $2\text{FeS}_2 + 11\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4\text{SO}_2$ , ferner von Leuchtgasreinigungsmasse (S. 169, 4), Leblancsodarückständen (s. Soda); aus dem Mineral Kieserit (Magnesiumsulfat) durch Glühen mit Kohle:  $2\text{MgSO}_4 + \text{C} = 2\text{SO}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{MgO}$ .

4. Als Nebenprodukt bei der Oxydation von Naphthalin durch rauchende Schwefelsäure bei der techn. Darst. des Indigos (s. diesen).

*Eigensch.* Charakt. riechendes, giftiges, neutrales Gas, 2,24 mal schwerer wie Luft, bei  $-8^\circ$  (S. 65) oder bei gew. Temp. unter 3 Atm. Druck flüssig werdend, bei  $-73^\circ$  krist.; flüss.  $\text{SO}_2$  löst viele anorg. u. org. Verb.; wegen seiner hohen Verdampfungswärme von 95 Kalorien dient es zur Kälte- u. Eisserzeugung.

$\text{SO}_2$  ist nicht brennbar u. unterhält die Verbrennung nicht (Löschen von Schornsteinbränden durch brennenden S., wodurch der Sauerstoff der Luft verbraucht wird).

Metalloxyde verbinden sich damit zu Sulfiten, z. B.  $\text{BaO} + \text{SO}_2 = \text{BaSO}_3$  (Bariumsulfid), Per- u. Dioxyde zu Sulfaten, z. B. gibt braunes Bleidioxyd damit unter Feuererscheinung Bleisulfat:  $\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbSO}_4$ .

$\text{SO}_2$  entfärbt viele Pflanzenfarbstoffe bei Gegenwart von W.; hierauf beruht die Anw. von brennendem S, bzw. von  $\text{SO}_2$ , zum Entfärben von Obst- u. Weinflecken, Bleichen von Wolle, Seide, Stroh usw., welche Chlorbleiche nicht vertragen oder ihr widerstehen; hierbei erfolgt meist keine Zerstörung der Farbstoffe durch Reduktion, sondern Verb. derselben mit der schwefligen Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , die aber unbeständig ist, so daß durch Wärme, Säuren oder Basen der Farbstoff wieder frei wird (Notwendigkeit der Entfernung der Farbstoffverb. durch gutes Auswaschen der entfärbten Stoffe).

$\text{SO}_2$  ist ein starkes Reduktionsmittel, weshalb es vielen gelösten Oxydverbind., z. B. der Chromsäure, Jodsäure, Permanganaten (S. 174, 1) unter Bild. von Schwefelsäure O entzieht:  $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ .

Mit freiem O verbindet es sich zu  $\text{SO}_3$  aber nur bei Gegenwart von Kontaktstoffen (S. 175<sub>1</sub>); anderseits wird es selbst durch stärkere Reduktionsmittel ( $\text{H}_2\text{S}$ , brennendes Magnesium usw.) zu S reduziert (S. 172).

Durch den elekt. Funken zerfällt es:  $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$ ; da aber hierbei der hohen Temp. stets unmittelbare Abkühlung folgt, so bleibt das gebildete Schwefeltrioxyd bestehen (S. 175); gemischt mit O gibt es bei der stillen elekt. Entladung flüss., rauchendes Schwefelheptoxyd,  $\text{S}_2\text{O}_7$ .

Halogene führen es in wäss. Lös. u. Schwefelsäure über, daher wird Jodlös. entfärbt:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{J} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$ , u. dient zur maßanalyt. Best. von gelöstem  $\text{SO}_2$ , bzw. letzteres zur Best. von gelöstem Jod; auch benützt man  $\text{SO}_2$  um aus durch Chlor gebleichten Geweben das überschüssige freie Chlor zu entfernen; im Sonnenlicht verbindet sich  $\text{SO}_2$ -Gas mit Chlorgas zu flüss. rauchenden Sulfurylchlorid,  $\text{Cl}^+\text{SO}_2^-\text{Cl}$  (S. 178).

1 Volum W. löst bei  $15^\circ$  45 Volume des Gases zu  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , weshalb es über Quecksilber oder durch Luftverdrängung aufgefangen wird.

Verbrennt man S in einem best. Volum O, so bleibt dieses unverändert, denn  $\text{O}_2$  (2 Volume) + S =  $\text{SO}_2$  (2 Volume); aus dem Gewicht des angewendeten O u. des verbrannten S läßt sich dann die quant. Zusammensetzung von  $\text{SO}_2$  berechnen.

$\text{SO}_2$  verhindert Fäulnis u. Gärung u. dient daher zum Konservieren (Schwefeln von Weinfässern, Hopfen usw.), Desinfizieren u. Töten pflanzl. u. tier. Parasiten.

*Erkenn.* 1.  $\text{SO}_2$ -Gas bläut mit Jodsäurelös. u. Stärkekleister getränktes Papier, da es durch Reduktion Jod frei macht. (S. 162<sub>1</sub>):  $\text{HJO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HJ}$ ;  $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$ ; überschüssiges  $\text{SO}_2$  entfärbt wieder, da es J in HJ überführt:  $\text{SO}_2 + 2\text{J} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HJ}$ .

2. Mit Merkuronitratlös. getränktes Papier wird in  $\text{SO}_2$ -Gas schwarz, da diese durch Reduktion feinverteiltes Quecksilber abscheidet. Aber auch  $\text{H}_2\text{S}$  schwärzt das Papier durch Bild. von Merkurosulfid.

**Schweflige Säure**,  $\text{H}_2\text{SO}_3$  oder  $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$ . Die wäss. Lös. von  $\text{SO}_2$  ist ihrem Verhalten nach eine Lös. von schwefliger Säure, die aber beim Abdampfen zerfällt (s. unten). Kühlt man die ges. wäss. Lös. auf  $-5^\circ$  ab so scheiden die Krist. der Formel  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$  ab; beim Stehen an der Luft wird die wäss. Lös. allmählich zu Schwefelsäure oxydiert; nasz. H reduziert sie zu S, bzw. zu  $\text{H}_2\text{S}$ , z. B.  $\text{SO}_2 + 4\text{H} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}$ .

Ein Säurechlorid von  $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$  ist das Thionylchlorid  $\text{Cl}^+\text{SO}^-\text{Cl}$  (S. 151), bei  $78^\circ$  sied., mit W. zerfallend:  $\text{SOCl}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl}$ .

Schwefligsaure Salze oder Sulfite entstehen durch Neutralisieren der wäss. Lös. des  $\text{SO}_2$  mit Basen u. Abdampfen, z. B.  $2\text{NaOH} + \text{H}_2\text{SO}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bzw. durch direkte Einw. von  $\text{SO}_2$  auf Metalloxyde u. Hydroxyde (S. 173); die sauren Sulfite sind lösl. in W., von den neutralen Sulfiten nur die Alkalisulfite; dieselben oxydieren sich in wäss. Lös. bei Luftzutritt sowie mit Halogenen zu schwefelsauren Salzen.

Anw. der sauren Sulfite zur Reinigung von Cellulose, s. diese.

Säuren zersetzen die Sulfite, wobei die frei werdende schweflige Säure sofort zerfällt:  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ . Konz. wäss. Lös. der Sulfite lösen S zu Thiosulfaten, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ .

Der schwefligen Säure  $\text{HO}^-\text{SO}^+\text{OH}$  isomer ist die frei unbekanntete unsym. schweflige Säure  $\text{H}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$ , von der sich ein Teil der Sulfite ableitet u. deren saure Verb. als Sulfonsäuren entstehen, wenn in ihr ein H-Atom, bzw. in der Schwefelsäure (S. 177) eine HO-Gruppe, durch andere anorg. oder org. Atomgruppen, bzw. durch Atome ersetzt wird, z. B. Clorsulfonsäure  $\text{Cl}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$ .

*Erkenn.* Aus Sulfiten machen die meisten Säuren  $\text{SO}_2$ -Gas frei (S. 173).

**Schwefeltrioxyd**, Schwefelsäureanhydrid,  $\text{SO}_3$ . *Bild.* Aus  $\text{SO}_2$  bei hoher Temp. (s. S. 174), sowie durch Einw. von ultraviolettem Licht auf  $\text{SO}_2 + \text{O}$ ; unter hohem Druck verbrennt S in O zu  $\text{SO}_2 + \text{SO}_3$ .

*Darst.* 1. Im großen durch das sog. Kontaktverfahren, d. h. Leiten von wasserfreiem, reinem  $\text{SO}_2$  nebst überschüssigem O (oder Luft) über Kontaktstoffe, z. B. über auf etwa  $450^\circ$  erhitztes, zwischen Asbest fein vertheiltes Platin (Platinasbest), oder über Chrom- oder Eisenoxyd.

Die Temp. von  $450^\circ$  darf nicht überschritten werden, da von da an immer mehr des entstandenen  $\text{SO}_3$  wieder zerfällt:  $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}$  (S. 108).

Die Dämpfe von  $\text{SO}_3$  werden durch Abkühlung verdichtet.

2. Durch Erhitzen rauchender Schwefelsäure, wobei das in ihr gelöste  $\text{SO}_3$  entweicht, oder durch Glühen von Ferrosulfat (S. 176) oder von Natriumhydrogensulfat, bzw. Natriumpyrosulfat (S. 179).

3. Durch Dest. von Schwefelsäure mit Phosphorsäureanhydrid:  $3\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{H}_3\text{PO}_4 + 3\text{SO}_3$ .

*Eigensch.* Neutrale, durchsichtige, kristallin. Massen, bei  $18^\circ$  schmelzend ( $\alpha$ -Form); von selbst, rascher durch Spuren von W., geht  $\text{SO}_3$  in undurchsichtige, glänzende, faserige Krist. der Formel  $\text{S}_2\text{O}_6$  über, welche bei  $40^\circ$  schmelzen ( $\beta$ -Form) u. das Handelsprodukt bilden.

An der Luft raucht es, da es bei gew. Temp. etwas flüchtig ist u. sein Dampf W. anzieht, wodurch sichtbare Nebel von Schwefelsäure entstehen; in W. löst es sich unter Erhitzen zu Schwefelsäure, wobei aber viel  $\text{SO}_3$  entweicht, weshalb man es in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst u. so jetzt die rauchende Schwefelsäure darstellt (s. unten).

Viele Verb. oxydiert es unter Bild. von  $\text{SO}_2$ , Metalloxyde verwandelt es in Sulfate, oft unter Feuererscheinung, z. B.  $\text{BaO} + \text{SO}_3 = \text{BaSO}_4$ , viele org. Stoffe verkohlt es wie Schwefelsäure (S. 177), S löst es unter Bild. von blauem Schwefelsesquioxyd,  $\text{S}_2\text{O}_3$  (S. 178).

**Schwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HO}\cdot\text{SO}_3\cdot\text{OH}$ . *Vork.* Frei in geringer Menge in einigen vulkanischen Quellen u. in der Luft der Gegenden, wo viele Steinkohlen gebrannt werden (S. 173); gebunden in größter Menge in ihren Salzen, den Sulfaten, von denen Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ , als Gips oft Gebirgsschichten bildet, ferner als Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , u. Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ ; auch alle Tiere u. Pflanzen enthalten stets Sulfate.

*Bild.* 1. Durch Einleiten von  $\text{SO}_2$ -Gas in heiße Salpetersäure:  $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HNO}_3 = 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ , oder durch Oxydation der wäss. Lös. von  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , die auch langsam bei deren Stehen an der Luft erfolgt.

2. Durch Oxydation von S (oder Sulfiden) mit Salpetersäure:  $\text{S} + 2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NO}$ . 3. Durch Schwefelbakterien (S. 169,1).

*Darst.* 1. Nach dem Kontaktverfahren hergestelltes  $\text{SO}_3$  kommt in konz. Schwefelsäure gelöst als rauchende Schwefelsäure entweder flüssig, oder mit großem  $\text{SO}_3$  Gehalt (s. unten) als festes Vitriolöl in den Handel, das nahezu ganz aus Dischwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ ) besteht. Aus diesen Produkten wird durch Mischen mit W. am Orte des Verbrauchs Schwefelsäure vom gewünschten Gehalt hergestellt, weshalb die Darst. 2 abnimmt.

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl, *Oleum*, *Acid. sulfuric. fumans*, ist eine dicke, meist dunkle Flüss. (S. 177), u. ent-

hält freie + an  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$  u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gebundene  $\text{SO}_3$  in Schwefelsäure gelöst u. hal dementspr. einen Gesamtgehalt von 82–90 Proz.  $\text{SO}_3$  (aus der freien  $\text{SO}_3$  u. aus der als  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vorhandenen  $\text{SO}_3$  berechnet).

Noch vereinzelt wird sie dargestellt durch Dest. von geröstetem Eisen- vitriol (Ferrosulfat); beim Rösten geht Ferrosulfat in Ferrioxyd u. Ferrisulfat über:  $6\text{FeSO}_4 + 3\text{O} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , das bei Rotglut zerfällt:  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$ ; das abdest.  $\text{SO}_3$  wird in Schwefelsäure aufgefangen.

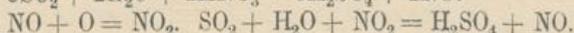
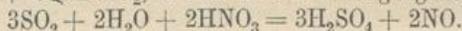
Das zurückbleibende Ferrioxyd (s. dieses) heißt *Caput mortuum* usw. u. dient als rote Farbe u. Poliermittel (Polierrot).

2. Nach dem Bleikammerverfahren erfolgt die Oxydation von durch Rösten aus Schwefelerzen gewonnenem  $\text{SO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ) oder deren Zersetzungsprodukt Stickstoffoxyd ( $\text{NO}$ ), unter Zufuhr von W. u. Luft in mit Blei bekleideten großen Räumen (Bleikammern); das Blei bedeckt sich mit Bleisulfat, das es gegen weitere Angriffe schützt.

Salpetersäure wird aus einer Mischung von  $2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ , die in Tiegeln in dem Röstofen der Schwefelerze steht, entwickelt.

Die Zufuhr der teuren Salpetersäure ist nur zur Einleitung nötig, da dann deren Reduktionsprodukt Stickstoffoxyd ( $\text{NO}$ ) als Katalysator wirkt, d. h. mit dem Luftsauerstoff energisch oxydierendes Stickstoffdioxyd ( $\text{NO}_2$ ) bildet, das immer wieder zu Stickstoffoxyd ( $\text{NO}$ ) reduziert wird:

$\text{NO} + \text{O} \rightleftharpoons \text{NO}_2$ , so daß der chem. Vorgang folgender ist:



Wären bei diesem chem. Kreisprozesse Verluste vermeidbar, so könnte man mit kleinen Salpetersäuremengen beliebige Mengen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erzeugen, da aber durch Anw. von Luft neben O auch Stickstoff (N) eingeführt wird, so werden die Gase verdünnt u. muß der N aus den Kammern entfernt werden, wobei derselbe einen Teil der Stickstoffoxyde mit sich fortführt.

Diese werden wieder nutzbar gemacht, indem man die Gase (bevor sie in den Schornstein gelangen) durch den GAY-LUSSAC-TURM leitet, in welchem über Koks  $\text{H}_2\text{SO}_4$  tropft, in der sich die Oxyde des Stickstoffs als Nitrosylschwefelsäure lösen:  $2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH} + \text{NO}_2 + \text{NO} = 2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO}) + \text{H}_2\text{O}$ ; diese nitrose Säure genannte Lös. läßt man im Gloverturn, der sich vor den Bleikammern befindet, herabtropfen; die hier einströmenden, heißen, wasserhaltigen Gase zerlegen die nitrose Säure (s. unten) u. führen die Stickstoffoxyde wieder in die Bleikammern.

Fehlt es in den Bleikammern an W., so scheiden sich sog. Bleikammerkrist. von Nitrosylschwefelsäure ab (s. unten):  $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO})$ . Praktisch sind die chem. Vorgänge verwickelter u. es scheint neben dem vorerwähnten Prozeß namentlich noch folgender stattzufinden:

Es entsteht Nitrosylschwefelsäure (s. oben), die aber durch W. oder verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zersetzt wird:  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO}) + \text{HOH} = 2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{OH} + \text{NO} + \text{NO}_2$ .

Die Stickoxyde geben mit neu hinzutretendem  $\text{SO}_2$  u.  $\text{H}_2\text{O}$  wieder Nitrosylschwefelsäure:  $2\text{SO}_2 + \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HOH} = 2\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{O}(\text{NO})$  usw.

Kammersäure, die sich in den Bleikammern ansammelt, enthält gegen 60 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. findet techn. Anw.; sie wird durch Abdampfen in Bleipfannen auf etwa 80 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  konzentriert (Pfannensäure); da stärkere heiße  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Blei angreift, so geschieht das weitere Abdampfen in Schalen aus Quarz ( $\text{SiO}_2$ ) oder Platin u. man erhält so die rohe Schwefelsäure.

Rohe oder englische Schwefelsäure, \*Acidum sulfuricum crudum, Vitriolöl, enthält 91 bis 94 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , bei 1,830 bis 1,837 spez. Gew., ferner Verunreinigungen (Bleisulfat, Oxyde des Stickstoffes, Arsenspuren) u. ist durch verkohlten org. Staub meist gebräunt.

Reine Schwefelsäure, \*Acidum sulfuricum, Acid. sulfuric. rectificatum, wird durch Dest. roher  $H_2SO_4$  erhalten; hierbei destilliert verd.  $H_2SO_4$ , bis der Siedepunkt auf  $338^\circ$  gestiegen ist, worauf reine  $H_2SO_4$ , vom spez. Gew. 1,836 destilliert, welche noch 1,5 Proz. W. enthält (S. 72). \*Acid. sulfuric. dilutum besteht aus 1 T.  $H_2SO_4$  u. 5 T. W.

*Eigensch.* Wasserfreie Schwefelsäure (auch Schwefelsäuremonohydrat genannt, da früher  $SO_3$  als Schwefelsäure galt) entsteht durch Abkühlen von konz.  $H_2SO_4$  auf  $0^\circ$  oder Lösen d. entspr. Menge von  $SO_3$  in konz.  $H_2SO_4$ .

Sie bildet neutrale Krist. (S. 178) vom spezif. Gew. 1,84, bei  $10^\circ$  schm.; daß sie erst bei  $0^\circ$  langsam erstarrt, beruht auf ihrer Zähflüssigkeit (Viskosität), welche die Bild. von Kristallkeimen verzögert (S. 75); beim Erhitzen entweicht  $SO_3$  bis die Temp. auf  $338^\circ$  gestiegen ist, worauf eine Säure von 98,5 Proz. destilliert (S. 72).

Schwefelsäure des Handels enthält stets W. u. bildet rein eine dicke, farblose Flüss.; sie hat sehr große chem. Verwandtschaft zum W., weshalb sie zum Trocknen von vielen Gasen u. Füllen von Exsikkatoren dient.

Sie mischt sich mit W. unter starker Erhitzung, weshalb man beim Mischen stets  $H_2SO_4$  zum W., u. zwar im dünnen Strahle gießen muß, da sonst gefährliches Spritzen erfolgt; ferner entzieht sie vielen org. Verb. H u. O als Wasser, worauf z. B. ihre verkohlende Wirkung auf manche C-reiche Verb. beruht (s. Rohe Schwefelsäure S. 176).

Andererseits reagiert sie aber mit vielen org. Verb. unter  $H_2O$ -Austritt u. Bild. von Sulfonsäuren (s. unten) oder von Estern (s. diese).

Sie ist eine starke, zweibasische Säure, bildet also saure u. neutrale Salze, scheidet bei höherer Temp. leichter flüchtige Säuren aus deren Salzen ab, wird aber selbst durch schwächere Säuren, die schwerer flüchtig sind (z. B. von Kieselsäure), aus ihren Salzen beim Erhitzen freigemacht.

Sie zeigt, wie alle Säuren, nur wenn sie W. enthält Säurecharakter, da dann erst Ionen derselben entstehen; trotzdem nennt man auch die entspr. wasserfreien Verb. Säuren, da man darunter alle Verb. zusammenfaßt, welche im gelösten Zustande H-Ionen abspalten (s. S. 84).

Verd. kalte  $H_2SO_4$  löst viele Metalle unter Entw. von H, heiße konz.  $H_2SO_4$  unter Entw. von  $SO_2$  (S. 157) zu Sulfaten, Gold, Platin u. einige seltene Metalle greift auch heiße konz.  $H_2SO_4$  nicht an; kalte konz.  $H_2SO_4$  wirkt auf Metalle nicht ein (Versendung in eisernen Fässern).

Heiße konz.  $H_2SO_4$  wird durch Kohle, Phosphor, Schwefel, Metalle (S. 173) zu  $SO_2$  reduziert, durch Zinkstaub zu  $H_2S$ , durch  $H_2S$  zu S, weshalb man  $H_2S$  nicht durch  $H_2SO_4$  trocknen kann:  $H_2SO_4 + 3H_2S = 4H_2O + 4S$  (s. oben); leitet man ihre Dämpfe durch ein glühendes Porzellanrohr, so zerfällt sie in  $SO_2 + H_2O + O$ .

Oxyde des Stickstoffs löst sie zu Nitrosylschwefelsäure (S. 176); diese gibt die gelösten Oxyde beim Schütteln mit Quecksilber als Stickstoffoxydgas (NO) ab (Best. d. nitrosen Säure in der Technik durch Messen des NO-Volums).

Bei der Elektrolyse liefert  $H_2SO_4$  je nach Verdünnung, Temp. u. Stromdichte an der Anode O, oder ozonreichen O, oder  $H_2O_2$ , oder Perschwefelsäure ( $H_2S_2O_8$ ), oder Oxyschwefelsäure ( $H_2SO_5$ ), an der Kathode stets H.

Wie in anderen Säuren sind die HO-Gruppen ganz oder teilweise durch Atome oder Atomgruppen ersetzbar.

Ist nur eine HO-Gruppe ersetzt, so erhält man Verb. mit dem Säureradikal  $SO_3OH$ , das auch als Säurerest der unsym. schwefligen Säure

$\text{H}^+\text{SO}_2^-\text{OH}$ , gelten kann (S. 174); Verb. mit dieser Gruppe heißen Sulfonsäuren, z. B. Methylsulfonsäure  $\text{CH}_3\text{-SO}_2\text{-OH}$ , Chlorsulfonsäure (fälschlich Chlorschwefelsäure)  $\text{Cl}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Nitrosulfonsäure  $\text{O}_2\text{N}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$  (tautomer der Nitrosylschwefelsäure  $\text{O}^-\text{N}^+\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ ), Nitrososulfonsäure  $\text{ON}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ .

Sulfonsäurederivate des Ammoniaks ( $\text{NH}_3$ ) sind z. B. Amidosulfonsäure  $\text{H}_2\text{N}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Imidosulfonsäure  $\text{HN}(\text{SO}_2^-\text{OH})_2$ , Nitrosulfonsäure  $\text{N}(\text{SO}_2^-\text{OH})_3$ , Sulfonsäurederivate des Hydroxylamins ( $\text{HO}^-\text{NH}_2$ ) u. Hydrazins ( $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ ) sind z. B. Hydroxylaminsulfonsäure  $\text{HO}^-\text{NH}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Hydroxylamindisulfonsäure  $\text{HO}^-\text{N}(\text{SO}_2^-\text{OH})_2$ , ferner Hydrazinsulfonsäure  $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ , Hydrazindisulfonsäure  $\text{HO}^-\text{SO}_2^-\text{HN}^-\text{NH}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ .

Durch Ersatz der beiden HO-Gruppen entstehende Derivate enthalten das Säureradikal Sulfuryl,  $^-\text{SO}_2^+$ , z. B.  $\text{Cl}^-\text{SO}_2^-\text{Cl}$  Sulfurylchlorid,  $\text{H}_2\text{N}^-\text{SO}_2^-\text{NH}_2$  Sulfamid.

Sulfonsäurederivate von Wasserstoffperoxyd ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) sind die Oxyschwefelsäure  $\text{HO}^-\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$  u. die Überschwefelsäure  $\text{HO}^-\text{O}_3\text{S}^-\text{O}^-\text{O}^-\text{SO}_2^-\text{OH}$ .

Schwefelsaure Salze oder Sulfate entstehen als Nebenprodukte bei der Darst. vieler Säuren aus deren Salzen durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; man erhält sie durch Lösen der betr. Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Abdampfen usw., ferner im Großen durch Oxydation der Metallsulfide beim Liegenlassen an feuchter Luft oder mäßigem Glühen (Rösten) an der Luft; so wird z. B. Cupri- u. Ferrosulfat dargestellt.

Alkali-, Erdalkali- u. Bleisulfat werden erhitzt nicht verändert, die anderen Metallsulfate zerfallen hierbei in Metalloxyd (bzw. Metall + O) u.  $\text{SO}_3$  (bzw.  $\text{SO}_2 + \text{O}$ ); auf Kohle mit Soda geglüht werden sie alle zu Sulfiden reduziert (S. 171, 2).

*Erkenn.* 1. Schwefelsäure u. lösl. Sulfate fallen aus Bariumsalmzlös. weißes Bariumsulfat ( $\text{BaSO}_4$ ), aus Bleisalzlös. weißes Bleisulfat ( $\text{PbSO}_4$ ), beide unlösl. in Säuren,  $\text{PbSO}_4$  lösl. in bas. Ammoniumtartrat.

2. Unlösl. Sulfate werden durch Schmelzen mit Natriumkarbonat in lösl. Natriumsulfat übergeführt, in dem man  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach 1 nachweist.

**Oxyschwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{SO}_5$  oder  $\text{HO}^-\text{O}_3\text{S}^-\text{O}^-\text{OH}$ , Carosche Säure, Sulfo-monopersäure (s. oben), entsteht in Lös. beim Mischen von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit der entspr. Menge  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lös.;  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_5$ , in bei 45° schm. Krist. aus reinem  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $\text{SO}_3$ ; Salze derselben sind nicht bekannt. Die Lös. dient als starkes Oxydationsmittel u. macht aus Jodiden sofort Jod frei (Unterschied von Überschwefelsäure) wirkt aber nicht auf Chromsäure- oder Titansäurelös. (Unterschied von  $\text{H}_2\text{O}_2$ ); mit viel W. zerfällt sie in  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ .

**Schwefelsesquioxyd**,  $\text{S}_2\text{O}_3$ , Darst. S. 175, bildet bei 0° blaue krist. Massen, zerfällt mit W. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$ , S usw., ist also kein Anhydrid, sondern vielmehr eine kolloide Lös. von S in  $\text{SO}_2$  (S. 170).

**Unterschweflige Säure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ , Hydroschweflige Säure, ist nur in wäss. Lös. bekannt, welche durch Zersetzung ihrer Salze mit verd. Säuren entsteht; die Lös. ist gelb, leicht zersetzlich u. wirkt stark reduzierend.

Unterschwefligsaure Salze oder Hyposulfite sind einige bekannt; sie werden verwirrend auch Hydrosulfite genannt, welche Benennung aber den sauren Sulfiten (z. B.  $\text{NaHSO}_3$ ) zukommt.

Das Zinksalz entsteht bei der Einw. von Zink auf die wäss. Lös. der schwefligen Säure;  $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{ZnS}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das Natriumsalz wird im Großen erhalten durch Elektrolyse einer wäss. Lös. von Natriumhydrosulfit;  $2\text{NaHSO}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ; es dient als Reduktionsmittel in der Küpenfärberei, namentlich aber seine haltbareren Verb. mit Formaldehyd (s. diesen).

**Thioschwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ist frei nicht bekannt, hingegen die Thioschwefelsauren Salze oder Thiosulfate, welche meist verwirrend unterschwefligsaure Salze genannt werden. Die Thiosulfate der Alkali- u. Erdalkalimetalle entstehen durch Kochen der wäss. Lös. der betr. Metall-

sulfite mit S, z. B.  $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , oder durch Einleiten von  $\text{SO}_2$  in die wäss. Lös. der betr. Metallsulfide, z. B.  $3\text{SO}_2 + 2\text{CaS} = 2\text{CaS}_2\text{O}_3 + \text{S}$ . Saure Salze sind nicht bekannt (Eigensch. s. bei Natriumthiosulfat).

**Dischwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , Pyroschwefelsäure, wird durch Einleiten der entspr. Menge von  $\text{SO}_3$  in konz. Schwefelsäure als Handelsprodukt dargestellt u. scheidet sich auch beim Abkühlen von rauchender Schwefelsäure ab. Sie bildet bei  $35^\circ$  schmelz., rauchende Krist., erhitzt in  $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$  zerfallend.

Dischwefelsäure Salze oder Pyrosulfate erhalten, z. B.  $2\text{KHSO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ , u. zerfallen bei weiterem Erhitzen in  $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ .

**Schwefelheptoxyd**,  $\text{S}_2\text{O}_7$ , Schwefelperoxyd, entsteht aus  $2\text{SO}_2 + 3\text{O}$  bei der dunklen elekt. Entladung als zähe, rauchende Flüss., bei  $0^\circ$  krist., mit W. zerfallend in  $4\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}_2$ , aber in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösl. als  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ .

**Überschwefelsäure**,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$  oder  $\text{HO}^-\text{O}_3\text{S}^+\text{O}^-\text{O}^-\text{SO}_3^-\text{OH}$ , Perschwefelsäure (S. 178) entsteht in Lös. aus den entspr. Mengen konz. Schwefelsäure u.  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Lös:  $\text{W.} : 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 2\text{H}_2\text{O}$ , sowie bei der Elektrolyse 40 Proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei niedriger Temp., wobei diese in  $\text{SO}_4 + \text{H}_2$  zerfällt, worauf sich das Ion  $^-\text{SO}_4$  an eine Mol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  anlagert; sie wurde auch rein in Krist. erhalten, macht aus Jodiden langsam Jod frei (s. Oxyschwefelsäure), wirkt oxydierend wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , gibt aber nicht dessen andere Reaktionen; viel W. oder Wasserdampf spaltet sie in  $\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

Überschwefelsäure Salze oder Persulfate entstehen durch Elektrolyse der Lös. von Alkalisulfaten in konz. Schwefelsäure, wobei das so entstehende Kaliumhydrogensulfat in  $\text{K}^+ + \text{HSO}_4^-$ -Ionen zerfällt u. zwei der letzteren zusammentreten u. beim Abdampfen als entspr. Salze auskrist.

Erhitzt zerfallen sie in Pyrosulfate:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{O}$ , mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  geben sie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , mit konz.  $\text{HNO}_3$  ozonreichen Sauerstoff; sie lösen feinverteiltes Silber, oxydieren Natriumthiosulfat u. finden daher in der Photographie als Abschwächer usw. Anw.

### 3. Selen.

Atomgewicht 79,2 = Se. Entdeckt von Berzelius 1817.

Findet sich im Schwefel von Volcano, sonst nur gebunden, z. B. als Bleiselenid,  $\text{PbSe}$ , Selenschwefel  $\text{SSe}$ , begleitet die meisten Schwefelerze u. setzt sich bei der Schwefelsäuredarst. als  $\text{SeO}_2$  im Bleikammerschlamm ab; aus diesem wird es mit Cyankalium als Selencyankalium gelöst u. daraus durch Säuren als amorphes rotes Selen gefällt.

Es tritt in 4 allotropen Modif. auf; alle sieden bei  $680^\circ$  u. verbrennen erhitzt mit blauroter Flamme zu krist. Selendioxyd,  $\text{SeO}_2$ , welches charakt. rettichähnlich riecht. In W. sind sie unl., in Salpetersäure lösl. als selenige Säure,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , welche beim Abdampfen in Krist. erhalten wird.

Se ist löslich in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit grüner Farbe teils unverändert, teils als selenige Säure; es bildet leicht kolloide Lös., auch mit Glasu. org. festen Stoffen, die dadurch rotblau gefärbt werden.

Selenwasserstoff,  $\text{H}_2\text{Se}$ , ist ein übelriechendes Gas, lösl. in W. mit saurer Reaktion; die Lös. scheidet an der Luft rotes amorphes Se ab.

**Krist., graues Selen** bildet hexagonal krist. Massen, vom Gew. 4,8, bei  $219^\circ$  schm., unl. in Schwefelkohlenstoff, entsteht durch Erhitzen der anderen Modif. auf  $150^\circ$  u. langsames Abkühlen der Schmelze.

Es leitet Elekt. u. die Leitfähigkeit wird durch Belichtung vergrößert (Anw. zu sog. Selenzellen, zur Lichttelephonie u. Fernphotographie S. 134).

**Krist., rotes Selen** spez. Gew. 4,5, bei  $144^\circ$  schm., entsteht beim Verdunsten der Schwefelkohlenstofflös. von rotem u. schwarzem amorphem Se.

**Amorphes, schwarzes Selen**, vom spez. Gew. 4,28, lösl. in Schwefelkohlenstoff wird erhalten durch rasches Abkühlen der geschmolzenen anderen Modif.

**Amorphes rotes Selen**, spezif. Gew. 4,3, Darst. s. oben, entsteht auch durch Reduktion der wäss. Lös. von Selendioxyd mit  $\text{SO}_2$  oder Eingießen der in rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelösten anderen Modif. in kaltes W.:  $\text{SeO}_2 + 2\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Se}$ ; es ist lösl. in Schwefelkohlenstoff u. geht allmählich in die rote krist. Modif., beim Kochen mit W. in die amorphe graue Modif. über.

## 4. Tellur.

Atomgewicht 127,5 = Te. Entdeckt v. Müller-Reichenstein 1782.

Findet sich nur selten, entweder gediegen oder im Schrifterz,  $(\text{AuAg}_3)\text{Te}_3$ , Tetradymit,  $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$ , Tellursilber,  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , Tellurblei,  $\text{PbTe}$ .

Zur Darst. kocht man Tellurerze mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. fällt aus der erhalt. Lös. von  $\text{TeO}_2$ , bezw.  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , mit  $\text{SO}_2$  amorphes Tellur (s. dieses).

Man kennt 2 allotrope Modif.; beide sieden bei  $1390^\circ$ , verbrennen, an Luft erhitzt, mit blaugrüner Flamme zu krist. Tellurdioxyd,  $\text{TeO}_2$ . In W. u. Schwefelkohlenstoff sind sie unl., in heißer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen sie sich unverändert mit charakt. purpurroter Farbe, beim Kochen mit Schwefel- oder Salpetersäure entsteht tellurige Säure,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ , die beim Abdampfen der Lös. in Krist. erhalten wird.

Tellurwasserstoff,  $\text{H}_2\text{Te}$ , ist ein giftiges, übelriechendes Gas, lösl. in W. mit saurer Reaktion; die Lös. scheidet an der Luft amorphes Te ab.

**Amorphes Tellur**, ein schwarzes Pulver, spez. Gew. 5,9, entsteht durch Reduktion von Tellurdioxyd:  $\text{H}_2\text{TeO}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Te} + 2\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Krist. Tellur** ist silberglänzend, vom spezif. Gew. 6,4, entsteht beim Abkühlen des geschmolz. amorphen Te., leitet Wärme u. Elekt., schm. bei  $450^\circ$ .

## Elemente u. Verbindungen der Halogengruppe.

## Fluor. Chlor. Brom. Jod.

Diese Elemente treten vorwiegend einwertig auf; da einige ihrer Verb. dem Kochsalz in Kristallform u. Zusammensetzung gleichen, so nannte man sie bei ihrer Entdeckung Halogene, Haloide, Salzbildner (hals Salz, gemao erzeugen), ihre H-Verb. Halogensäuren u. ihre Salze Halogenide, Haloidsalze oder Halide.

Mit steigendem Atomgew. nimmt ihre Verwandtschaft zum H ab, zum O zu; die Verwandtschaft des Fluors zum O ist so gering, daß solche Verb. noch nicht erhalten wurden; Chlor verdrängt Brom u. Jod, Brom das Jod aus seinen O-freien Verb., während umgekehrt Jod das Brom u. Chlor, Brom das Chlor aus seinen O-haltigen Verb. verdrängt.

Mit S, Se, Te bilden die Halogene beim Erwärmen Monohalide u. diese bei der weiteren Einw. von Halogenen höhere Halide (s. S. 181).

## 1. Chlor.

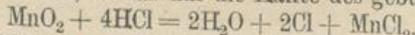
Atomgewicht 35,5 = Cl. Entdeckt von Davy 1808.

*Vork.* Nur gebunden in den Chloriden (S. 183) in kleinen Mengen in allen Teilen der Tiere u. in vielen Pflanzen, ferner als Hornsilber  $\text{AgCl}$ , Hornblei  $\text{PbCO}_3 \cdot \text{PbCl}_2$ ; verbreitet als Steinsalz,  $\text{NaCl}$ , Kaliumchlorid,  $\text{KCl}$ , Magnesiumchlorid  $\text{MgCl}_2$ , alle auch gelöst im Meerw., in Salzsolen usw.

*Bild.* 1. Durch Elektrolyse von Chlorwasserstoffsäure (s. S. 183).  
2. Beim Erhitzen mancher chlorreicher Verb., die dadurch in chlorärmere übergehen, z. B.  $\text{AuCl}_3$  in  $\text{AuCl}$ ,  $\text{PtCl}_4$  in  $\text{PtCl}_2$ ,  $\text{AsCl}_5$  in  $\text{AsCl}_3$  usw.

3. Durch Oxydation von  $\text{HCl}$  mit leicht O abgebenden Verb.; z. B. mit Peroxyden, Dioxyden, unterchlorig-, chlorig- oder chlorsauren, dichrom- oder übermangansauren Salzen, Salpetersäure (s. diese).

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von Chlorwasserstoffsäure ( $\text{HCl}$ ) mit Mangan-dioxyd ( $\text{MnO}_2$ ), wobei Mangantetrachlorid entsteht, das in der Wärme zu Manganochlorid zerfällt, so daß nur die Hälfte des gebundenen Chlors frei wird:



2. Durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Mangandioxyd u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

wobei alles gebundene Chlor frei wird:  $\text{MnO}_2 + 2\text{NaCl} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4$  (Manganosulfat).

3. Durch Übergießen von Chlorkalk (Calciumhypochloritchlorid) mit Chlorwasserstoffsäure, wobei die Hälfte des gebundenen Chlors frei wird:  $\text{CaCl}(\text{OCl}) + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ , oder mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei alles gebundene Chlor frei wird:  $\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ .

Techn. Darst. 1. Durch Elektrolyse von Natrium- oder Kaliumchloridlös., wobei sich am neg. Pol das Metall, bzw. Metallhydroxyd, am pos. Pol Cl abscheidet (Elektrolytchlor, ein Nebenprodukt bei der Darst. der betr. Metalle). Hierbei muß, um eine gegenseitige Einw. der Produkte zu verhindern, eine nur für den elekt. Strom durchlässige Wand zwischen beiden Polen angebracht werden (s. Natriumhypochlorit).

2. Aus  $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl}$  (s. Bild. 1), worauf das entstandene Manganochlorid wieder in  $\text{MnO}_2$  übergeführt wird (Weidons Prozeß, s.  $\text{MnCl}_2$ ).

3. Chlorwasserstoffgas wird mit Luft über erhitzte, mit Cuprisalzlös. als Katalysator getränkte Steine geleitet (Deacons Prozeß):  $2\text{HCl} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ ; dieses Chlor enthält viel Luft, bzw. deren Stickstoff, u. wird durch Einleiten in  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  auf Chlorkalk verarbeitet.

4. Aus den Nebenprodukten Magnesium- u. Calciumchlorid, die im Luftstrom stark erhitzt in Oxyde u. Chlor zerfallen, z. B.  $\text{MgCl}_2 + \text{O} = \text{MgO} + \text{Cl}_2$ .

*Eigensch.* Grüngelbes, giftiges Gas (chloros grüngelb), 2,5mal schwerer als Luft, charakt. riechend, an der Luft nicht brennbar, die Schleimhäute heftig angreifend, bei  $-40^\circ$  oder bei gew. Temp. durch 6 Atm. Druck zu einer gelben Flüss. verdichtbar, die schwerer als W., damit nicht mischbar ist u. bei  $-102^\circ$  zu weißgelben Krist. erstarrt.

1 Volum W. löst bei  $15^\circ$  2,2 Volume Cl auf; infolgedessen, u. da es sich mit Quecksilber verbindet, muß man es über heißem W. oder über gesätt. Natriumchloridlös. oder durch Luftverdrängung auffangen.

Chlorwasser, \*Aqua chlorata, Aqua Chlori, Chlorum solutum, enthält bis 0,5 Gewichtsproz. Cl, zersetzt sich im Dunkeln allmählich bis zu einem Gleichgew.:  $\text{Cl}_2 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$  (unterchlorige Säure), im Tageslicht zerfällt letztere weiter in  $\text{HCl} + \text{O}$ . Gesätt. Chlorw. scheidet bei  $0^\circ$  gelbes, kristallin. Chlorhydrat,  $\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , ab. Alkalilauge löst Cl zu Alkalihypochlorit, bzw. Alkalichlorat (Prozeß S. 184).

Mit allen Elementen (außer mit denen der Argongruppe u. mit Stickstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff) vereinigt es sich in der Hitze, mit Phosphor, Messingfolien, gepulvertem Arsen, Antimon, Bor, Silicium, Wismut bei gew. Temp., unter Feuererscheinung, zu Chloriden.

Wasserfreies Cl greift Metalle kaum an, weshalb es verflüssigt in eisernen Zylindern in den Handel kommt.

Mit S, Se, Te verbindet sich Cl beim Erwärmen zu Monochloriden (z. B. zu flüss. gelbem Schwefelmonochlorid,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ), welche mit mehr Cl höhere Chloride bilden (z. B. flüss. rotes Schwefeldichlorid  $\text{SCl}_2$  gibt flüss. braunes Schwefeltetrachlorid,  $\text{SCl}_4$ ), die alle von W. zersetzt werden.

Zu H besitzt Cl (nach Fluor) die größte Verwandtschaft; Gemenge von Cl u. H verbinden sich im zerstreuten Tageslicht allmählich, beim Anzünden oder im Sonnenlichte unter Explosion sofort, zu HCl (S. 182).

Mit vielen Verb. vereinigt es sich beim Belichten oder Erwärmen direkt, z. B. mit CO zu  $\text{COCl}_2$ , oder verdrängt daraus andere Elemente

(Substitution S. 28); z. B. entzieht es den meisten org. Verb. H unter Bild. von HCl, wobei an Stelle der H-Atome Cl-Atome eintreten.

Auf solchen Vorgängen beruht manchmal die Entfärbung natürlicher u. künstlicher Farbstoffe durch Cl, meist tritt dieselbe aber nur bei Gegenwart von W. ein, indem Cl mit diesem etwas oxydierende unterchlorige Säure bildet:  $2\text{Cl} + \text{HOH} = \text{HCl} + \text{HOCl}$ , wobei in dem Maße wie diese verbraucht wird, der Vorgang von links nach rechts fortschreitet, weshalb man Chlor auch als Oxydationsmittel bezeichnet; hierauf beruht die Chlorbleiche sowie die Zerstörung ansteckender u. übelriechender Substanzen durch Cl.

In O-haltigen Säuren kann Cl indirekt deren OH-Gruppen teilweise oder ganz ersetzen (S. 178).

Bei energischer Einw. von Cl auf org. Verb. können sich diese dabei unter Abscheidung von Kohlenstoff entzünden (z. B. Terpentinöl) u. infolge der Verbindung des Cl mit dem H ihrer Gase brennen Kerzen oder Leuchtgas in Cl-Gas unter Abscheidung von Kohlenstoff weiter.

Cl macht aus Jodkalium Jod frei, weshalb es Jodkaliumstärkekleister bläut (S. 189, 1); die Bläunung verschwindet durch Chlorüberschuß, indem Jod zu Jodsäure oxydiert wird:  $\text{J} + 5\text{Cl} + 3\text{HOH} = 5\text{HCl} + \text{HJO}_3$ .

*Erkenn.* An seiner Farbe u. seinem Geruch u. seiner Pflanzenfarben bleichenden Wirkung, wenn man mit Lackmus- oder Indigolös. befeuchtetes Papier den zu prüfenden Gasen aussetzt; Stärkekleister färbt es nicht, im Gegensatz zu Bromdämpfen, Arnoldsche Base färbt es blau (S. 163, 3).

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Chlorwasserstoff, HCl.** *Vork.* Frei in den Vulkangasen u. in geringer Menge im Magensaft, gebunden in seinen Salzen, den Chloriden.

*Bild.* 1. Ein Gemisch gleicher Volume H u. Cl (Chlorknallgas) vereinigt sich im zerstreuten Tageslichte allmählich, im Sonnenlichte oder beim Anzünden hingegen sofort unter Explosion zu HCl-Gas, wobei das Volum der Gase unverändert bleibt:  $\text{H} + \text{Cl} = \text{HCl}$ .

2. Bei Einw. von Cl auf  $\text{H}_2\text{O}$  u. org. Verb. (S. 181).

3. Bei der Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$  auf viele Chloride der Nichtmetalle, z. B.  $2\text{S}_2\text{Cl}_2 + 2\text{HOH} = \text{SO}_2 + 3\text{S} + 4\text{HCl}$  u. beim Leiten von H über manche erhitzte Metallchloride, z. B.  $\text{AgCl} + \text{H} = \text{Ag} + \text{HCl}$ .

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Natriumchlorid (NaCl):  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$  (Nebenprodukt bei der Sodadarst. nach Leblanc) oder von Natriumhydrosulfat (Nebenprodukt der Salpetersäure-darst.) mit Natriumchlorid:  $\text{NaHSO}_4 + \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HCl}$ .

2. Im großen aus dem bei vielen chem. Prozessen als Nebenprodukt erhaltenen Magnesiumchlorid, indem man bei  $300^\circ$  darüber überhitzten Wasserdampf leitet:  $\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{MgO}$  (Magnesiumoxyd).

3. Rein durch Erhitzen der wäss. Lös. roher HCl (s. unten).

HCl kommt nur in wäss. Lös. von versch. Konz. in den Handel; diese Lös. heißen Salzsäure oder Chlorwasserstoffsäure, bezw. Acidum hydrochloricum oder Acidum muriaticum (muria Salzwasser).

Ges. Salzsäure (s. Eigensch.) gibt erhitzt so lange HCl-Gas ab, bis die Lös. noch 20 Proz. HCl enthält; diese Lös. hat das spez. Gew. 1,10 u. destilliert bei  $110^\circ$  ohne Zersetzung; verdünntere Salzsäure gibt beim Erhitzen so lange W. ab, bis sie ebenfalls 20 Proz. HCl enthält (S. 72). Läßt man Salzsäure beliebiger Konz. in heiße verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder konz. Magnesiumchloridlös. einfließen, so destilliert eine reine Salzsäure von der ursprünglichen Konz.

Rohe Salzsäure ist durch Arsen, Eisen, Selen usw. verunreinigt u. gelb bis rot; sie hat das spez. Gew. 1,156 bis 1,170, entspr. 32 bis 33 Proz. HCl.

Durch Erhitzen derselben u. Einleiten des entweichenden HCl-Gases in die entspr. Menge W. erhält man die versch. Sorten reiner Salzsäure.

Konz. reine Salzsäure, spez. Gew. 1,19, enthält 38 Proz. HCl.

Reine Salzsäure, *Acidum hydrochloricum*, *Acid. hydrochl. concent.*, hat das spez. Gew. 1,124 entspr. 25 Proz. HCl.

Verdünnte Salzsäure, *Acidum hydrochloricum dilutum*, spez. Gew. 1,061, besteht aus gleichen Teilen W. u. reiner Salzsäure.

*Eigensch.* Neutrales, stechend riechendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, 1,25 mal schwerer als Luft, an der Luft rauchend (da es aus derselben W. anzieht u. damit sichtbare Salzsäurenebel bildet), bei  $-81^{\circ}$  flüssig werdend, bei  $-112^{\circ}$  krist.

1 Volum W. löst bei  $15^{\circ}$  450 Volume HCl u. bildet damit eine stark saure Flüss. von 1,21 spez. Gew., welche 43 Gewichtsproz. HCl enthält u. gesätt. Salzsäure heißt u. an der Luft HCl abgibt u. daher raucht.

Leitet man den elekt. Strom mit Polen aus Kohle, da Cl Metallpole angreift, durch Salzsäure, so entwickeln sich am neg. Pole ebenso viele Vol. H wie am pos. Pole Vol. Cl; erhitzt man Natrium in HCl-Gas, so bleibt die Hälfte seines Vol. als H-Gas zurück:  $\text{Na} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}$ ; hieraus ergibt sich, wie aus der Synthese, seine Zusammensetzung.

Salzsäure löst die meisten Metalle unter H-Entw. zu Chloriden, z. B.  $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}$ ; nur Quecksilber, Silber, Kupfer, Gold, Wismut, Blei u. die Platinmetalle werden nicht oder kaum angegriffen.

Chlorwasserstoffsäure Salze oder Chloride (Vork. S. 180) entstehen durch direkte Vereinigung der betr. Elemente mit Cl, was zur Darst. der Chloride solcher Metalle dient, die HCl nicht angreift.

Gew. stellt man sie dar durch Einw. von HCl auf Metalle u. falls diese darin unl. sind, auf Metalloxyde, Metallhydroxyde, Metallcarbonate.

*Erkenn.* 1. Mit Di- u. Peroxyden erhitzt gibt HCl neben Chloriden freies, leicht erkennbares gelbes Cl-Gas (Prozeß S. 180, 1).

2. Silbernitratlös. fällt aus Lös. von HCl u. Chloriden weißes, käsiges, am Lichte violett u. dann dunkel werdendes Silberchlorid ( $\text{AgCl}$ , Ursache der Färbung s.  $\text{AgBr}$  S. 187), leichtl. in Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), unl. in Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ ): z. B.  $\text{HCl} + \text{AgNO}_3 = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ .

3. Bleisalzlös. fällt aus den Lös. von HCl u. von Chloriden weißes Bleichlorid ( $\text{PbCl}_2$ ), löslich in heißem oder viel kaltem W., sowie in konz. HCl; z. B.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{HNO}_3$ .

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Chlormonoxyd,	$\text{Cl}_2\text{O}$ .	Unterchlorige Säure,	$\text{HClO}$ .
(Chlortrioxyd),	$\text{Cl}_2\text{O}_3$ .	Chlorige Säure,	$\text{HClO}_2$ .
Chlordioxyd,	$\text{ClO}_2$ .		
(Chlorpentoxyd),	$\text{Cl}_2\text{O}_5$ .	Chlorsäure,	$\text{HClO}_3$ .
Chlorheptoxyd,	$\text{Cl}_2\text{O}_7$ .	Überchlorsäure,	$\text{HClO}_4$ .

Die Oxyde des Chlors sind explosibel, von den entspr. Säuren aber nur die Chlorsäure u. deren Salze, die Chlorate; alle Salze der vorerwähnten Säuren gehen erhitzt, unter O-Abgabe, in Chloride über.

Chlordioxyd,  $\text{ClO}_2$ , entsteht durch Einw. von konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf Chlorate und ist ein explodierendes, gelbes Gas, abgekühlt in flüss., bzw.

krist. gelbes Chlortetroxyd,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , übergehend; letzteres bildet mit Basen Salze der Chlorogensäure nebst solchen der Chlorsäure u. gilt daher als das gemischte Anhydrid beider Säuren:  $2\text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_5$ .

Salze der Unterchlorigensäure,  $\text{HO}^-\text{Cl}$  sind wichtige Bleich- u. Oxydationsmittel u. dienen (namentlich als Chlorkalk, S. 181, 3) zur raschen Chlordarst.; sie entstehen durch Einw. von Chlor auf überschüssige Basen in der Kälte, z. B.  $2\text{NaOH} + 2\text{Cl} = \text{NaOCl} + \text{NaCl} + \text{HOH}$ , während bei Überschuß an Chlor, bzw. beim Erwärmen, die

Salze der Chlorsäure,  $\text{HO}^-\text{ClO}_2$  entstehen; z. B.  $6\text{NaOH} + 6\text{Cl} = \text{NaClO}_3 + 5\text{NaCl} + 3\text{HOH}$ , welche an alle oxydierbaren Stoffe ihren O unter Explosion abgeben u. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  explosibles Chlordioxydgas, entwickeln (S. 185).

**Chlormonoxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}$  oder  $\text{Cl}^-\text{O}^-\text{Cl}$ , Unterchlorigsäureanhydrid.

*Darst.* Man leitet Chlor über abgekühltes Mercurioxyd ( $\text{HgO}$ ) u. verdichtet die Dämpfe durch Abkühlen:  $\text{HgO} + 4\text{Cl} = \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgCl}_2$ .

*Eigensch.* Rote, bei  $+5^\circ$  sied. Flüss., u. dann ein gelbrotes, giftiges, oxydierendes Gas bildend; beide zerfallen bald in  $\text{Cl}_2 + \text{O}$  beim Erhitzen oder Berühren mit oxydierbaren Substanzen oft unter Explosion.

**Unterchlorige Säure**,  $\text{HClO}$  oder  $\text{HO}^-\text{Cl}$ , entsteht in kleinen Mengen bei der Einw. von Chlor auf  $\text{H}_2\text{O}$  (S. 181).

*Darst.* 1. Durch Dest. von Hypochloriten mit Bor- oder Salpetersäure:  $\text{NaOCl} + \text{HNO}_3 = \text{HOCl} + \text{NaNO}_3$ .

2. Durch Lös. von Chlormonoxyd in W.:  $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$ , bzw. durch Einw. von Cl auf in W. verteiltes Quecksilberoxyd (s. Chlordioxyd).

3. Durch Einleiten von Chlor in Carbonate, z. B.  $4\text{Cl} + \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2 + 2\text{HO}^-\text{Cl}$ ; trotzdem  $\text{CO}_2$  aus Hypochloriten  $\text{HO}^-\text{Cl}$  frei macht, entsteht durch Einw. von Chlor auf Carbonate freie  $\text{HO}^-\text{Cl}$ , was darauf beruht, daß die Carbonate die bei der Einw. von Chlor auf  $\text{H}_2\text{O}$  entstehende  $\text{HCl}$  binden, wodurch das Gleichgew. gestört wird u. der Prozeß weiter nach rechts verläuft:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{HClO}$ .

*Eigensch.* Die verd. Lös. ist unzersetzt destillierbar; die durch Verdunsten im Vakuum erhaltene konz., gelbe Lös. zersetzt sich erhitzt u. im Sonnenlicht, so daß wasserfreie  $\text{HOCl}$  nicht bekannt ist:  $3\text{HOCl} = 2\text{HCl} + \text{ClO}_2\text{H}$ ; mit  $\text{HCl}$  entwickelt sie alles Cl beider Verb.:  $2\text{HOCl} + 2\text{HCl} = 4\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; sie ist eine schwache Säure, aber nebst ihren Salzen ein starkes Oxydations- u. Bleichmittel:  $\text{HClO} = \text{HCl} + \text{O}$ ; beide fallen aus Bleisalzlös. braunes  $\text{PbO}_2$ , aus Cobaltosalzlös. schwarzes  $\text{Co}(\text{OH})_3$ ; weitere Eigensch. s. Chlorkalk; die chem. Energie der  $\text{HClO}$  ist viel größer als die des freien Sauerstoffs, wie die viel größere Wärmetönung bei Oxydation mit  $\text{HOCl}$  zeigt.

Unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite sind leichtl. in W.; sie entstehen durch Sättigen von  $\text{HO}^-\text{Cl}$ -Lös. mit Basen u. Abdampfen zur Krist., im großen, stets gemengt mit Chloriden, deren Anwesenheit nicht stört, durch Leiten von Chlor über feste, überschüssige starke Basen oder in deren wäss. Lös. (Prozeß s. oben u. Chlorkalk), in den Bleichereien durch Elektrolyse von  $\text{NaCl}$ -Lös., worauf die Lös. direkt Anw. findet (Elektrolytbleichlauge). Die Lös. von Hypochloriten u. von unterchloriger Säure gibt mit Quecksilber geschüttelt braunes Quecksilberoxychlorid,  $\text{HgCl}_2 + x\text{HgO}$  (Unterschied von Chlorid., das weißes Mercurichlorid,  $\text{HgCl}_2$ , bildet). Hypochlorite des Calciums u. Magnesiums finden med. Anw. als Caporit, Hyporit, Magnocid, Magnol, des Natriums als Antiformin usw.

*Eigensch.* der Hypochlorite s. Natrium- u. Calciumhypochlorit.

**Chlortrioxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ , ist nur mit dem ebenfalls frei unbekanntem

**Chlorpentoxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ , gemischt als  $(\text{ClO}_2)_x$ , s. unten, dargestellt.

**Chlorige Säure**,  $\text{HClO}_2$  oder  $\text{HO}^-\text{ClO}$ , ist nur in ihren Salzen den

Chlorigsäuren Salzen oder Chloriten bekannt; dieselben entstehen durch Einleiten von Chlordioxyd in Natriumperoxydlös.:  $2\text{ClO}_2 + \text{Na}_2\text{O}_2 = 2\text{NaClO}_2$ ; aus den wäss. Lös. der Alkalichlorite fallen Schwermetallsalzlös.

die betr. Metallchlorite aus, z. B.  $2\text{KClO}_2 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 2\text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ , das gelbe, explosive Krist. bildet.

Die Chlorite werden durch Säuren zersetzt u. wirken dann oxydierend, da die freie  $\text{HClO}_2$  sofort in  $\text{HCl} + 2\text{O}$  zerfällt; in stark alkal. Lös. erwärmt gehen sie in Chlorate über;  $3\text{KClO}_2 = \text{KCl} + 2\text{KClO}_3$ .

**Chlordioxyd**,  $\text{ClO}_2$ , oder Chlortetroxyd,  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  (Struktur S. 147).

*Darst.* Man bringt zu konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach u. nach kleine Mengen Kaliumchlorat ( $\text{KClO}_3$ ), u. destilliert bei nicht über  $30^\circ$ ; zuerst entsteht Chlorsäure, welche durch die wasserentziehende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sofort weiter zerfällt:  $3\text{ClO}_3\text{H} = 2\text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_4\text{H}$  (Überchlorsäure).

*Eigensch.* Rotgelbes, charakt. riechendes, oxydierendes Gas, bei  $10^\circ$  zu einer roten Flüss., bei  $-79^\circ$  zu gelben Krist. verdichtbar, beide  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  (S. 184); es zersetzt sich mit org. Stoffen, oder über  $30^\circ$  erwärmt unter Explosion.

W. löst es unverändert mit gelber Farbe, Alkalihydroxydlös. entfärben die wäss. Lös. unter Bild. von Alkalichlorit u. -chlorat:  $2\text{ClO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KClO}_2 + \text{KClO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , so daß es in der wäss. Lös. als  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ , d. h. als das gegen W. beständige, gemischte Anhydrid der chlorigen Säure u. Chlorsäure vorhanden sein muß.

**Chlorsäure**,  $\text{HClO}_3$  oder  $\text{HO}\cdot\text{ClO}_2$ , Struktur s. S. 147, Bild. s. Chlordioxyd.

*Darst.* Durch Zerlegen von Bariumchlorat,  $\text{BaClO}_3$ , mit der entspr. Menge verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Abfiltrieren d. Bariumsulfats u. Konz. d. Lös. im Vakuum.

*Eigensch.* Man gewinnt so eine wäss. Lös. von höchstens 40 Proz.  $\text{HClO}_3$  als dicke geruchlose Flüss., am Lichte oder bei  $40^\circ$  allmählich zerfallend in Überchlorsäure usw. (s. diese); sie wirkt stark oxydierend, wobei manche org. Verb. entzündet werden, hingegen ist sie stark verdünnt sehr beständig; fügt man dieser Lös., oder der angesäuerten Lös. eines Chlorats, Osmiumdioxyd zu, so wird sie stark oxydierend, indem aus  $\text{OsO}_3$  vorübergehend  $\text{OsO}_4$  als Sauerstoffüberträger entsteht; weitere Eigensch. s. Chlorate.

**Chlorsäure Salze oder Chlorate.** *Darst.* Im Großen durch Elektrolyse von Chloriden (s. Kaliumchlorat); sie entstehen auch neben Chloriden beim Leiten von überschüssigem Chlor über starke feste Basen oder in deren Lös. (Prozeß S. 184); hierbei bilden sich, solange freie Basen vorhanden sind, Hypochlorite, sobald aber Chlor im Überschuß ist, gehen die Hypochlorite in Chlorate über, wobei Wärme den Vorgang beschleunigt. Chlor macht aus zuerst gebildetem Hypochlorit unterchlorige Säure frei:  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{NaOCl} = \text{NaCl} + 2\text{HClO}$ , welche das noch vorhandene Hypochlorit oxydiert:  $2\text{HOCl} + \text{NaOCl} = \text{NaClO}_3 + 2\text{HCl}$ ; die entstandene  $\text{HCl}$  macht wieder aus dem Hypochlorit  $\text{HOCl}$  frei usw., bis alles Hypochlorit in Chlorat übergeführt ist.

*Eigensch.* Sie sind lösli. in Wasser; mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickeln sie explodierendes Chlordioxyd (S. 183), mit  $\text{HCl}$  Chlor, neben etwas Chlordioxyd:  $\text{KClO}_3 + 6\text{HCl} = \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$  (Anw. zur Zerstörung pflanzlicher u. tierischer Stoffe, namentlich bei der gerichtl. Analyse).

Chlorate geben leicht ihren O ab (s. S. 159<sub>1</sub>) u. zersetzen sich deshalb unter Explosion, wenn sie mit oxydierbaren Stoffen, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelantimon, org. Verb. verrieben oder erhitzt werden.

Die Köpfe schwedischer Zündhölzer, aus Schwefelantimon +  $\text{KClO}_3$  bestehend, entzünden an der roten Phosphor enthaltenden Reibfläche.

*Erkenn.* Durch Silbernitrat werden Chlorate aus ihren Lös. nicht gefällt (s. Chlorionen S. 83); für sich erhitzt, zerfallen sie ohne Explosion in Perchlorate (s. unten) u. dann in Chloride u. O; mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt, geben sie explodierendes gelbes  $\text{ClO}_2$ -Gas (S. 183).

**Chlorheptoxyd**,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , entsteht durch Dest. von Überchlorsäure mit Phosphorperoxyd:  $2\text{HClO}_4 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{HPO}_3 + \text{Cl}_2\text{O}_7$ , als dicke bei  $80^\circ$  sied. farblose Flüss., auf oxydierbare Substanzen wenig einwirkend, durch Schlag oder Entzündung explodierend, in W. löslich zu  $\text{HClO}_3$ .

**Überchlorsäure**,  $\text{ClO}_4\text{H}$  (Struktur S. 147). *Darst.* Aus Chlorsäure (s. diese) durch Belichten oder Erwärmen:  $3\text{HClO}_3 = \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + 4\text{O}$ ; gew. durch Dest. von Kaliumperchlorat mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Vakuum (s. unten).

*Eigensch.* Dicke, rauchende Flüss., welche mit  $\text{H}_2\text{O}$  krist. Hydrate.

$\text{HClO}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ , bildet, heftig oxydiert u. dabei manche org. Stoffe unter Explosion entzündet, die Haut ätzt u. allmählich in  $\text{HCl} + \text{O}_4$  zerfällt; dagegen sind ihre Lös. in W. beständig, nicht oxydierend, durch  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht zersetzbar.

Überchlorsaure Salze oder Perchlorate. *Darst.* 1. Bei der Elektrolyse von wäss. Lös. der Chlorate am pos. Pole, durch die Einw. des sich dort entwickelnden O auf die Chlorate. 2. Indem man Chlorate etwas über ihren Schmelzpunkt erhitzt, wobei sie zunächst in Chlorid u. Perchlorat übergehen, z. B.:  $2\text{KClO}_3 = \text{KClO}_4 + \text{KCl} + \text{O}_2$  (S. 159, 1); das leichtl. Kaliumchlorid wird durch Behandeln der Schmelze mit W. entfernt.

*Eigensch.* Sie geben, wie Chlorate, ihren Sauerstoff leicht an oxydierbare Verb. ab, aber solche Mischungen explodieren nur durch Initialzündung; ferner unterscheiden sie sich von Chloraten dadurch, daß sie von  $\text{HCl}$  nicht angegriffen werden, mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kein explodierendes gelbes  $\text{ClO}_2$ -Gas, sondern farblose  $\text{HClO}_4$  abspalten, sowie durch die Schwerlöslichkeit des Kaliumperchlorats.

### c. Allgemeines über Bleichen u. Bleichstoffe.

Bleichen heißt die chem. Entfärbung von org. Naturprodukten, namentlich von Tier- u. Pflanzenfasern, d. h. die Zerstörung von in diesen vorkommenden org. Farbstoffen, um erstere farblos (gebleicht) zu erhalten, bzw. um sie in hellen Tönen färben zu können.

Auch die Zerstörung von Obst-, Wein-, Tintenflecken ist ein Bleichprozeß. Reduktionsmittel (z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2$ ) bleichen meist ohne Zerstörung der Farbstoffe, indem sie mit denselben farblose Verb. bilden, die aber leicht wieder die Farbstoffe zurückbilden (s. Leukoverb.); es sind daher durch Reduktion gebleichte Stoffe durch Auswaschen von den Farbstoffverb. zu befreien u. ebenso durch Oxydation gebleichte Stoffe, wegen der die Gewebe zerstörenden Wirkung dieser Mittel.

Bleichstoffe sind Oxydations- oder Reduktionsmittel u. müssen nach dem zu bleichenden Material versch. sein; z. B. werden tierische Gewebe u. Stroh durch Oxydation mit Chlor u. Chlorverb. wenig gebleicht u. mehr oder minder zerstört (s. unten).

Die Entfärbung von gelösten org. Farbstoffen erfolgt nicht durch Bleichen, sondern auf physik. Wege durch Farbstoff adsorbierende Mittel (S. 74).

Natur- oder Rasenbleiche beruht auf Wirkung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welches bei längerer Einw. von Sonnenlicht auf nasse, über Rasen gebreitete Gewebe auftritt; dieselbe findet nur noch vereinzelt, z. B. für Leinen u. Wachs, Anw.

Pflanzenfaserbleiche, meist auch Wachsbleiche, erfolgt durch Einw. von Chlor auf das befeuchtete Material, wobei die entstehende Unterchlorigsäure ( $\text{ClOH}$ , s. S. 182) oxydierend wirkt, oder es werden die Gewebe in die wäss. Lös. von Hypochloriten (z. B. von Chlorkalk oder Elektrolytbleichlauge) getaucht, dann durch verd. Säuren u. nach deren Auswaschen durch Natriumthiosulfatlös. (Antichlor) gezogen, um sie vom anhaftenden Chlor zu befreien:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{Cl} = 2\text{NaCl} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$  (Natriumtetrathionat).

Tierfaserbleiche, meist auch die Fett- u. Leimbleiche, erfolgt durch Einw. von Schwefeldioxyd ( $\text{SO}_2$ , s. S. 173) auf das befeuchtete Material.

Auch Wasserstoffperoxyd (bzw. Natriumperborat oder Natriumperoxyd S. 167, 4), Hyposulfite (S. 178), Ozon (S. 161) kommen, namentlich zum Bleichen feiner tierischer u. pflanzlicher Fasern (Papiergewebe, Seide, Federn), immer mehr in Anwendung.

## 2. Brom.

Atomgewicht 79,7 = Br. Entdeckt von Balard 1826.

*Vork.* 1. Nur gebunden, hauptsächlich an Natrium, Magnesium u. Kalium, im Meerw., in manchen Solquellen (Kreuznach usw.), im Toten Meer, namentlich aber in den Abraumsalzen (s. Kaliumchlorid); Silberbromid als das seltene Mineral Bromit.

2. Org. gebunden in allen im Meerw. lebenden Pflanzen u. Tieren, in der Schilddrüse u. dem Sekret der Purpurschnecke (s. Indigo).

*Darst.* 1. Beim teilweisen Abdampfen des Meerw. scheiden sich die schwererlösl. Chloride ab u. die leichtl. Bromide bleiben gelöst; aus dieser Lös. (Mutterlauge, S. 79) u. aus der Mutterlauge der Abraumsalze, scheidet man das Br ab durch Dest. mit Mangandioxyd u.  $H_2SO_4$  (S. 180, 2).

2. Aus den Mutterlauge scheidet man Br auch ab durch Einleiten von Chlor, z. B.  $KBr + Cl = KCl + Br$  oder durch Elektrolyse, wobei das freiwerdende Brom gelöst bleibt u. durch Dest. ausgetrieben wird.

*Eigensch.* Braunrote, giftige Flüss. (\*Bromum), neben Quecksilber das einzige bei gew. Temp. flüss. Element, vom spez. Gew. 3,18 bei  $0^\circ$ , bei  $63^\circ$  siedend, schon bei gew. Temp. flüchtig, bei  $-7^\circ$  zu schwarzbraunen Krist. erstarrend. Es riecht eigenartig (bromos Gestank), ätzt die Haut, u. seine gelbroten Dämpfe greifen Schleimhäute heftig an.

1 T. W. von  $15^\circ$  löst 3,3 T. Brom (Bromwasser); aus der ges. wäss. Lös. scheidet sich bei  $0^\circ$  kristallin., gelbes Bromhydrat,  $Br_2 + 8H_2O$  ab; mit braunroter Farbe löst sich Brom leicht in Ä., Wg. usw. (s. unten 2).

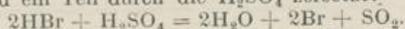
Es hat chem. große Ähnlichkeit mit Cl, aber geringere Verwandtschaft zu den Elementen (außer zu O, s. S. 180); es zersetzt W. sehr langsam zu  $2HBr + O$ , oxydiert aber viele Stoffe bei Gegenwart von W. u. wirkt daher auch bleichend; mit H vereinigt es sich ohne Explosion u. nur beim Erwärmen.

Mit S bildet es dunkelrotes flüss. Schwefelbromid,  $S_2Br_2$ , mit Cl braunes flüss. Bromchlorid,  $BrCl$ , das bei  $10^\circ$  zerfällt; mit Brom getränkte Kieselgurstrangen heißen festes Brom, Bromum solidificatum.

*Erkenn.* 1. Es färbt Stärkekleister orange. 2. Schwefelkohlenstoff u. Chloroform lösen es braunrot (Unterschiede von Jod in Lös. S. 189, 2).

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Bromwasserstoff, HBr.** *Darst.* 1. Man leitet H- u. Br-Gas durch schwachglühende (meist zur Erhöhung der Ausbeute mit Platinasbest gefüllte) Röhren. Durch Dest. von Bromiden mit konz.  $H_2SO_4$  (S. 182, 1) erhält man zwar HBr, aber es wird ein Teil durch die  $H_2SO_4$  zersetzt:



2. Phosphorbromid ( $PBr_3$ ) wird mit W. erwärmt oder man läßt zu rotem Phosphor unter W. Brom fließen:  $P + Br_3 + 3H_2O = 3HBr + H_3PO_4$ .

3. Durch Einleiten von  $H_2S$  zu in W. verteiletem Brom bis zur Entfärbung, Abfiltrieren des ausgeschiedenen S u. Destill. erhält man eine wäss. Lös. mit 48 Proz. HBr (S. 72):  $H_2S + 2Br = 2HBr + S$ .

4. Bei Einw. von Br. auf erhitzte Kohlenwasserstoffe (z. B. auf Naphthalin  $C_{10}H_8$ , Anthracen  $C_{14}H_{10}$ , Benzol  $C_6H_6$ ) entweicht HBr u. es entstehen Bromderivate, z. B.  $C_6H_6 + 4Br = C_6H_4Br_2 + 2HBr$ .

*Eigensch.* Neutrales, an der Luft rauchendes (S. 183), stechend riechendes Gas; von  $800^\circ$  an zerfallend, bei  $-65^\circ$  flüssig, bei  $-88^\circ$  kristallin.

1 Vol. W. löst bei  $15^\circ$  550 Vol. = 70 Gew. Proz. HBr u. bildet damit eine saure Lös., die Bromwasserstoffsäure; diese siedet bei  $125^\circ$  u. enthält dann 48 Proz. HBr, bei 1,49 spez. Gew.; bei Stehen an der Luft wird sie durch Br-Abscheidung rot; \*Acidum hydrobromicum enthält 25 Proz. HBr.

Bromwasserstoffsäure Salze oder Bromide werden analog den Chloriden erhalten, oder wie Kaliumbromid dargestellt.

*Erkenn.* 1. Silbernitrat fällt aus Lös. der HBr oder der Bromide gelbweißes Silberbromid,  $AgBr$ , unl. in Salpetersäure, lösl. in viel Ammoniak, am Licht, wie  $AgCl$  u.  $AgJ$ , aber rascher dunkel werdend; es findet teilweise Spaltung in Silber u. Halogen statt und je nach der Menge des entstande-

nen Silbers ist die dunkle Färbung wechselnd; Chlor- oder Bromw. stellen die ursprüngliche Farbe wieder her.

2. Aus Lös. der HBr oder der Bromide macht Chlorw. Brom frei, das sich in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform braunrot löst (s. Jodide).

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

##### Unterbromige Säure, HBrO. Bromsäure, HBrO<sub>3</sub>.

Man kennt keine Oxyde des Broms u. nur vorerwähnte zwei Oxysäuren; diese werden wie die entspr. Chlorverb. dargestellt (s. S. 184 u. 185).

Unterbromigsaure Salze oder Hypobromite, sowie Bromsaure Salze oder Bromate werden wie die entspr. Chlorverb. erhalten u. haben in ihrem Verhalten mit diesen größte Ähnlichkeit, sind aber nebst ihren Säuren viel beständiger u. sind nicht explosibel.

Alkalihypobromitlös. oder Bromlauge, durch Lösen von Brom in Alkalilauge erhalten (S. 184) findet als Oxydationsmittel vielfache Anw.

### 3. Jod.

Atomgewicht 126,9 = J. Entdeckt von Courtois 1811.

*Vork.* 1. Nur gebunden (namentlich an Natrium, Calcium, Magnesium) in geringer Menge in einigen Salzquellen (Tölz), im Meerw., selten als Jodsilber u. Jodblei; Chilesalpeter enthält Natriumjodat (NaJO<sub>3</sub>). 2. Gebunden an Eiweißstoffe in sehr geringer Menge in allen Landpflanzen, vielen Seetieren (Schwämmen, Korallen), Seepflanzen u. in der Schilddrüse; in den in der Luft verbreiteten Sporen niederer Organismen (wichtig für den Lebensprozeß).

*Darst.* 1. Die Asche (Kelp oder Varec genannt) der Meertange, bis 1 Proz. Jod als Jodid enthaltend, wird mit W. ausgelaugt, aus der Lös. durch teilweises Abdampfen die schwerl. Chloride abgeschieden u. aus dem in der Mutterlauge enthaltenen Natriumjodid (NaJ) mit Braunstein + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, oder durch Cl (Prozesse wie bei Chlor S. 180) oder durch Elektrolyse das J frei gemacht, welches beim Erhitzen der betr. Flüss. verdampft.

2. Aus der Mutterlauge des Chilesalpeters, die bis 0,3 Proz. Jod als Natriumjodat enthält, durch Einleiten von SO<sub>2</sub> unter Erhitzen (S. 174, 1).

Oder man reduziert das Jodat der Mutterlauge mit SO<sub>2</sub> u. fällt das entstandene Jodid mit Cuprisulfatlös. als Cuprojodid, CuJ, das wie NaJ (s. oben) behandelt wird.

*Eigensch.* Graue, giftige, metallglänzende, rhombische Blättchen vom spez. Gew. 4,9 bei 116° schmelzend (\*Jodum), bei 183° veilchenblaue (iodes veilchenfarbig) Dämpfe bildend. Es verdunstet schon bei gew. Temp., riecht eigenartig, verbindet sich erst bei Rotglut mit H zu HJ, zersetzt W. nicht, oxydiert aber viele Stoffe bei dessen Gegenwart, färbt die Haut braun u. wird von Salpetersäure zu Jodsäure oxydiert.

In W. ist es fast unl., leichtl. mit brauner Farbe in Wg. (\*Tinctura Jodi), in Ä., wäss. Kaliumjodidlös. (Lugolsche Lös.), s. ferner unten 2.

Es verhält sich dem Br u. Cl ähnlich, ist aber chem. weniger energisch wie Br u. wird durch beide aus seinen O-freien Verb. abgeschieden.

Mit Cl bildet Jod krist. braunes Jodmonochlorid, JCl, oder krist. gelbes Jodtrichlorid, JCl<sub>3</sub>, mit Br krist. braunes Jodmonobromid, JBr, auch Jodpentafluorid, JF<sub>5</sub>, ist bekannt; W. zerlegt dieselben meistens.

Mit S bildet es graue, kristallin. Gemenge versch. Zusammensetzung.

Von Tierkohle, Bolus, Talk adsorbiertes Jod findet als Ibol med. Anw.

Jod kann dreiwertig sowie als einwertige Gruppe JO den H von Säuren ersetzen u. so Jodi- u. bas. Jodverb. bilden, z. B. Jodijodat J(JO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> = J<sub>4</sub>O<sub>9</sub>, bas. Jodijodat JO(JO<sub>3</sub>) = J<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, ferner J(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, JO(NO<sub>3</sub>), (JO)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> usw.

*Erkenn.* 1. Jod gibt mit Stärkekleister eine tiefblaue, beim Erwärmen sich vorübergehend entfärbende Adsorptionsverb. (s. S. 74).

2. Schwefelkohlenstoff oder Chloroform löst J unverändert, daher violett; andere Lösungsmittel lösen J braun infolge der Bild. unbeständiger Verbindungen mit ihnen.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Jodwasserstoff**, HJ. *Darst.* Analog der HBr, s. S. 187.

*Eigensch.* Neutrales, an der Luft rauchendes Gas (S. 183), bei  $-35^{\circ}$  flüss., unter  $-51^{\circ}$  krist. 1 Vol. W. löst bei  $15^{\circ}$  400 Vol. = 76 Gew.-Proz. HJ, u. bildet damit eine stark saure Lös., die Jodwasserstoffsäure, welche bei  $126^{\circ}$  siedet u. dann 57 Proz. HJ enthält bei einem spez. Gew. von 1,7 (S. 72).

Beim Stehen am Lichte scheidet sie J ab u. wird braun; schon bei  $200^{\circ}$  beginnt HJ zu zerfallen, durch O oder oxydierende Substanzen wird sie zersetzt:  $2\text{HJ} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ , weshalb sie als Reduktionsmittel dient.

Jodwasserstoffsäure Salze oder Jodide werden analog den Bromiden erhalten u. verhalten sich wie diese gegen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Erkenn.* 1. Silbernitrat fällt aus der Lös. von HJ oder Jodiden hellgelbes Silberjodid  $\text{AgJ}$ , rein gegen Licht ziemlich beständig u. unlösl. in Ammoniak (Unterschiede von  $\text{AgCl}$  u.  $\text{AgBr}$ ) u. in Salpetersäure.

2. Cl, Br, Ferrichloridlös. usw. (s. Darst. von J) machen aus Lös. von HJ oder Jodiden J frei, wie oben angegeben erkennbar.

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

—	Unterjodige Säure, HJO.
Jodpentoxyd, $\text{J}_2\text{O}_5$ .	Jodsäure, $\text{HJO}_3$ .
—	Überjodsäure, $\text{HJO}_4$ .

Ferner sind  $\text{J}_2\text{O}_4$  u.  $\text{J}_4\text{O}_4$  bekannt (s. Jod); vom unbekanntem Jodosoxyd  $\text{OJH}$  u. Jodohydroxyd  $\text{O}_2\text{JH}$ , sowie Jodoniumhydroxyd  $\text{HO}^-\text{JH}_2^+$ , leiten sich durch Ersatz der H-Atome durch K. W. Radikale org. Verb. ab, welche die Radikale am Jod gebunden enthalten, z. B.  $\text{OJ}(\text{C}_6\text{H}_5)$  Jodosobenzol.

**Unterjodige Säure**, HJO, ist nicht bekannt u. ihre Salze, die

Unterjodigsäuren Salze oder Hypojodite nur in Lös.; diese entstehen neben Jodiden durch Auflösen von J in verd., wäss. kalten Lös. der Basen (*Eigensch.* u. Prozeß s. Hypochlorite, S. 184).

**Jodpentoxyd**,  $\text{J}_2\text{O}_5$ , Jodsäureanhydrid, entsteht durch Erwärmen von Jodsäure auf  $170^{\circ}$  als weißes, kristallin. Pulver, das bei  $300^{\circ}$  in  $\text{J}_2 + \text{O}_5$  zerfällt.

**Jodsäure**,  $\text{HJO}_3$ , Acidum jodicum, erhält man durch Erhitzen von Jod mit Salpetersäure:  $3\text{J} + 5\text{HNO}_3 = 3\text{HJO}_3 + 5\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$  oder aus  $\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2\text{O}_5$ ; sie bildet wasserl., nicht wie  $\text{HClO}_3$  explodierende Krist.

Jodsäure Salze oder Jodate erhält man neben Jodiden, durch Lösen von J in Basen u. Abdampfen zur Krist. (Prozeß s. Chlorate S. 184). Reduktionsmittel, z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , HJ, machen aus Jodsäure u. aus Jodaten Jod frei:  $\text{HJO}_3 + 5\text{HJ} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{J}$  (Anw. v.  $\text{HJO}_3$  als Reagens auf diese.

**Überjodsäure**,  $\text{HJO}_4$ , nur mit 2 Mol. W. als  $\text{H}_5\text{JO}_6$  bekannt, bildet Krist. u. entsteht durch Einw. v. J auf Überchlorsäurelös. (S. 153):  $\text{HClO}_4 + \text{J} = \text{HJO}_4 + \text{Cl}$ ; sie wirkt nebst ihren Salzen oxydierend.

Überjodsäure Salze oder Perjodate leiten sich außer von  $\text{HJO}_4$  auch ab von  $\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6 (= 2\text{HJO}_4)$ ,  $\text{H}_3\text{JO}_5 (= \text{H}_5\text{JO}_6 - \text{H}_2\text{O})$ ,  $\text{H}_4\text{J}_2\text{O}_9 (= 2\text{H}_3\text{JO}_5 - \text{H}_2\text{O})$  usw.; sie bilden in W. schwer- oder unlösl. Krist.

#### 4. Fluor.

Atomgewicht 19 = F. Frei hergestellt von Moissan 1886.

*Vork.* Nur gebunden; als Flußspat,  $\text{CaF}_2$ , u. Kryolith,  $3\text{NaF} + \text{AlF}_3$  (Eisstein), als  $\text{CaFCl}$  im Phosphorit u. Apatit, als NaF in einigen Mineralquellen u. vielen Pflanzen, als  $\text{CaF}_2$  in den Knochen u. Zähnen.

Frei, eingeschlossen in einigen Flußspatarten, entstanden durch die radioaktive Wirkung der sie begleitenden Uranverbindungen.

*Darst.* Wasserfreier Fluorwasserstoff (HF), in welchem Fluorkalium (KF) gelöst ist, wird bei  $-30^{\circ}$  der Elektrolyse in einem Apparate von Kupfer unterworfen, wobei sich an dem aus Platiniridium bestehenden pos. Pole Fluor abscheidet. Fluorkalium macht wasserfreien Fluorwasserstoff für den elekt. Strom leitend, die Elektroden aus Platiniridium u. der Apparat aus Kupfer widerstehen bei der niederen Temp. dem freien Fluor.

*Eigensch.* Grüngelbes Gas, 1,26 mal schwerer als Luft, heftig reizend, bei  $-187^{\circ}$  zu einer gelben Flüss. verdichtbar, welche bei dieser Temp. fast keine chem. Verwandtschaft mehr hat u. bei  $-223^{\circ}$  krist.

Es ist das reaktionsfähigste Element u. verbindet sich unter Flammenerscheinung schon bei gew. Temp. mit allen Metalloiden, außer mit O, Cl, Stickstoff, Edelgasen; mit H reagiert es schon im Dunkeln bei  $-25^{\circ}$ ; bei gew. Temp. oder bei gelindem Erwärmen verbindet es sich mit den Metallen, nur mit Gold u. Platin erst bei Rotglut.

Viele org. Verb., z. B. Wg., Ä., Terpentinöl, entzündet es, da es sich mit deren H verbindet; mit W. gibt es sofort 2 HF u. O, der bis 14 Volumproz. Ozon enthält; es macht aus Chloriden, Bromiden, Jodiden die betr. Halogene frei, Glas greift es unter  $100^{\circ}$  nicht an (s. unten).

*Erkenn.* Der Nachweis von Fluor kommt wegen seiner großen chem. Verwandtschaft nicht in Betracht, sondern nur von HF u. dessen Verb.

#### Verbindungen des Fluors.

**Fluorwasserstoff, HF.** *Vork.* Gebunden in den Fluoriden.

*Darst.* 1. Fluoride (die Salze von HF), u. zwar meistens Flußspat oder Kryolith, werden mit  $H_2SO_4$  in Bleigefäßen (s. unten) erhitzt, z. B.  $CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF$ .

2. Als Nebenprodukt bei der Aufschließung der Calciumphosphate mit  $H_2SO_4$  zur Darst. von Phosphatdünger.

*Eigensch.* Giftiges, ätzendes, neutrales, an der Luft rauchendes Gas, zu einer Flüss. verdichtbar, die bei  $19^{\circ}$  siedet u. bei  $-102,5^{\circ}$  krist., in W. löst sich HF in jedem Verhältnis u. bildet damit eine saure Lös., die Fluorwasserstoffsäure oder Flußsäure (Acidum hydrofluoricum). Diese Lös. siedet konstant bei  $120^{\circ}$  u. enthält dann 35 Proz. HF bei einem spez. Gew. von 1,15 (s. S. 72); sie löst alle Metalle unter H-Entwicklung zu Fluoriden, außer Gold, Platin, Blei; ferner ätzt sie u. ebenso ihr feuchtes Gas, Gläser, bzw. löst dieselben, indem sie mit deren Hauptbestandteil, dem Silicium (bzw. Siliciumdioxid,  $SiO_2$ ), gasförmiges Siliciumfluorid,  $SiF_4$ , bildet:  $SiO_2 + 4HF = SiF_4 + 2H_2O$ ; dementspr. kann man die Lös. nur in Blei-, Platin- oder Gummiflaschen oder mit Paraffin überzogenen Glasflaschen aufbewahren.

Flußsäure dient daher zum Ätzen von Glas u. Porzellan u. zum Lösen (Aufschließen) von solchen Kieselsäureverb. (s. diese), welche von anderen Säuren nicht gelöst werden; sie tötet in kleinen Mengen die Spaltpilze der Buttersäure- u. Milchsäuregärung, nicht aber die Sproßpilze der Alkoholgärung u. findet daher Anw. in der Gärtechnik, auch dient sie zum Holzkonservieren.

Die wäss. Lös. von HF ätzt durchsichtig, HF-Gas ätzt matt, Zusatz von Ammoniumfluorid zur wäss. Lös. läßt die Ätzung abstimmen (Glasätz-tinte), wobei außer  $SiF_4$  auch  $H_2SiF_6$  bzw. deren Salze entstehen können.

Fluorwasserstoffsäure Salze oder Fluoride werden durch Einw. von HF auf die betr. Metalle erhalten; Blei, Gold, Platin sind unl. in HF; im Gegensatz zu den anderen Haliden ist Silberfluorid in W. lösl., Natriumaluminiumfluorid (S. 189) u. die Fluoride der Calciumgruppe in W. unl.; überschüssige HF löst W. unl. Fluoride zu sauren Fluoriden, z. B. zu  $\text{CaF}_2 + 2\text{HF}$ .

Auch beim Neutralisieren mit Basen bildet sie zuerst saure Salze, z. B.  $(\text{NH}_4)\text{HF}_2 (= \text{NH}_4\text{F} + \text{HF})$ ,  $\text{NaHF}$  usw., die dann mit überschüssiger Base oder beim Schmelzen in neutrale Salze, z. B.  $\text{NH}_4\text{F}$ ,  $\text{NaF}$  usw. übergehen; mit den meisten Metalloxyden u. vielen Nichtmetalloxyden bildet HF den Sauerstoffsäuren analog konstit. Säuren, z. B.  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  analog  $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{HBF}_4$  analog  $\text{HBO}_2$ , u. außerdem bildet sie komplexe Salze, z. B.  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  usw.

*Erkenn.* Durch die glasätzende Wirkung: Fluoride werden im Bleitiegel mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt, wobei man die entweichenden feuchten Flußsäuredämpfe auf eine Glasplatte einwirken läßt, die mit Wachs oder Paraffin überstrichen ist, in das Buchstaben eingraviert sind; nach dem Abwischen des Wachses sind die Buchstaben im Glase eingätzt.

### Elemente u. Verbindungen der Stickstoffgruppe.

#### Stickstoff. Phosphor. Arsen. Antimon.

Diese Elemente sind in ihren Verb. vorwiegend drei- u. fünfwertig.

Mit steigendem Atomgew. nimmt deren Dichte, Schmelzpunkt, Siedepunkt, sowie der metallische Charakter zu; von nacherwähnten Verb. dieser Elemente können die des Stickstoffs meist nur indirekt dargestellt werden.

Die Verb. mit H haben meist Basencharakter (nur Azoimid,  $\text{N}_3\text{H}$ , ist eine Säure), die Verb. mit O haben meist Säurecharakter; der bas. Charakter der H-Verb. u. der Säurecharakter der O-Verb. nimmt mit steigendem Atomgew. immer mehr ab.

Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ) vereinigt sich mit allen Säuren zu Salzen; Phosphorwasserstoff ( $\text{PH}_3$ ) verbindet sich nur mit HBr u. HJ, Arsenwasserstoff ( $\text{AsH}_3$ ) u. Antimonwasserstoff ( $\text{SbH}_3$ ) zeigen keine bas. Eigensch. mehr.

Tri- u. Pentoxyde des Stickstoffs, Phosphors, Arsens sind Säureanhydride, die des Antimons auch zugleich Basenanhydride.

Mit S, Se, Te u. Halogenen bilden sie feste Verb., von denen die Chloride (außer denen des N) durch W. zersetzt werden.

Mit Metallen geben sie Verb., von denen die Nitride u. Phosphide durch W. zersetzt werden.

Wismut, Vanadium, Niobium, Tantal, die sich im period. System hier anschließen (S. 99), besitzen vollständig metallischen Charakter u. werden daher erst bei den Metallen besprochen; sie verbinden sich, außer Bismut, nicht mehr mit H.

#### 1. Stickstoff oder Nitrogenium.

Atomgewicht 14 = N. Entdeckt von Scheele u. Priestley 1772.

*Vork.* Frei in manchen Quellen u. Vulkangasen in der Luft, zu 78,1 Vol. Proz., adsorbiert in allen Eruptivgesteinen (d. h. in Gesteinen vulkanischen Ursprungs), im Ackerboden, Blut.

Gebunden namentlich als Kaliumnitrat  $\text{KNO}_3$  (Salpeter, daher Nitrogenium, von Nitron Salpeter u. gennao erzeuge), Natriumnitrat  $\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter), ferner als Ammoniak  $\text{NH}_3$  (S. 193) u. als Bestandteil der Eiweißstoffe u. vieler anderer org. Verb. der Pflanzen u. Tiere, sowie der fossilen Pflanzen (Steinkohlen).

*Bild.* 1. Aus Luft, die sich in einem durch Quecksilber abgeschlossenen Glasrohr befindet, entfernt man deren O durch Einführen starker Reduktionsmittel, z. B. von Phosphor, Alkalimetallen, Hyposulfiten, Cuprochlorid, best. organ. Verb. (s. Pyrogallol). In einer mit Luft gefüllten, durch W. abgeschlossenen Glasglocke verbrennt entzündeter Phosphor mit dem O der Luft zu Phosphorpentoxyd ( $P_2O_5$ ) das sich im W. zu Metaphosphorsäure löst:  $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ . Beim Leiten von Luft über glühende unedle Metalle wird von diesen der O gebunden.

Aus Luft erhaltener N enthält stets geringe Mengen von fünf anderen gasförm. Elementen (den sog. Edelgasen), die sich nur schwierig trennen lassen (s. Elemente der Argongruppe).

2. Durch Einleiten von Cl in überschüssige Ammoniaklös. (S. 198):  $NH_3 + 3Cl = 3HCl + N$ ; dabei bildet HCl mit dem noch unzersetzten Ammoniak weiße Dämpfe von Ammoniumchlorid,  $NH_4Cl$ , welche sich im W. lösen; ist Cl im Überschuß, so verbindet sich dieses mit dem nasz. H zu explodierendem Chlorstickstoff,  $NCl_3$ , der sich in gelben Tropfen abscheidet.

3. Bei der Elektrolyse einer wäss. Lös. von Ammoniak,  $NH_3$  (S. 193).

4. Manche org. N-Verb. spalten diesen beim Erhitzen oder bei der Oxydation ihrer Lös. ab (s. Amine, Harnstoff, Diazoverb.); alle org. N-Verb. spalten diesen ab beim Glühen mit Cuprioxyd (Qual. u. quant. Best. des N in org. Verb., s. Elementaranalyse).

5. Gewisse Spaltpilze, die sog. Salpeterfresser, nehmen gebundenen N aus dem Erdreich (namentlich aus dessen Salpeter) als Nahrung auf u. geben freien N an die Luft ab; ohne ihre Tätigkeit würde die Erde allmählich in eine Salpeterwüste verwandelt.

*Darst.* 1. Durch Kochen einer wäss. Lös. von Ammoniumnitrit:  $NH_4NO_2 = 2N + 2H_2O$ , d. h. man mischt die Lös. von Kaliumnitrit ( $KNO_2$ ) u. Ammoniumchlorid ( $NH_4Cl$ ), wobei Ammoniumnitrit entsteht. (Ammoniumnitrat liefert erhitzt Stickstoffoxydul, S. 200).

2. Durch Erwärmen einer wäss. Lös. von Ammoniak mit Hypochloriten (Chlorkalk) oder Hypobromiten:  $3CaCl(OCl) + 2NH_3 = 3CaCl_2 + 3H_2O + 2N$ .

3. Im großen durch freiwilliges Verdunsten flüss. Luft; hierbei entweicht zuerst N (gemengt mit den Edelgasen, s. oben 1), der in eisernen Zylindern auf 100 Atm. komprimiert in den Handel kommt u. zur Darst. von Ammoniak (S. 194<sub>3</sub>), Kalkstickstoff (S. 194<sub>2</sub>), Nitriden (s. unten), zum Füllen von Halbwattglühlampen usw. dient.

*Eigensch.* Geruch- u. geschmackloses Gas, 0,97 leichter wie Luft, bei  $-195^\circ$  flüssig werdend, bei  $-213^\circ$  krist.; N ist weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend u. wirkt erstickend, wie jedes O-freie Gas, ist aber nicht giftig (daher sein Name Stickstoff u. sein französ. Name Azote (a ohne, zoein leben); in W. ist er fast unl., Holzkohle adsorbiert bei  $0^\circ$  15 Vol. N, bei  $-185^\circ$  155 Vol. N.

Chem. ist N ziemlich träge; in der Kälte verbindet er sich direkt nur mit Lithium, in der Hitze aber mit einer größeren Anzahl von Metallen u. Metalloïden zu Nitriden, z. B. zu Lithiumnitrid ( $Li_3N$ ), Magnesiumnitrid ( $Mg_3N_2$ ), Bornitrid (BN), welche mit W. den N als Ammoniak ( $NH_3$ ) ab-

spalten, (S. 194<sub>4</sub>); glühendes Calciumcarbid bindet N zu Kalkstickstoff:  
 $\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \rightleftharpoons \text{CaCN}_2 + \text{C}$  (über 1000° verläuft u. Proz. umgekehrt).

Nasz. N. bildet mit nasz. H Ammoniak ( $\text{NH}_3$ ), mit Halogenen explodierende Verb., z. B. Chlorstickstoff ( $\text{NCl}_3$ ), mit O bildet er 5 Verb., davon aber direkt nur Stickstoffoxyd (NO), mit S bildet er indirekt den explosiven, gelben, krist. Schwefelstickstoff ( $\text{N}_4\text{S}_4$ ) u. rotes, flüss. Stickstoff-pentasulfid ( $\text{N}_2\text{S}_5$ ).

Die Zahl der indirekt dargestellten organ. Verb. des N ist so groß, daß sie fast eine gesonderte Betrachtung als Chemie der Stickstoffverb. erfordert.

Alle Verb. deren Namen die Silbe „az“ enthalten (von Azote) sind N-Verb.

N dient zur Füllung von Wolframmetallfadenlampen, die wegen ihres geringen Stromverbrauchs Halbwattlampen heißen.

Die beiden Atome in der  $\text{N}_2$ -Mol. werden erst bei sehr hoher Temp. getrennt; diese Trennung können aber gewisse Bodenbakterien (Clostridium u. Azobakter) hervorbringen u. so den N der Luft direkt zu Nahrungseiweiß verarbeiten, ferner die Knöllchenbakterien, welche an den Wurzeln der Leguminosen leben (stickstoffsammelnde Bakterien), während alle anderen Pflanzen freien N nicht nutzbar machen können, sondern nur den N der Salpetersäure, bzw. des Ammoniaks. Reinkulturen dieser wenig verbreiteten Bakterien dienen als Nitragin zur Impfung der mit Leguminosen beplanten Felder.

*Erkenn.* 1. N ist an der Abwesenheit aller für andere Gase charakt. Eigensch. erkennbar (s. Gasanalyse). 2. Leitet man N über glühendes Magnesium, so entsteht Magnesiumnitrid, das mit Wasserdampf Ammoniak entwickelt:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{HOH} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$ .

**Aktiver Stickstoff** ist eine allotrope Modif., welche schon in der Kälte sehr reaktionsfähig ist, z. B. bildet er mit vielen Metallen Nitride, mit Acetylen ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) Blausäure,  $2\text{CHN}$ , mit Ozon Stickstoffoxyd, NO.

Er entsteht, wenn gewöhnl. N starken elekt. Induktionsfunken ausgesetzt wird, worauf der entstandene aktive N noch bis 20 Sekunden im Dunkeln ein gelbes Nachleuchten zeigt; dasselbe rührt daher, daß die in N-Jonen gespaltenen N-Mol. sich unter Lichtentw. wieder verbinden.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Ammoniak,  $\text{NH}_3$ . Hydroxylamin,  $\text{NH}_2(\text{OH})$ .**

**Hydrazin,  $\text{N}_2\text{H}_4$ . Azoimid,  $\text{N}_3\text{H}$ .**

**Ammoniak,  $\text{NH}_3$ .** *Vork.* 1. In geringer Menge, meist gebunden an Säuren, in der Luft, im Regenw., Erdreich, von dem es in das Quellw. gelangt, einigen Mineralw. (Nauheim), in Vulkangasen, im Karnallitsalz, Guano, Steinkohlenruß, als Ammoniumsulfat in Mineral Maskagnin.

2. Gebunden im Tierreiche im Magen- u. Darminhalt, im Harn, Blut, im Pflanzenreiche im Ahorn, Zuckerrübe usw., als Fäulnis- u. Verwesungsprodukt der Tier- u. Pflanzenstoffe frei u. gebunden (s. Bild. 5).

*Bild.* 1. Ammoniumnitrat entsteht in geringer Menge durch Einw. des elekt. Funkens auf feuchte Luft:  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N} + \text{O} = \text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$  (s. salpetrige Säure), Ammoniumnitrit bei Verbrennungen an der Luft u. Elektrolyse lufthaltigen W. (S. 162, 2).

2. Durch den elekt. Funken auf ein Gemenge N +  $\text{H}_2$  (s. S. 195).

3. Im nasz. Zustande vereinigen sich N u. 3H zu  $\text{NH}_3$ , daher entsteht es aus den Oxyden des N u. deren Säuren durch nasz. H u. andere Reduktionsmittel; z. B. beim Lösen von Zink in sehr verd. Salpetersäure (s. S. 205), oder beim Erwärmen verd. Salpetersäure (bzw. deren Salzen) mit gepulvertem Aluminium, Zink, Eisen, namentlich bei einem Überschuß starker Basen; durch den H, der sich dabei entwickelt (z. B.  $\text{Al} + 3\text{NaOH} = \text{Al}(\text{NaO})_3 + 3\text{H}$ ) wird zuerst die Salpetersäure zu N reduziert:  $\text{HNO}_3 + 5\text{H} = 3\text{H}_2\text{O} + \text{N}$ , welcher sich dann mit dem nasz. H zu  $\text{NH}_3$  verbindet.

Auch beim Leiten eines Gasgemisches von NO u. H über erhitzten Platinasbest entsteht es:  $\text{NO} + 5\text{H} = \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

4. Viele Metallnitride (S. 192) bilden bei der Einw. von W. Ammoniak, z. B.:  $\text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{HOH} = 3\text{Mg}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$ . Viele organ. Verb. des N spalten bei der Hydrolyse (S. 164) diesen als  $\text{NH}_3$  ab (s. Nitrile u. Amide).

5. Bei der Fäulnis, d. h. der Zersetzung vieler org. N-Verb., z. B. von Harn, Kot, durch anaerobe Bakterien, ferner bei der trocknen Dest. (S. 47) solcher Stoffe (Vork. von  $\text{NH}_3$  im Leuchtgas, Tabakrauch usw.).

Kamelnist dient in baumlosen Steppen als Feuermaterial; beim Glimmen entwickelt er Ammoniak, das mit der aus dem Kochsalz des Mistes in der Hitze entstehenden HCl sich in den Rauchabzügen als  $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$  ansetzte u. nach der Oase des Jupiter Ammon Sal ammoniacum oder Salmiak genannt wurde, woraus auch der Name Ammoniak entstand.

6. Beim Glühen der meisten org. N-Verb. mit starken Basen oder beim Kochen derselben mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (s. Elementaranalyse).

Auch bei diesen Vorgängen treffen nasz. H u. N zusammen.

*Darst.* 1. Aus den Salzen des  $\text{NH}_3$  (den Ammoniums Salzen, S. 196), durch Erhitzen mit starken Basen, z. B. mit Alkalihydroxyden (KOH, NaOH, oder billigerem Calciumhydroxyd (gelöschem Kalk,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ); z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NH}_3$ ; diese Basen machen die schwächere Base  $\text{NH}_4\text{OH}$  frei, welche sofort in  $\text{NH}_3 + \text{HOH}$  zerfällt.

2. Durch Erhitzen der gesätt. wäss. Lös. des Ammoniaks (S. 196).

*Techn. Darst.* 1. Bei der trocknen Dest. der Steinkohlen (Koks- und Leuchtgasfabrikation), des Torfs u. der Melassenschlempe als Nebenprodukt; diese Stoffe enthalten bis 2 Proz. gebundenen N, welcher beim Erhitzen größtenteils mit dem ebenfalls gebundenen H Ammoniak bildet u. mit den entstandenen KW (dem Leuchtgas) entweicht; beim Leiten dieser Gase durch W. wird das  $\text{NH}_3$  absorbiert, die Lös. (Gaswasser) dann mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neutralisiert:  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (s. S. 197), u. zur Trockne verdampft; das zurückbleibende rohe Ammoniumsulfat wird durch Sublimation gereinigt u. dann durch Erhitzen mit Basen zerlegt (Prozeß oben).

2. Aus Stickstoff (Nebenprodukt bei der O-Darst. aus Luft), den man über glühendes Calciumcarbid,  $\text{CaC}_2$ , leitet, wodurch Kalkstickstoff entsteht:  $\text{CaC}_2 + 2\text{N} = \text{C} + \text{CaCN}_2$ , welcher mit Wasserdampf Ammoniak abspaltet:  $\text{CaCN}_2 + 3\text{HOH} = \text{CaCO}_3 + 2\text{NH}_3$  (Frank-Caros Verfahren).

3. Direkt aus 3 Vol. H u. 1 Vol. N, wenn man das Gemisch bei 200 Atm. Druck mit gewissen Katalysatoren (z. B. gepulvertem Uran in eisernen Röhren) nicht über 500° erhitzt, worauf das  $\text{NH}_3$  (bis 8 Proz.) durch Abkühlen aus dem Gasgemenge flüssig abgeschieden u. letzteres aufs neue über den Katalysator geleitet wird (Habers Verfahren).

4. Aluminiumnitrid, durch Leiten von N über ein glühendes Gemenge von Tonerde ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) u. Kohle entstehend, gibt mit Wasserdampf Ammoniak u. wieder verwendbare Tonerde:  $2\text{AlN} + 3\text{HOH} = 2\text{NH}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (Serpeks Verfahren).

*Eigensch.* Neutrales Gas, dessen charakt. Geruch kleinste Mengen erkennen läßt, 0,59mal so schwer als Luft, bei  $-34^\circ$  flüss., bei  $-75^\circ$  krist.

Es ist sehr reaktionsfähig u. viele Metalloide (S. 198, b) u. Metalle ersetzen seine H-Atome; z. B. entsteht beim Leiten von  $\text{NH}_3$ -Gas über erhitztes Kalium Kaliumamid  $\text{NH}_2\text{K}$ , über erhitztes Magnesium Magnesiumnitrid:  $3\text{Mg} + 2\text{NH}_3 = \text{Mg}_3\text{N}_2 + 6\text{H}$ , beide krist. Massen, wichtig für Synthesen.

Glühhitze oder andauernde elekt. Funken zerlegen 2 Vol.  $\text{NH}_3$ -Gas in 1 Vol. N- u. 3 Vol. H-Gas u. andererseits entsteht es aus letzteren Gasen durch den elekt. Funken (umkehrbare Reaktion):  $\text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N} + 3\text{H}$ , woraus sich seine qualit. u. quantit. Zusammensetzung ergibt (S. 145).

Auch bei der Elektrolyse der wäss. Lös. von  $\text{NH}_3$  erhält man am pos. Pole 1 Vol. N-Gas, am neg. Pole 3 Vol. H-Gas; Hypochlorite u. Hypobromite machen aus der wäss. Lös. von  $\text{NH}_3$  dessen N frei (S. 192, 2).

1 Vol. W. von  $15^\circ$  löst 730 Vol. (= 0,52 Gew.-T.)  $\text{NH}_3$ -Gas, weshalb man dieses über Quecksilber oder durch Luftverdrängung auffangen muß; die wäss. Lös. heißt Salmiakgeist, Ätzammoniak; ihr spez. Gew. ist um so kleiner, je größer ihr Ammoniakgehalt ist; sie hat den Geruch des Ammoniaks, reagiert alkalisch, fällt aus den Lös. der Schwermetallsalze meist deren Hydroxyde, z. B.  $\text{FeSO}_4 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , verhält sich also wie eine starke Base u. kann als eine wäss. Lös. von Ammoniumhydroxyd,  $\text{NH}_4^+\text{OH}$  gelten, welche  $\text{NH}_4$ -Ionen u. die alkalische Reaktion bedingende  $\text{OH}$ -Ionen (S. 84) enthält.

Die Verb.  $\text{NH}_4^+\text{OH}$  (entspr. der Base  $\text{K}^+\text{OH}$ ) ist zwar nicht frei bekannt, wohl aber org. Derivate derselben, die sog. Ammoniumbasen (s. Abt. 3).

Beim Erhitzen der wäss. Lös. entweicht wieder alles  $\text{NH}_3$  (S. 76).

Da flüss.  $\text{NH}_3$  beim Verdampfen viel Wärme braucht, u. schon bei  $10^\circ$  unter 7 Atm. Druck erhalten wird, so findet es Anw. in den Eiserzeugungsmaschinen von Carre u. Linde; es kommt in eisernen Zylindern in den Handel, leitet den elekt. Strom nicht, löst aber viele Elektrolyte u. wird durch deren weitgehende elektrolyt. Dissoziation, wie reines W. stark leitend; Alkali- u. Erdalkalimetalle lösen sich darin mit blauer Farbe, ohne chem. Änderung.

\*Liquor Ammonii caustici. Ammonia, Ammonium hydricum solutum, Ammoniakflüssigkeit, spez. Gew. 0,96, enthält 10 Gew.-Proz.  $\text{NH}_3$  u. wird durch Verdünnen des konz. Salmiakgeistes mit W. erhalten.

\*Liquor Ammonii arisatus enthält auch Weingeist u. Anisöl.

Durch Ersatz der H-Atome des  $\text{NH}_3$  durch anorg. oder org. Radikale entstehen zahlreiche Derivate desselben, z. B. Amidosulfonsäure,  $\text{NH}_2^+\text{SO}_3\text{H}$  Nitramid,  $\text{NH}_2^+\text{NO}_2$ , Methylamin  $\text{NH}_2^+\text{CH}_3$ , Sulfamid  $\text{NH}_2^+\text{SO}_2\text{NH}_2$ , usw.

Aber auch durch Anlagerung von einem oder mehreren Mol.  $\text{NH}_3$  an anorg. Salze bildet es Verb., z. B.  $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$ ; mit vielen Schwermetallsalzen bildet es komplexe Metallammoniakverb., die Ammine (S. 33).

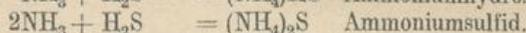
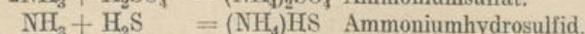
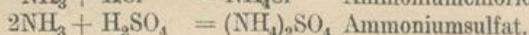
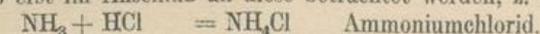
$\text{NH}_3$  ist an der Luft nicht brennbar, brennt aber in Flammen weiter, da es dabei auf seine Verbrennungstemp. erhitzt wird; es ist daher auch in reinem O brennbar u. umgekehrt O in Ammoniak; u. das Gemisch beider Gase explodiert beim Anzünden:  $2\text{NH}_3 + 3\text{O} = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$ .

Best. Bakterien (Nitromonaden, S. 203) oxydieren  $\text{NH}_3$  zu  $\text{HNO}_2$ , Chlor entzündet sich in  $\text{NH}_3$  unter Bild. weißer Dämpfe von Ammoniumchlorid (s.

S. 192,2), mit Chlorschwefel entsteht fester gelber explosibler Schwefelstickstoff:  $4\text{NH}_3 + 6\text{S}_2\text{Cl}_2 = \text{N}_4\text{S}_4 + 12\text{HCl} + 8\text{S}$ , mit Luft gemischt über glühende Kontaktstoffe geleitet bildet es Stickstoffoxyd (S. 204,2).

Festes Ammoniumnitrat löst bis zur Hälfte seines Gew.  $\text{NH}_3$ -Gas auf u. bildet damit eine Flüss. (Diverssche Flüss.), die langsam das  $\text{NH}_3$  wieder abgibt.

Salze des Ammoniaks.  $\text{NH}_3$  besitzt sowohl als feuchtes Gas als auch in Lös. stark bas. Eigensch. u. gibt mit Säuren durch direkte Addition Salze, welche die größte Ähnlichkeit mit den Alkalisalzen haben, u. deshalb erst im Anschluß an diese betrachtet werden, z. B.:



In den Salzen des  $\text{NH}_3$  ist also die Gruppe  $\text{NH}_4$  enthalten, welche wie ein einwertiges Metall die H-Atome der Säuren unter Salzbild. ersetzt; man nennt daher die frei unbekannte einwertige Gruppe  $\text{NH}_4$  Ammonium, und dementspr. die Salze des Ammoniaks Ammoniumsalze.

*Erkenn.* 1. Freies  $\text{NH}_3$  ist am Geruch zu erkennen, sowie an der Braunfärbung, die feuchtes Kurkumapapier u. an der Blaufärbung, die feuchtes, rotes Lackmuspapier in einer ammoniakhaltigen Atm. erleidet; später nehmen die Papiere, infolge der Verdunstung des  $\text{NH}_3$ , wieder ihre ursprüngliche Farbe an (Unterschied von nichtflüchtigen Basen).

2. Ein mit verd. Salzsäure benetzter Glasstab entwickelt in einer ammoniakhaltigen Atm. Dämpfe (Nebel) von Ammoniumchlorid.

3. In wäss. Lös. erkennt man geringste Mengen von  $\text{NH}_3$  oder dessen Verb. an der braunroten Trübung oder Fällung, die durch Nessler'sches Reagenz (s. dieses) entsteht; s. ferner „Ammoniumsalze“.

#### Hydroxylamin, $\text{NH}_2\text{OH}$ , Oxyammoniak.

*Bild.* Als Zwischenprodukt bei der Reduktion sehr verd. Salpetersäure ( $\text{HNO}_3$ , s. S. 205) durch nasz. Wasserstoff:  $\text{HNO}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$ , ferner bei der Zersetzung von Knallquecksilber (s. dieses) durch HCl.

*Darst.* 1. Durch Elektrolyse von in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gelöster  $\text{HNO}_2$  (s. Bild.).

2. Aus Alkalihydrosulfit mit Kaliumnitrit entstehendes hydroxylamin-disulfonsaures Kalium:  $2\text{KHSO}_3 + \text{KNO}_2 = \text{KOH} + \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{OH})$ , gibt mit W. Hydroxylamin:  $\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2(\text{OH}) + 2\text{HOH} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{KHSO}_4$ .

*Eigensch.* Explodierende, bei  $33^\circ$  schmelz., geruchlose, brennbare, zerfließliche Krist., stark reduzierend u. dabei Stickoxydul gebend:  $2\text{NH}_2\text{OH} + 2\text{O} = \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$ ; unter Bild. von  $\text{NH}_3$  kann es auch oxydieren; mit nasz. H gibt es  $\text{NH}_3$ . Die H-Atome der  $\text{NH}_2$ -Gruppe können durch anorg. oder org. Radikale ersetzt werden; mit org. Verb., die CO-Gruppen enthalten, bildet es dementspr. charakt. Derivate, die zum Nachweis dieser Gruppen dienen (s. Aldehyde u. Ketone); anorg. Derivate sind z. B. Hydroxylamin-sulfonsäure (S. 178), die H-Atome, auch der HO-Gruppe, sind durch Metalle ersetzbar, z.  $\text{H}_2\text{N}^-\text{ONa}$ .

Stark erhitzt explodiert es, in W. löst es sich mit alkal. Reaktion, anscheinend zu  $\text{HO}^-\text{NH}_2\text{OH}$ , denn es bildet mit Säuren durch Addition die Hydroxylaminiumsalze, z. B.  $\text{HO}^-\text{NH}_2^+\text{HCl}$ ; diese sind geruchlose, leichtl., giftige, reduz. Krist., erhitzt unter Abgabe von N zerfallend.

#### Hydrazin, $\text{H}_2\text{N}^-\text{NH}_2$ , Diamid. *Darst.* 1. Aus Diäzoessigsäure (s. diese).

2. Durch Hypochloritlös. auf überschüssige  $\text{NH}_3$ -Lös., wobei zuerst entstehendes Chloramin durch  $\text{NH}_3$  zerlegt wird:  $\text{NH}_2\text{Cl} + \text{NH}_3 = \text{N}_2\text{H}_4 + \text{HCl}$ .

3. Durch Einw. von  $\text{SO}_2$  auf Kaliumnitrit ( $\text{KNO}_2$ ) entsteht Stickoxyd-

kaliumsulfid, das in wäss. Lös. mit nasz. H (Natriumamalgam) Hydrazin bildet:  $K_2SO_3 \cdot N_2O_2 + 3H_2 = N_2H_4 + K_2SO_4 + H_2O$ .

Die frakt. Dest. der wäss. Lös. gibt Hydrazinhydrat,  $N_2H_4 + H_2O$ , das bei der Dest. mit festem Alkalihydroxyd wasserfreies Hydrazin liefert.

**Eigensch.** Eigenartig riechende, stark reduzierende, ätzende u. giftige Flüss., schon bei gew. Temp. flüchtig, bei  $113^\circ$  sied., bei  $1,5^\circ$  krist.; die H-Atome können durch Metalle, anorg. u. org. Radikale ersetzt werden (s. Hydrazine). Versch. Elemente bilden mit ihm kolloide Lös., in W. löst es sich mit alkalischer Reaktion zu Diammoniumhydroxyd (s. unten).

Hydraziniumsalze oder Diammoniumsalze entstehen durch Addition von Säuren an Hydrazin als geruchlose, leichtl. Krist.; starke Basen scheiden aus ihnen Diammoniumhydroxyd,  $H_2N^+NH_3^+OH^-$ , ab, während Diammoniumdihydroxyd,  $HO^-NH_2^+NH_3^+OH^-$ , nur in wäss. Lös. bekannt ist; die Salze leiten sich meist von ersterer Verb. ab, z. B.  $H_2N^+NH_3^+Cl^-$ , enthalten also das Radikal  $N_2H_5^+$  u. haben die Eigensch. des Hydrazins.

**Stickstoffwasserstoffsäure**,  $N_3H$  oder  $N=N^+NH^-$ , Azoimid.

**Darst.** 1. Eine eiskalte Lös. von salpetriger Säure,  $HNO_2$ , oder von Äthylnitrit,  $C_2H_5NO_2$ , wird in Hydrazinlös. gegossen:  $HNO_2 + N_2H_4 = N_3H + 2H_2O$ .

2.  $NH_3$ -Gas über erhitztes Natrium geleitet, gibt Natriumamid,  $NH_2^-Na^+$ , welches in Stickoxydulgas erhitzt, das Natriumsalz der  $N_3H$  liefert:  $2NH_2^-Na^+ + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$ ; durch Dest. dieses Salzes mit verd.  $H_2SO_4$  erhält man eine wäss. Lös. von  $N_3H$ .

3. Aus Chlorstickstoff mit Hydrazin:  $N_2H_4 + NCl_3 = N_3H + 3HCl$ .

4. Zuerst aus Benzoylhydrazid,  $H_2N^+NH(C_6H_5CO)$ , s. dieses.

Aus den so erhaltenen Lös. läßt sich durch vorsichtige Dest. die Säure abscheiden u. dann durch Behandeln mit Calciumchlorid entwässern.

**Eigensch.** Bei  $37^\circ$  siedende, ätzende, giftige Flüss., unerträglich riechend, mit glühenden Stoffen, häufig auch von selbst, heftig explodierend, bei  $-80^\circ$  krist.; von nasz. H wird sie zu Hydrazin +  $NH_3$  reduziert; ihre wäss. Lös. ist eine starke Säure, die alle Metalle löst, welche HCl löst u. sich gefahrlos aufbewahren läßt; sie dient auch zur einfachen Darst. versch. org. N-Verb.

Stickstoffwasserstoffsäure Salze oder Azide sind denen der HCl sehr ähnlich, abgesehen davon, daß sie explodieren; Bleiazid,  $Pb(N_3)_2$ , dient wie Knallquecksilber als Initialzündler (S. 121).

#### b. Verbindungen mit den Halogenen.

Diese Verb. sind als substituiertes  $N_3H$  (Azide) oder  $NH_2$  (Amide) zu betrachten, z. B. Jodazid,  $N_3J$ , aus Silberazid,  $N_3Ag$ , durch Jod, Chlorazid,  $N_3Cl$ , aus Natriumazid durch Natriumhypochloritlös. entstehend. Außer den Endprodukten der Substitution von  $NH_2$  kennt man Zwischenprodukte, z. B. Chloramin,  $NH_2Cl$ , bei der Einw. von wäss.  $NH_3$ -Lös. auf Natriumhypochloritlös. sich bildend:  $HN_3 + NaClO = NH_2Cl + NaOH$ .

**Chlorstickstoff**,  $NCl_3$ , Trichloramin. **Darst.** 1. Leitet man Chlor im Überschusse in wäss. Ammoniaklös., so scheidet sich  $NCl_3$  ab:  $NH_3 + 6Cl = NCl_3 + 3HCl$ .

2. Aus Ammoniumchloridlös. durch Elektrolyse, wobei das an der Anode freiwerdende Chlor auf das noch unzersetzte  $NH_4Cl$  einwirkt:  $NH_4Cl + 6Cl = NCl_3 + 4HCl$ .

**Eigensch.** Dicke, hellgelbe, stechend riechende Flüss., vom spez. Gew. 1,7, die beim Erschüttern, Erwärmen oder bei der Berührung mit vielen, namentlich org. Stoffen, häufig auch von selbst, unter äußerst heftiger Explosion in ihre Bestandteile zerfällt. In W. ist  $NCl_3$  ziemlich lösl., die Lös. zersetzt sich beim Stehen ruhig unter N-Entwicklung; die Lös. in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol usw. ist gefahrlos zu handhaben.

**Jodstickstoff**,  $NJ_3$ , sowie die Zwischenprodukte  $NHJ_2$ ,  $NH_2J$ ,  $N_2H_2J_2$  ( $= NH_2 + NJ_2$ ), entstehen bei Einw. der entspr. Mengen J auf die wäss. Lös. von  $NH_3$  als schwarze Pulver, trocken heftig explodierend.

## c. Gemenge mit Sauerstoff.

**Atmosphärische Luft** besteht bis zu 8000 Meter Höhe überall aus 78,1 Vol.-Proz. N, 21 Vol.-Proz. O u. 0,9 Vol.-Proz. Argon, bzw. aus 75,5 Gew.-Proz. N, 23,2 Gew.-Proz. O u. 1,3 Gew.-Proz. Argon.

Ferner enthält sie stets Spuren der Elemente Helium, Krypton, Neon, Xenon, sowie als Beimengungen etwas Wasserdampf (s. S. 165), Kohlendioxyd, Spuren von Wasserstoff, salpetrig- u. salpetersaurem Ammonium,  $H_2O_2$ , als Staub feinverteilte org. u. anorg. Stoffe u. Pilze, u. wo Steinkohlen gebrannt werden, Schweflige- u. Schwefelsäure.

Bei 20 Kilom. Höhe beträgt der O-Gehalt nur noch 15 Proz., bei 100 Kilom. ist nur noch H vorhanden (S. 156).

*Eigensch.* Geruch- u. farbloses Gas, fast unl. in W., namentlich trocken, ein schlechter Leiter der Wärme u. Elekt.; ein Liter wasserfreie Luft wiegt 1,29 g, ist also  $1000/1,29 = 775,1$  mal leichter als W.

Ihre Dichte auf  $O_2 = 32$  bezogen ist 29,0, welcher Zahl ihr Molekulargew. entspräche, wenn sie eine chem. Verb. wäre; zur Berechnung des spez. Gew. gasförmiger Stoffe in Bezug auf Luft als Einheit braucht man nur das Molekulargew. der betr. Gase durch 29,0 zu dividieren (s. S. 26).

Luft ist bei  $-193^\circ$  zu einer bläulichen Flüss. vom spez. Gew. 0,995 verdichtbar (S. 65), welche so langsam verdunstet, daß sie dabei sich nicht auf ihren Erstarrungspunkt abkühlt (S. 65); dies wird erst durch Verdunsten im Vakuum oder durch Abkühlen mit flüss. H erreicht, wobei sie bei  $-250^\circ$  zu einem farblosen Kristallbrei erstarrt.

Die Verflüssigung der Luft ist durch die Anw. des Gegenstromapparates (S. 65) sehr erleichtert, daher findet flüss. Luft Anw. zur Erzeugung niederer Temp., zur Darst. von O u. N, sowie als Sprengmittel (S. 207).

Da flüss. Luft sehr langsam verdunstet, wobei sie zuerst ihren N abgibt, so kann sie in offenen, gut isolierenden (sog. Weinholdschen oder Dewarschen) Gefäßen verschickt werden; in verschlossenen Gefäßen kann sie nicht versandt werden, da sie schon über  $-144^\circ$  durch keinen Druck mehr verdichtbar ist, also geschlossene Gefäße zertrümmert.

Bei der Temp. der flüss. Luft werden fast alle flüss. u. gasförmigen Stoffe fest u. chem. Umsetzungen treten meistens nicht mehr ein.

Das Verhältnis, in welchem Stickstoff, Sauerstoff u. Argon die Luft bilden, ist im Freien überall nahezu das gleiche, so daß man annehmen könnte, Luft sei eine chem. Verb. dieser Elemente; trotzdem ist Luft als ein Gemenge der betr. Gase zu betrachten, dessen gleichmäßige Zusammensetzung eine Folge der Diffusion der Gase ist (S. 69).

Durch Atmung, Verbrennung, Fäulnis, Verwesung wird der Luft zwar viel O entzogen u. als Kohlendioxyd ( $CO_2$ ) wieder zugeführt, aber die grünen Pflanzenteile nehmen das  $CO_2$  auf u. zersetzen es im Sonnenlichte unter O-Abscheidung, indem sie den Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verwenden (S. 160).

Daß Luft ein Gemenge ist beweist folgendes Verhalten:

1. Mischt man O, N u. Argon im Verhältnis wie sie Luft bilden, u. läßt elekt. Funken durchschlagen, so findet keine Wärmetönung (S. 117) statt u. das Gemenge zeigt alle Eigensch. wie vorher.

2. Die Gewichtsmengen von O, N u. Argon stehen zueinander weder im einfachen noch im multiplen Verhältnis ihrer Atomgew.

3. Schüttelt man Luft mit W., so löst sich darin mehr O wie N; treibt man die Luft durch Kochen wieder aus, so enthält sie jetzt 35 Volumproz. O (wichtig für Wassertiere); eine chem. Verb. müßte in W. gelöst, ihre Elemente in demselben Verhältnis enthalten wie ungelöst.

4. Flüssige Luft gibt beim Stehen zuerst das Argon u. den N ab, so daß sie nach einigen Tagen einen O-Gehalt bis 95 Proz. besitzt.

1. Quant. Best. des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft.

a. Ein best. Volum Luft wird in einer an einem Ende geschlossenen, mit Teilung in  $\frac{1}{10}$  ccm versehenen Glasröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrt u. dann genügend H zugeführt; läßt man nun zwischen in die Röhre führenden Platinspitzen einen elekt. Funken überspringen, so entsteht unter Explosion W., u. aus dem verminderten Volum der Gasmischung läßt sich der vorhanden gewesene O berechnen.

Z. B. 100 Volume Luft + 50 Volume H hinterlassen nach der Explosion 87 Volume Gas; es wurden demnach 63 Volume zu W. verdichtet, u. der dritte Teil hiervon = 21 Volume ist der in 100 Volumen Luft enthaltene O.

b. Man leitet ein gemessenes Volum Luft über gewogenes, glühendes Kupfer u. ermittelt dessen Gewichtszunahme, welche dem vorhanden gewesenen O entspricht (CuO-Bild.) u. Umrechnung in Volumproz. gestattet.

2. Quant. Best. des Wasserdampfes der Luft.

a. Physikalisch mit dem Hygrometer oder Psychrometer.

b. Chemisch, neben Kohlendioxyd, indem man aus einem Gefäße ein best. Volum W. auslaufen u. dafür Luft nachströmen läßt, welche vorher durch mit Calciumchlorid u. dann durch mit Kaliumhydroxyd gefüllte Röhren geleitet wurde. Die Gewichtszunahme der Calciumchloridröhren ergibt den Gehalt des durchgeleiteten Luftvolums an W., die der Kaliumhydroxydröhren an Kohlendioxyd (s. Elementaranalyse).

Die Wasserdampfmenge (Feuchtigkeit) der Luft ist von der Lufttemp. abhängig; 1000 Liter enthalten bei 15° 12,7 g. W., meist beträgt der Wasserdampf nur 50 bis 70 Proz. der zur Sättigung der Luft erforderlichen; ist die Menge größer, so erscheint die Luft schwül u. feucht, wenn kleiner, trocken.

3. Quant. Best. des Kohlendioxyds der Luft siehe oben 2 b.

Luft enthält im Freien durchschnittlich 0,04 Volumproz. Kohlendioxyd, kann aber in Innenräumen, bei Anwesenheit vieler Menschen oder beim Brennen vieler Gasflammen, auf einige Proz. steigen; derselbe soll erfahrungsgemäß dort nicht über 0,1 Volumproz. betragen; man kann daher durch Best. des Kohlendioxydgehalts einer Luft auf deren Güte schließen.

#### d. Verbindungen mit Sauerstoff.

Stickstoffoxydul, $N_2O$ .	Untersalpetrige Säure, $H_2N_2O_2$ .
Stickstoffoxyd, NO.	Nitrohydroxylaminsäure $H_2N_2O_3$ .
Stickstofftrioxyd, $N_2O_3$ .	Salpetrige Säure, $HNO_2$ .
Stickstoffdioxyd, $NO_2$ .	
Stickstoffpentoxyd, $N_2O_5$ .	Salpetersäure, $HNO_3$ .
	Übersalpetersäure, $HNO_4$ .

Diese Verb. haben meist analoge Zusammensetzung wie die O-Verb. des Chlors u. auch die Oxyde zerfallen beim Erhitzen unter O-Abgabe, jedoch nur  $N_2O_5$  unter Explosion (S. 184).

Stickstoffoxydul  $N_2O$  bewirkt eingeatmet angenehme Betäubung u. heißt daher auch Lust- oder Lachgas; Stickstoffoxyd, NO, u. Stickstoffdioxyd,  $NO_2$ , verhalten sich wie freie Radikale eines dreiwert., bzw. fünfwert. N-Atoms, Salpetrigesäure,  $HNO_2$ , u. Übersalpetersäure,  $HNO_4$ , sind nur in wäss. Lös. bekannt, Nitrohydroxylaminsäure,  $H_2N_2O_3$ , nur in ihren Salzen.

Die Oxyde entstehen, wenn auf die meisten Metalle oder Metalloide Salpetersäure,  $HNO_3$ , einwirkt, wobei mit zunehmender Konz. derselben

gasförmiges  $N_2O$ ,  $NO$  oder  $NO_2$  entsteht; meist erfolgt bei dieser Oxydation durch  $HNO_3$  die Bild. von farblosem Stickstoffoxyd  $NO$ , z. B.  $3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$ , welches mit  $O$ , also auch an der Luft, in rotes Stickstoffdioxyd  $NO_2$  übergeht.

Letzteres bildet bei niedriger Temp. gelbes flüss., bzw. festes Stickstofftetroxyd  $N_2O_4$ , das mit Basen in Salze der salpetrigen Säure  $HNO_2$  nebst der Salpetersäure  $HNO_3$  übergeht  $N_2O_4 + 2KOH = H_2O + KNO_2 + KNO_3$ , u. daher das gemischte Anhydrid beider Säuren ist:  $2N_2O_4 = N_2O_3 + N_2O_5$ .

Salpetrigsaure Salze oder Nitrite u. salpetersaure Salze oder Nitrate entstehen durch Verwesung org. Pflanzen- u. Tierstoffe aus dem dabei zuerst gebildeten Ammoniak u. finden sich daher oft im Erdreich u. Grundwasser; sie sind, nebst ihren Säuren, starke Oxydationsmittel, Salpetrigsäure u. Nitrite andererseits durch ihr Bestreben in Salpetersäure, bzw. Nitrate zu bilden, auch Reduktionsmittel.

**Stickstoffoxydul**, Stickoxydul,  $N_2O$  oder  $N=N=O$ , Lustgas, Lachgas.

*Bild.* Neben  $NO$  bei Einw. von Salpetersäure mit etwa 18proz.  $HNO_3$  auf viele Metalle (S. 206), namentlich auf Zinn oder Zink, ferner durch gelinde Oxydation von Hydroxylamin,  $NH_2OH$ , oder Azoimid,  $N_2H$ .

*Darst.* Durch Erhitzen von Ammoniumnitrat:  $NH_4NO_3 = 2H_2O + N_2O$ , oder einer wäss. Lös. des isomeren Hydroxylaminnitrits  $(HO)NH_2(HNO_2)$ .

*Eigensch.* Geruchloses, neutrales Gas, 1,51mal schwerer wie Luft, süßlich schmeckend, bei  $-88^\circ$  flüssig, bei  $-103^\circ$  krist., lösl. in 1 Vol. W. von 15%. Erhitzt zerfällt es leicht in  $N_2 + O$ , weshalb viele entzündete Stoffe u. glimmende Kohle darin so intensiv wie in  $O$  verbrennen u. es mit dem gleichen Vol.  $H$  gemischt beim Anzünden explodiert.

Es unterscheidet sich aber vom  $O$  dadurch, daß schwachbrennender Schwefel darin erlischt, da er nicht die zur Zerlegung des Gases nötige Wärme hat, u. daß es mit farblosem Stickoxydgas kein rotes Stickstoffdioxydgas gibt.

Erhitzt man Natrium in einem best. Volum  $N_2O$ , so verbrennt es zu Natriumoxyd, u. es bleibt ein dem angewandten Volum gleiches Volum  $N$  zurück. Da nun 2 Volume  $N_2O$  44 Gewichtst. wiegen, wenn 2 Volume  $N$  28 Gewichtst. wiegen, so muß der gebundene  $O$  16 Gewichtst. = 1 Volum betragen, u. es ergibt sich daraus die Zusammensetzung  $N_2O$  (s. Stickoxyd).

**Untersalpetrigsäure**,  $H_2N_2O_2$  oder  $HO^{\cdot}N^{\cdot}N^{\cdot}OH$ , Nitrosylsäure, entsteht nicht aus  $N_2O + H_2O$ , zerfällt aber bald in diese (s. unten).

In Lös. erhält man sie aus salpetriger Säure mit Hydroxylamin:  $HNO_2 + NH_2OH = H_2N_2O_2 + H_2O$ , wasserfrei aus Silberhyponitrit,  $Ag_2(NO)_2$ , mit einer Lös. von  $HCl$  in Ä.:  $Ag_2(NO)_2 + 2HCl = 2AgCl + 2HNO$ , worauf es nach dem Verdampfen des Ä. in leicht explodierenden Krist. erhalten wird.

Untersalpetrige Salze oder Hyponitrite entstehen durch  $H$  auf wäss. Lös. der Nitrate oder Nitrite u. Abdampfen der Lös., aus den Lös. der Alkalihyponitrite fällt Silbernitrat hellgelbes Silberhyponitrit (s. oben); mit  $H_2SO_4$  zerfällt die freiwerdende untersalpetrige Säure sofort in  $H_2O + N_2O$ .

**Stickstoffoxyd**, Stickoxyd,  $NO$ . Bild. 1. Durch Einw. von Salpetersäure mit etwa 30 Proz.  $HNO_3$  auf die meisten Metalle (s. Salpetersäure) u. auch auf viele Metalloide (s. Arsen- u. Phosphorsäure).

2. Bei allen Oxydationen mit  $HNO_3$ , meist neben  $NO_2$  (S. 206).

3. Aus seinen Elementen durch Einw. des elekt. Funkens; ist  $W$ . zugegen, so entsteht zugleich etwas Ammoniumnitrit,  $NH_4NO_2$ , bei überschüssigem  $O$  entsteht aus  $NO$  sofort  $NO_2$ , u. wenn  $W$ . zugegen ist, auch etwas Ammoniumnitrat, z. B.  $2N + 2H_2O + O = NH_4NO_3$ .

*Darst.* 1. Im großen aus Luft zur Darst. von Salpetersäure (s. S. 203, 3).

2. Durch Einw. von konz. Salpetersäure auf Kupfer (s. oben).

3. Durch Reduktion der Salpetersäure beim Erhitzen derselben mit Ferrochlorid u. Salzsäure:  $3FeCl_2 + 3HCl + HNO_3 = 3FeCl_3 + 2H_2O + NO$ .

4. Rein durch Leiten der nach 2. u. 3. erhaltenen Gase in eine wäss. Lös. von Ferrosalz, mit dem sich NO verbindet (z. B. zu  $\text{FeCl}_2 + \text{NO}$ ), während mit entstandene andere Oxyde des Stickstoffs ungelöst entweichen; erhitzt man die erhaltene Lös., so entweicht NO (s. Erk. der Salpetersäure S. 205).

**Eigensch.** Neutrales Gas, 1,04mal schwerer als Luft, bei  $-154^\circ$  flüssig, bei  $-167^\circ$  krist.; 1 Vol. ist in 20 Vol. W. von  $15^\circ$  löslich. Erhitzt zerfällt es von  $700^\circ$  an in  $\text{N} + \text{O}$ , weshalb viele entzündete Stoffe darin so intensiv wie in O verbrennen; da es zur Zerlegung höhere Temp. erfordert, wie  $\text{N}_2\text{O}$ , so erlischt darin glimmende Kohle oder brennender Schwefel. Mit H gemischt verbrennt es ohne Explosion:  $\text{NO} + 2\text{H} = \text{N} + \text{H}_2\text{O}$ .

Von allen anderen Gasen unterscheidet es sich dadurch, daß es bei O-Zutritt durch Bild. von  $\text{NO}_2$  braunlich wird (s.  $\text{N}_2\text{O}$ ).

Mit Schwefelkohlenstoff gemischt u. entzündet verbrennt es mit intensiv blauer, an chem. wirksamen Strahlen reicher Flamme.

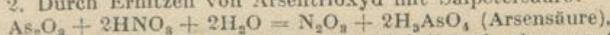
Beim Erhitzen von Natrium in einem best. Volum NO bleibt die Hälfte des Volums als N übrig, woraus sich die Zusammensetzung ergibt (s. NO).

Mit Chlor bildet es braunes, flüss. Nitrosylchlorid,  $\text{NO}\cdot\text{Cl}$  (s. unten).

**Nitrohydroxylaminsäure**,  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$  oder  $\text{HO}\cdot\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ , (früher betrachtet als  $\text{HO}\cdot\text{NH}\cdot\text{NO}_2$ , daher der falsche Name), entsteht nicht aus  $2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ , zerfällt aber durch Säuren aus ihren Salzen frei gemacht, sofort in diese; ihre Salze entstehen aus Äthylnitrat mit Hydroxylamin bei Gegenwart von Basen:  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + \text{NH}_2\cdot\text{OH} = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . Wie NO ein zweiwert. N-Atom.

**Stickstofftrioxyd**, Salpetersäureanhydrid,  $\text{N}_2\text{O}_5$  oder  $\text{ON}\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$ .  
**Darst.** 1. Aus festen Nitriten mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , durch Zerfall der entstehenden salpetrigen Säure, z. B.  $2\text{NaNO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_2$ ;  $2\text{HNO}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_5$ .

2. Durch Erhitzen von Arsentrioxyd mit Salpetersäure:



3. Aus gleichen Vol. Stickoxyd + Stickdioxyd oder aus 4 Vol. Stickoxyd + 1 Vol. O-Gas:  $\text{NO} + \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_5$ .  $2\text{NO} + \text{O} = \text{N}_2\text{O}_5$ .

**Eigensch.** Rotbraunes, stark oxydierendes Gas, bei  $3^\circ$  zu einer grünen Flüss. verdichtbar, welche bei  $-105^\circ$  zu blauen Krist. erstarrt. Tetramethylbasenpapier (s. S. 163) färbt es gelb. Schon mit Spuren von W. zerfällt es, so daß das nach 1. u. 2. erhaltene, feuchte Gas ein Gemenge von NO u.  $\text{NO}_2$  ist, das erst bei der Verflüssigung sich zu  $\text{N}_2\text{O}_5$  verbindet.

Schwefelsäure absorbiert  $\text{N}_2\text{O}_5$  (bzw.  $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) unter Bild. von Nitrosylschwefelsäure:  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{O}\cdot\text{NO}$  (Bleikammerkrist. S. 149).

**Salpetrige Säure**,  $\text{HNO}_2$  oder  $\text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{OH}$ . **Vork.** In manchen Pflanzensäften, im Speichel u. Nasenschleim finden sich Spuren von Alkalinitriten.

**Bild.** 1. Ammoniumnitrit,  $\text{NH}_4\cdot\text{NO}_2$ , entsteht in kleiner Menge beim Verdunsten von W. u. bei der Einw. des elekt. Funkens auf feuchte Luft (s. Salpetersäure), bei allen Verbrennungsprozessen (z. B. von H oder Magnesium) u. langsamen Oxydationen (z. B. von Phosphor) in feuchter Luft:  $2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\cdot\text{NO}_2$ , sowie bei der Elektrolyse von lufthaltigem W.

2. Als Zwischenprodukt bei Bild., bzw. Reduktion, der Nitrate durch Bakterien (S. 203), daher gebunden oft im Brunnenw. u. Erdreich.

3. Durch gelinde Oxydation von  $\text{NH}_3$ , durch Einw. von nasz. H auf verd. Salpetersäure (s. S. 176), neben dieser aus  $2\text{NO}_2$  durch W. (S. 173).

**Darst.** 1. Flüss.  $\text{N}_2\text{O}_5$  gibt mit wenig eiskaltem W. eine blaue saure Lös., die jedenfalls aus konz.  $\text{HNO}_2$  besteht, da sie bei gew. Temp. oder durch viel W. folgendermaßen zerfällt:  $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ .

2. Verd. Lös. der Nitrite mit verd. Säuren versetzt enthalten  $\text{HNO}_2$ , die beim Erwärmen der Lös. zerfällt:  $2\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{HOH} + \text{NO} + \text{NO}_2$ .

**Eigensch.** Lös. der salpetrigen Säure, bzw. deren Zersetzungsprodukte, wirken oxydierend, bleichen daher Pflanzenfarbstoffe u. machen aus Jodsalzen J frei:  $2\text{KJ} + 2\text{HNO}_2 = 2\text{KOH} + 2\text{J} + 2\text{NO}$ ; andererseits wirken sie reduzierend, wobei Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , bzw.  $\text{NO}_2$ , entsteht; z. B. entfärben angesäuerte Lös. der Nitrite rote Kaliumpermanganatlös.:  $5\text{HNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 5\text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$  (Anw. in der Maßanalyse S. 124).

Wie in anderen Säuren ist in  $\text{ON}^{\cdot}\text{OH}$  die HO-Gruppe durch versch. Atome oder Atomgruppen ersetzbar; solche Derivate sind z. B.  $\text{ON}^{\cdot}\text{Cl}$  Nitroschlorid oder Nitrosylchlorid,  $\text{ON}^{\cdot}\text{SO}_2^{\cdot}\text{OH}$  Nitrososulfonsäure,  $\text{ON}^{\cdot}\text{O}^{\cdot}\text{SO}_2^{\cdot}\text{OH}$  Nitrosylschwefelsäure,  $\text{ON}^{\cdot}\text{HN}^{\cdot}\text{NH}_2$  Nitrosohydrazin (S. 177).

Salpetrigsaure Salze oder Nitrite sind beständiger; sie entstehen beim Sättigen der wäss. Lös. von  $\text{HNO}_2$  mit Basen u. Abdampfen zur Krist.; z. B.  $\text{HNO}_2 + \text{KOH} = \text{KNO}_2 + \text{HOH}$ ; Alkalinitrite entstehen beim vorsicht. Erhitzen ihrer festen Nitrate, z. B.  $\text{KNO}_3 = \text{KNO}_2 + \text{O}$ .

Im großen werden sie neben Nitraten (bei deren Darst. aus Luft, S. 174) aus  $\text{NO}_2$  mit Basen dargestellt, z. B.  $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{HOH}$ .

Nitrite lassen sich von zwei tautomeren salpetrigen Säuren, nämlich von  $\text{O}^{\cdot}\text{N}^{\cdot}\text{OH}$  u.  $\text{O}^{\cdot}\text{N}(\text{H})^{\cdot}\text{O}$  ableiten, von letzterer auch die durch Einw. von Salpetersäure auf viele org. Verb. entstehenden Nitroverb. (s. S. 205).

Nitrite sind von großer Bedeutung zur Darst. wertvoller org. Azofarbstoffe aus karbozykl. Ammoniakderivaten (s. unten).

**Erkenn.** 1. Mit Säuren entwickeln feste Nitrite braune Gase ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ), da die freigemachte  $\text{HNO}_2$  sofort zerfällt (s. Darst. 2).

2. Nitritlös. werden nach dem Ansäuern durch Jodkaliumstärkekleister geläut (Nachweis neben Nitraten).

4. Ferrosulfatlös. mit neutralen Nitritlös. gemischt wird tiefbraun, Nitrate geben diese Reaktion nur in saurer Lös. (S. 205<sub>2</sub>).

5. Der Nachweis von Spuren (z. B. in Trinkw. s. S. 139) neben Nitraten erfolgt mit zykl. Aminen, welche mit  $\text{HNO}_2$  Diazoverb. geben, die sich mit zykl. Aminen oder Phenolen zu Azofarbstoffen umsetzen; z. B. färbt Metaphenylendiamin angesäuerte Nitritlös. gelb bis braun, Erdmanns Reagens (Aminobenzoesäure + Aminonaphthol) leuchtend rot, Lunges Reagens aus Sulfanilsäure +  $\alpha$ -Naphthylamin tiefblaurot.

**Stickstoffdioxid,  $\text{NO}_2$ , Stickstoffperoxyd.** *Bild.* Neben  $\text{NO}$  bei Einw. von Salpetersäure mit über 40 Proz.  $\text{HNO}_3$  auf viele Metalle u. Nichtmetalle (s. S. 206) sowie bei den meisten Oxydationen mit  $\text{HNO}_3$ ; u. bei der Verbrennung von  $\text{NH}_3$  in  $\text{O}$  (S. 195).

*Darst.* 1. Man erhitzt Bleinitrat:  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ .

2. Man mischt 2 Vol. Stickoxyd u. 1 Vol.  $\text{O}$  u. leitet die Gase durch eine abgekühlte Röhre, in der sich  $\text{NO}_2$  als  $\text{N}_2\text{O}_4$  (s. unten) verflüssigt.

3. Im großen (zur Darst. von Salpetersäure) durch Oxydation des aus Luft durch den elekt. Flammenbogen erhaltenen  $\text{NO}$  (s. S. 203<sub>2</sub>).

*Eigensch.* Rotes, giftiges, stark oxydierendes Gas, daher aus Jodiden Jod frei machend u. die Verbrennung vieler Stoffe unterhaltend, 1,5mal schwerer als Luft, in W. mit saurer Reaktion lösl. (s. unten), daher früher Untersalpetersäure genannt. In  $\text{HNO}_3$  gelöst bildet es die rauchende Salpetersäure (S. 203).

Von  $150^\circ$  an zerfällt es zunehmend  $\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{NO} + \text{O}$ ; mit abnehmender Temp. wird es immer heller, wobei das Volumgew. stetig zunimmt, indem immer mehr  $\text{NO}_2$ -Mol. in  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Mol. übergehen, u. verdichtet sich zuletzt zu

Stickstofftetroxyd,  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{O}_2\text{N}^{\cdot}\text{NO}_2$ , welches bei  $0^\circ$  eine hellgelbe Flüss., bei  $-20^\circ$  farblose Krist., welche bei  $-12^\circ$  schmelzen; über  $0^\circ$  wird die Flüss., infolge zunehmenden Zerfalls im  $\text{NO}_2$ , immer gelber, bei  $26^\circ$  siedet sie u. bei  $140^\circ$  besteht sie nur noch aus  $\text{NO}_2$  (s. S. 44). Flüss.  $\text{N}_2\text{O}_4$  oxydiert Metalle unter Bild. von Nitraten, z. B.  $\text{Hg} + \text{N}_2\text{O}_4 = \text{HgNO}_3 + \text{NO}$ , oder gibt mit denselben unbeständige Nitrometalle, z. B.  $\text{Cu}_2^{\cdot}\text{NO}_2$ .

$\text{N}_2\text{O}_4$  ist als das gemischte Anhydrid der Salpetersäure u. salpetrigen Säure ( $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{N}_2\text{O}_4$ ) zu betrachten, denn mit eiskaltem W. bildet es Salpetersäure u. Konz., blaue salpetrige Säure:  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ ; mit W. von gew. Temp. zerfällt es in  $2\text{NO}_2$ , welches dann mit W. Salpetersäure u. salpetrige Säure bildet.  $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$ , während warmes W. die entstandene  $\text{HNO}_2$  sofort spaltet:  $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ ; mit Basen bildet es dementspr. Nitrate u. Nitrite, z. B.  $2\text{NO}_2 + 2\text{KOH} = \text{KNO}_3 + \text{KNO}_2 + \text{HOH}$ .

**Stickstoffpentoxyd  $\text{N}_2\text{O}_5$ , Salpetersäureanhydrid,** erhält man durch

Leiten von Chlorgas über Silbernitrat bei  $60^\circ$ :  $2\text{AgNO}_3 + 2\text{Cl} = 2\text{AgCl} + \text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}$ , oder durch Erhitzen von Phosphorpentoxyd ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) mit Salpetersäure:  $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$  (Metaphosphorsäure), wobei  $\text{N}_2\text{O}_5$  überdestilliert u. sich beim Abkühlen in Krist. abscheidet; dieselben schmelzen bei  $30^\circ$ , zersetzen sich bei etwas höherer Temp. langsam, bei starkem Erhitzen, sowie beim Aufbewahren, unter Explosion zu  $2\text{NO}_2 + \text{O}$ .

**Salpetersäure**,  $\text{HNO}_3$  oder  $\text{O}_2\text{N}^\cdot\text{OH}$ . *Vork. u. Bild.* 1. In ihren Salzen als Kaliumnitrat,  $\text{KNO}_3$  (Salpeter), als Calciumnitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  (Mauersalpeter), als Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter) in großen Lagern (Entstehung s. unten); manche Pflanzen u. Mineralw. enthalten Nitrate.

2. In geringer Menge neben etwas Ammoniumnitrat u. Ammoniumnitrit beim Durchschlagen elekt. Funken durch feuchte Luft (Vork. im Gewitterregenw.) u. bei Verbrennungsprozessen in der Luft.

3. Als ein Endprodukt d. Fäulnis tierischer Stoffe neben Nitraten.

Salpetersäure, bzw. Nitrate (s. diese), entstehen indem das bei allen Fäulnisprozessen durch best. luftscheue Spaltpilze gebildete Ammoniak durch andere, sog. nitrifizierende Spaltpilze (Nitromonaden) bei Luftzutritt oxydiert wird; von diesen oxydiert eine Art das Ammoniak zuerst zu Salpetersäure ( $\text{HNO}_2$ ), worauf eine andere Art, welche  $\text{NH}_3$  nicht angreift, die Salpetersäure zu Salpetersäure oxydiert. Es müssen aber zur Bild. von Nitraten stets größere Mengen von säure bindenden Verb. vorhanden sein, da sonst die Nitromonaden absterben; solche Verb. sind die Gesteine, welche dabei zersetzt werden, so daß Salpetersäure, neben Kohlensäure u. Humussäuren, die Verwitterung des Erdreichs u. der Gebirge einleitet u. unterstützt (Verwittern von Salzen s. S. 37).

4. Durch Lösen von  $\text{N}_2\text{O}_5$  in W. sowie durch Oxydation von  $\text{HNO}_2$ .

*Darst.* 1. Durch Dest. der Alkalinitrate, meist des Chilesalpeters ( $\text{NaNO}_3$ ) mit so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daß Natriumhydrogensulfat entsteht, erhält man je nach der Konz. der verwendeten  $\text{H}_2\text{SO}_4$  die versch. starken rohen Salpetersäuren:  $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{NaHSO}_4$  (S. 204).

Verwendet man bei der Darst. nur so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , daß Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , entsteht, so zerfällt infolge der Temperatursteigerung, ein Teil der Salpetersäure:  $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ ; das entstehende  $\text{NO}_2$  bleibt zum größten Teil in der noch unzersetzten konz. Salpetersäure gelöst u. man erhält so die rote rauchende Salpetersäure (S. 204).

2. Aus Luft zur Gewinnung salpetersaurer Salze, als Düngemittel statt des Chilesalpeters, indem man Luft durch einen elekt. Flammenbogen von etwa  $3000^\circ$  bläst, wobei  $\text{NO}$  entsteht, das sich beim Abkühlen mit den noch vorhandenen Luftsauerstoff zu  $\text{NO}_2$  verbindet, worauf man dieses mit W. in verd.  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{NO}$  zerlegt u. erstere auf Calciumnitrat (Norgesalpeter, Kalksalpeter) verarbeitet, oder durch Einleiten des  $\text{NO}_2$  in Alkalilauge Alkalinitrate nebst Alkalinitriten gewinnt (s.  $\text{NO}_2$ ), die man durch Umkristallisieren trennt.

Mit zunehmender Temp. nimmt die Bildung von  $\text{NO}$  aus dem  $\text{N} + \text{O}$  der Luft zu, aber anderseits auch der Zerfall von  $\text{NO}$  in  $\text{N} + \text{O}$ ; wird das gebildete  $\text{NO}$  rasch der hohen Temp. entzogen (S. 108), so tritt ein Gleichgewichtszustand ein, bei welchem die Luft etwa 2,5 Proz.  $\text{NO}$  enthält.

Dadurch daß der elekt. Flammenbogen durch einen Magneten zu einer Scheibe von etwa 2 Meter ausgezogen wird (Birkeland-Eydescher Prozeß) oder daß er durch Einblasen der Luft auf eine Länge von mehreren Metern ausgezogen wird (Schönherrscher Prozeß) wird der durchgeleitete Luftstrom rasch der hohen Temp. entzogen u. an den Wänden der Apparate aus Granit stark abgekühlt u. geht das gebildete  $\text{NO}$  mit dem Luftsauerstoff in  $\text{NO}_2$  über.

Beim Leiten der Gase durch W. zerfällt deren  $\text{NO}_2$  in  $\text{HNO}_3 + \text{NO}$  (S. 202), worauf letzteres wieder nebst Luft zur Darst. von  $\text{NO}_2$  dient; ist der  $\text{HNO}_3$  der L6s. auf 50 Proz. gestiegen, so wird sie mit Kalkstein neutralisiert u. dann abgedampft, bzw. auf Alkalinirate u. -nitrite verarbeitet.

3. Synth. erhaltenes Ammoniak wird mit der entspr. Menge Luft rasch über rotglühendes Ferrioxyd (oder Platin) geleitet:  $2\text{NH}_3 + 5\text{O} = 2\text{NO} + 3\text{H}_2\text{O}$ , u. das entstandene  $\text{NO}$  nach Darst. 2 auf  $\text{HNO}_3$  verarbeitet; während die Darst. aus Luft eine so verd.  $\text{HNO}_3$  liefert, daß nur deren Verarbeitung auf Nitrate lohnend ist, gestattet diese Methode die Darst. konz.  $\text{HNO}_3$  u. findet vorwiegend Anw.

Die nach 1 u. 3 erhaltenen wäss. Lös. der Salpetersäure werden durch Dest. konzentriert, wobei man eine 68 Proz.  $\text{HNO}_3$  enthaltende Säure gewinnt (s. unten), oder man destilliert mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , wobei man eine 94–99 Proz.  $\text{HNO}_3$  enthaltende Säure erhält.

Wasserfreie Salpetersäure erhält man durch starkes Abkühlen der etwa 98 Proz.  $\text{HNO}_3$  in Krist., welche bei  $-41^\circ$  schmelzen zu einer farblosen Flüss. vom spezif. Gew. 1,56; schon bei  $0^\circ$  wird sie gelblich durch teilweisen Zerfall ( $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ); bei  $86^\circ$  beginnt sie zu sieden u. gibt so lange Dämpfe von  $\text{HNO}_3$  ab, bis eine Säure mit 68 Proz.  $\text{HNO}_3$  entstanden ist, welche bei  $121^\circ$  unverändert destilliert; erhitzt man eine wasserreichere  $\text{HNO}_3$ , so entweicht W. bis der Siedepunkt von  $121^\circ$  erreicht ist, worauf wieder Säure mit 68 Proz.  $\text{HNO}_3$  destilliert (S. 72).

Rohe Salpetersäure des Handels \*Acidum nitricum crudum, spez. Gew. 1,38 bis 1,40, enthält 61 bis 65 Proz.  $\text{HNO}_3$ .

Reine, konz. Salpetersäure des Handels, spez. Gew. 1,41, enthält 68 Proz.  $\text{HNO}_3$ , u. wird durch Dest. roher  $\text{HNO}_3$  erhalten.

Salpetersäure der Apotheken, \*Acidum nitricum, spez. Gew. 1,153, enthält 25 Proz.  $\text{HNO}_3$ , wird durch Verdünnen reiner  $\text{HNO}_3$  erhalten.

Farblose rauchende Salpetersäure, spez. Gew. 1,50 bis 1,52, (Darst. s. oben) enthält über 94 Proz.  $\text{HNO}_3$  u. wird auch durch Einleiten von  $\text{HNO}_3$ -Dämpfen in verd. Salpetersäure erhalten; sie raucht, weil die entweichenden  $\text{HNO}_3$ -Dämpfe mit den Wasserdämpfen der Luft Nebel bilden.

Rote rauchende Salpetersäure, Acidum nitricum fumans, spezif. Gew. 1,50 bis 1,52, enthält bis 85 Proz.  $\text{HNO}_3$  u. 8 bis 12 Proz. gelöstes  $\text{NO}_2$ ; mit W. gemischt wird sie blau, dann grün, dann farblos, weil aus dem gelösten  $\text{NO}_2$  zuerst  $\text{HNO}_2$  u. dann  $\text{HNO}_3$  entsteht (S. 201).

*Eigensch.* Wasserfreie Salpetersäure ist eine neutrale, stark ätzende, rauchende Flüss.; rein sowie wasserhaltig ist sie zum größten Teil in ihre Ionen gespalten u. so eine der stärksten Säuren; sie enthält 76,1 Proz. O, der zum Teil, unter Bild. von  $\text{NO}$  oder  $\text{NO}_2$ , leicht abgegeben wird, weshalb sie eines der stärksten Oxydationsmittel ist.

Ihr Dampf durch glühende Röhren geleitet zerfällt:  $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ ; diese Zersetzung erleidet auch sie, u. teilweise ihre konz. wäss. Lös., beim Erhitzen oder am Lichte, weshalb sie allmählich gelb wird.

Alle Metalloide, außer Fluor, Chlor, Stickstoff u. denen der Argongruppe, werden von  $\text{HNO}_3$  oxydiert, unter Bild. von  $\text{NO}$ , bzw.  $\text{NO}_2$ , z. B. S zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , J zu  $\text{HJO}_3$ , P zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (S. 175, 189, 213, 1).

Alle Metalle, außer Gold, Platin, Iridium, Rhodium, Ruthenium, löst wasserhaltige  $\text{HNO}_3$  zu Nitraten, Antimon u. Zinn verwandelt sie in unl. Oxyde; hierbei wird kein H frei, sondern derselbe reduziert die überschüssige  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ , u. zwar entstehen um so höhere Oxyde, je konz. die Säure ist (Auftreten roter Dämpfe bei der Oxydation, bzw.

Auflösung vieler Stoffe durch  $\text{HNO}_3$ ); sehr verdünnt wird sie bis zu Hydroxylamin,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , oder  $\text{NH}_3$  reduziert.

Z. B. entsteht aus Zink mit Salpetersäure von 3 Proz.  $\text{NH}_2\text{OH}$ :  $3\text{Zn} + 7\text{HNO}_3 = 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + \text{HN}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$ ; mit Salpetersäure von 6 Proz.  $\text{NH}_3$ :  $4\text{Zn} + 9\text{HNO}_3 = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ ; mit Salpetersäure von 18 Proz.  $\text{H}_2\text{O}$ :  $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$ ; mit Salpetersäure von 30 Proz. entsteht  $\text{NO}$ :  $3\text{Zn} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ ; mit noch stärkerer Salpetersäure entsteht namentlich  $\text{NO}_2$ .

In  $\text{HO}\cdot\text{NO}_2$  kann die HO-Gruppe, wie in anderen Säuren, durch versch. Atome u. Atomgruppen ersetzt werden; solche Derivate sind z. B. Nitramid  $\text{H}_2\text{H}\cdot\text{NO}_2$ , Nitrosulfonsäure  $\text{HO}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{NO}_2$ , Nitrylchlorid  $\text{Cl}\cdot\text{NO}_2$ .

Da sie zum Trennen des Golds von anderen Metallen dient, heißt sie auch Scheidewasser.

Von Stickoxyden freie u. auch sehr konz.  $\text{HNO}_3$  löst Metalle nicht (s. Passivität S. 131), weshalb ihre Mischung mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  als Nitrier- oder Mischsäure in eisernen Gefäßen zur techn. Anw. verfrachtet wird.

Organ. Verb. werden von  $\text{HNO}_3$  oxydiert, z. B. Farbstoffe entfärbt, was in der Hitze bis zur Zerstörung der Stoffe, d. h. bis zur Überführung des Kohlenstoffs in Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) u. des Wasserstoffs in W. ( $\text{H}_2\text{O}$ ) führen kann, oder nitriert, indem H-Atome durch Nitrogruppen ( $\text{NO}_2$ ) ersetzt werden, z. B.  $\text{C}_6\text{H}_6 + \text{HNO}_3 = \text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2 + \text{HOH}$  mit aliph. Alkoholen entstehen Nitratester, wobei der H der  $\text{HNO}_3$  durch org. Radikale ersetzt wird, z. B.  $\text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{OH} + \text{HNO}_3 = \text{C}_2\text{H}_5\cdot\text{O}\cdot\text{NO}_2 + \text{HOH}$ .

Die Einw. rauchender  $\text{HNO}_3$  kann bei brennbaren org. Stoffen zu deren Entzündung führen.

Salpetersalzsäure, Königswasser, Aqua Regis, Acidum chloro-nitrosium, heißt ein stark oxydierendes Gemenge von 3 T.  $\text{HCl}$  mit 1 T.  $\text{HNO}_3$ , das ausser Rhodium u. Iridium u. einigen Legierungen alle Metalle löst, also auch Gold (bei den Alchymisten König der Metalle); die Wirkung tritt namentlich beim Erhitzen hervor u. beruht auf Bild. von Chlor u. Nitrosylchlorid (S. 172):  $\text{HNO}_3 + 3\text{HCl} = 2\text{Cl} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}\cdot\text{N}\cdot\text{Cl}$ .

Salpetersaure Salze oder Nitrate (Vork. u. Bild. S. 203), erhält man durch Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf Metalle oder Metalloxyde, im großen aus Luftstickstoff (S. 203). Sie sind, außer den bas. Salzen des Wismuts u. Quecksilbers, in W. lösl.; die org. Verb. Nitron (s. dieses), ist das einzige Reagens, welches aus den Lös. der  $\text{HNO}_3$  oder der Nitrate die  $\text{NO}_3$ -Ionen als kristallin. Nitronnitrat fällt (quant. Bestimmung).

Stark erhitzt zersetzen sich Alkalinitrate unter Freiwerden von O zu Nitriten, die übrigen Nitrate unter Entw. von  $\text{NO}_2 + \text{O}$  in Oxyde oder Metalle; sie sind also starke Oxydationsmittel; auf glühender Kohle verpuffen sie, nasz. H reduziert sie zu Nitriten oder  $\text{NH}_3$ .

**Erkenn.** 1. Salpetersäure löst Kupfer zu blauem Cuprinitrat unter Entweichen von rotem  $\text{NO}_2$ -Gas; Nitrate versetzt man vorher mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

2. Mischt man eine Lös. von Salpetersäure oder Nitraten mit Ferrosulfatlös. u. schichtet die grüne Mischung auf konz. Schwefelsäure, so bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring (s. auch Nitrite, S. 202<sub>4</sub>).

$\text{HNO}_3$  oxydiert Ferrosulfat zu Ferrisulfat unter  $\text{NO}$ -Bild.:  $6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ , welches mit noch unzersetztem Ferrosulfat die unbeständige braune Verb. ( $\text{FeSO}_4 + 2\text{NO}$ ) gibt.

3. Eine farblose Lös. von Diphenylamin in  $H_2SO_4$  wird mit Spuren von  $HNO_3$  (aber auch von  $NO_2$ ,  $HNO_2$  u. anderen oxydierenden Stoffen) tiefblau.

4. Zum Nachweis von Nitraten neben Nitriten sind letztere vorher durch Kochen mit Ammoniumchloridlös. zu zersetzen (Prozeß s. Stickstoff, S. 192,1).  
**Übersalpetersäure**,  $HNO_4$ , ist nur in wäss. Lös. bekannt, durch Lösen von  $HNO_2$  in eiskaltem  $H_2O_2$  erhalten:  $HNO_2 + 2H_2O_2 = HNO_4 + 2H_2O$ ; sie macht im Gegensatz zu den sie bild. Verb. u. zu  $HNO_3$  aus Bromiden Br. frei.

#### e. Allgemeines über Schieß- u. Sprengstoffe.

Wie vorerwähnt, bildet der Stickstoff explodierende Verb. u. die technisch verwendeten Explosivstoffe bestehen teilweise oder ganz aus Verb. oder Derivaten d. Salpetersäure  $HO\cdot NO_2$ .

Der Gasdruck einer Explosion (S. 20) überträgt die lebendige Kraft der sich ausdehnenden Gase auf die Geschosse oder zertrümmert die festen Teile seiner Umgebung u. man unterscheidet dementspr. Schieß- u. Sprengstoffe.

Nach der Art der Anw. dieser Stoffe sucht man deren Brisanz (zerschmetternde Wirkung) durch Beimengungen anderer explodierender Verb. oder wärmesteigernder Stoffe (Aluminium, Thermit usw.) oder Zusammenpressen zu vergrößern; andererseits versucht man auch die Brisanz zu schwächen durch Zusatz indifferenten oder langsam verbrennender Stoffe, namentlich aber durch eine best. äußere Form, wodurch die Teilchen des Explosivstoffes räumlich mehr getrennt werden; dies geschieht beim Glycerinnitrat (Sprengöl) z. B. durch Zusatz von Kieselgur oder Kollodiumwolle (S. 207), bei Schießstoffen durch Formen in Körner usw. (s. unten).

Manche Explosionsstoffe haben auch so behandelt noch zu große Brisanz, um verwendbar zu sein, z. B. Chlorstickstoff u. Diazoverb., oder können nur als Detonatoren dienen, z. B. die Salze der Knallsäure u. Stickstoffwasserstoffsäure (S. 197).

**Schießstoffe.** Als solche dienen das mit Rückstand, also mit Rauch, explodierende Schwarzpulver (S. 120), das aber fast verdrängt ist durch Schießwolle- u. Sprenggelatinepulver, welche ohne Rückstand verbrennen u. daher rauchlose Schießpulver heißen: Um Zertrümmerung der Schießwaffe zu verhindern u. zu erreichen, daß die Explosion beendet ist, wenn das Geschöß den Lauf verläßt, muß die Explosionsgeschwindigkeit der Schießstoffe herabgesetzt werden, was man erreicht durch Formen der Pulver oder Massen in Körner oder Blättchen für Gewehrpulver (s. unten), in Prismen, Fäden, Schnüre, Spiralen usw. für Geschützpulver.

**Anorg. Sprengstoffe.** Sicherheitssprengstoffe, d. h. Schlagwetter u. Gemische von Luft mit Kohlenstaub bei ihrer Explosion nicht entzündende Sprengstoffe, finden im Bergbau Anw., die darauf beruht, daß sie Gase entwickeln, welche die Temp. der Explosionsflamme herabsetzen oder es nicht zur Flammenbild. kommen lassen; hierher gehören namentlich die Ammoniumnitratsprengstoffe. (S. 207).

Schwarzpulver, eine Mischung von Schwefel, Kohle u. Salpeter ( $KNO_3$ ), u. zwar je nach der Anw. in versch. Verhältnissen, hinterläßt bei der Explosion  $K_2S$  usw. (S. 120) u. dient fast nur noch als Sprengstoff (Sprengpulver), wo es sich um mehr schiebende Wirkung handelt (z. B. beim Berg- u. Straßenbau), sowie zur Füllung von Zündschnüren, Brennzündern u. als Zusatz zu rauchlosen Schießpulvern.

Kohle wird darin oft ersetzt durch kohlenstoffreiche Verb., z. B. Harze (Petroklastitsprengstoff), Teer, Pech usw.

Chloratsprengstoffe sind Mischungen von Chloraten, z. B.  $KClO_3$  mit org., leicht brennbaren Stoffen (Harzen, Fetten, Paraffinen, usw.), die

zugleich die Chloratkrällchen gegen Reibung, also Selbstentzündung, schützend umhüllen; sie hinterlassen als Explosionsrückstand Chloride, z. B. KCl; solche Sprengstoffe sind Barbarit, Mildzankit, Silesia u. Cheddit; an Stelle von Chloraten werden jetzt meist die beständigeren Perchlorate verwendet, z. B.  $\text{KClO}_4$ , u. zwar im Alkalisit, Hammonit, Helagon, Peragon, Persalit. —

Oxyliquitsprengstoffe sind Mischungen von flüss. Luft (bzw. flüss. Sauerstoff) mit Kohlenpulver oder Kohlenpulver u. Watte, oder Kieselgur u. Petroleum u. werden erhalten, indem man aus den betr. Stoffen hergestellte Patronen in flüss. Luft taucht u. dann durch Initialzündung zur Explosion bringt, wobei neben den Verbrennungsprodukten  $\text{CO}_2$  oder  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , auch die gesamte überschüssige flüss. Luft in Gasform übergeht. Da 1 ccm flüss. Luft bei seiner Vergasung (bei  $-180^\circ$ ) 700 ccm einnimmt u. da die Explosions-temp. mindestens  $3500^\circ$  beträgt, so findet eine Temperaturzunahme von  $180 + 3500 = 3680^\circ$  statt, u. dementspr. aus 1 ccm Luft eine Gasbild. von  $700(1 + 3680/273) = 9450$  ccm.

Ammoniumnitratprengstoffe sind Mischungen von Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$ , mit Aluminiumpulver (Ammonal u. Anagon), die bei der Explosion Aluminiumoxyd hinterlassen, oder mit leichtbrennbaren Stoffen, die bei der Explosion meist keinen Rückstand geben, z. B. mit Kohle (Dynamon), mit Dinitrobenzol (Roburit), mit Naphthalin u. Dichromaten (Dahmenit), mit Anilinsalzen (Progressit), mit Harzen (Westfalit), mit Trinitrotoluol, Sprengöl u. Mehl (Donarit, Thunderit, Karbonit, Grisoutine).

**Org. Nitrat- u. Nitrosprengstoffe.** Dieselben enthalten die wirksamen Bestandteile gemeinsam in einer Molekel, explodieren ohne Rückstand, werden aber meist gemengt mit anderen Sauerstoff abgebenden Verb. gebraucht; explod. Nitroverb. sind Picrinsäure (Trinitrophenol)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ , Trinitrokresol (Kresylit, Ekrasit)  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})(\text{NO}_2)_3$ , Trinitrotoluol (Trotyl, Plastrotyl, Trinol)  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)(\text{NO}_2)_3$ ; ausserdem dienen zur Ladung zwischen Hauptfüllung u. Initialstoff Tetranitromethylanilin (Tetryl)  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_4(\text{NH}\cdot\text{CH}_3)$ , Hexanitrodiphenyl  $(\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$ , Hexanitrodiphenylamin  $(\text{NO}_2)_3\text{H}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{—NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_3$  usw.

Nitroverb. bilden Krist., die unzerstört schmelzen u. so in die Geschosse gegossen werden, in denen sie lückenlos erstarren; um den Schmelzpunkt zu erniedrigen, werden indifferente org. Nitroverb., z. B. Nitronaphthalin, Dinitrobenzol, zugesetzt; solche Gemische mit Picrinsäure heißen Lyddit, Melinit, Shymose, die Kalium- u. Ammoniumverb. der Picrinsäure Pikratpulver.

Nitratverb., fälschlich meist Nitroverb. genannt, sind die Polynitrate höherwert. Alkohole (z. B. Glycerintrinitrat), sowie der Aldehyd- u. Ketonalkohol u. daher auch der Kohlenhydrate, z. B. Cellulose- u. Stärketrinitrat.

Schießwolle ist Cellulosetrinitrat,  $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{NO}_3)_3$ , die im Gegensatz zur Kollodiumwolle, dem Cellulosedinitrat, explodieren kann; sie hat noch Struktur u. Aussehen der Baumwolle; sie explodiert zusammengedrückt feucht nur durch Initialzündung u. dient so zum Füllen von Torpedos u. Seeminen; ihre plastische Lös. in Dinitrophenol bildet den Sprengstoff Plastomenit.

Sprengöl ist Glycerintrinitrat,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{NO}_3)_3$ , u. bildet eine gelbe, dicke Flüss., die entzündet in kleinen Mengen ruhig abbrennt; steigt aber dabei die Temp. auf  $180^\circ$ , so explodiert sie u. ebenso durch Stoß oder Schlag; dies wird verhindert, wenn man das Sprengöl von porösen Stoffen aufsaugen läßt, also es gewissermaßen stark verdünnt; z. B. durch 25 Proz. Kieselgur (Dynamit, Gurdynamit) oder durch 7–10 Proz. Kollodiumwolle (Sprenggelatine), die auch noch als Oxydationsmittel wirkt; beide Produkte sind plastische Massen, die nur durch Initialzündung explodieren.

Sprenggelatine wird meist abgeschwächt durch Formen in Körner oder Fäden (Filit) oder Stäbchen (Ballistit) oder Schnüre (Kordit), ferner durch Zusatz von Nitraten, Chloraten nebst Mehl oder Kohle; letztere Produkte heißen Gelatinedynamite u. speziell Ammonsprenggelatine, Duallin, Lithofrakteur, Meganit, Rhexit, Vigorit.

## 2. Phosphor.

Atomgewicht 31 = P. Entdeckt von Brand u. Kunkel 1669.

*Vork.* Nur gebunden, in Pflanzen u. Tieren als Salze u. org. Derivate der Orthosphosphorsäure ( $H_3PO_4$ ), im Mineralreich ausschließlich als deren Calciumsalz,  $Ca_3(PO_4)_2$ , s. S. 212.

*Bild.* 1. Oxyde des P werden durch Glühen mit Kohle zu P reduziert, wobei Säuren des Phosphors sich als unzersetzte Metaphosphorsäure verflüchtigen. 2. Aus abgedampftem Harn durch Glühen, P (erste Darst.), wobei dessen prim. Natriumphosphat in Natriummetaphosphat übergeht, das die aus den org. Verb. gebildete Kohle reduziert (s. Darst. 2).

*Darst.* 1. Mineralphosphate, seltener Knochenaschen, werden gemengt mit Sand ( $SiO_2$ ) u. Kohle im elekt. Ofen erhitzt, wobei Phosphorpentoxyd frei u. dann durch die glühende Kohle reduziert wird:  $Ca_3(PO_4)_2 + 3SiO_2 = P_2O_5 + 3CaSiO_3$  (Calciumsilicat);  $P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P$ .

2. Da Calciumorthophosphat nur bei sehr hoher, früher nicht erreichbarer Temp. mit Sand  $P_2O_5$  abspaltet, so wird es zuerst in leichter zerlegbares Calciummetaphosphat übergeführt, indem man es mit der entspr. Menge  $H_2SO_4$  erhitzt, wobei unl. Calciumsulfat u. gelöstes prim. Calciumphosphat entsteht:  $Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + CaH_4(PO_4)_2$ ; die vom Calciumsulfat abgessene Lös. wird mit Sand ( $SiO_2$ ) u. Kohle verdampft u. zur Rotglut erhitzt, wobei das primäre Calciumphosphat in Calciummetaphosphat übergeht:  $CaH_4(PO_4)_2 = Ca(PO_3)_2 + 2H_2O$ ; hierauf wird stark geglüht:  $Ca(PO_3)_2 + SiO_2 = CaSiO_3 + P_2O_5$ ,  $P_2O_5 + 5C = 5CO + 2P$ .

Der bei diesen Darst. entweichende P-Dampf wird durch Einleiten in W. verdichtet; durch nochmalige Dest. wird der P. gereinigt, dann unter W. geschmolzen u. in Stangenform gegossen in den Handel gebracht.

*Eigensch.* Phosphor (\*Phosphorus) ist kristallinisch, durchscheinend, wachsw weich (s. flüss. Krist. S. 41), in der Kälte spröde, frisch farblos, älter schwach gelblich, etwas flüchtig u. daher schwach nach Ozon riechend, giftig; er hat das spez. Gew. 1,82, schmilzt bei  $44^\circ$  u. siedet bei  $290^\circ$ .

Das Mol.-Gew. des P-Dampfes ist 124, folglich bestehen in diesem die Mol. aus  $124/31 = 4$  Atomen, bei hoher Temp. aber ist das Mol.-Gew. nur 62, folglich besteht dann der P-Dampf aus  $62/31 = 2$  Atomen. P ist unl. in W., wenigl. in Ae. u. Wg., leichtl. in Fetten (Oleum phosphoratum); beim Verdunsten der Lös. in Schwefelkohlenstoff erhält man ihn in regulären Krist.; läßt man die Lösung auf Papier verdunsten, so bleibt der P auf so großer Oberfläche fein verteilt zurück, daß er sich entzündet.

Im Dunkeln leuchtet er an der Luft (phos Licht, phoros Träger, s. Chemiluminescenz S. 135), an feuchter Luft raucht er zugleich (Oxydation zu  $P_2O_3$ , bzw.  $H_3PO_3$ ), mit W. befeuchtet zerfließt er zu einer Lös. von phosphoriger Säure,  $H_3PO_3$ , Orthosphosphorsäure,  $H_3PO_4$  u. Unterphosphorsäure,  $H_2PO_3$ .

In reinem O leuchtet er erst über  $27^\circ$  oder wenn man diesen durch Auspumpen oder Mischen mit anderen Gasen verdünnt.

Schon bei  $60^\circ$  entzündet er sich u. verbrennt zu weißem Phosphorpentoxyd ( $P_2O_5$ ); die Entzündung kann schon durch Liegen an der Luft oder Reibung stattfinden, weshalb er nur unter W. aufbewahrt u. zerkleinert werden darf; ferner ist er im Dunkeln aufzubewahren, da er sich

am Licht mit einer grauweißen Schicht (vielleicht von  $P_2O$  usw.) oder mit einer Schicht von rotem P überzieht.

Die jetzt verbotenen Zündhölzer, welche sich an jeder rauhen Fläche entzündeten, wurden durch Eintauchen der Hölzchen in geschmolzenen S u. dann in geschmolzenen P hergestellt (s. S. 210).

P wirkt stark reduzierend u. dient daher zur Best. von O in Gasgemischen (s. S. 51);  $H_2SO_4$  reduziert er zu  $SO_2$ , aus den Lös. vieler Metallsalze scheidet er die Metalle oder deren Phosphide aus (s. Erkenn. 3).

Salpetersäure u. Königsw. oxydieren ihn beim Erwärmen zu Phosphorsäure (S. 213<sub>1</sub>), mit der Natronlauge erhitzt bildet er Natriumhypophosphit (S. 210<sub>3</sub>) u. Natriumphosphid ( $Na_3P$ ), wobei letzteres durch W. in Phosphorwasserstoffe zerfällt, die selbstentzündliche Gase bilden.

Mit nasz. H bildet er Phosphorwasserstoff ( $PH_3$ ), mit Halogenen verbindet er sich bei gew. Temp. unter Flammerscheinung (S. 211).

Mit Metallen bildet er beim Erwärmen Phosphide, z. B.  $Ca_3P_2$  (Calciumphosphid), welche meist von W. unter Bild. von  $PH_3$  zerlegt werden.

S mit den entspr. Gewichtsmengen P zusammengeschmolzen bildet die gelben, krist. Phosphorsulfide  $P_2S_5$ ,  $P_4S_8$ ,  $P_4S_6$ ; Gemenge derselben dienen als Zündmasse für Zündhölzer, statt des giftigen gew. P.

Durch Erhitzen von  $P_2S_5$  in  $NH_3$ -Gas wird Phosphornitrid,  $P_3N_3$ , als feste, beständige Masse erhalten.

Mit kochendem W. übergossen u. dann mit Mehl u. Fett verrührt bildet er das Rattengift „Phosphorlatwerge“.

**Erkenn.** 1. Man bringt die auf gew. P zu prüfende Substanz mit etwas W. in einen Kolben, welcher durch eine lange, von kaltem W. umspülte Röhre mit einer Vorlage verbunden ist u. erhitzt zum Sieden; hierbei verflüchtigt sich der Phosphor mit dem Wasserdampf, u. man sieht im Dunkeln, namentlich da wo der Dampf verdichtet wird, deutliches, meist ringförmiges Leuchten; ist die P-Menge nicht zu klein, so findet man auch P in der Vorlage (Mitscherlich's Methode des P-Nachweises).

2. Leitet man H über erwärmten P oder über erwärmte Metallphosphide, so brennt der entzündete H infolge des sich mitverflüchtigenden P, mit charakt., hellgrüner Flamme (Dusarts Methode des P-Nachweises).

3. Mit Silbernitratlös. befeuchtetes Papier in einem Gefäß den Dämpfen von mit heißem W. übergossenen, freien P enthaltenden Stoffen ausgesetzt, wird durch Bild. von Phosphorsilber ( $PAg_3$ ) geschwärzt (Abwesenheit von  $H_2S$ ,  $AsH_3$ ,  $SbH_3$  usw. vorausgesetzt).

**Roter Phosphor.** Derselbe ist eine allotrope Modif., die beim längeren Belichten des gew. P oder Erhitzen bis nahe zu seinem Schmelzpunkt, sowie bei allen unvollkommenen Verbrennungen von gew. P,  $PH_3$  usw. entsteht.

**Darst.** Man erhitzt gew. P in Gasen, die nicht auf ihn einwirken ( $CO_2$ , N) auf mindestens  $250^\circ$ ; da hierbei ein Teil des gew. P unverändert verflüchtigt, so erhitzt man in verschlossenen Gefäßen; je nach der Temp. u. Dauer des Erhitzens bildet die erstarrte Schmelze rote, braune oder dunkelviolette Massen, die gepulvert werden; hierauf wird durch Behandeln mit Alkalilauge oder Schwefelkohlenstoff, oder billiger mit heißer Luft unter W., unverändert gebliebener, gew. P entfernt.

Beim Erhitzen einer Lös. von gew. P in Phosphortribromid scheidet sich feinverteilter, hellroter P ab (Schenckscher Phosphor).

Beim Erhitzen von gew. oder rotem P mit Blei in geschlossenen Röhren, löst sich der P im geschmolzenen Blei u. scheidet sich bei dessen Erkalten in dunkelvioletten, metallglänzenden hexagonalen Krist. aus (Hittorfscher Phosphor, fälschlich metallischer Phosphor genannt).

*Eigensch.* Die Farbenabstufung u. versch. Reaktionsfähigkeit des roten P wird durch dessen Dispersionsgrad bewirkt (S. 30); feinverteilter, hellroter P ist am reaktionsfähigsten u. dient zur Darst. der Reichszündhölzer, die sich an jeder Reibfläche entzünden u. auch Kaliumchlorat nebst Calciumplumbat enthalten; grobverteilter dunkelvioletter P ist am wenigsten reaktionsfähig u. dient zur Darst. der Reibflächen für schwed. Zündhölzer (S. 185) u. auch sonst in der Technik statt des gelben P.

Die einzelnen Modif. sind nur unter Druck schmelzbare, amorphe Pulver, die oft auch mikrokrist. roten P enthalten; sie haben das spezif. Gew. 1,9 bis 2,3, sind in keinem Lösungsmittel unverändert lösl., geruch- u. geschmacklos u. nicht giftig.

Sie leuchten nicht, verändern sich nicht an der Luft u. entzünden sich nicht durch Reibung, sondern erst bei 260°, indem bei dieser Temp. wieder gew. P entsteht (s. unten). Sie sind chem. wenig reaktionsfähig, z. B. werden sie von verd. Salpetersäure oder Alkalilauge nicht angegriffen u. verbinden sich mit Halogenen erst beim Erwärmen.

In einem nicht auf ihn einwirkenden Gase erhitzt, destilliert roter P ohne vorher zu schmelzen, u. der Dampf bildet beim Abkühlen gew. P (S. 54).

Die Mol. des roten P scheint aus 6 bis 8 Atomen zu bestehen u. seine geringere chem. Energie auf der verminderten Beweglichkeit seiner Atome zu beruhen; bei seiner Bild. aus gew. P findet bedeutende Wärmeentwicklung statt, roter P enthält daher weniger chem. Energie.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3$ .

Flüssiger Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ .

Fester Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_4\text{H}_2$ .

**Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphin,  $\text{PH}_3$ .** Darst. 1. Gemischt mit H direkt durch Einw. von nasz. H auf Phosphor (s.  $\text{AsH}_3$ , S. 215).

2. Durch Erhitzen von phosphoriger Säure:  $4\text{H}_3\text{PO}_3 = \text{PH}_3 + 3\text{H}_3\text{PO}_4$ , oder von unterphosphoriger Säure:  $2\text{H}_3\text{PO}_2 = \text{PH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4$  (Phosphorsäure).

3. Durch Kochen von gew. P mit Alkali- oder Bariumhydroxydlös.:  $3\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{P} + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{PH}_3 + 3\text{Ba}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$  (Bariumhypophosphit).

4. Aus Calciumphosphid oder Magnesiumphosphid mit W. oder verd. Salzsäure:  $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$ .

5. Aus Phosphoniumjodid durch Erhitzen mit Alkalihydroxydlös.:  $\text{PH}_4\text{J} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{KJ} + \text{HOH}$ .

*Eigensch.* In W. unlösl., giftiges, knoblauchartig riechendes, neutrales Gas, bei  $-86^\circ$  flüssig werdend, bei  $-134^\circ$  erstarrend, rein nicht selbstentzündlich, aber im Chlor- u. Bromgas sich entzündend u. mit Oxydationsmitteln selbstentzündlichen, flüss. Phosphorwasserstoff,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , gebend.

Entzündet verbrennt  $\text{PH}_3$  zu W. u. Phosphorpentoxyd ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ), welches in weißen Ringen aufsteigt. Er wirkt reduz. u. scheidet daher aus vielen Metallsalzlös. deren Metalle (oder Metallphosphide) ab. Im Gegensatz zu  $\text{NH}_3$  ist er nur schwach basisch u. vereinigt sich direkt nur noch mit HBr u. HJ zu Phosphoniumverbind., z. B. Phosphoniumjodid,  $\text{PH}_4\text{J}$ .

Nach 2., 3., 4. dargestellt, enthält er stets selbstentzündlichen  $\text{P}_2\text{H}_4$ , welcher sich flüssig abscheidet, wenn man das Gas durch eine abgekühlte Röhre leitet, oder zersetzt wird, wenn man das Gas durch HCl oder Wg. leitet.

Leitet man elekt. Funken durch eine mit  $\text{PH}_3$  gefüllte Röhre, so scheidet sich roter P ab, das Vol. des Gases nimmt um die Hälfte zu u. besteht aus H: 2 Volume  $\text{PH}_3 = 34$  Gewtle. geben 3 Vol. H = 3 Gewtle., der ausgeschiedene Phosphor wiegt 31 Gewtle. (qualit. u. quant. Analyse von  $\text{PH}_3$ ).

**Flüssiger Phosphorwasserstoff**,  $\text{P}_2\text{H}_4$ , wird durch Abkühlen aus unreinem (selbstentzündlichem)  $\text{PH}_3$  abgeschieden u. entsteht auch durch Oxydation von  $\text{PH}_3$ . Er ist eine neutrale, lichtbrechende, in W. unl. Flüss., bei  $57^\circ$  sied., an der Luft selbstentzündlich u. zu  $\text{P}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{O}$  verbrennend; seine Gegenwart in brennbaren Gasen macht auch diese selbstentzündlich.

**Fester Phosphorwasserstoff**,  $\text{P}_4\text{H}_2$  (Mol.-Gew.  $\text{P}_{12}\text{H}_6$ ). Mit Kohle, Schwefel, HCl, oder durch Sonnenlicht zerfällt flüss.  $\text{P}_2\text{H}_4$  in gasförmigen u. festen Phosphorwasserstoff:  $5\text{P}_2\text{H}_4 = 6\text{PH}_3 + \text{P}_4\text{H}_2$ . Er entsteht auch beim Lösen von  $\text{Ca}_3\text{P}_2$  in warmer HCl u. ist ein gelbes, geruch- u. geschmackloses, neutrales, amorphes Pulver, bei  $160^\circ$  entzündlich u. dann zu  $2\text{P}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$  verbrennend.

### b. Verbindungen mit Halogenen.

Mit den Halogenen bildet P chem. ähnliche Verb., die alle durch W. zerlegt werden;  $\text{PF}_3$  u.  $\text{PF}_5$  sind Gase, die wie die Chloride erhalten werden, farblos, flüss.  $\text{PBr}_3$  u. gelbes krist.  $\text{PBr}_5$ , ferner  $\text{PJ}_2$  u.  $\text{PJ}_4$ , beide rote Krist. erhält man durch Zusammenbringen der Bestandteile in entspr. Gewichtsmengen.

**Phosphortrichlorid**,  $\text{PCl}_3$ . Beim Leiten von Chlor über erwärmten P entzündet sich dieser u. bildet  $\text{PCl}_3$ , welches in einer Vorlage aufgefangen wird. Bei  $76^\circ$  sied. Flüss., an der Luft rauchend, indem sie sich mit deren W. zersetzt unter Bild. von phosphoriger Säure:  $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$ .

**Phosphorpentachlorid**,  $\text{PCl}_5$ , entsteht durch Einw. von Cl auf  $\text{PCl}_3$  als krist., gelbliche, rauchende Masse, bei  $148^\circ$ , ohne zu schmelzen, verdampfend u. dabei zerfallend:  $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ ; Zusatz von Cl oder  $\text{PCl}_3$  vermindert die Dissoziation (Massenwirkung, S. 108); von viel W. wird es zu Phosphorsäure zersetzt:  $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$ ; mit wenig W. zu

**Phosphoroxychlorid**,  $\text{POCl}_3$ , einer rauchenden, bei  $107^\circ$  sied. Flüss.

### c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Phosphoroxydul,	$\text{P}_2\text{O}$ .	Unterphosphorige Säure,	$\text{H}_3\text{PO}_2$ .
		Phosphorige Säure,	$\text{H}_3\text{PO}_3$ .
Phosphortrioxyd,	$\text{P}_2\text{O}_3$ .	Metaphosphorige Säure,	$\text{HPO}_2$ .
		Pyrosphosphorige Säure,	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_5$ .
Phosphortetroxyd,	$\text{P}_2\text{O}_4$ .	Unterphosphorsäure,	$\text{H}_2\text{PO}_3$ .
		Orthophosphorsäure,	$\text{H}_3\text{PO}_4$ .
Phosphorpentoxyd,	$\text{P}_2\text{O}_5$ .	Metaphosphorsäure,	$\text{HPO}_3$ .
		Pyrophosphorsäure,	$\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ .

**Phosphoroxydul**,  $\text{P}_2\text{O}$ , entsteht durch Einw. von  $\text{PH}_3$  auf  $\text{POCl}_3$  als ein gelbrottes amorphes Pulver unl. in W., ist also kein Säureanhydrid.

**Unterphosphorige Säure**,  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , entsteht durch Zerlegen von Bariumhypophosphitlös. (S. 210<sub>4</sub>) mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. Abdampfen der vom Bariumsulfat abfiltrierten Lös. im Vakuum, in bei  $17^\circ$  schmelz. Krist.

Erwärmt zerfällt sie in Phosphorsäure u.  $\text{PH}_3$  (S. 210<sub>4</sub>), durch O-Aufnahme geht sie in Phosphorsäure über u. ist daher ein starkes Reduktionsmittel. Nur eines ihrer H-Atome ist durch Metalle ersetzbar, sie ist also eine einbas. Säure der Struktur  $\text{H}_2\text{PO}(\text{OH})$ , s. S. 212.

Unterphosphorige Salze oder Hypophosphite entstehen, neben  $\text{PH}_3$ , beim Erwärmen von wäss. Lös. der Basen mit Phosphor (S. 210<sub>3</sub>), dieselben wirken stark reduzierend u. gehen daher leicht in Phosphate über. Beim Erhitzen u. bei der Einw. von nasz. H auf ihre wäss. Lös. (u. auf  $\text{H}_3\text{PO}_2$ ) entwickeln sie  $\text{PH}_3$ :  $2\text{NaH}_2\text{PO}_2 = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{PH}_3$ .

**Phosphortrioxyd**,  $\text{P}_2\text{O}_3$  (Mol.-Gew.  $\text{P}_4\text{O}_6$ ), Phosphorige Säureanhydrid, entsteht, wenn P in einem langsamen, trockenen Luftstrom verbrannt wird; mitentstehendes  $\text{P}_2\text{O}_5$  wird beim Leiten des Dampfes durch Glaswolle zurückgehalten.

Es bildet bei 23° schm., bei 173° sied., giftige Krist., die erwärmt zu  $P_2O_5$  verbrennen u. mit eiskaltem W. eine Lös. der phosphorigen Säure geben:  $P_2O_5 + 3HOH = 2H_3PO_3$ ; wärmeres W. zersetzt es verwickelt; bei 440° zerfällt es in roten P u.  $P_2O_4$  (Phosphortetroxyd).

**Phosphorige Säure,  $H_3PO_3$** , bildet sich bei der langsamen Oxydation von Phosphor (S. 208), beim Erwärmen von Unterphosphorsäure (s. unten), bei Einw. von W. auf  $P_2O_3$  (s. oben); sie wird dargestellt aus  $PCl_3$  mit W. (S. 180).

Verdampft man die so erhaltene Lös. unter der Luftpumpe, so scheidet sie sich in zerfließlichen Krist. aus, welche bei 77° schmelzen u. weiter erhitzt in  $H_3PO_4$  u.  $PH_3$  zerfallen (S. 210,2); sie geht durch O-Aufnahme, analog der  $H_3PO_2$ , leicht in Phosphorsäure über u. wirkt daher stark reduzierend.

Von ihren H-Atomen sind nur 2 durch Metalle ersetzbar (S. 120), sie ist also eine zweibas. Säure, hat aber anscheinend, entspr. ihrer Bild. aus  $PCl_3$ , die Struktur  $P(OH)_2$  u. nicht  $HPO(OH)_2$ .

Phosphorigsaure Salze oder Phosphite wirken stark reduzierend, oxydieren sich nicht an der Luft, geben erhitzt Phosphate u. Phosphide.

**Phosphortetroxyd,  $P_2O_4$** , das theoretische Anhydrid der Unterphosphorsäure, entsteht aus  $P_2O_3$  (s. dieses), als weißes kristallin. Pulver, das mit W. in Phosphorsäure u. phosphorige Säure zerfällt (Analogie mit  $N_2O_4$ ).

**Unterphosphorsäure,  $H_2PO_3$** , erhält man in wäss. Lös., wenn man feuchten Phosphor länger der Luft aussetzt. Sie ist durch ihr schwerlös., saures Natriumsalz,  $NaHPO_3$  ausgezeichnet, welches zur Abscheidung u. gleichzeitigen Trennung von mitentstehender phosphoriger Säure u. Phosphorsäure dient.

Das aus der Lös. des Natriumsalzes durch Bariumchlorid fallende Bariumhypophosphat gibt mit verd.  $H_2SO_4$  freie Unterphosphorsäure, die sich im Vakuum mit 1 Mol.  $H_2O$  in schwach reduzierendem Krist. abscheidet.

Durch Säuren oder Wärme zerfallen ihre Lös. in phosphorige Säure u. Phosphorsäure:  $2H_2PO_3 + H_2O = H_2PO_3 + H_3PO_4$ .

Unterphosphorsäure Salze oder Hypophosphate werden aus dem Natriumsalz (s. oben) durch Umsetzung erhalten u. haben die allgemeinen Eigensch. der freien Säure.

**Phosphorpentoxyd,  $P_2O_5$** , Phosphorsäureanhydrid, entsteht, wenn P im starken, trockenen O- oder Luftstromen verbrannt wird, als amorphes Pulver, bei 250° ohne zu schmelzen verdampfend u. dann beim Abkühlen Krist. bildend, in Dunkeln schwach leuchtend, aus Luft leicht W. anziehend u. zu Metaphosphorsäure zerfließend:  $P_2O_5 + HOH = 2HPO_3$ .

Wegen seiner Verwandtschaft zum W. dient es zum vollkommensten Trocknen der Gase, sowie um vielen Verb. H u. O als  $H_2O$  zu entziehen.

**Orthophosphorsäure,  $H_3PO_4$  oder  $OP(OH)_3$** . *Vork.* Nur in ihren Salzen, den Phosphaten. 1. Im Pflanzen- u. Tierreich sehr verbreitet, gebunden an org. Atomkomplexe in den Nucleoproteiden u. Lecithinen (s. diese), als Alkaliphosphat in den Muskeln, der Milch, dem Harn, als Calciumphosphat,  $Ca_3(PO_4)_2$  in Konkrementen u.  $\frac{2}{3}$  des trocknen Knochengerüsts u. etwa 85 Proz. der Knochenasche bildend.

2. Im Mineralreich als Calciumphosphat in den fossilen Exkrementen fischfressender Tiere als Koprolithe u. Guano u. in den Riesenhöhlen der österr. Alpen. Phosphorit u. Apatit, beide  $Ca_3(PO_4)_2 + CaClF$ , in fast allen kristallin. Urgesteinen u. in großen Lagern in Nordafrika, Kanada, im Lahntal usw.; selten findet sich Ceriumphosphat u. zwar im Monazit, Aluminiumphosphat im Wavellit, Türkis, Osteolith usw., Ferriphosphat im Vivianit.

3. In der Eisenindustrie häufen sich die in versch. Eisenerzen enthaltenen Phosphate als  $Ca_3(PO_4)_2$  bis zu 50 Proz. in der Thomasschlacke (s. diese) an, die wie die Phosphorite gemahlen als Düngemittel dient.

*Bild.* 1.  $P_2O_5$  löst sich in W. zu Metaphosphorsäure:  $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ , welche beim Kochen der Lös. Orthophosphorsäure bildet.

2.  $\text{PCl}_5$  spaltet mit Wasser  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ab:  $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$ .

*Darst.* 1. Man erhitzt roten P mit Salpetersäure:  $5\text{HNO}_3 + 2\text{HOH} + 3\text{P} = 3\text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{NO}$ , u. verdampft die so erhaltene Lös. (s. unten).

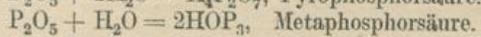
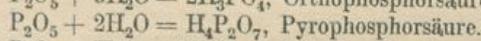
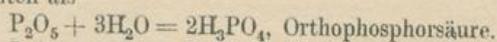
2. Zu techn. Zwecken erhält man sie durch Erwärmen von Knochenasche oder Phosphoriten (s. oben) mit der entspr. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (S. 208, 2):  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 3\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_3\text{PO}_4$ ; die erhaltene wäss. Lös. der Phosphorsäure gießt man vom sich abscheidenden Calciumsulfat ab.

Durch teilweises Abdampfen der wäss. Lös. gewinnt man die Phosphorsäuren des Handels mit 25 bis 40 Proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; \*Acidum phosphoricum enthält 25 Proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Nach dem Abdampfen der wäss. Lös. zur Sirupdicke erstarrt dieselbe langsam zu wasserfreier Phosphorsäure.

*Eigensch.* Neutrale rhombische Krist., bei  $38^\circ$  schm., an der Luft zerfließend, leichtl. in W. unter geringerer Ionenspaltung wie Schwefel- oder Salpetersäure; sie ist daher eine schwächere Säure wie diese, macht sie aber in der Hitze aus den Verb. frei, da sie schwerer flüchtig ist.

Erhitzt geht Orthophosphorsäure unter Wasseraustritt über in Pyrophosphorsäure:  $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ , u. dann in Metaphosphorsäure:  $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ; diese drei chem. versch. Phosphorsäuren lassen sich betrachten als



Solche Anhydrosäuren sind von vielen Säuren bekannt (s. Kieselsäuren).

In  $\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{OP}(\text{OH})_3$  können, wie in anderen Säuren, die HO-Gruppen ganz oder teilweise durch Atome oder andere Atomgruppen ersetzt werden; solche Derivate sind z. B. Phosphoroxchlorid,  $\text{POCl}_3$  (s. S. 211), die Amidophosphorsäuren  $\text{OP}(\text{OH})(\text{NH}_2)$  u.  $\text{OP}(\text{OH})(\text{NH}_2)_2$  u.  $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ , die Imidophosphorsäure,  $\text{OP}(\text{NH})(\text{OH})$  u. Phospham,  $\text{OP}(\text{HN})(\text{NH}_2)$ .

**Phosphorsaure Salze oder Phosphate.** Orthophosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen, je nachdem in ihr 1, 2 oder 3 Atome H durch Metalle ersetzt werden; über die Namen solcher Salze s. S. 154.

*Erkenn.* 1. Bringt man zu einem Überschuß von Ammoniummolybdatlös. eine Lös. der Orthophosphorsäure oder ihrer Salze, so entsteht ein gelber, kristall. Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat (S. 33), der auch zur quant. Best. dieser Säuren dient u. unl. ist in  $\text{HNO}_3$ , lösl. in  $\text{NH}_3$ , überschüssiger Phosphor- u. Arsensäure.

Meta- u. Pyrophosphorsäure werden erst gefällt, wenn sie beim Stehen mit dem Reagens in Orthophosphorsäure übergegangen sind.

2. Silbernitratlös. erzeugt in neutralen Orthophosphatlös. einen gelben Niederschlag von Silberphosphat,  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  u. Säuren.

3. Mit Ammoniumsalz u.  $\text{NH}_3$  versetzte Magnesiumsalzlös., Magnesiainxur genannt, fällt aus Orthophosphatlös. weißes Ammonium-Magnesiumphosphat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ ; die mit Meta- u. Pyrophosphaten entstehende Fällung ist im Überschuß dieser Phosphate löslich.

**Pyrophosphorsäure**,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , entsteht durch Erhitzen der Orthophosphorsäure auf etwa  $210^\circ$  (s. oben); sie bildet eine krist. Masse, leichtl. in W. u. damit langsam beim Stehen, rascher beim Erhitzen, in Orthophosphorsäure über-

gehend: durch Einw. von  $H_2O_2$  entstehen Überphosphorsäure,  $H_2P_2O_8$ , neben Phosphormonopersäure,  $H_3PO_5$ , beide nur in Lös. bekannt.

Pyrophosphorsäure Salze oder Pyrophosphate erhält man auch durch Glühen sekundärer Phosphate; z. B.  $2K_2HPO_4 = K_4P_2O_7 + H_2O$ .

Sie sind beim Kochen ihrer wäss. Lös. beständig, beim Kochen mit verd. Säuren geben sie Orthophosphate, mit Silbernitratlös. weiße Fällung von Silberpyrophosphat,  $Ag_4P_2O_7$ . Das Natriumsalz löst Eisensalze u. dient daher zum Entfernen von Eisenflecken u. Eisentinte aus Leinwand).

**Metaphosphorsäure**,  $HPO_3$ , Bild. durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem W. S. 212, 1, wird erhalten durch Erhitzen von Ortho- oder Pyrophosphorsäure, bis kein W. mehr entweicht (S. 213).

Sie bildet durchsichtige Massen (Acidum phosphoricum glaciale), beim Erhitzen schm., bei Rotglut flüchtig; sie zerfließt an der Luft, löst sich in W. u. geht darin, beim Sieden rascher, in Orthophosphorsäure über.

Von Ortho- u. Pyrophosphorsäure unterscheidet sie sich auch durch ihre Eigensch., Eiweißlös. zu koagulieren (Anw. zum Nachweis von Eiweiß im Harn).

Metaphosphorsäure Salze oder Metaphosphate werden meist durch Glühen prim. Phosphate dargestellt, z. B.  $KH_2PO_4 = KPO_3 + H_2O$ ; beim Kochen ihrer wäss. Lös. geben sie Orthophosphate; Silbernitratlös. fällt weißes Silbermetaphosphat,  $AgPO_3$ ; Eiweiß fällen sie in ihrer essigsäuren Lös.

### 3. Arsen.

Atomgewicht 75 = As. Entdeckt v. Basilius Valentinus 1650.

*Vork.* 1. Gediegen als Kobaltum, Scherbenkobalt, Fliegenstein.

2. Gebunden als gelbes Auripigment,  $As_2S_3$ , roter Realgar,  $As_2S_2$ , grauer Arsenkies,  $FeSAs$  (Misspickel), weiße Arsenblüte,  $As_2O_3$ .

Ferner als Kobaltglanz,  $CoSAs$ , Speiskobalt,  $CoAs_2$ , Nickelglanz,  $NiSAs$ , Kupfernichel,  $NiAs$ , Arsenikeisen,  $FeAs$ , Kobaltblüte,  $Co_3(AsO_4)_2$ , Pharmakolith,  $CoHASO_4$  u. als Sulfid in den Rotguldig- u. Fahlerzen (S. 221).

3. In kleinen Mengen als Alkaliarsenit in einigen Mineralw. (Levico, Roncegno); in vielen Erzen, Schiefen, im Schwefel usw., so daß daraus bereitete Chemikalien u. Metalle arsenhaltig werden.

4. Spuren in allen Pflanzen u. Tieren, in Urgesteinen u. Meerwasser.

*Bild.* Aus seinen Verb. durch Reduktion (S. 218, 3 u. 4), aus seinen Wasserstoffverb. u. organ. Verb. schon durch Erhitzen bei Luftabschluß.

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von Arsenkies,  $FeSAs = FeS + As$ .

2. Arsenblüte wird mit Kohle erhitzt:  $As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$ .

Das verdampfende Arsen wird in langen Tonröhren verdichtet.

*Eigensch.* Metallähnliche, graue, anfangs glänzende, bald matt werdende, spröde kristallin. Massen, zuweilen wohlausgebildete Rhomboeder, vom spez. Gew. 5,7, in keinem Lösungsmittel unverändert lösl.

Er ist nebst seinen Verb. giftig, beim Erhitzen (in indifferenten Gasen) gegen  $450^\circ$ , ohne zu schmelzen als gelber Dampf flüchtig, der bei Luftzutritt unter Knoblauchgeruch verbrennt zu weißem Krist. von Arsenitrioxyd (Arsenigsäureanhydrid),  $As_2O_3$ , fälschlich arsenige Säure genannt, das auch noch in einer unbeständigen, amorphen Modif. auftritt.

Das Mol. Gew. seines Dampfes bei  $450^\circ$  ist = 300; da sein Atomgew. = 75 ist, so folgt, daß seine Mol., analog der des P, aus 4 Atomen besteht; bei  $1700^\circ$  hingegen besteht seine Mol. nur noch aus 2 Atomen (Dissoz. S. 35).

Arsen ist beständig, an sehr feuchter Luft aber oxydiert es sich allmählich zu lösl. Arsenitrioxyd ( $As_2O_3$ ); es ist unl. in W.,  $HCl$  u. verd.  $H_2SO_4$ .

Es ist leichtl. in verd.  $HNO_3$  zu frei unbekannter arseniger Säure,

$H_3AsO_3$  (Prozeß S. 216<sub>2</sub>), in konz.  $HNO_3$  oder Königsw. zu Arsensäure  
 $H_3AsO_4$  (Prozeß S. 217).

Mit den entspr. Mengen S erhitzt bildet es die festen, gefärbten Arsen-  
 sulfide  $As_2S_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$  (S. 217).

Mit Halogenen erhitzt bildet es die farblosen flüss. Arsenhalide  $AsCl_3$ ,  
 $AsCl_5$ , u. krist.  $AsBr_3$ , ferner krist. rotes  $AsJ_3$  u.  $As_2J_4$  u. farbloses gasförmiges  
 $AsF_3$ ; sie zeigen die Eigensch. der betr. Phosphorhalide.

Fast alle Metalle verbinden sich mit As beim Erwärmen zu Arseniden  
 (s. Vork. S. 214), meist den Metallsulfiden isomorph u. analog konstituiert;  
 in ihnen kann sich S u. As gegenseitig im atomistischen Verhältnis ersetzen;  
 manche Arsenide sind wichtige Zusätze zu Legierungen (s. Blei).

**Gelbes Arsen** ist eine allotrope Modif., welche dem gelben P entspricht;  
 sie entsteht durch rasches Abkühlen des Dampfes von gew. Arsen mit flüss.  
 Luft als kristallin. Masse vom spez. Gew. 2,6, nach Knoblauch riechend,  
 leichtlösl. in Schwefelkohlenstoff, aus dieser Lös. sich beim Verdunsten in  
 regulären Krist. ausscheidend; es geht im Tageslicht rasch in gew. Arsen über.

**Braunes u. schwarzes Arsen** (s.  $AsH_3$  u. S. 218<sub>3</sub>) bestehen anscheinend  
 nur aus gew. Arsen in versch. Verteilungszustände; die schwarze mikrokrist.  
 Modif. tritt zuweilen neben der grauen beim Sublimieren von Arsen auf.

#### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Gasförmiger Arsenwasserstoff,  $AsH_3$ .**

(Flüssiger Arsenwasserstoff,)  $As_2H_4$ .

Fester Arsenwasserstoff,  $As_4H_2$ .

**Gasförmiger Arsenwasserstoff, Arsin,  $AsH_3$ .** *Bild.* 1. Durch  
 Einw. von Schimmelpilzen auf arsenhaltigem Nährboden entsteht das  
 Derivat Äthylarsin,  $AsH_2(C_2H_5)$ , (Bild. dieses giftigen Gases aus arsen-  
 haltigen Tapeten u. Anstrichen), das noch in Spuren an seinen Knoblauch-  
 geruch kenntlich ist, worauf der biologische Arsennachweis mit dem Schimmel-  
 pilz *Penicillium brevicaulis* beruht.

2. Gemischt mit H bei der Einw. von nasz. H auf gelöste Arsenverb.  
 man bringt die arsenhaltige, salpetersäurefreie (s.  $As_4H_2$ ) Flüss. mit Zink  
 u. verd. Schwefelsäure zusammen u. befreit das entweichende Gas vom  
 Wasserdampf, indem man es durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre  
 leitet (Apparat zur Marshschen Arsenprobe, S. 218<sub>4</sub>).

3. Gemischt mit H aus allen trocknen Arsenverb. beim Erhitzen  
 mit Alkaliformicat (Wirkung des dabei aus letzterem entstehenden H).

*Darst.* Durch Einw. verd.  $H_2SO_4$  oder HCl auf Zinkarsenid:  $Zn_3As_2 +$   
 $6HCl = 2AsH_3 + 3ZnCl_2$ , oder aus Natriumarsenid,  $AsNa_3$  mit  $3H_2O$ .

*Eigensch.* Sehr giftiges neutrales Gas von Knoblauchgeruch, lösl. in  
 5 T. W., bei  $-56^\circ$  flüssig werdend, bei  $-114^\circ$  krist., welches schwachen  
 Säurecharakter hat (s. unten); angezündet verbrennt es zu Arsen trioxyd  
 u. W.:  $2AsH_3 + 6O = As_2O_3 + 3H_2O$ ; kühlt man durch einen kalten Por-  
 zellanscherben die Flamme ab, so scheidet sich Arsen, auch aus Gasen  
 mit nur Spuren von  $AsH_3$ , auf dem Porzellanscherben in schwarzbraunen  
 glänzenden Flecken (Arsenflecken, s. unten) ab.

Leitet man  $AsH_3$  oder nach oben 2 oder 3 erhaltene Gase mit Spuren  
 von  $AsH_3$ , durch eine erhitzte Glasröhre, so setzt sich nach dem Passieren  
 der erhitzten Stelle ein schwarzbrauner glänzender Beschlag  
 von feinverteiltem grauen Arsen als Arsenspiegel ab.

Arsenflecken u. Arsenspiegel verflüchtigen sich erhitzt ohne  
 zu schmelzen, lösen sich in Alkalihypochloritlös. zu Alkaliarsenit, in  $HNO_3$

zu Arsensäure oder arseniger Säure; neutralisiert man die Lös. in  $\text{HNO}_3$  mit  $\text{NH}_3$  u. setzt Silbernitratlös. zu, so entsteht Fällung von braunrotem Silberarsenat oder gelbem Silberarsenit (Unterschiede von den aus  $\text{SbH}_3$  darstellbaren Antimonflecken u. Antimonspiegeln).

$\text{AsH}_3$  wirkt reduzierend u. fällt daher versch. Metalle aus ihren Salzlös., wobei gelöst bleibende arsenige Säure entsteht, z. B. fällt aus verd. Silbernitratlös. schwarzes, pulveriges Silber:  $\text{AsH}_3 + 6\text{AgNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 6\text{Ag} + \text{H}_3\text{AsO}_3 + 6\text{HNO}_3$ ; manche Metalle werden hingegen durch  $\text{AsH}_3$  als Arsenide gefällt, z. B.:  $2\text{AsH}_3 + 3\text{HgCl}_2 = \text{Hg}_3\text{As}_2 + 6\text{HCl}$ .

Leitet man  $\text{AsH}_3$  über mit verd. Silbernitrat- oder Mercurichloridlös. getränktes Papier, so wird es durch Abscheidung von Silbermetall oder Quecksilberarsenid dunkel (Abwesenheit anderer reduz. Gase u. von  $\text{H}_2\text{S}$  vorausgesetzt).

Mit sehr konz. Silbernitratlös. entsteht eine gelbe Verb. von  $\text{AsAg}_3 + 3\text{AgNO}_3$ , welche befeuchtet schwarzes Ag abscheidet (Gutzeits Arsenprobe).

In  $\text{AsH}_3$  sind die H-Atome auch durch organ. Radikale ersetzbar, z. B. Trimethylarsen,  $\text{As}(\text{CH}_3)_3$ ; auch von der unbek. Verb.  $\text{HAs}^-\text{AsH}$  leiten sich organ. Derivate ab, die Arsoverb. heißen (s. organ. Chemie).

**Flüssiger Arsenwasserstoff**,  $\text{As}_2\text{H}_4$ , ist frei nicht bekannt, aber org. Derivate desselben, z. B. Kakodyl,  $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$ , s. org. Chemie.

**Fester Arsenwasserstoff**,  $\text{As}_4\text{H}_2$ , entsteht als rotbraunes Pulver, wenn nasz. H auf Arsenverb. bei Gegenwart von  $\text{HNO}_3$  einwirkt. (Daher ist die Abwesenheit von  $\text{HNO}_3$  bei der Marshschen Arsenprobe, s. oben, nötig.)

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Arsentrioxyd,	$\text{As}_2\text{O}_3$ .	{ Arsenige Säure,	$\text{H}_3\text{AsO}_3$ .
		{ Metarsenige Säure,	$\text{HAsO}_2$ .
Arsenpentoxyd,	$\text{As}_2\text{O}_5$ .	{ Orthoarsensäure,	$\text{H}_2\text{AsO}_4$ .
		{ Metarsensäure,	$\text{HAsO}_3$ .
		{ Pyroarsensäure,	$\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ .

Arsentetroxyd,  $\text{As}_2\text{O}_4$ .

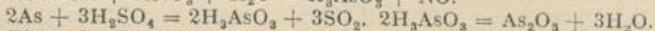
**Arsentrioxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_3$  oder  $\text{O}^-\text{As}^+\text{O}^-\text{As}^+\text{O}$ . Arsenigsäureanhydrid, Arsenik, Arsenicum album (Arsenigesäure des Haudels).

*Vork.* Als Arsenikblüte (Arsenolith) in regul. Oktaedern, als Claudetit in monoklinen Prismen; gelöst in versch. Mineralwässern (s. S. 183).

*Darst.* 1. Beim Rösten von Arsen, ferner als Nebenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze bei Luftzutritt: z. B.  $2\text{FeAsS} + 10\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , wobei der Arsendampf in gemauerten Kanälen rasch abgekühlt wird u. sich dann als weißes, aus regulären Oktaedern bestehendes Pulver (Giftmehl, weißer Arsenik, Hüttenrauch) verdichtet.

Zur Reinigung wird  $\text{As}_2\text{O}_3$  in eisernen Zylindern nochmals verdampft (sublimiert), wobei sich der Dampf langsam abkühlt u. dann als durchsichtige amorphe Masse (Arsenglas) erstarrt.

2. Beim Kochen von Arsen mit konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder verd.  $\text{HNO}_3$  entsteht eine Lös. von arseniger Säure, welche beim Verdampfen reguläres Arsentrioxyd hinterläßt:  $\text{As} + \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{NO}$ .



*Eigensch.* Es ist in einer amorphen, monoklinen u. regulären Modif. bekannt, die bei  $280^\circ$  verdampfen ohne zu schmelzen (S. 54); bei  $800^\circ$  entspricht das spezif. Gew. des Dampfes der Formel  $\text{As}_4\text{O}_6$ , über  $1800^\circ$  der Formel  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

Läßt man die Dämpfe rasch abkühlen, so bilden sie ein Pulver der regulären Form, läßt man die Dämpfe langsam abkühlen, so bilden sie amorphe Massen, läßt man die Dämpfe nur bis zu ihrem Erstarrungspunkt abkühlen so bilden sie ein Pulver der monoklinen Form; alle drei Modif. lösen sich in W. oder HCl u. scheiden sich aus dieser Lös. stets in der regulären Modif. ab; unter Druck (im verschlossenen Rohr) erhitzt schmelzen sie u. erstarren beim Erkalten in der amorphen Modif.; in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  lösen sie sich zu Arsensulfat,  $\text{As}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Kocht man die Lös. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  in konz. HCl, so entweicht alles  $\text{As}_2\text{O}_3$ .

als Arsenrichlorid,  $\text{AsCl}_3$  (quant. Best. von  $\text{As}_2\text{O}_3$ ); festes  $\text{As}_2\text{O}_3$  wird durch Erhitzen mit Kohle, Kaliumcyanid, manchen Metallen, zu Arsen reduziert u. ebenso in Lös. durch Stannochlorid; andererseits wirkt es in wäss. Lös. (als  $\text{H}_3\text{AsO}_3$  durch sein Bestreben in  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  überzugehen, reduzierend; durch Halogene (s. unten),  $\text{HNO}_3$  (S. 201<sub>2</sub>), usw. wird es leicht zu  $\text{H}_3\text{AsO}_4$  oxydiert.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  dient als Gegenmittel bei Vergiftungen mit  $\text{As}_2\text{O}_3$ , da es dieses adsorbiert (S. 74).

Amorphes Arsenitrioxyd, spezif. Gew. 3,7, bleibt bei Ausschluß von Wasserspuren unverändert; beim Liegen an der Luft wird es immer mehr undurchsichtig, porzellanartig, indem es in die reguläre Modif. übergeht; bei  $100^\circ$  tritt diese Umwandlung sofort ein.

Reguläres Arsenitrioxyd, spezif. Gew. 3,69, heißt gereinigt fälschlich arsenige Säure, \*Acidum arsenicosum.

Monoklines Arsenitrioxyd, spezif. Gew. 4,0, geht beim Aufbewahren in die reguläre Modif. über.

**Arsenige Säure**,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , ist nur in wäss. Lös. bekannt, die schwach sauer reagiert:  $\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{HOH} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$  (s.  $\text{As}_2\text{O}_3$ ).

Arsenite oder Salze der arsenigen Säure sind, außer Alkaliarseniten, unl. im W.; Silbernitratlös. fällt aus deren Lös. gelbes Silberarsenit,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_3$ , Cuprisalzlös. grünes Cupriarsenit,  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ , beide leichtl. in  $\text{HNO}_3$  u.  $\text{NH}_3$ .

**Metarsenige Säure**,  $\text{HASO}_2$ , ist frei nicht bekannt, aber Salze derselben.

**Arsenpentoxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_5$ . Arsensäureanhydrid, erhält man durch schwaches Glühen der Arsensäure als glasige amorphe Masse; beim Kochen mit konz.  $\text{HCl}$  bildet es flüchtiges Arsenrichlorid,  $\text{AsCl}_3$ , u. Chlor, da zuerst  $\text{AsCl}_3$  sofort zerfällt:  $\text{As}_2\text{O}_5 + 10\text{HCl} = 2\text{AsCl}_5 + 5\text{H}_2\text{O}$ ; W. löst es zu Orthoarsensäure:  $\text{As}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_4$ .

**Arsentetroxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_4$ . Arsenpentoxyd schmilzt bei stärkerem Glühen unter O-Abgabe zu einer zähen, gelben Flüss., die aus  $\text{As}_2\text{O}_4$  besteht, u. erkaltet amorph, glasartig u. farblos wird; bei noch stärkerem Erhitzen zerfällt es in  $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}$  (oxydierende Eigensch. von  $\text{As}_2\text{O}_5$  bzw. von  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ ).

**Orthoarsensäure**,  $\text{H}_3\text{AsO}_4$ , Arsensäure, Acidum arsenicum, entsteht durch Oxydation von  $\text{As}_2\text{O}_3$  (Prozeß S. 201<sub>2</sub>) oder von As mit konz.  $\text{HNO}_3$ :  $3\text{As} + 5\text{HNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{H}_3\text{AsO}_4 + 5\text{NO}$ .

Beim Verdunsten der so erhaltenen Lös. scheidet sie sich in rhombischen Krist.  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , ab, die bei  $100^\circ$  wasserfrei werden u. beim weiter zunehmenden Erhitzen Pyro- u. Metarsensäure, dann  $\text{As}_2\text{O}_5$ ,  $\text{As}_2\text{O}_4$  u.  $\text{As}_2\text{O}_3$  bilden (s. oben u. unten).

$\text{H}_3\text{AsO}_4$  wirkt oxydierend u. macht daher aus angesäuerten Lös. der Jodide Jod frei, z. B.  $\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HJ} = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J}$ , während in neutralen Lös. arsenige Säure durch Jodlös. oxydiert wird, z. B.  $\text{Na}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{J} = \text{Na}_3\text{AsO}_4 + 2\text{HJ}$  (Maßanalytische Best. von  $\text{As}_2\text{O}_3$ , s. S. 49).

Arsenate oder Salze der Orthoarsensäure sind den Orthophosphaten ganz ähnlich u. isomorph. Sie entstehen durch Oxydation der Arsenite in wäss. Lös. (s. S. 184); Silbernitrat fällt aus den lösl. Salzen rotbraunes Silberarsenat,  $\text{Ag}_3\text{AsO}_4$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  u.  $\text{HNO}_3$ ; mit Ammoniummolybdat beim Erwärmen, ferner mit ammoniakalischer Magnesiumsalzlös., entstehen den Phosphaten analog gefärbte u. zusammengesetzte Fällungen.

**Pyroarsensäure**,  $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$ , erhält man durch Erhitzen der Arsensäure auf  $180^\circ$ :  $2\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$  in glänz. Kristallen.

**Metarsensäure**,  $\text{HASO}_3$ , erhält man durch Erhitzen von Ortho- oder Pyroarsensäure auf  $200^\circ$  in kristallin. Massen. Beim Lösen in W. gehen beide Säuren rasch wieder in Orthoarsensäure über; Salze beider Säuren entstehen aus den betr. Orthoarsenaten analog wie die betr. Phosphate (S. 214).

### c. Verbindungen mit Schwefel.

Man kennt drei Verbindungen, welche, wie die Sulfide des P, durch Zusammenschmelzen der entspr. Gewichtsmengen As u. S entstehen.

**Arsendisulfid**.  $\text{As}_2\text{S}_2$  bildet als das Mineral Realgar (Rauschrot) rubin-

rote Krist., künstlich dargestellt dunkelrote, schmelzbare, amorphe Massen (rotes Arsenglas), unl. in W. u. Säuren, die zu weißem Signalfeuer u. gepulvert als Farbe dienen.

**Arsentrisulfid**, Arsensulfür,  $As_2S_3$ , findet sich als Auriopigment (Rauschgelb) in gelben kristallin. Massen u. dient als Farbe (Königsgelb).

Als gelbes, amorphes Pulver erhält man es beim Einleiten von  $H_2S$  in die mit  $HCl$  versetzte Lös. der arsenigen Säure oder Arsenite;  $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6HOH$ , bzw. auch der Arsensäure u. Arsenate (s. unten); es ist unl. in W. u.  $HCl$ , lösl. in  $NH_3$ , Alkalilauge, Alkalikarbonaten, Alkalisulfiden (s. unten), lösl. in  $HNO_3$  oder Königsw. zu  $H_3AsO_3$  u.  $H_3AsO_4$ .

Lös. der arsenigen Säure oder Arsenite werden bei Abwesenheit starker Säuren durch  $H_2S$  nur gelb gefärbt, da gelöstes, kolloides  $As_2S_3$  entsteht.

**Arsenpentasulfid**, Arsensulfid,  $As_2S_5$ . Durch Einleiten von  $H_2S$  in Kaliumarsenatlös. entsteht gelöstes Kaliumsulfarsenat,  $K_3AsS_4$  (s. unten), woraus  $HCl$  hellgelbes, amorphes Arsenpentasulfid fällt;  $K_3AsO_4 + 4H_2S = K_3AsS_4 + 4H_2O$ .  $2K_3AsS_4 + 6HCl = 6KCl + 3H_2S + As_2S_5$ .

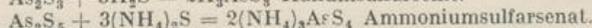
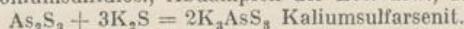
Leitet man  $H_2S$  in eine angesäuerte Lös. freier Arsensäure oder der Arsenate, so fällt allmählich, rascher beim Erhitzen ein Gemenge von  $As_2S_3$ ,  $As_2S_5$  u. Schwefel; unter best. Bedingungen jedoch  $As_2S_5$ , das sich gegen Lösungsmittel wie  $As_2S_3$  verhält (s. unten Erk. 2).

**Arsensulfosäuren**. Wie den Oxyden analoge Sulfide des Arsens, existieren auch den sauerstoffhaltigen Arsensalzen entspr. schwefelhaltige Arsensalze, die Arsensulfosalze, welche sich ableiten von den frei unbekanntem

Thio-, Schwefel oder Sulfarsenige Säure,  $H_3AsS_4$  u.

Thio-, Schwefel oder Sulfarsensäure,  $H_3AsS_4$ .

Die Salze dieser Säuren erhält man durch Lösen der entspr. Sulfide in Alkali- oder Ammoniumsulfidlös., Abdampfen der Lös. usw., z. B.:



Säuren zersetzen sie unter Abscheidung von  $As_2S_3$  bzw.  $As_2S_5$ . Ähnliche kompl. Sulfosalze bilden Antimon, Zinn, Gold, Platin, Iridium, Molybdän (S. 221).

#### d. Erkennung der Arsenverbindungen.

1. Charakt. ist der knoblauchartige Geruch des As beim Verbrennen, den auch seine Verb. beim Glühen mit Soda auf Kohle geben.

2. Aus der mit Säure versetzten Lös. der arsenigen Säure u. Arsenite fällt  $H_2S$  sofort, aus denen der Arsensäure u. Arsenate erst nach längerem Einleiten, gelbes Arsentrisulfid,  $As_2S_3$  (s. dieses), lösl. in Alkali- u. Ammoniumsulfiden, durch seine Unlöslichkeit in heißer  $HCl$  u. Löslichkeit in  $NH_3$  von anderen gelben Sulfiden ( $SnS_2$ ,  $CdS$ ) unterscheidbar.

3. Alle Arsenverb. scheiden, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Alkalikarbonat u. Alkalicyanid erhitzt, As ab, welches sich in dem kälteren Teile der Röhre als Arsen Spiegel (S. 215) absetzt.

4. Arsen u. seine Verb. (außer Arsensulfide) lassen sich selbst in Spuren durch Überführen in  $AsH_3$  u. Zerlegen desselben durch Erhitzen nachweisen (Marshsche Arsenprobe).

Mit Natriumformicat erhitzt (S. 215<sub>3</sub>) geben alle Arsenverb.  $AsH_3$ .

5. Stannochlorid, in einer mit  $HCl$ -Gas gesätt., konz.  $HCl$  gelöst (Solutio Stanni chlorati) gibt mit der salzsauren Lös. arsenhaltiger Verb. (bei Abwesenheit von Salpetersäure), braune Fällung von feinverteiltem metallischem Arsen, bzw. Braunfärbung der Lös. (Bettendorfsche Arsenprobe):  $3SnCl_2 + 6HCl + As_2O_3 = 3SnCl_4 + 3H_2O + 2As$ .

6. Gutzeitsche Arsenprobe mit Silbernitratlös. s. S. 216.

7. Biologischer Arsennachweis durch Schimmelpilze s. S. 215<sub>1</sub>.

#### 4. Antimon oder Stibium.

Atomgewicht 120,2 = Sb. Entdeckt v. Basilius Valentinus 1650.

*Vork.* Selten gediegen, meist als Grauspießglanz  $Sb_2S_3$  (Antimonglanz).

Ferner als Antimonblüte (Weißspießglanz),  $Sb_2O_3$ , als Senarmontit. u. Valentinit.  $Sb_2O_3$ , als Rotspießglanz,  $Sb_2OS_2$ , Antimonoerker,  $Sb_2O_4$ , dann als Sulfid in den Bourbonniten, Rotgüldig- u. Fahlerzen (S. 221).

*Darst.* 1. Aus Grauspießglanz durch Schmelzen mit Eisen:  $Sb_2S_3 + 3Fe = 3FeS + 2Sb$ , wobei sich das Sb unter dem FeS absetzt.

2. Durch Rösten von Grauspießglanz, wobei  $Sb_2O_3$  oder  $Sb_2O_4$  hinterbleiben, die dann durch Glühen mit Kohle reduziert werden.

*Eigensch.* Metallähnliche, grobkristallin., silbergraue, spröde Massen vom spezif. Gew. 6,7, bei 630° schm. u. wie As, in Rhomboedern erstarrend, in keinem Lösungsmittel unverändert lösl. Es siedet bei 1450°, verändert sich an der Luft bei gew. Temp. nicht, verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu weißem, geruchlosem Antimontrioxyd,  $Sb_2O_3$ , das weiter erhitzt Antimontetroxyd  $Sb_2O_4$ , bildet. Die Mol. des Antimons bestehen bei dessen Siedepunkt aus 2 u. 3 Atomen, bei höherer Temp. jedoch nur aus 2 Atomen.

In verd. HCl u. verd.  $H_2SO_4$  ist es nahezu unl., in kochender, konz. HCl löst es sich zu Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ , in heißer, konz.  $H_2SO_4$  zu Antimonsulfat:  $2Sb + 6H_2SO_4 = Sb_2(SO_4)_3 + 3SO_2 + 6H_2O$ .

$HNO_3$  oxydiert es je nach Konz. zu Antimontrioxyd:  $2Sb + 2HNO_3 = Sb_2O_3 + H_2O + 2NO$ , oder zu Orthoantimonsäure:  $Sb + 3HNO_3 = H_3SbO_4 + NO + 2NO_2$ , beide unl. in  $HNO_3$ .

Königsw. löst es je nach der Dauer der Einw. zu Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ , oder Antimonpentachlorid,  $SbCl_5$ .

Mit nasz. H bildet es gasförmigen Antimonwasserstoff,  $SbH_3$ , der erhitzt Flecken u. Spiegel liefert, die sich von den aus  $AsH_3$  entstehenden leicht unterscheiden lassen (s. unten).

Mit Halogenen verbindet es sich beim Erwärmen zu krist. Antimontrichlorid,  $SbCl_3$ , oder zu flüss. Antimonpentachlorid,  $SbCl_5$ , mit Schwefel zu krist. grauem oder amorphem, roten Antimontrisulfid,  $Sb_2S_3$ , mit Arsen u. mit Metallen zu Antimoniden, die Bestandteile wichtiger Legierungen sind, z. B. von Lettern- u. Hartblei, Britanniametall.

**Schwarzes Antimon** entsteht beim Erhitzen von  $SbH_3$ , ferner aus gelbem Sb (s. unten) u. durch schnelle Abkühlung der Dämpfe des gew. Sb durch flüss. Luft; es ist amorph u. geht erwärmt in gew. Sb über.

Durch Elektrolyse einer konz. Lös. von  $SbCl_3$  in HCl erhält man an der Kathode eine Fällung, die eine feste Lös. von schwarzem Sb in  $SbCl_3$  (sog. explosives Antimon) ist u. leicht unter Explosion in gew. Sb übergeht.

**Gelbes Antimon** entsteht in Krist. beim Einleiten von O in flüss.  $SbH_3$  unterhalb  $-90^\circ$  u. geht oberhalb dieser Temp. oder am Lichte sofort in schwarzes Antimon über; es ist wie gelber P lösl. in Schwefelkohlenstoff.

##### a. Verbindungen mit Wasserstoff.

**Antimonwasserstoff**,  $SbH_3$ . *Darst.* Diese einzige bekannte Verb. von Sb mit H wird wie  $AsH_3$  (aber nicht mit Natriumformicat) erhalten.

*Eigensch.* Giftiges neutrales Gas, charakt. riechend, bei  $-18^\circ$  flüss., bei  $-88^\circ$  kristallin., entzündet zu W. u.  $Sb_2O_3$  verbrennend. Aus den Lös. der Salze vieler Metalle fällt es diese als Antimonide (s. oben); erhitzt oder entzündet scheiden sich aus  $SbH_3$  Antimonspiegel oder Antimonflecken ab.

Dieselben unterscheiden sich von denen des As folgendermaßen:

Antimonspiegel entstehen vor u. hinter der erhitzten Stelle, sind wenig glänzend, schwarz, schwerer flüchtig u. schmelzen, bevor sie verflüchtigen.

Antimonflecken sind im Gegensatz zu Arsenflecken, matt schwarz, unl. in Natriumhypochloritlös. u. geben, nach Oxydieren mit  $\text{HNO}_3$  u. Neutralisieren durch  $\text{NH}_3$ , mit Silbernitratlös. schwarzes Silberantimonid,  $\text{SbAg}_2$ .

In konz. oder verd. Silbernitratlös. geleitet, fällt  $\text{SbH}_3$  das Sb als  $\text{SbAg}_2$  aus u. schwärzt daher auch als Gas mit Silbernitratlös. befeuchtetes Papier.

#### b. Verbindungen mit Halogenen.

Diese werden wie die entspr. Phosphorverb. dargestellt; sie bilden mit Metallchloriden krist. komplexe Salze (S. 154), welche auch als Beizen in der Färberei Anw. finden, z. B.  $3 \text{NaF} + \text{SbF}_3 = \text{Na}_3\text{SbF}_6$  als Antimonsalz.

**Antimontrichlorid**,  $\text{SbCl}_3$ , Antimonchlorür. *Darst.* Durch Lösen von Antimonoxyd oder Antimonsulfid in Salzsäure:  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$ ; hierauf wird destilliert, wobei zuerst  $\text{H}_2\text{S}$  sowie der Überschuß an  $\text{HCl}$  u. zuletzt das  $\text{SbCl}_3$  übergeht u. kristallinisch erstarrt.

*Eigensch.* Rauchende, ätzende Masse, welche bei  $73^\circ$  schmilzt, bei  $223^\circ$  siedet u. an feuchter Luft zu einer weichen Masse zerfließt (Antimonbutter).

In Alkalichloridlös. löst es sich zu komplexen Salzen, z. B. zu  $\text{Na}_3\text{SbCl}_6$ ; diese Lös. bilden auf Eisen festhaftende, rostschützende Niederschläge (Brünnieren des Eisens).

In wenig W. u. in  $\text{HCl}$  ist es lösl. (Liquor Stibii chlorati); verdünnt man diese Lös. mit viel W., so fällt weißes Antimontrioxyd:  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{HOH} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ; mit weniger W. entsteht kristallin. Niederschlag von

**Antimonoxychlorid**,  $\text{SbOCl}$ , Algarotpulver, als kristallin. Niederschlag, der je nach der Darst. versch. Mengen von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  enthält:  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$ ;  $\text{SbCl}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{SbOCl} + 2\text{HCl}$ .

**Antimonpentachlorid**,  $\text{SbCl}_5$ , Antimonchlorid, entsteht durch Einw. von  $\text{Cl}$  auf  $\text{SbCl}_3$  als gelbliche, rauchende, bei  $-6^\circ$  krist. Flüss., welche mit wenig W. krist. erstarrt, mit mehr W. aber Ortho- oder Pyroantimonsäure (s. S. 190) abscheidet. Erhitzt zerfällt es leicht:  $\text{SbCl}_5 \rightleftharpoons \text{SbCl}_3 + \text{Cl}_2$

#### c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Antimontrioxyd,	$\text{Sb}_2\text{O}_3$ .	Orthoantimonige Säure,	$\text{H}_3\text{SbO}_3$ .
		Metantimonige Säure,	$\text{HSbO}_2$ .
Antimonpentoxyd,	$\text{Sb}_2\text{O}_5$ .	Orthoantimonsäure,	$\text{H}_3\text{SbO}_4$ .
		Metantimonsäure,	$\text{HSbO}_3$ .
Antimontetroxyd,	$\text{Sb}_2\text{O}_4$ .	Pyroantimonsäure,	$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_4$ .

**Antimontrioxyd**,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (Mol.-Gew.  $\text{Sb}_4\text{O}_6$ ), Antimonigsäureanhydrid, findet sich in rhomb. Prismen als Valentinit (Weißspießglanz, Antimonblüte), in regulären Oktaedern als Senarmonit. Es fällt beim Versetzen der Lös. von  $\text{SbCl}_3$  mit viel W., ferner entsteht es beim Verbrennen von Sb oder Behandeln desselben mit verd.  $\text{HNO}_3$  (s. S. 188), sowie beim vorsichtigen Erhitzen der antimonigen u. metantimonigen Säure als weißes, neutrales, meist kristallin. Pulver, bei Luftabschluß unverändert schmelzbar u. sublimierbar (s. Antimontetroxyd); es bildet die Malerfarbe Bleiweißersatz.

$\text{Sb}_2\text{O}_3$  u. die ihm entspr. beiden antimonigen Säuren lösen sich in überschüssigen Alkalihydroxyden zu metantimonigsäuren Salzen, z. B.  $\text{NaSbO}_2$ ; die Lös. zerfallen beim Abdampfen unter Abscheidung von  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ; gegen Säuren verhalten sie sich wie Basen, lösen sich in  $\text{HCl}$  zu Antimontrichlorid, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Antimonsulfat,  $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ , in  $\text{HNO}_3$  sind sie fast unl.

**Orthoantimonige Säure**,  $\text{H}_3\text{SbO}_3$ , wird als weißes Pulver durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus einer Lös. von Brechweinstein (s. unten) abgeschieden.

**Metantimonige Säure**,  $\text{HSbO}_2$ , entsteht aus  $\text{H}_3\text{SbO}_3$  durch Erwärmen, sowie beim Versetzen von kalter Antimontrichloridlös. mit Alkalikarbonat als weißes Pulver:  $2\text{SbCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HSbO}_2 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$ .

Die in der metantimonigen Säure,  $\text{SbO}(\text{OH})$ , enthaltene einwertige Gruppe

SbO, (Antimonyl), kann H-Atome der Säuren unter Salzbild. ersetzen, z. B. im Antimonylsulfat,  $(SbO)_2SO_4$ , u. im Brechweinstein,  $C_4H_4K(SbO)_6$ .

**Antimonpentoxyd**,  $Sb_2O_5$ , Antimonsäureanhydrid, entsteht beim Erhitzen der Antimonsäuren auf  $300^\circ$  (s.  $Sb_2O_4$ ) als unschmelzbares, amorphes, gelbes Pulver.  $Sb_2O_5$  u. die ihm entspr. drei Antimonsäuren sind unl. in W. u.  $HNO_3$ , lösl. in HCl zu  $SbCl_5$ , lösl. in Alkallauge zu den betr. antimonsauren Salzen oder Antimonaten, z. B.  $Sb_2O_5 + 6KOH = 2K_3SbO_4 + 3H_2O$ , die sich beim Abdampfen der Lös. leicht zersetzen.

**Orthoantimonsäure**,  $H_3SbO_4$ , ist einbasig u. bildet sich beim Erwärmen von Sb mit konz.  $HNO_3$  (S. 188) oder beim Eintropfen von Antimonpentachlorid in kaltes W.:  $SbCl_5 + 4H_2O = H_3SbO_4 + 5HCl$ , u. scheidet sich durch Säuren aus den Lös. der Antimonate (s.  $Sb_2O_5$ ) als weißes Pulver ab.

**Pyroantimonsäure**,  $H_4Sb_2O_7$ , entsteht aus  $H_3SbO_4$  beim Erhitzen auf  $100^\circ$ , sowie beim Mischen von  $SbCl_5$  mit kochendem W.:  $2SbCl_5 + 7H_2O + H_4Sb_2O_7 + 10HCl$ , als weißes Pulver. Von ihren Salzen ist sekundäres Kaliumpyroantimonat,  $K_2H_2Sb_2O_7$ , als Reagens auf Natriumverb. wichtig.

**Metantimonsäure**,  $HSbO_3$ , entsteht aus Ortho- oder Pyroantimonsäure beim Erhitzen auf  $200^\circ$  als weißes Pulver.

Eigensch. der drei Antimonsäuren s. oben Antimontrioxyd.

**Antimontetroxyd**,  $Sb_2O_4$ , auch als metantimonsaures Antimonyl,  $(SbO)SbO_2$ , betrachtet, entsteht, wenn irgendeine Sauerstoffverb. des Antimons an der Luft auf etwa  $800^\circ$  erhitzt wird. Es ist ein weißes, in der Hitze gelb werdendes, weder schmelzbares, noch flüchtiges, amorphes Pulver, unl. in W., lösl. in Ätzalkalien, HCl, konz.  $H_2SO_4$  zu denselben Verb. wie  $Sb_2O_3$ .

**d. Verbindungen mit Schwefel.**

**Antimontrisulfid**,  $Sb_2S_3$ , Schwefelantimon, kommt in grauen, spießigen, rhombischen Krist. oder kristallin. Massen (Grauspießglanz, Antimonit, Antimonglanz) vor u. heißt, durch Ausschmelzen gereinigt, \*Sibium sulfuratum nigrum, Antimonium crudum; es ist ein Bestandteil mancher Mineralien (s. unten), ist leicht schmelzbar u. bei hoher Temp. flüchtig; beim starken Erhitzen verbrennt es zu  $Sb_2O_3 + 3SO_2$ .

Amorph erhält man es durch Einleiten von  $H_2S$  in Antimontrichloridlös.:  $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$ , als orangerotes Pulver, beim Erhitzen unter Luftabschluß in die gew. Modif. übergehend. Es ist lösl. in konz. Säuren zu Antimonosalzen u. in Alkalisulfiden zu Sulfosalzen (s. unten).

**Antimonoxysulfid**,  $Sb_2OS_2$ , findet sich als Rotspießglanz erz, entsteht durch Schmelzen von Grauspießglanz bei geringem Luftzutritt als braune, glasartige Masse (Spießglangzglas), als Farbe (Antimonzinnober) dienend.

**Antimonpentasulfid**,  $Sb_2S_5$ , Goldschwefel, \*Sibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii, wird durch Einleiten von  $H_2S$  in eine saure Lös. des Antimonpentachlorids erhalten:  $2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10HCl$ , oder durch Zersetzen von Natriumsulfantimonat,  $Na_3SbS_4$  (s. dieses), mit verd. Säuren:  $2Na_3SbS_4 + 6HCl = 6NaCl + 3H_2S + Sb_2S_5$ .

Es ist ein orangerotes, amorphes Pulver, erhitzt in graues  $Sb_2S_3 + 2S$  zerfallend; gegen Alkalisulfide oder Säuren verhält es sich wie  $Sb_2S_3$ . Es dient auch zum Vulkanisieren u. Rotfärben von Kautschukwaren.

**Antimonsulfosäuren.** Wie die Sulfide des As lösen sich auch die Sulfide des Sb in Alkalisulfiden u. bilden so durch Verdunsten der Lös. abcheidbare Verb., welche sich ableiten von den beiden frei unbekanntenen Säuren

Thio-, Schwefel- oder Sulfantimonige Säure,  $H_3SbS_3$ , u.

Thio-, Schwefel- oder Sulfantimonsäure,  $H_4SbS_4$ .

Antimonsulfosalze werden durch Säuren unter Abscheidung von  $Sb_2S_3$ , bzw.  $Sb_2S_5$  zersetzt; solche Salze sind die Mineralien Rotguldigerz,

$I \quad II \quad I \quad II$   
 $Ag_2SbS_3$ , Bournonit,  $(PbCu)SbS_3$ , ferner die Fahlerze,  $M_4Sb_2S_7$  (=  $Sb_2S_3$

$II \quad II \quad I \quad I \quad II \quad II \quad II$   
 +  $4MS$ , worin  $M = Cu$ , teilweise =  $Ag$ ,  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $Hg$ ).

**e. Erkennung der Antimonverbindungen.**

1. Durch die beim Erhitzen des Antimonwasserstoffs sich abscheidenden Antimonspiegel u. Antimonflecken (S. 221).

2. Antimonosalze werden durch W. zerlegt, daher fällt dieses aus ihren Lös. weiße Niederschläge von basischen Antimonosalzen, welche in Weinsäure löslich sind. (Unterschied von basischen Wismutsalzen.)

3. Aus den Lös. der Antimonverb., fällt  $H_2S$  orangerotes Antimontrisulfid oder Antimonpentasulfid, beide unl. in  $HCl$ , lösl. in Alkali- oder Ammoniumsulfidlös. (s. oben), u. aus diesen Lös. durch Säuren wieder als orangerotes  $Sb_2S_5$  ausgeschieden werdend.

4. Bringt man die gelöste Verb. mit einem Zinkstückchen u.  $HCl$  auf Platinblech, so entsteht darauf ein schwarzer Fleck von  $Sb$ , welcher sich, im Gegensatz zu anderen Metallflecken, nicht abspülen läßt.

**Elemente der Argongruppe.****Argon. Helium. Krypton. Neon. Xenon. Emanium.**

Alle sind gasförmig, farb-, geruch- u. geschmacklos, außer Argon fast unl. in W. u. chem. so indifferent, daß keine Verb. derselben bekannt ist, weshalb sie auch Edelgase (im Vergleich mit den Edelmetallen) heißen u. nur durch ihre charakt. Spektren erkennbar sind.

Argon ist in der Luft zu 0,9 Volumproz. enthalten, die vier folgenden Elemente zusammen nur zu 0,009 Volumproz.; Emanium (Niton) kommt überall in Spuren vor, wo Radium anwesend ist; ihm schließt sich als Isotope die wenig gekannte Thor- u. Actiniumemanation an (S. 24).

Aus ihrer Wärmekapazität (S. 69) ergibt sich, daß ihre Mol nur aus einem Atom bestehen, also Mol.-Gew. = Atomgewicht ist.

Die fünf ersten Elemente schließen sich insofern der Stickstoffgruppe an, als sie den freien N der Luft stets begleiten u. in manchen Mineralien (außer Neon u. Xenon) zugleich mit N adsorbiert enthalten sind, aus denen sie mit diesem beim Erhitzen im Vakuum ausgetrieben werden.

Man stellt sie aus Luftstickstoff dar, den man über rotglühendes, Calcium oder Calciumchlorid u. Calciumcarbid leitet, welches nur N bindet; hierauf kühlt man die Gase mit flüss. Luft ab, wobei sich Argon, Krypton, Xenon verflüssigen u. zugleich das Neon u. Helium gelöst enthalten.

Entfernt man das Gefäß mit den verflüssigten Gasen aus der flüss. Luft, so vergast zuerst Neon u. Helium mit viel Argon, dann der Rest des Argons, aber Krypton u. Xenon bleiben noch flüssig, worauf Krypton zuerst vergast. Wiederholt man diese frakt. Dest. öfters, so kann man Argon, Krypton u. Xenon voneinander u. vom Neon u. Helium trennen.

Bringt man ein Gemenge der noch lufthaltigen Edelgase mit Holzkohle bei  $-185^\circ$  zusammen, so bindet diese alle Gase außer Helium u. Neon.

**1. Argon.**

Atomgewicht 39,9 = A. Entdeckt von Rayleigh u. Ramsay 1884.

Argon (argos träge) findet sich in der Luft zu 1,2 Gew.-Proz., in geringerer Menge in den Gasen vieler Mineralquellen u. in einigen Mineralien, z. B. im Cleveit, Bröggerit, Uranit. Es wird bei  $-187^\circ$  flüss., krist. bei  $-190^\circ$ , ist lösl. in 25 T. W.; das charakt. Spektrum besteht aus blauen, roten u. grünen Linien. Es dient wie Stickstoff zum Füllen der Halbwattglühlampen.

**2. Helium.**

Atomgewicht 4 = He. Entdeckt von Ramsay 1895.

Helium findet sich in Spuren in der Luft, in den Kalisalzlagern, in den Gasen vieler Mineralquellen, in etwas größerer Menge in einigen seltenen Erzen, welche Vanadin, Tantal, Niob, Thor, Yttrium, Uran enthalten, so namentlich in Cleveit, Euxenit, Fergusonit, Monazit, Äschynit. Es spaltet sich beim Selbsterfall aller Radioelemente aus deren Emanation ab (S. 141).

In größter Menge findet es sich in der Atmosphäre der Fixsterne u. der Sonne (helios Sonne) u. von etwa 100 Kilom. Höhe an in der Erdatm., die dort nur noch aus Helium u. Wasserstoff besteht.

In den Naturgasen von Dexter in Amerika ist es zu 1,8 Proz. enthalten u. wird daraus im großen gewonnen zum Füllen von Luftschiffen an Stelle des brennbaren u. mit Luft explodierenden Wasserstoffs.

Es wird bei  $-268^{\circ}$  flüssig (fest ist es unbekannt), hat dann das spez. Gew. 0,15 u. ist die leichteste bekannte Flüss., die beim teilweisen Vergasen im Vakuum die niedrigste bekannte Temp. von  $-271,8$  annimmt.

Das charakt. Spektrum besteht aus hellen Linien, von denen die wichtigste im Gelb rechts von der Natriumlinie liegt. Es dient zum Füllen von Gas-thermometern an Stelle von Luft zum Messen von Temp. unter  $180^{\circ}$ .

**3. Neon.**

Atomgewicht  
20,2 = Ne.

**4. Krypton.**

Atomgewicht  
82,9 = Kr.

**5. Xenon.**

Atomgewicht  
130,2 = X.

Entdeckt von Rayleigh u. Ramsay 1894.

Neon (neos neu), in Spuren in der Luft, den Kalisalzlagern, einigen Mineralquellen u. Mineralien, wird bei  $-243^{\circ}$  flüss., krist. bei  $-250^{\circ}$  u. hat ein charakt. Spektrum aus vielen, namentlich orangen Linien. Es dient zum Füllen von drahtlosen elekt. Glühlampen, die orangerote Strahlen aussenden u. die geringste elekt. Energie erfordern.

Krypton (kryptos verborgen) in Spuren in der Luft, bei  $-152^{\circ}$  flüss., krist. bei  $-169^{\circ}$ . Sein Spektrum hat charakt. Linien im Gelb u. Grün.

Xenon (xenos fremd), in Spuren in der Luft, bei  $-109^{\circ}$  flüss., krist. bei  $-140^{\circ}$  u. hat ein charakt. Spektrum von 3 roten u. 5 blauen Linien.

**6. Emanium oder Niton.**

Atomgewicht 222,0 = Em. Entdeckt von Rutherford u. Soddy 1902.

Das Radium sendet neben Becquerelstrahlen dieses chem. inakt. Radioelement als Gas aus; es wird bei  $-65^{\circ}$  flüssig, krist. bei  $-71^{\circ}$  u. hat ein charakt. Spektrum, welches allmählich in das des Heliums übergeht, d. h. Niton ist ein Zerfallsprodukt (Metabol) des Radiums u. zerfällt selbst weiter in Helium u. das unbeständige Radioelement Radium A (S. 142).

**Das Element Bor und seine Verbindungen.**

Bor tritt fast nur dreiwertig auf u. gehört nach seiner Stellung im periodischen System zur Aluminiumgruppe; hingegen zeigen die meisten Borverb. große Ähnlichkeit mit den entspr. Siliciumverb. u. in seinen H-Verb. ist es dem Kohlenstoff ähnlich u. tritt darin wie dieser nur vierwertig auf.

**Bor.**

Atomgewicht 11 = B. Entdeckt von H. Davy 1808.

Vork. 1. Nur gebunden als Orthoborsäure,  $H_3BO_3$  (S. 224), namentlich in den Wasserdämpfen, welche in den Küstengebieten von Toscana ausströmen u. durch deren Verdichtung u. Eindampfen der erhaltenen Lös. gewonnen wird.

2. In den Salzen der Tetraborsäure,  $H_2B_4O_7$ , den Tetraboraten, z. B. im Borax,  $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ , der als Tinkal u. gelöst in einigen Seen Kaliforniens u. Tibets vorkommt. Tetraborate des Calciums u. Magnesiums finden sich in den Abraumsalzen u. geringe Mengen in vielen Pflanzen.

*Darst.* Amorphes Bor wird erhalten durch Glühen von Bortrioxyd mit Magnesium:  $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$ ; durch HCl wird das MgO entfernt.

Rein wird es erhalten durch Reduktion von Bortrichlorid,  $BCl_3$  (Darst. s. unten) mit H im elekt. Lichtbogen.

Krist. Bor entsteht durch Glühen von amorphem Bor oder Bortrioxyd mit Aluminium:  $B_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2B$ ; das Bor löst sich im Al auf u. krist. beim Erkalten aus; durch Lösen in HCl wird das Al entfernt.

*Eigensch.* Krist. Bor bildet dunkle, metallglänzende, quadratische Krist. von 2,6 spez. Gew., fast von Diamanthärte, bei 2500° schm.; nur bei sehr hohen Temp. wird es von Halogenen,  $HNO_3$ , schmelzenden Alkalihydroxyden angegriffen.

Amorphes Bor ist ein braunes Pulver vom spez. Gew. 2,45, an der Luft geglüht zu Bortrioxyd verbrennend.

Beim Erhitzen mit Halogenen bildet es Borhalide, z. B.  $BF_3$  u.  $BCl_3$ , den Siliciumhaliden ähnlich u. wie diese darstellbar u. durch W. zersetzbar; z. B.  $4BF_3 + 3HOH = H_3BO_3 + 3HBF_4$  (Borfluorwasserstoffsäure).

Mit N erhitzt entsteht Bornitrid, BN, das mit W.  $NH_3 + H_3BO_3$  bildet, mit S Borsulfid,  $B_2S_3$ , das W. in  $3H_2S + 2H_3BO_3$  zerlegt; mit Kohlenstoff gibt es im elekt. Ofen diamanthartes Borearbid,  $B_6C$ .

Mit vielen Metallen bildet es bei höherer Temp. Boride, z. B. Ferriborid, FeB, Magnesiumborid,  $Mg_3B_2$ ; manche Boride leiten sich von einer unbekanntem Borwasserstoffsäure,  $HB_n$ , ab, z. B. Calciumborid,  $Ca(B_3)_2$ .

Es wirkt reduzierend, entfärbt daher Kaliumpermanganatlös., scheidet aus Silbersalzlös. Silber ab, usw.; durch heiße  $HNO_3$  oder  $H_2SO_4$  wird es zu Orthoborsäure oxydiert:  $2B + 3H_2SO_4 = 2H_3BO_3 + 3SO_2$ ; beim Kochen mit Ätzalkalilös. löst es sich zu Alkalimetaborat:  $2KOH + 2B + 2H_2O = 2KBO_2 + 6H$ ; W. zersetzt es bei Rotglut:  $3HOH + B = H_3BO_3 + 3H$ .

**Borwasserstoff**,  $B_2H_6$  u.  $B_4H_{10}$ , haben die Struktur der ges. K. W. (der Alkane  $C_2H_6$  u.  $C_4H_{10}$ ), heißen daher Borane u. entstehen durch HCl auf Magnesiumborid (s. oben); Diboran,  $B_2H_6$ , siedet bei  $-88^\circ$  u. wird von W. zersetzt; Tetraboran,  $C_4H_{10}$ , siedet bei  $17^\circ$  u. zerfällt bald, wobei neben Diboran auch unges. flüss., selbstentzündliches Hexaboran,  $B_6O_{10}$  entsteht, dessen Gegenwart auch andere Borane selbstentzündlich macht; beim Erhitzen von Hexaboran entsteht krist.  $B_{10}H_{14}$ ; Borane riechen meistens widerlich u. bilden mit Alkalilauge Hypoborate, die sich von der unbekanntem Säure  $HO^+BH_3$  ableiten.

**Bortrioxyd**, Borsäureanhydrid,  $B_2O_3$ , erhält man durch Glühen der Borsäuren als schmelzbare, amorphe, hygroskopische Masse, die sich in W. zu Metaborssäure löst, die in der Lös. allmählich in Orthoborsäure übergeht.

**Orthoborsäure**,  $H_3BO_3$  oder  $B(OH)_3$ . *Vork.* Frei als das Mineral Sassolin, in geringer Menge im Meerw., in manchen Mineralw. (Wiesbaden, Aachen), in den Obstfrüchten, sowie in den überhitzten Wasserdämpfen (Fumarolen), welche in vulkan. Gegenden aus der Erde strömen.

*Darst.* 1. In Toskana leitet man die ausströmenden Wasserdämpfe in mit W. gefüllte Becken, in denen sie sich dann verdichten; die so erhaltene Lös. wird in flachen Pfannen, welche durch dieselben Wasserdämpfe erhitzt werden, eingedampft, bis die Orthoborsäure auskristallisiert.

2. In Staßfurt zersetzt man heiße ges. Lös. von dort vorkommenden natürlichen Tetraboraten mit HCl, z. B.  $CaB_4O_7 + 2HCl + 5H_2O = CaCl_2 + 4H_3BO_3$ , worauf beim Erkalten Orthoborsäure auskrist.

3. Reine Orthoborsäure, \*Acidum boricum, Acidum boracicum, erhält man aus Natriumtetraboratlös. mit HCl (s. oben 2) oder durch Umkrist. der nach 1. u. 2. erhaltenen Borsäuren.

*Eigensch.* Glänzende, fettig anzufühlende Schuppen, lösl. in 25 T. W., sowie in Wg., beim Kochen der wäss. Lös. mit den Wasserdämpfen flüchtig.

Bei 107° entsteht Metaborsäure:  $H_2BO_3 = HBO_2 + H_2O$ , bei 140° Tetraborsäure:  $4HBO_2 = H_2B_4O_7 + H_2O$ , beim Glühen Bortrioxyd,  $B_2O_3$ .

Sie ist eine schwache Säure, aber infolge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrids verdrängt sie in der Hitze auch starke Säuren aus deren Salzen; sie findet auch Anw. zur Darst. best. Glasarten (s. diese).

Borsäure Salze oder Borate. Alle natürlichen Borate leiten sich von der Tetraborsäure (Pyroborsäure) ab, z. B. Tinkal (Borax)  $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ , Borocalcit (Kohlemanit)  $CaB_2O_7 + 2H_2O$ , Boracit  $4MgB_4O_7 + 2MgO + MgCl_2$ , Pandemit  $CaB_4O_7 + Ca(BO_2)_2 + 18H_2O$ .

Von der Orthoborsäure sind nur org. Salze dargestellt, die anorg. Orthoborate zerfallen beim Lösen in W. Orthoborsäure u. Tetraborate oder Metaborate.

**Perborsäure**,  $HBO_3$ , Überborsäure, ist nur in ihren Salzen, den Perboraten, bekannt; dieselben entstehen durch Einw. von  $H_2O_2$  auf wäss. Lös. der Tetraborate, worauf sie beim Sättigen der Lös. mit NaCl ausfallen.

Sie sind anscheinend nur Additionsprodukte der Metaborsäure mit  $H_2O_2$ ; z. B. ist Natriumperborat nicht  $NaBO_3 + 4H_2O$ , sondern  $NaBO_2 + H_2O_2 + 3H_2O$ .

Sie sind energische Oxydationsmittel; mit verd. Säuren bilden sie  $H_2O_2$  (s. S. 167, 1), mit konz.  $H_2SO_4$  entwickeln sie ozonhaltigen O, mit vielen org. u. anorg. Katalysatoren entwickeln sie bei Gegenwart von Wasser O, zur Darst. von O für Badezwecke, sowie als Desinfektions-, Wasch- u. Bleichmittel wird Natriumperborat als Persil, Ozet usw. verwendet.

*Erkenn.* 1. Die Lös. der Borsäuren in Wg. u. anderen Alkoholen brennen angezündet mit grüner Flamme (Bild. von Äthylborat).

2. Die wäss. Lös. der Borsäuren färbt Kurkumapapier auch bei Anwesenheit von HCl nach dem Austrocknen rotbraun;  $NH_3$  macht die Färbung schwarzgrün (Basen bräunen feuchtes Kurkumapapier ebenfalls, aber Säuren machen die Bräunung wieder gelb).

3. Alle Borate geben vorerwähnte Reaktionen, wenn man sie zur Bild. freier Borsäure mit Salzsäure oder Schwefelsäure, versetzt.

## Elemente u. Verbindungen der Kohlenstoffgruppe.

### Kohlenstoff. Silicium.

Kohlenstoff bildet über 180000 Verb., in denen er vierwert. u. nur einige Verb., in denen er zwei- u. dreiwert. auftritt. Die C-Verb. werden daher gesondert als organ. Chemie betrachtet, nur die Verb. mit O u. S u. den Metallen aus prakt. Gründen bereits bei den anorg. Verb.

Silicium tritt ebenfalls vorwiegend vierwertig auf, die Eigensch. seiner Verb. weichen meistens von denen des Kohlenstoffs stark ab.

Germanium, Zinn, Blei, Titan, Zirkonium, Cerium, Thorium schließen sich im period. System dem Kohlenstoff u. Silicium an, wie Arsen, Antimon, Wismut, Vanadium usw. dem Stickstoff u. Phosphor; sie zeigen dementspr. zunehmend Metallecharakter u. werden daher erst bei diesem betrachtet; ihre festen Monoxyde sind bereits Basenanhydride u. nur ihre festen Dioxyde (außer denen des Thors u. Cers) sind noch Säureanhydride; ihre Di- u. Tetrachloride sind leicht flüchtig u. meist von W. zerlegbar.

Germanium, Zinn u. Blei bilden mit 4H-Atom gasförmige Verb., wie  $AsH_3$  usw. in der Hitze zerfallend.

### 1. Kohlenstoff oder Carboneum.

Atomgewicht 12 = C. Schon im Altertum bekannt.

Er findet sich frei in drei allotropen Modif., nämlich als Diamant, Graphit u. amorpher Kohlenstoff, welche nur die eine gemeinsame

Eigensch. haben, daß sie alle bei der Verbrennung mit viel O Kohlendioxyd ( $\text{CO}_2$ ) liefern u. in keinem Lösungsmittel unverändert lösl. sind, außer amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen. Diamant wurde 1814 von H. Davy als krist. C erkannt u. zu  $\text{CO}_2$  verbrannt.

Gebunden findet sich C als Bestandteil aller Pflanzen u. Tiere, bzw. von deren brennbaren Lebensprodukten, sowie in den durch langsame Zersetzung der Pflanzen entstandenen Produkten, z. B. im Torf, Petroleum, Erdwachs, Asphalt u. in den fossilen Kohlen (S. 228), ferner im Kohlendioxyd, der Kohlensäure u. in deren Salzen (s. S. 230).

**Diamant.** *Vork.* Namentlich in angeschwemmtem Erdreich vorwiegend in Indien, Brasilien, Südafrika in regulären Rhombendodekaedern oder Oktaedern, mit meist gekrümmten Flächen; der größte gefundene sog. Cullinandiamant wog roh 620 g. In mikroskopischen Krist. in Meteor-eisen, Hochofenschlacken u. Stahlpanzerplatten (s. Darst.).

*Darst.* In mikroskopischen Krist. durch Auflösen amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen bei  $3000^\circ$  u. plötzliches Abkühlen der Masse, wodurch deren Kern einem hohen Druck ausgesetzt wurde.

*Eigensch.* Er hat das spez. Gew. 3,0—3,5, ist im reinen Zustande farblos, geschliffen durchsichtig u. von großem Glanz. Er ist leicht zu pulvern, ist Nichtleiter der Elekt., schlechter Leiter der Wärme u. hat von allen Stoffen das stärkste Lichtbrechungsvermögen u. die größte Härte, so daß er nur mit seinem eigenen Pulver (dem Diamantbord) geschliffen werden kann.

Beiderseits geschliffen heißt er Brillant, mißfarbig usw. dient er zu Glasschneidern, Steinbohrern u. zum Schleifen der Schmuckdiamanten.

Von Chemikalien wird Diamant nicht angegriffen (Diamant von adamas unzerstörbar), nur in O über  $800^\circ$  erhitzt verbrennt er zu Kohlendioxyd; bei O-Abschluß sehr stark erhitzt, geht er oberflächlich in Graphit über. Daß zahlreiche C-Atome die Mol. des Diamants aufbauen, zeigt sein Röntgenbild (S. 59). Das Gew. der Edelsteine drückt man in Karaten (= 0,205 g) aus.

**Graphit** (graphein schreiben), Plumbago, Wasserblei, Reißblei. *Vork.* In grauen, hexagonalen Blättchen, meist in blättrig-kristallin., grauschwarzen, weichen Massen, welche zur Darst. von Bleistiften, Schmelztiegeln, Elektroden, Eisenschwärze (Ofenschwärze), Schmiermitteln dienen.

*Darst.* 1. Durch Lösen amorpher Kohle in geschmolzenem Eisen, aus dem er sich bei dessen Erkalten in kristallin. Blättchen abscheidet.

2. Im großen für Elektroden (Acheson-Graphit), indem man Anthrazitkoks mit Sand gemischt im elekt. Ofen glüht; es entsteht zuerst Siliciumcarbid,  $\text{SiC}$ , aus dem sich dann das Silicium verflüchtigt.

*Eigensch.* Er hat das spez. Gew. 2,25, leitet Wärme u. Elekt. gut, in O ist er schon gegen  $700^\circ$  zu Kohlendioxyd verbrennbar, durch starke Oxydationsmittel wird er zu fester, gelber Graphitsäure,  $\text{C}_{11}\text{H}_4\text{O}_5$ , oder Mellithsäure,  $\text{C}_6(\text{COOH})_6$  oxydiert, woraus folgt, daß seine Mol. viele C-Atome enthält (s. Röntgenbild S. 59), andere Chemikalien greifen ihn nicht an.

Zur Bleistiftfabrikation wird er fein gepulvert mit Kaliumchlorat u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt u. nach dem Auswaschen in Stängelchen gepreßt.

Acheson-Graphit findet in kolloider Form, meist in W. (Aquadag) oder Öl (Oildag) gelöst, ausgebreitete Anw. als Schmiermittel.

**Amorpher Kohlenstoff.** *Vork.* Nur unrein als fossile Kohle.

*Darst.* 1. Rein durch Verkohlen von reinem Zucker, worauf der so erhaltene Kohlenstoff zur Entfernung der Mineralstoffe mit  $H_2SO_4$  u. hierauf mit HF gekocht wird; zuletzt wird er im Chlorstrom zur Entfernung des stets vorhandenen H geglüht, gewaschen u. getrocknet.

2. Unrein durch Erhitzen vieler C-Verb. bei Luftabschluß, wobei gasförmige C-Verb. usw. entstehen, u. ein Teil des C, gemengt mit etwa vorhandenen anorg. Bestandteilen, als Ruß usw. zurückbleibt.

Z. B. wird bei der Darst. des Leuchtgases dieses zum Teil durch die glühenden Retortenwände zersetzt u. sein C setzt sich an ihnen als dichte amorphe Schicht ab, (fälschlich Retortengraphit genannt), die namentlich zur Darst. von Elektroden u. Stiften für Bogenlampen dient.

*Eigensch.* Je nach Reinheit bildet er schwarze, lockere Pulver oder graue bis schwarze Massen, vom spez. Gew. 1,5 bis 2,3, die je nach ihrer Dichtigkeit Elekt. u. Wärme mehr oder minder gut leiten.

Er ist geruch- u. geschmacklos, nur lösl. in schmelzenden Metallen, namentlich in schmelz. Eisen; über  $4000^\circ$  zeigt er beginnendes Schmelzen sowie gleichzeitiges Verdampfen u. sein Dampf verdichtet sich als Graphit.

Bei gew. Temp. ist er unveränderlich, von  $300^\circ$  an kann er unter Licht- u. Wärmeentw. zu Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd verbrennen, wobei anorg. Beimengungen als Asche zurückbleiben.

Glühend entzieht er den meisten Oxyden ihren O, u. zersetzt auch W., er ist also bei höherer Temp. ein kräftiges Reduktionsmittel; starke Oxydationsmittel können ihn andererseits zu fester Mellithsäure,  $C_{12}H_6O_{12}$ , bzw. Oxalsäure,  $C_2H_2O_4$ , oxydieren (s. Graphit), konz.  $H_2SO_4$  zu  $CO_2$  (s. S. 173<sub>2</sub>).

Poröser oder feingepulverter C verdichtet auf sich Gase u. scheidet Farbstoffe, Bitterstoffe, Alkaloide und viele Metallsalze aus deren Lös. auf sich ab (s. Adsorption S. 74).

Kolloider C findet als Carcolid u. Karboraffin Anw. in der Med. u. Technik (S. 226).

Trotzdem der C über 180 000 Verb. bildet, die zu einer gesonderten Betrachtung derselben als organ. Verb. zwingen, bildet er direkt nur einfach zusammengesetzte Verb. in verhältnismäßig geringer Anzahl.

Mit H vereinigt er sich direkt bei sehr hoher Temp. nur zu Acetylen  $C_2H_2$ , Methan  $CH_4$ , Äthan  $C_2H_6$ , trotzdem ist die Zahl der indirekt erhaltenen K.W. eine äußerst große; alle Verb. des Kohlenstoffs (außer CO) lassen sich als K. W. betrachten, deren H-Atome ganz oder teilweise durch andere Atome oder durch Atomgruppen vertreten sind (s. org. Chemie).

Mit Halogenen entstehen nur indirekt, durch die Einw. der Halogene auf die K. W., zahlreiche Verb. (s. org. Chemie), mit Fluor vereinigt er sich schon bei gew. Temp. zu gasförmigem Fluorkohlenstoff,  $CF_4$ .

Mit O, S, Se, Te vereinigt er sich bei Rotglut zu flücht. Verb. z. B. CO,  $CO_2$ ,  $CS_2$ ; die Verbrennung von in Luft oder O feinverteiltem C u. C-reichen Verb. (z. B. von Mehlstaub) kann unter Explosion erfolgen.

Mit Stickstoff vereinigt er sich direkt zu Dicyan  $NCN$ , von

welchem sich zahlreiche andere Cyanverb. ableiten (s. org. Chemie), indirekt zu Nitriden, z. B. zu Kohlenstoffsubnitrid,  $C_4N_2$ .

Mit den meisten Metallen, sowie mit Bor u. Silicium, bildet C bei hoher Temp. krist. Carbide, z. B. Lithiumkarbid,  $LiC$ , Bariumcarbid  $BaC_2$ , Aluminiumcarbid,  $C_3Al_4$ , Borecarbid,  $B_2C$ , diese sind bei den bis jetzt erreichbaren Temp. nicht flüchtig u. werden, außer Siliciumcarbid, durch Säuren u., außer den Carbiden des Bors, Mangans, Eisens, Chroms, Titans, schon durch W. unter Bild. flüchtiger K. W. zersetzt (s. Methan u. Acetylen).

Unreiner amorpher Kohlenstoff, d. h. solcher mit 2–30 Proz. org. u. anorg. Beimengungen, findet unter folgenden Bezeichnungen Anwendung:

Kienruß, Lampenruß, Fuligo, durch Verbrennen C-reicher Substanzen, wie Terpentinöl, Harze usw., bei beschränktem Luftzutritt erhalten, ist fast reiner Kohlenstoff u. dient für Tusche u. Druckerwärze.

Holzkohle (gepulvert \*Carbo Ligni pulveratus, Carbo vegetabilis) durch Verkohlen von Holz in Meilern, bzw. bei der trockenen Dest. des Holzes erhalten, hat die Struktur des Holzes u. die Eigensch. poröser Kohle.

Dichte u. dann Elekt. leitende Holzkohle erhält man durch Glühen von Fäden aus Zellulose in Leuchtgas (Glühlampenfäden).

Tierkohle, Carbo animalis wird durch Verkohlung tierischer Stoffe erhalten, Beinschwarz, gebranntes Elfenbein, Knochenkohle, Spodium durch Verkohlung entfetteter Knochen, Blutkohle findet feinverteilt u. keimfrei als Incarbon med. Anw.

Knochenkohle besitzt die adsorbierenden Eigensch. noch mehr als Holzkohle, da der C mit vielen anorg. Verb. (mit bis zu 90 Proz., namentlich Calciumphosphat) gemischt, also sehr fein verteilt ist u. findet techn. Anw.

Koks heißen die bei der Leuchtgasdarst. hinterbleibenden (Gaskoks) oder in Kokereien hergestellten (Destillationskoks, s. org. Chemie) ausgeglühten, fossilen Kohlen; sie finden namentlich Anw. zur Erzeugung hoher Temp., wo Ruß u. Flamme vermieden werden sollen.

Fossile Kohlen sind aus Pflanzen durch eine Art Vermoderung entstanden, indem, wie bei der Verkohlung, H u. O zum größten Teil als W. austraten u. zuletzt alle Pflanzenstruktur verschwand. Torf enthält etwa 60, Braunkohle 70, Steinkohle 75 bis 90, Anthrazit 95 bis 98 Proz. C.

Polierfähige fossile Kohle dient als Gagat, Jet, schwarzer Bernstein zu Schmucksachen. Die Malerfarben Kasselerbraun u. Umbra oder Kölnerbraun sind gepulverte, eisenhaltige Braunkohlen.

#### a. Verbindungen mit Sauerstoff.

Kohlensuboxyd,	$C_2O_2$ .	(Malonsäure,	$H_2C_3O_4$ ).
Kohlenoxyd,	CO.	(Ameisensäure,	$H_2CO_2$ ).
Kohlendioxyd,	$CO_2$ .	Kohlensäure,	$H_2CO_3$ .
		Überkohlensäure,	$H_2C_2O_6$ .

**Kohlenoxyd, CO.** *Vork. u. Bild.* 1. Adsorbiert in vulk. Gesteinen, frei in den Produkten der Verbrennung von C u. dessen Verb. bei ungenügendem O-Zutritt, daher in den Gasen schlechtziehender Öfen, im Leucht-, Generator-, Hochofengas (Gichtgas) u. im Tabakrauch.

2. Bei allen Reduktionsvorgängen von Oxyden mit überschüssigem, glühenden C, z. B.  $CuO + C = Cu + CO$  (s. S. 231).

3. Aus vielen organ. Verb. (meist neben  $CO_2$ ) durch Abspaltung von W. mit heißer  $H_2SO_4$ , z. B. aus Ameisen- u. Oxalsäure, Äpfel-, Wein-, Zitronensäure u. aus einfachen u. komplexen Cyaniden, wobei sich die freiwerdende HCN als Formonitril wie Ameisensäure verhält (s. Nitrile).

4. Beim Leiten von  $CO_2$  über glühenden Zinkstaub oder Glühen des

letzteren mit Magnesium- oder Calciumcarbonat, wobei diese Kohlendioxyd abspalten, das dann reduziert wird: z. B.  $\text{Zn} + \text{CaCO}_3 = \text{ZnO} + \text{CaO} + \text{CO}$ .

*Darst.* 1. Im Kleinen, sehr rein, durch Erhitzen von Ameisensäure oder deren Salzen mit konz. Schwefelsäure:  $\text{CH}_2\text{O}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}$ ; seltener durch Erhitzen von Oxalsäure mit konz. Schwefelsäure:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CO}$ ; das sich entwickelnde Gas leitet man durch Alkalilauge, welche nur  $\text{CO}_2$  absorbiert.

2. Durch Reduktion von Kohlendioxydgas, indem man es über starkglühende Kohle leitet, wobei sich das Gasvolum verdoppelt: (1 Mol. = 2 Volume)  $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$  (2 Mol. = 2 Volume); das noch vorhandene  $\text{CO}_2$  wird wie bei 1 angegeben entfernt.

Dieser Vorgang ist umkehrbar:  $(+ 68 \text{ Kal.}) \text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO} (- 68 \text{ Kal.})$ , d. h. mit zunehmender Temp. verschiebt sich sein Gleichgew. nach der Seite wo Wärme verbraucht wird, also nach rechts, mit abnehmender Temp. nach der Seite wo Wärme frei wird, also nach links (s. Prinzip des beweglichen Gleichgew. S. 108); bei  $1100^\circ$  ist alles  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CO}$  reduziert.

Dementspr. stellt man  $\text{CO}$  zu techn. Heizzwecken dar, indem man in besonderen Öfen (Generatoren) Luft durch hohe, glühende Kohlschichten leitet, wobei sich in den unteren Schichten  $\text{CO}_2$  bildet, das in den oberen Schichten, bei entspr. Temp. derselben, zu  $\text{CO}$  reduziert wird, so daß das erhaltene Generatorgas nur aus  $\text{CO} + \text{N}$  besteht.

3. Gemengt mit  $\text{H}$  beim Leiten von Wasserdämpfen über weißglühende Kohle:  $\text{H}_2\text{O} + \text{C} = \text{CO} + 2\text{H}$ , sowie wenn der elekt. Flammenbogen unter W. zwischen Kohlenstiften übergeht.

Nach ersterer Methode erhaltenes Wassergas brennt mit viel heißerer Flamme wie Generatorgas u. dient zu Schmelz- u. Schweißzwecken.

Gemenge von Wassergas u. Generatorgas dienen als Kraft-, Saug-, Mischgas (Dowsongas) namentlich zum Betrieb von Gasmotoren.

*Eigensch.* Geruchloses, neutrales Gas, 0,967 mal leichter als Luft, bei  $-190^\circ$  flüssig werdend, bei  $-212^\circ$  krist. In W. ist es fast unlösl., ist also nicht das wahre Anhydrid der Ameisensäure (s. Darst. 3); von einer wäss. Lös. des Cuprochlorids in  $\text{NH}_3$  oder  $\text{HCl}$  wird es rasch absorbiert.

Entzündet verbrennt es mit blauer, charakt. Flamme zu  $\text{CO}_2$ ; es unterhält die Verbrennung nicht u. wird nur schwierig, z. B. durch glühendes Magnesium, zu  $\text{C}$  reduziert; durch sein Bestreben  $\text{CO}_2$  zu bilden, ist es ein starkes Reduktionsmittel; es führt daher viele Metalloxyde bei höherer Temp. in Metalle über, aus Gold-, Silber- u. Palladosalzlös. scheidet es deren Metalle schon in der Kälte ab (s. unten).

Mit  $\text{O}$  gemischt explodiert es beim Entzünden unter Bild. von  $\text{CO}_2$ -Gas; mit  $\text{Cl}$  verbindet es sich im Sonnenlichte zu Kohlenoxychloridgas,  $\text{COCl}_2$ , (s. unten), mit  $\text{S}$  erhitzt zu Kohlenoxysulfidgas,  $\text{COS}$ .

Eingeatmet verursacht es Vergiftung, indem es das Oxyhämoglobin des Blutes in zur Atmung ungeeignetes, beständiges hellrotes Kohlenoxydhämoglobin überführt, an seinem Absorptionsspektrum erkennbar.

Mit feinverteiltem Eisen bildet es bei  $40^\circ$  Eisenpentacarbonyl,  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ , mit Nickel Nickelpentacarbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_5$ , beide lichtbrechende, brennbare Flüss., mit Kalium entsteht bei  $80^\circ$  festes Kaliumhexacarbonyl,  $(\text{COK})_6$ , sämtliche beim stärkeren Erhitzen explodierend; bei hohem Druck u. hoher Temp. entsteht mit Molybdän festes krist. Molybdänhexacarbonyl,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ; s. ferner Kobalt u. Platin.

Mit H gemischt bildet es bei der dunklen, elekt. Entladung Formaldehyd:  $\text{CO} + \text{H}_2 = \text{CH}_2\text{O}$ , mit Wasserdampf Ameisensäure:  $\text{CH}_2\text{O}_2$ .

In schmelzende Alkalihydroxyde eingeleitet bildet es ameisensaure Alkalien:  $\text{CO} + \text{KOH} = \text{CHKO}_2$  (Techn. Darst. derselben).

*Erkenn.* 1. Es schwärzt mit Palladochloridlös. oder konz. ammoniakal. Silbersalzlös. befeuchtetes Papier, indem es diese zu Palladium, bzw. Silber reduziert, z. B.  $\text{PdCl}_2 + \text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Pd} + 2\text{HCl} + \text{CO}_2$ .

2. Kohlenoxydhämoglobin besitzt ein charakt. Absorptionsspektrum aus zwei dunklen Streifen, welche durch Reduktionsmittel nicht verändert werden (Unterschied vom ähnlichen Oxyhämoglobinspektrum); man kann daher die geringsten Mengen von Kohlenoxyd erkennen, wenn man das zu prüfende Gas durch verd. Blut leitet u. dieses dann im Spektralapparat untersucht.

**Kohlenoxychlorid**,  $\text{COCl}_2$ , Carbonylchlorid, das Säurechlorid der Kohlensäure (S. 114), erhält man als zum Husten reizendes Gas aus gleichen Volumen  $\text{CO} + \text{Cl}_2$  im Sonnenlichte (daher auch Phosgengas genannt), welches beim Abkühlen eine bei  $8^\circ$  siedende Flüss. bildet, die große Reaktionsfähigkeit zeigt u. durch W. zerlegt wird:  $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ .

Es diene als giftiges Kampfgas u. entsteht auch durch Oxydation von Chloroform (s. dieses).

**Kohlendioxyd**,  $\text{CO}_2$ , Kohlensäureanhydrid. *Vork.* 1. Frei oder als Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , in geringer Menge in der Luft u. im natürlichen W., in größerer Menge in den Sauerbrunnen (Säuerlingen). Frei in den Naturgasen vulkanischer Gegenden (Hundsgrotte zu Neapel, Kraterbecken der Eifel), oft in der Luft von Brunnen u. Bergwerken (stinkende oder schwere Wetter), absorbiert in vielen Eruptivgesteinen u. im Ackerboden. Flüssig eingeschlossen in einigen Mineralien (Bergkristall).

2. Gebunden in den entspr. Salzen, den Carbonaten; namentlich als  $\text{CaCO}_3$  Kalkspat, Marmor, Kreide bildend, ferner als Kalkstein,  $\text{CaCO}_3$ , u. Dolomit,  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$  ganze Gebirge bildend; s. ferner S. 165.

3. In der Tierwelt in der ausgeatmeten Luft u. in den Darmgasen, lose gebunden an den venösen Blutfarbstoff, als Alkalicarbonat in den alkalisch reagierenden Flüss. (Blut, Galle, Sekrete), als  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{MgCO}_3$  gelöst durch  $\text{CO}_2$  (S. 166) namentlich im Harn der Pflanzenfresser, fest in den Knochen, tierischen Schalen u. Gehäusen u. pathologischen Konkrementen.

Die Aschen aller Tiere u. Pflanzen enthalten Carbonate, die beim Verbrennen aus den vorher vorhandenen org. Salzen entstehen.

*Bild.* 1. Bei der vollständigen Oxydation des C u. seiner Verb., also beim Verbrennungs-, Atmungs- u. Verwesungsprozeß.

2. Beim Verbrennen von Kohlenoxyd:  $\text{CO} + \text{O} = \text{CO}_2$  (s. unten).

3. Bei allen Reduktionsvorgängen mit glühender Kohle, bei genügender Menge der betr. Oxyde (s. S. 228), z. B.  $2\text{CuO} + \text{C} = 2\text{Cu} + \text{CO}_2$ .

4. Beim Erhitzen der Carbonate (außer denen der Alkalimetalle) u. aller Hydrocarbonate, z. B.  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

5. Neben Weingeist bei der Hefegärung zuckerhaltiger Flüssigkeiten.

*Darst.* 1. Aus kohlensauen Salzen (meist aus Marmor) mit Säuren, wobei die freiwerdende Kohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , sofort zerfällt;  $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaCl}_2$  (Prinzip von Handfeuerlöschapparaten).

2. Im großen unrein durch Verbrennen von Koks mit viel Luft oder durch Glühen von Kalkstein:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ .

3. Aus natürlichen  $\text{CO}_2$ -Gasquellen, bzw. aus Bohrlöchern.

*Eigensch.* Geruchloses, neutrales Gas, säuerlich schmeckend, 1,5 mal schwerer wie Luft, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend;

die Beimischung einiger Proz.  $\text{CO}_2$  zur Luft wirkt erstickend, weil dadurch dessen Ausscheidung aus der Lunge durch verminderte Diffusion verlangsamt wird (Unfälle durch Ersticken in Gäräumen, S. 230<sub>15</sub>).

1 Volum W. löst bei  $15^\circ$  1 Volum  $\text{CO}_2$  zu  $\text{H}_2\text{CO}_3$ , daher reagiert diese Lös. schwach sauer; gelöstes  $\text{CO}_2$  ist die Ursache des erfrischenden Geschmacks des Trinkw. u. aller schäumenden Getränke.

Alkalilauge löst es zu Alkalicarbonaten:  $\text{CO}_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

Bei  $-80^\circ$  oder bei  $0^\circ$  unter 35 Atm. Druck bildet es eine mit W. nicht mischbare Flüss., vom spez. Gew. 1,18, welche in eisernen Zylindern als sog. flüssige Kohlensäure in den Handel kommt.

*Erkennung* s. unten Carbonate.

Läßt man flüss. Kohlendioxyd im dünnen Strahle in ein Tuch fließen, so nimmt ein Teil sofort wieder Gasform an, wobei soviel Wärme gebunden wird, daß der andere Teil zu weißen, kristallin. Flocken erstarrt; diese schmelzen bei  $-65^\circ$  unter einem Drucke von 3,5 Atm., weshalb festes  $\text{CO}_2$  unter gew. Luftdrucke direkt wieder in Gasform übergeht (S. 54).

Festes  $\text{CO}_2$  verflüchtigt sich nur langsam, wobei seine Temp. auf  $-78^\circ$  sinkt; gemischt mit etwas Äther sinkt die Temp. auf etwa  $-90^\circ$  u. ist zum Abkühlen eingelauchter Stoffe geeignet.

Von  $1300^\circ$  an oder durch elekt. Funken zerfällt es zunehmend (68 Kal.)  $\text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{O}$  (-68 Kal.); dieser Vorgang ist umkehrbar, d. h. nach dem Prinzip des beweglichen Gleichgew. verschiebt sich dasselbe bei Temperaturzunahme nach rechts, bei Temperaturabnahme nach links (S. 108).

Stark glühende Kohle reduziert es zu CO (S. 228), daher ist in Heizungen namentlich CO über den glühenden Kohlen vorhanden.

Kalium oder Magnesium in  $\text{CO}_2$  erhitzt, scheiden daraus C als Ruß ab.

Eine Mischung von  $\text{CO}_2$  mit Wasserdampf oder mit H gibt bei der dunklen elekt. Entladung Ameisensäure:  $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_2\text{O}_2 + \text{O}$  (S. 230).

Eine Mischung von  $\text{CO}_2$  mit H über feinverteiltes Nickelmetall bei  $300^\circ$  geleitet, bildet Methan:  $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 = \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Seine Zusammensetzung ergibt sich, wenn man in einem gemessenen Vol. O reinen C verbrennt, wobei ein dem angewandten Volum O gleichgroßes Volum  $\text{CO}_2$  erhalten wird; 2 Volume  $\text{CO}_2 = 44$  Gewtle, enthalten daher 2 Volume oder 32 Gewtle. O u. folglich  $44 - 32 = 12$  Gewtle. C.

**Kohlensäure**,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{HO}^-\text{CO}^+\text{OH}$ , ist frei nicht bekannt, man kann aber die wäss. Lös. des  $\text{CO}_2$  als ihre Lös. betrachten; ihre Formel ergibt sich aus der Analyse ihrer durch Neutralisieren usw. der Lös. mit Basen darstellbaren Salze; da sie eine schwache Säure ist, so reagieren ihre mit starken Basen gebildeten, neutralen u. sauren Salze noch basisch (S. 84).

Wie von anderen Säuren (S. 177) sind Derivate derselben bekannt, z. B. Chlorkohlensäure  $\text{Cl}^-\text{CO}^+\text{OH}$ , Dichlorkohlensäure,  $\text{Cl}^-\text{CO}^+\text{Cl}$ , Carbamid-säure,  $\text{H}_2\text{N}^-\text{CO}^+\text{OH}$ , Carbamid,  $\text{H}_2\text{N}^-\text{CO}^+\text{NH}_2$  (Harnstoff). Ferner kennt man org. Derivate der hypoth. Orthokohlensäure  $\text{H}_4\text{CO}_4 (= \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O})$ .

Kohlensaure Salze oder Carbonate (Vork. s. S. 230) erhält man durch Sättigen von Basen mit  $\text{CO}_2$ , z. B.  $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{KHCO}_3$ ; die in W. lösl. Alkalikarbonate fallen aus den Lös. von Salzen andere Metalle deren unl. Carbonate; die drei- u. mehrwertigen Metalle bilden keine Carbonate; neutrale Carbonate sind, außer denen der Alkalimetalle, in W. unl., saure Carbonate sind lösl. (S. 166).

*Erkenn.* 1. Von Säuren werden sie unter Aufbrausen zersetzt, wobei die Kohlensäure sofort zerfällt, z. B.  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

Halt man in  $\text{CO}_2$ -Gas einen mit klarer Lös. von Bariumhydroxyd

oder Calciumhydroxyd benetzten Glasstab, so trübt sich die Lös. durch Bild. von Barium- oder Calciumcarbonat.

2. Geringe Mengen  $\text{CO}_2$  erkennt man an der Trübung, die obige Lös. erleiden, wenn man in sie das zu prüfende Gas einleitet.

3. Aus Carbonaten macht man vorher durch eine Säure  $\text{CO}_2$  frei.

**Überkohlenensäure**,  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_6$  oder  $\text{HO}^-\text{COO}^-\text{OOC}^-\text{OH}$ , ist nur in ihren Salzen, den Percarbonaten, bekannt. Alkalipercarbonate fallen aus, wenn die ges. wäss. Lös. von Alkalicarbonat unter  $-10^\circ$  elektrolysiert wird.

In wäss. Lös. oxydieren sie wie  $\text{H}_2\text{O}_2$ , welches sie auch mit verd. Säuren bilden:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{CO}_2$ , heißes W. entwickelt O aus ihnen:  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2\text{HOH} = 2\text{KHCO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ , konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben  $\text{CO}_2$  etwas Ozon, Katalysatoren entwickeln aus den wäss. Lös. O, Jodkaliumstärkelös. bläuen sie, erhitzt zerfallen sie in  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO}_2 + \text{O}$ .

**Kohlensuboxyd**,  $\text{C}_2\text{O}_2$  oder  $\text{OC}^-\text{C}^-\text{CO}$ , entsteht beim Erhitzen von Phosphoroxoxyd mit Malonsäure,  $\text{HOOC}^-\text{CH}_2\text{COOH}$ , als giftiges, stechend riechendes, reaktionsfähiges, unter C-Abscheidung brennbares Gas, bei  $7^\circ$  flüssig werdend u. bald in festes, dunkles polymeres  $(\text{C}_2\text{O}_2)_x$  übergehend. In W. löst es sich wieder zu Malonsäure, ist also deren Anhydrid. Chem. rein, u. dann haltbar, entsteht es beim Erhitzen von Weinsäure mit Essigsäureanhydrid.

#### b. Verbindungen mit Schwefel.

**Kohlenmonosulfid**,  $\text{CS}$ .

**Kohlendisulfid**,  $\text{CS}_2$ . Trisulfokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ .

**Kohlenoxysulfid**,  $\text{COS}$ . Monosulfokohlensäure,  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$ .

Disulfokohlensäure,  $\text{H}_2\text{COS}_2$ .

**Kohlensubulfid**,  $\text{C}_3\text{S}_2$ .

**Kohlenmonosulfid**,  $\text{CS}$ , entsteht bei der Einw. der dunklen elekt. Entladung auf die Dämpfe von  $\text{CS}_2$  bei  $-185^\circ$  als weißes, unbeständiges Pulver.

**Kohlensubulfid**,  $\text{C}_3\text{S}_2$ , entsteht durch Einw. des elekt. Lichtbogens auf flüss. Kohlendisulfid als unbeständige, rote Flüssigkeit.

**Kohlendisulfid**,  $\text{CS}_2$ , Schwefelkohlenstoff, Carboneum sulfuratum, entsteht beim Leiten von S-Dämpfen über glühende Kohlen u. Abkühlen der entweichenden Dämpfe. Es ist eine stark lichtbrechende Flüss. vom spezif. Gew. 1,29, unangenehm, rein aber ätherisch riechend, bei  $46^\circ$  sied., bei  $-120^\circ$  krist., leicht entzündlich u. mit bläulicher Flamme verbrennend:  $\text{CS}_2 + 6\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$  (Anw. zur sog. Sulfarkose-Desinfektion). Es löst leicht S, P, Br, J, Harze, Kautschuk u. fette Öle, mischt sich mit Wg. u. Ä., nicht mit W.; der giftige Dampf mit Luft gemischt explodiert beim Entzünden.

**Trisulfokohlensäure**,  $\text{H}_2\text{CS}_3$ , scheidet Säuren aus den Lös. der Sulfo-carbonate als widerlich riechende, rotbraune, unbeständige Flüss. ab.

Sulfokohlensäure Salze oder Sulfo-carbonate,  $\text{CS}_2$  gibt mit Ammonium- oder Alkalisulfiden farbl. krist. Sulfo-carbonate; z. B. entsteht Natriumsulfocarbonat beim Auflösen von  $\text{CS}_2$  in konz. Natriumsulfidlös. u. Abdampfen zur Krist.:  $\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{CS}_2$ . Dasselbe spaltet im Erdboden allmählich  $\text{CS}_2$  ab:  $\text{Na}_2\text{CS}_2 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{CS}_2$ , u. dient daher zum Vertilgen der Reblaus.

**Kohlenoxysulfid**,  $\text{COS}$ , findet sich in Mineralquellen, entsteht durch Leiten von Schwefeldämpfen u. Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre, besser durch Übergießen von Schwefelcyankalium ( $\text{KCNS}$ ) mit Schwefelsäure, wobei zuerst Schwefelcyanwasserstoff ( $\text{HCNS}$ ) frei wird, welcher sofort zerfällt:  $\text{HCNS} + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_3$ . Es ist ein geruchloses Gas, das an feuchter Luft zersetzt wird:  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$  u. dann nach letzterem riecht; es ist leicht entzündlich u. zu  $\text{CO}_2 + \text{SO}_2$  verbrennend.

**Monosulfokohlensäure**,  $\text{H}_2\text{CO}_2\text{S}$  u. **Disulfokohlensäure**,  $\text{H}_2\text{COS}_2$ , sind nur in ihren Salzen u. Estern bekannt u. lassen sich als  $\text{COS} + \text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{COS} + \text{H}_2\text{S}$  (oder  $\text{CS}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) betrachten u. dementspr. zerfallen ihre Salze, bzw. entstehen dieselben; z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_2\text{S} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{COS}$ ;  $\text{COS} + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{COS}_2$ ;  $\text{CS}_2 + 2\text{NaOH} = \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{COS}_2$ .

## 2. Silicium.

Atomgewicht 28,3 = Si. Entdeckt von Berzelius 1823.

**Vork.** Nur gebunden im Siliciumdioxid ( $\text{SiO}_2$ ), den Kieselsäuren ( $\text{H}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  usw.), sowie in deren Salzen (S. 236) in allen drei Naturreichen, 25 Proz. des festen Erdballs bildend.

**Darst.** 1. Amorphes Silicium entsteht durch Erhitzen von Natrium in Siliciumchlorid- oder Siliciumfluoridgas:  $\text{SiF}_4 + 4\text{Na} = 4\text{NaF} + \text{Si}$ , worauf man das NaF mit W. auskocht. Gemengt mit etwas Magnesiumsilicid erhält man es durch Erhitzen von Sand ( $\text{SiO}_2$ ) mit gepulv. Magnesium.

2. Krist. Silicium entsteht, wenn man bei der Darst. des amorphen Si Zink zusetzt; es löst sich dann in dem geschmolz. Zink u. scheidet sich beim Erkalten krist. aus, worauf man mit HCl das Zink entfernt.

3. Im großen in kristallin. Stücken zur Darst. von Siliciumstahl (s. Eisen), durch Erhitzen von Quarzsand ( $\text{SiO}_2$ ) mit C über 3000° (im elekt. Ofen); nimmt man überschüssigen C, so entsteht Siliciumcarbid, SiC (S. 234).

**Eigensch.** Krist. Silicium wird bei der Darst. in zwei Modif. erhalten, nämlich entweder in grauen, graphitartigen Blättchen oder in schwarzen, glänzenden sehr harten Oktaedern, beide bei 1500° schmelz., vom spez. Gew. 2,5, in O geglüht sich nicht verändernd u. nur lösl. in einem Gemisch von HF +  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{SiF}_4$ ; gegen Alkalilauge verhalten sie sich wie amorphes Si.

Amorphes Silicium ist ein rotbraunes, stark reduzierendes Pulver vom spez. Gew. 2,35, in O geglüht zu  $\text{SiO}_2$  verbrennend, lösl. in heißer HF zu  $\text{SiF}_4$ , in Königsw. oder beim Erhitzen in Chlorgas zu  $\text{SiCl}_4$ , beim Kochen mit Alkalilauge lösl. zu Alkalisilicaten (s. Darst. von H im großen S. 157).

Viele Metalle, sowie B u. C, bilden mit Si erhitzt Silicide, z. B. Cuprisilicid,  $\text{Cu}_2\text{Si}$ , Aluminiumsilicid,  $\text{Al}_3\text{Si}_2$ , von denen die des Eisens (s. dieses u. Wasserstoff S. 157,4) u. des Kupfers, Zinns u. Zinks (s. Bronze) technisch wichtig sind; sie werden durch Erhitzen der betr. Metalloxyde mit C u.  $\text{SiO}_2$  im elekt. Ofen als weiße, kristallin. Massen erhalten, von denen einige von W. unter Entw. von Siliciumwasserstoffen zersetzt werden (s. unten).

Manche Metalle scheiden das gelöste Silicium beim Erkalten wieder ab.

Bei hoher Temp. bildet es mit S Siliciumsulfid,  $\text{SiS}_2$ , mit N die Siliciumnitride  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{N}_2$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_2$ , mit C Siliciumcarbid, SiC, mit HCl-Gas Siliciumchlorid,  $\text{SiCl}_4$ , nebst Siliciumchloroform,  $\text{SiHCl}_3$ ; außer letzterer dem Chloroform,  $\text{CHCl}_3$ , analogen Verb., sind noch versch. den betr. C-Verb. analog konstituierte Si-Verb. bekannt (s. org. Chemie).

### a. Verbindungen mit Wasserstoff usw.

**Siliciumwasserstoffe**,  $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ; kennt man von  $\text{SiH}_4$  bis  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  u. nennt sie, da sie in ihrer Zusammensetzung (nicht aber in ihrer Beständigkeit usw.) den K. W. der Methanreihe entsprechen, Silane, speziell Monosilan, Disilan, usw. Sie entstehen nebeneinander durch Erhitzen von Magnesiumsilicid mit warmer HCl u. Abkühlen der entweichenden Gase durch flüss. Luft, worauf man fraktioniert destilliert, d. h. die erhaltene Flüss. im Vakuum verdunsten läßt u. die bei best. Temp. entweichenden Gase einzeln sammelt.

$\text{SiH}_4$  u.  $\text{Si}_2\text{H}_6$  sind bei gew. Temp. Gase,  $\text{Si}_3\text{H}_8$  bis  $\text{Si}_6\text{H}_{14}$  sind Flüss.; alle entzündend sich an der Luft u. werden von W. oder Alkalilauge zersetzt, z. B.  $\text{SiH}_4 + 2\text{HOH} = \text{SiO}_2 + 2\text{H}_2$ . Auch Oxysilane (Siloxane) u. Halogensilane sind bekannt, z. B. gasförmiges  $\text{SiH}_2\text{O}$ , u. flüss.  $\text{SiHCl}_3$  (s. oben).

**Siliciumchlorid**,  $\text{SiCl}_4$ , entsteht beim Erhitzen von Si oder eines Gemenges von Siliciumdioxid u. Kohle mit Chlorgas:  $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 4\text{Cl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$ , als rauchende, stechend riechende Flüss., bei 57° siedend, mit W. Kieselsäure abscheidend (S. 204,2); mit  $\text{NH}_3$  bildet es Siliciumtetramid,  $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$ , das erhitzt Siliciumdiimid,  $\text{Si}(\text{NH})_2$ , u. Siliciumstickstoff,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , gibt. Bei der Einw. von Chlor auf Ferrosilicium erhält man ein flüss. Gemenge von  $\text{SiCl}_4$ ,  $\text{Si}_2\text{Cl}_6$  u.  $\text{Si}_3\text{Cl}_8$ .

**Siliciumfluorid**,  $\text{SiF}_4$ . **Darst.** Durch Einw. von HF auf Siliciumdioxid oder Silicate (S. 190); z. B. erwärmt man Calciumfluorid u. Sand ( $\text{SiO}_2$ ) oder

Glaspulver mit  $H_2SO_4$ ; es bildet sich zuerst HF, welcher dann auf das  $SiO_2$  einwirkt:  $2CaF_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + 4HF$ .  $4HF + SiO_2 = 2H_2O + SiF_4$ . Das gebildete W. wird von der  $H_2SO_4$  gebunden u. Siliciumfluorid entweicht.

*Eigensch.* Stechend riechendes, rauchendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, bei  $-160^\circ$  flüssig, das von W. zerlegt wird:  $3SiF_4 + 4H_2O = 2H_2SiF_6 + H_4SiO_4$ ; trennt man die ausgeschiedene, gallertartige Kieselsäure durch Filtration, so erhält man eine wäss. Lös. von

**Siliciumfluorwasserstoffsäure**,  $H_2SiF_6$ , als saure, rauchende Flüss.; wasserfrei ist dieselbe nicht bekannt, da beim Abdampfen (in Platingefäßen)  $SiF_4$  entweicht u. 2 HF in Lös. bleibt, das schließlich auch verdampft.

Die konz. Lös. dient als Montanin zum Anstreichen von Wänden, Tapeten usw. zum Schutz gegen Schimmelpilze.

Siliciumfluorwasserstoffsäure Salze oder Silicofluoride entstehen durch Neutralisieren von  $H_2SiF_6$  mit Basen; von ihnen sind  $K_2SiF_6$  u.  $BaSiF_6$  in W. unlösl. (quant. Best. des Kaliums u. Bariums).

Lösl. Silicofluoride dienen als Kesslersche Fluat, um Steinflächen wetterfest zu machen, indem sie mit deren Ca oder Al unl. Fluoride bilden.

**Siliciumcarbid**, SiC, Siliciumkohlenstoff, an Härte nur vom Diamant übertroffen, ist unl. in Säuren u. bildet farblose oder durch C dunkel gefärbte Krist.; wird von keiner Säure angegriffen, bildet farblose oder durch Spuren von Beimengungen gefärbte Krist.; unrein, durch Reduktion von Sand oder Quarz ( $SiO_2$ ) mit C im elekt. Ofen erhalten (S. 228) bildet es graue, kristallin. Massen u. dient als Carborund in der Schleiftechnik (s. Korund), zu elekt. Vorschaltwiderständen u. elekt. Heizkörpern (Silundumöfen).

Durch Erhitzen von Quarz mit geringeren Mengen von C erhält man graugrüne Massen der ungefähren Zusammensetzung  $Si_2C_2O$ , die als Siloxikon zur Darst. feuerfester Gefäße, Ziegel, Ofenauskleidungen dienen.

#### b. Verbindungen mit Sauerstoff.

**Siliciumoxyd**,  $SiO$ .

**Siliciumdioxyd**,  $SiO_2$ . { Orthokieselsäure,  $H_4SiO_4$ .  
Metokieselsäure,  $H_2SiO_3$ .  
Polyokieselsäuren,  $mH_4SiO_4 - nH_2O$ .

**Siliciumoxyd**,  $SiO$  (Monox), entweicht beim Glühen von  $SiO_2$  mit Reduktionsmitteln (Si, SiC) in indifferenten Gasen im elekt. Ofen als Rauch, der sich zu einem sehr feinen, braunen Pulver vom spez. Gew. 2,24 verdichtet.

**Siliciumdioxyd**,  $SiO_2$ , Kieselerde, Kieselsäureanhydrid.

*Vork.* Gebunden in den Silicaten (S. 236), frei als Bergkristall u. Quarz in großen hexagonalen Prismen, die in Pyramiden enden, als Tridymit (Tridymus Drilling) in kleinen hexagon. Drillingskrist., in amorphen Massen (auch  $H_2O$  u. Kieselsäuregel enthaltend) als Opal, die alle durch Beimengungen gefärbte Spielarten bilden.

Viele Versteinerungen bestehen aus  $SiO_2$  u. ebenso der Rückstand von Infusorien, die Infusorienerde (Kieselgur, Tripel, Kieselerde).

Bergkristall bildet durchsichtige, hexagonale Säulen; durch Eisen hellgelb gefärbt heißt er Citrin (Goldtopas), durch Mangan violett gefärbt Amethyst, durch org. Stoffe graubraun gefärbt Rauchtupas.

Quarz bildet farblose, undurchsichtige hexagonale Säulen oder gelbliche oder grauweiße, undurchsichtige, körnig kristallin. Massen.

Er tritt als Quarzit felsbildend auf u. ist ein Hauptbestandteil des Granits, Syenits, Gneises; in Geschieben u. Körnern (Sand) bedeckt er große Teile der Erdoberfläche; Sandstein besteht aus verkitteten Quarzkörnern.

Gemenge von krist. mit amorphem  $SiO_2$  u. Kieselsäuregel sind die durch Beimengungen gefärbten Mineralien Achat, Aventurin, Chalcedon, Chrysopras, Feuerstein (Flint), Hornstein, Jaspis, Karneol usw.

*Darst.* 1. Amorph durch Verbrennen amorphen Siliciums oder durch Glühen der Kieselsäuren; z. B.  $H_2SiO_3 = SiO_2 + H_2O$ .

2. Krist. (als Tridymit) beim langen Erhitzen des amorphen  $\text{SiO}_2$  mit schwachalkal. W. auf  $200^\circ$  oder durch Einw. von Wasserdampf auf Siliciumchloriddampf bei über  $900^\circ$ .

*Eigensch.* Krist. hat es das spez. Gew. 2,6, amorph ist es ein weißes, leichtes Pulver vom spez. Gew. 2,2; bei  $1780^\circ$  schmilzt es, im elekt. Ofen verdampft es u. erstarrt dann zu wolligen Flocken. Nur Flußsäure löst es zu gasförmigem  $\text{SiF}_4$ , bei Gegenwart von W. zu  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  (S. 234); amorph löst es sich beim Kochen mit Alkalilauge zu Alkalisilicaten; durch C wird es nur im elekt. Ofen reduziert (S. 234).

Geschmolzen wird es zu Geräten für chem. Zwecke (Quarzglas) verarbeitet, welche in allen gew. Flammen unschmelzbar u. gegen den größten Temperaturwechsel, wegen des kleinen Ausdehnungskoeffizienten des amorphen  $\text{SiO}_2$ , unempfindlich sind, aber von Basen angegriffen werden.

Gefäße aus Bergkrist. hergestellt sind durchsichtig (Firmazitgefäße), aus Quarz undurchsichtig (Vitreosilgefäße); Zusätze von Zirkon- oder Titanoxyd liefern widerstandsfähigeres Siloxydglas (Titan- oder Zirkonglas); im Gegensatz zu gewöhnl. Glas ist Quarzglas für ultraviolette Strahlen durchlässig (Anw. zu Uviollampen für med. Zwecke).

*Erkenn.* Wie die kiesel-sauren Salze nach S. 236 angegebenen Methoden.

**Kieselsäuren**,  $m\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$ , z. B. Orthokieselsäure  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  ( $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) u. Metakieselsäure  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  ( $= \text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ), sowie die mehrere Si-Atome in der Mol. enthaltenden Polykieselsäuren, z. B.  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $= 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ),  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ( $3\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ ) usw. sind nur in ihren Salzen, den Silicaten bekannt, aus deren Formeln man auf die der Kieselsäuren schließt, denn diese lassen sich nicht entspr. ihren chem. Formeln isolieren, da sie beim Trocknen W. abspalten u. nur als Gemenge dieser Anhydrosäuren erhalten werden; da sie das W. leicht abgeben u. es ohne Änderung ihrer Eigensch. durch Alkohol, Benzol usw. ersetzen lassen, muß man sie als Gele des Siliciumdioxids (Kieselsäuregele, s. S. 87), betrachten, in denen also das W. nur mech. gebunden ist.

Sie können aber insofern als Säuren gelten, als sie beim Abdampfen oder Schmelzen mit Basen die entspr. kiesel-sauren Salze bilden; andererseits sind aber die aus Lös. der Alkalisilicate durch Schwermetallsalze entstehenden Fällungen keine Silicate der letzteren, sondern kolloide Gemenge, z. B.  $\text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{FeCl}_2 + x\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + \text{SiO}_2(\text{H}_2\text{O})_x + \text{Fe}(\text{OH})_2$ .

Polykieselsäuren, wie sie die natürlichen Silicate bilden, kann man auch als Anhydrosäuren der Orthokieselsäure,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , betrachten, entstanden analog anderen Anhydrosäuren (S. 33 u. S. 213) durch Zusammentreten mehrerer Mol. unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung, u. dementspr. ihre Formeln ausdrücken statt durch  $m\text{SiO}_2 + n\text{H}_2\text{O}$  auch durch  $m\text{H}_4\text{SiO}_4 - n\text{H}_2\text{O}$ ; nach der Anzahl der Si-Atome in der Mol. heißen sie Di-, Tri-, Tetra- usw. -kieselsäuren; z. B. kennt man natürliche Salze der Dikieselsäuren  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$  ( $= 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) u.  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$  ( $= 2\text{H}_4\text{SiO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$  oder  $2\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), der Trikieselsäuren  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$  ( $= 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 4\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ) u.  $\text{H}_6\text{Si}_3\text{O}_9$  ( $= 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 3\text{H}_2\text{O}$  oder  $3\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ ) usw.

*Vork.* 1. Als Bestandteile natürlicher Siliciumdioxide (Opal usw. S. 234), ferner kolloid gelöst in manchen Quellw., namentlich in den heißen Springquellen von Island usw., aus denen sie sich teilweise als lockere Massen (Kieselsinter, Kieseluff) absetzen.

2. Kiesel-saure Salze bilden die meisten Gesteinsarten u. Mineralien; im Tierreiche finden sie sich in Spuren in vielen Geweben, im Glaskörper des Auges, im Pflanzenfresserharn, in größerer Menge in den Infusorien-

panzern, Federn, Stacheln, Haaren, im Pflanzenreich in vielen Gräsern, Schachtelhalmen, im spanischen Rohr.

*Darst.* 1. Aus der wäss. Lös. der Alkalisilicate scheidet HCl (je nach Konz. der Lös. u. der HCl) entweder sofort den größten Teil der Kieselsäure als Gel ab, oder sie bleibt ganz oder teilweise kolloid gelöst; z. B.  $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl} = 4\text{NaCl} + \text{SiO}_2(2\text{H}_2\text{O})$ .

Setzt man Alkalisilicatlös. zu überschüssiger verd. HCl, so erhält man eine Lös. von HCl, NaCl u. kolloider Kieselsäure, aus der man HCl u. NaCl durch Dialyse entfernt (S. 69), worauf die Lös. durch Eindampfen noch etwas konzentriert werden kann, aber dabei schließlich gallertig erstarrt (S. 88).

2. Aus Siliciumfluorid,  $\text{SiF}_4$  oder aus  $\text{SiCl}_4$  (S. 233) durch Einw. von W.:  $\text{SiCl}_4 + 4\text{HOH} = 4\text{HCl} + \text{SiO}_2(2\text{H}_2\text{O})$  u. Entfernung der HCl durch Auswaschen des Kieselsäuregels mit viel W.

*Eigensch.* Die wie vorstehend erhaltenen, meist Kieselsäure genannten Verb. sind frisch bröckliche Gallerten, wenig lösl. in W., mehr in verd. HCl, getrocknet amorphe, feine, weiße Pulver bildend, gegläht in  $\text{SiO}_2$  übergehend; als schwache Säuren verbinden sie sich nicht mit  $\text{NH}_3$  u. werden aus ihren lösl. Salzen schon durch  $\text{CO}_2$  gefällt.

Kieselsäuregel dient als Unterlage für Bakterienkulturen, als Aufsauger der Elektrolytflüss. in Trockenelementen; seine kolloide Lös. findet med. Anw. als Silicol (nicht Silikol S. 157), sein lufttrockenes Pulver als Salusil; auch Salze u. Ester der Kieselsäuren finden med. Anw.

Kieselsaure Salze oder Silicate leiten sich meist von Polykieselsäuren ab (S. 235).

Silicate entstehen beim Schmelzen der Oxyde oder Karbonate der Metalle mit entspr. Mengen  $\text{SiO}_2$  als amorphe, glasartige Massen, z. B.  $2\text{CaO} + \text{SiO}_2 = \text{Ca}_2\text{SiO}_4$  (Calciumorthosilicat);  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{CO}_2 + \text{Na}_2\text{SiO}_3$  (Natriummetasilicat);  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_9$  (Aluminiumtrisilicat).

Einfache Silicate sind unl. in W. (außer den amorphen, glasartigen Alkalisilicaten, welche daher Wasserglas heißen) u. werden von Säuren unter Abscheidung von Kieselsäuregel zersetzt. Doppelsilicate, d. h. Silicate mit versch. Metallen in der Mol., sind die Glas-, Porzellan- u. Tonwaren, die meisten Silicatmineralien, die bei der Darst. der Metalle aus vielen Erzen enthaltenen Abfälle (Schlacken, s. Hochofenprozeß), welche zu Pflaster- u. Bausteinen, Zement usw. Anw. finden; diese Doppelsilicate werden, mit Ausnahme der wasserl. Alkalimetallsilicate u. der kristallwasserhaltigen natürl. Silicate von Säuren, außer von HF, nicht angegriffen (s. S. 238<sub>3</sub>).

Natürliche Silicate erleiden durch  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , O der Luft u. des Erdbodens, langsam chem. Zersetzung, durch die der fruchtbare Ackerboden entsteht (s. Aluminiumsilicate).

Natürliche Silicate der Ortho- u. Metakieselsäure sind z. B. Willemit,  $\text{Zn}_2(\text{SiO}_4)$ , Kaolin,  $\text{H}_2\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_2$ , Wollastonit,  $\text{Ca}(\text{SiO}_3)$ ; die meisten Silicate leiten sich ab von den Polykieselsäuren:  $\text{H}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ ,  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ,  $\text{H}_{10}\text{Si}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_8$ , usw. z. B. Serpentin  $\text{Mg}_3(\text{Si}_2\text{O}_7)$ , Diorit  $\text{MgCa}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , Petalit  $\text{AlLi}(\text{Si}_2\text{O}_6)_2$ , Prehnit  $\text{Al}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_8\text{O}_{11})$ , Meerschaum  $\text{Mg}_2(\text{Si}_3\text{O}_8)$ .

*Erkenn.* 1. Schmilzt man Kieselsäureanhydrid, Kieselsäure oder Silicate an einer Platindrahtöse mit Phosphorsalz (S. 254), so lösen sich ge-

bunden vorhandene Metalle in dem entstandenen Metaphosphat auf, während  $\text{SiO}_2$  ausgeschieden wird u. als undurchsichtige Masse, Kieselskelett genannt, in der sonst klaren Perle umherschwimmt.

2. Die konz. wäss. Lös. der durch Aufschließen (s. oben) erhaltenen Alkalisilicate geben mit  $\text{HCl}$  gallertige Fällungen von Kieselsäuren, lösl. in Alkalilaugen; verd. Lös. werden durch  $\text{HCl}$  nicht gefällt (S. 236<sub>1</sub>).

3. In Säuren unl. Silicate müssen zum Nachweis u. zur quantit. Best. der in ihnen enthaltenen Metalle aufgeschlossen, d. h. durch Säuren zersetzbar gemacht werden; dies geschieht entweder durch Erwärmen mit  $\text{HF}$ , wobei das  $\text{Si}$  als flüchtiges  $\text{SiF}_4$  entweicht u. die Metalle als Fluoride gelöst werden (S. 190), z. B.  $\text{AlKSi}_3\text{O}_8 + 16\text{HF} = 3\text{SiF}_4 + \text{AlF}_3 + \text{KF} + 8\text{H}_2\text{O}$ , oder durch Schmelzen der feingepulverten Silicate mit Alkalicarbonat, wobei wasserlös. Alkalisilicate u. durch Säuren zersetzbare Metalloxyde entstehen, z. B.  $\text{AlKSi}_3\text{O}_8 + 2\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 3\text{K}_2\text{SiO}_3$ .

## II. Metalle und deren Verbindungen.

### Allgemeines über Metalle und deren Einteilung.

Die Einteilung geschieht nach dem period. System, abgesehen von den S. 140 betrachteten Radioelementen, in folgende Gruppen:

1. Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium heißen Alkalimetalle; sie treten fast nur einwertig auf.
2. Calcium, Barium, Strontium heißen Erdalkalimetalle; sie treten fast nur zweiwertig auf.
3. Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium treten fast nur zweiwertig auf.
4. Kupfer, Silber, Quecksilber treten ein- u. zweiwertig auf.
5. Aluminium, Gallium, Indium, Thallium heißen Erdmetalle; sie treten vorwiegend dreiwertig auf.
6. Cer, Scandium, Yttrium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Samarium, Erbium usw. heißen seltene Erdmetalle; sie treten nur dreiwertig auf.
7. Zinn, Blei, Germanium, Titan, Zirkonium, Thorium schließen sich den Elementen der Kohlenstoffgruppe an u. treten dementspr. vorwiegend zwei- u. vierwertig auf.
8. Wismut, Vanadium, Tantal, Niob schließen sich an die Stickstoffgruppe an u. treten dementspr. vorwiegend drei- u. fünfwertig auf.
9. Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran treten sehr verschiedenwertig, namentlich aber drei- u. sechswertig auf.
10. Mangan, Kobalt, Eisen, Nickel treten vorwiegend zweiwertig auf.
11. Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Osmium heißen Platinmetalle; sie treten namentlich zwei- u. vierwertig auf.
12. Gold tritt ein- u. dreiwertig auf.

Die Schwermetalle (S. 239) der Platingruppe u. Gold finden sich nur ungebunden (gediegen oder regulinisch), Quecksilber, Silber, Kupfer, Wismut, Blei gebunden u. frei, Eisen, Mangan, Kobalt, Nickel gediegen nur im Meteoreisen.

Die übrigen Schwermetalle finden sich nur gebunden als Mineralien, die, wenn sie schwer u. glänzend sind, Erze heißen.

Die Leichtmetalle (S. 239), d. h. die Elemente der Kalium-, Calcium-Aluminiumgruppe, das Magnesium, Beryllium u. die seltenen Erdmetalle, finden sich nur als Mineralien u. Gesteine.

Mineralien heißen feste, homogene, anorg. Naturprodukte, meist aus Metallen oder deren Verb. bestehend; treten Mineralien einzeln oder miteinander gemengt fels- oder gebirgsbildend auf, so heißen sie Gesteine.

### 1. Darstellung der Metalle.

Die Anlagen zur Verarbeitung der Erze u. Gesteine heißen Hütten (Erz-, Glas-, Ziegelhütten usw.) u. daher heißt die Metallurgie oder Lehre von der Darst. der Metalle auch Hüttenkunde u. die Methoden der Darst. Hüttenprozesse.

Gediegen vorkommende Metalle trennt man von dem sie begleitenden Gesteinen (Gangart, taubes Gestein) durch Ausschmelzen auf schräger Unterlage (sog. Ausseigern, s. Zinn u. Blei), durch Schlämmen des gepochten, d. h. zerkleinerten Gesteins (s. Gold) oder durch Dest. (s. Quecksilber).

Erze erfordern meist verwickelte Darstellungsmethoden; oft sind sie von anderen Mineralien begleitet, die durch Aufbereitung entfernt werden, d. h. durch Schlämmen, Aussuchen, Auswaschen, den Magneten usw.

Je mehr Mineralien zerkleinert werden, desto schwerer erfolgt das Absetzen, d. h. die Trennung nach dem spezif. Gew. durch Schlämmen; mischt man aber solche Suspensionen innig mit etwas Öl, so werden nur best. Mineralien von diesem umhüllt (z. B. die meisten Schwefelerze) u. bläst man dann Luft oder CO<sub>2</sub> in die Suspension, so steigen nur die ölüberzogenen Teilchen als Schaum in die Höhe u. werden sofort abgeschöpft (Schaumschwimm- oder Fluatationsverfahren).

Metalloxyde werden meist durch Erhitzen mit Kohle reduziert; bei manchen gelingt dies nur bei der hohen Temp. des elekt. Ofens oder durch Erhitzen mit Aluminium; versch. Schwermetalle werden nur durch letztere Methode rein erhalten, z. B. Chrom, Molybdän, Wolfram, Mangan, Eisen, da sie bei der Reduktion mit Kohle zugleich Karbide bilden.

Metallsulfide werden entweder durch Erhitzen an der Luft in O-Verb. übergeführt (Röstarbeit) u. diese dann mit Kohle reduziert, oder es wird durch Erhitzen mit billigeren Metallen, z. B. mit Eisen, der Schwefel an diese gebunden (Niederschlagsarbeit).

Oder die Sulfide werden durch Rösten in Sulfate verwandelt u. aus deren wäss. Lös. das Metall durch billigere Metalle oder durch den elekt. Strom gefällt (s. Kupfer).

Leichtmetalle (S. 239) werden, da sie sich aus ihren verbreiteten Silicaten direkt schwer abscheiden lassen, aus ihren geschmolzenen natürlichen oder dargestellten Chloriden im großen durch Elektrolyse, im kleinen durch Erhitzen mit Natrium erhalten oder durch Erhitzen ihrer Oxyde mit Magnesium; die Chloride der seltenen Erdmetalle werden durch andere Metalle meist nicht reduziert.

Die so gewonnenen mehr oder minder reinen Metalle, die sog. Werkmetalle, werden weiter gereinigt (raffiniert), was z. B. beim Zink u. Blei durch Ausseigern, bei Silber u. Kupfer durch Elektrolyse derselben, beim Quecksilber durch Dest. erfolgt.

Bei reduzierenden Schmelzprozessen muß das Zusammenschmelzen der

Erze sowie der abgeschiedenen Metalle durch den Zuschlag erleichtert werden (s. Darst. des Roheisens); bei den Hüttenprozessen als Zwischenprodukte auftretende Metallsulfide heißen Lechen oder Steine, Metallarsenide u. -antimonide heißen Speisen (s. Kupfer u. Kobalt).

## 2. Eigenschaften der Metalle.

*Physik. Eigensch.* Metalle stimmen in ihren Eigensch. viel mehr überein, wie Nichtmetalle; sie zeigen, namentlich poliert, Metallglanz, feinverteilt sind sie glanzlose Pulver; sie sind gute Leiter der Wärme u. Elekt., bei gew. Temp., außer Quecksilber, fest u. nur einzelne (z. B. Gold, Silber) lassen, in sehr dünne Schichten gehämmert, Licht hindurch.

Wie alle Stoffe werden Metalle zum Teil vom Magnetpol angezogen, zum Teil abgestoßen; Eisen, Kobalt, Nickel u. einige Manganlegierungen können magnetisch gemacht werden. Kompakt sind Metalle in keinem Lösungsmittel unverändert lösl., lassen sich aber alle in kolloide Lös. überführen (S. 89) u. aus diesen Lös. meist in kolloider fester Form abscheiden (S. 87, S. 88).

Kolloide Metalle finden Anw. in der Medizin, ferner Platin u. Nickel als Katalysatoren zu Synthesen, Wolfram zu Glühlampenfäden.

Die Farbe der Metalle ist weiß bis bläulichgrau; nur Kupfer ist rot, Gold gelb, Wismut rötlichweiß; sie kristallisieren regulär, außer einigen von mehr metalloidem Charakter (z. B. Wismut u. Zinn).

Ihr spezif. Gew. schwankt von 0,59, dem spez. Gew. des Lithiums, bis 22,5, dem spez. Gew. des Osmiums; Metalle, deren spez. Gew. unter 5 ist, heißen Leichtmetalle, die übrigen Schwermetalle.

Sie sind alle schmelzbar u. verdampfbar, viele aber erst bei der hohen Temp. des elekt. Ofens. Quecksilber hat den niedrigsten Schmelzpunkt von  $-40^{\circ}$ , Wolfram den höchsten von  $2900^{\circ}$ ; Kalium schmilzt bei  $63^{\circ}$ , Zink bei  $433^{\circ}$ , Kupfer bei  $1100^{\circ}$ , Chrom bei  $1500^{\circ}$ , Platin bei  $1780^{\circ}$ , Iridium bei  $2000^{\circ}$ , Osmium bei  $2500^{\circ}$ .

Ihre Flüchtigkeit entspricht ihrer Schmelzbarkeit; so verdampft Quecksilber bei  $360^{\circ}$ , Kalium bei  $780^{\circ}$ , Zink bei  $920^{\circ}$ , Kupfer gegen  $2300^{\circ}$ , Gold gegen  $2500^{\circ}$ , Chrom über  $3000^{\circ}$ .

Sie sind geschmeidig u. zähe; d. h. sie können in Blatt- oder Drahtform gebracht werden; nur Wismut u. Zinn sind spröde (s. oben).

Metalldämpfe zeigen nicht mehr die charakt. Eigensch. der Metalle; sie sind durchsichtig, haben keine metallische Leitfähigkeit u. sind mit anderen Gasen mischbar; ihre Mol. bestehen nur aus einem Atom.

Die Schwankungen mancher Konstanten der physik. Eigensch. (z. B. beim spezif. Gew., der elekt. Leitfähigkeit), beruhen darauf, daß sie oft chemisch trennbare Gemenge von allotropen Modif. sind, die leicht, z. B. beim Erhitzen, ineinander übergehen.

*Chem. Eigensch.* Metalle verbinden sich nicht nur mit Nichtmetallen, sondern auch mit anderen Metallen zu Legierungen (S. 240).

Verb. der Metalle mit den Nichtmetallen haben nicht mehr die Eigensch. der Metalle; von den Oxyden treten nur wenige (sauerstoffreiche) als Säureanhydride, die meisten aber als Basenanhydride auf.

Auf ihre geschmolzenen oder in W. gelösten Verb. mit Nichtmetallen wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Metall am neg. Pol abscheidet (s. S. 156).

Uedle Metalle oxydieren sich beim Liegen oder Erhitzen an der Luft u. zersetzen W. bei gew. oder höherer Temp. (s. S. 156<sub>3</sub>).

Edle Metalle (Gold, Platin, Silber) verändern sich nicht beim Liegen

oder beim Erhitzen an der Luft, zersetzen W. auch bei höherer Temp. nicht u. ihre indirekt erhaltbaren Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall u. O.

Quecksilber u. einige Platinmetalle, die sich zwar beim Erhitzen an der Luft oxydieren, aber beim Glühen wieder in O u. Metall zerfallen, zählt man meistens auch zu den Edelmetallen.

Manche Metalle wirken stark reduzierend, namentlich Zn, Mg, Al; manche namentlich Pt, Pd, Ni, U wirken als Katalysatoren (S. 112).

Mit H verbinden sich viele Metalle zu kristallin. nichtflücht. Verb., die W. zerlegt; den Nichtmetallen nahestehendes Wismut, Blei, Zinn, Germanium, bilden gasförmige H-Verb.

Die Verb. mit Halogenen werden meist, im Gegensatz zu denen der Nichtmetalle, von W. nicht zerlegt.

Die Verb. mit Stickstoff, Bor, Phosphor, Silicium, Kohlenstoff sind selbst bei der hohen Temp. des elekt. Ofens nicht flüchtig u. wurden, außer den Eisencarbiden, schon bei den betr. Nichtmetallen besprochen.

Die H-Atome der Säuren können Metalle unter Salzbild. ersetzen.

Auf ihre Salze, bzw. auf ihre lösl. Verb. mit Nichtmetallen, wirkt der elekt. Strom stets so ein, daß sich das Metall am neg. Pol abscheidet.

Die Hydroxyde der drei- u. höherwertigen Metalle zerfallen leicht in Metalloxyde u. W., sind also nur schwache Basen u. verhalten sich gegen starke Basen wie schwache Säuren.

Die Bildung der Salze erfolgt durch Einw. der betr. Säuren auf die Metalle, bzw. auf deren Metalloxyde, Metallhydroxyde, Metallcarbonate usw., falls die Metalle von der betr. Säure nicht angegriffen werden.

Je leichter Metalle oxydiert werden, desto leichter werden sie auch von Säuren unter Salzbild. gelöst; hierbei machen die betr. Metalle den H der Säuren frei, aus  $\text{HNO}_3$  entwickeln sie meist  $\text{NO}$ , aus konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stets  $\text{SO}_2$ . Auch der Dispersionsgrad beeinflusst die Löslichkeit.

Manche Metalle werden nur von verd., nicht aber von konz. Säuren angegriffen; diese Passivität der Metalle wird entweder dadurch bedingt, daß die H-Jonen der Säure eine höhere elekt. Spannung haben wie das betr. Metall (S. 131), oder daß die Metalle eine feine schützende Gasschicht adsorbieren (S. 74), oder daß bei Anw. von  $\text{HNO}_3$  sich die Metalle mit einer feinen Schicht von unl. höheren Oxyden überziehen (s. Aluminium, Chrom, Eisen).

Abhängigkeit der chem. Eigensch. der Metalle von ihrer Stellung in der Spannungsreihe s. S. 131, Lösungstension der Metalle s. S. 130.

### 3. Legierungen der Metalle.

Legierungen sind durch Zusammenschmelzen versch. Metalle erhaltene mech. Gemenge oder feste Lös., seltener chem. Verb. (Unterscheidung s. S. 78); manche Metalle mischen sich geschmolzen in jedem Verhältnis, die meisten aber nur in beschränktem Maße; chem. ähnliche Metalle legieren sich leichter, bzw. bilden Mischkrist (S. 58).

Legierungen zeigen meistens das mittlere Verhalten der Metalle, aus denen sie bestehen, so daß man durch die Wahl geeigneter Metalle Legierungen von praktisch wichtigen Eigensch. erhalten kann; die Legierungen mit Quecksilber heißen auch Amalgame (malagma, weiche Masse).

In der Praxis sucht man das Kristallisieren von Legierungen zu vermeiden, da dieses deren Festigkeit, Dehnbarkeit usw. vermindert.

Magnetisierbare Legierungen (Heuslersche Leg.) bildet Mangan mit Sn, As, Sb, Bi, Al, mit Bor legiert kann es dauernd magnetisch gemacht werden; andererseits gibt Eisen mit Mangan eine nichtmagnetisierbare Legierung.

Manche Legierungen nehmen ein größeres, manche ein kleineres, manche das gleiche Volum ein, wie die betr. Metalle, so daß aus deren spezif. Gew. sich das der Legierung nicht berechnen läßt.

Die Farbe der Legierungen ist verschieden, je nach den Bestandteilen u. den Mengen derselben; z. B. ist eine Legierung des roten Kupfers mit 10 bis 18 Proz. weißem Zinn gelbrot bis gelb, mit 30 Proz. Zinn weiß.

Die elekt. Leitfähigkeit ist meist geringer, Härte u. Zähigkeit meist größer als bei den einzelnen Metallen, der Schmelzpunkt liegt tiefer, der Siedepunkt höher wie derjenige der Bestandteile, bzw. des als Lösungsmittel dienenden Metalls (Analogie mit flüss. Lös. u. Anw. zur Best. des Mol.-Gew. von Metallen (S. 19), z. B. ist eine Legierung von Kalium (Schmelzp. 62°) mit Natrium (Schmelzp. 96°) flüssig wie Quecksilber. Werden die Mengen der Bestandteile geändert, so ändert sich der Schmelzpunkt; z. B. schmilzt eine Legierung von 15 T. Wismut, 8 T. Blei, 4 T. Zinn u. 3 T. Kadmium (Lipowitzsches Metall) bei 60°, beim Verhältnis von 16:18:4:4 (Woodsches Metall) aber erst bei 70°. Verhalten der geschmolzenen Legierung beim Erstarren u. Bild. von eutekt. Legier. s. S. 73.

Säuren greifen Legierungen oft schwerer an als deren Bestandteile, andererseits lösen auch Säuren manche Legierungen, welche ein für sich in Säuren unlös. Metall enthalten (s. Platinmetalle); aus Gold-Silberlegier. wird das Silber von  $\text{HNO}_3$  erst gelöst, wenn auf 1 T. Gold 3 T. Silber kommen (Quartscheidung, Quartation); eine Legier. von 56 T. Kupfer u. 44 T. Zink wird von  $\text{HNO}_3$  kaum angegriffen; Legier. von 60 T. Chrom, 35 T. Eisen u. 5 T. Molybdän widerstehen sogar heißem Königsw.

Zur Untersuchung von Legierungen u. Metallen zur Beurteilung von deren Brauchbarkeit in der Technik dient die Metallographie, d. h. die Betrachtung der durch Schleifen u. Polieren blank gemachten Metalloberfläche durch das Mikroskop im auffallenden Lichte unter Anw. von Wärme, versch. Lösungs- u. Poliermitteln, wobei für die Beurteilung eine Reihe von charakt. Bildern erhalten wird.

Oberflächenveredelung von Legierungen u. Metallen, d. h. deren Überziehen mit einem anderen, teureren Metall, das gegen chem. Einflüsse widerstandsfähiger ist oder eine bessere Farbe hat, erfolgt am einfachsten durch Aufwalzen (Plattieren) des betr. Metalls, z. B. plattiert man so Eisen mit Nickel, Kupfer mit Gold oder Silber oder Aluminium, oder durch Eintauchen des schwerschmelzbaren Metalls in das geschmolzene edlere, z. B. verzinkt man so Kupfer oder verzinkt Eisenblech. Auch durch Eintauchen von Metallen in die Lös. von Salzen edlerer Metalle wird letzteres abgeschieden (S. 131).

Im größten Umfang aber werden solche Überzüge unter Anw. des elekt. Stromes hergestellt (Galvanostegie S. 128), wie beim Silber u. Gold näher angegeben wird. Feine Überzüge von Metalloxyden dienen als Schutzmittel (s. Eisen u. Email); auch behandelt man Metalle, um ihnen ein gleichartigeres Aussehen zu geben, kurz mit verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Messing auch mit  $\text{HNO}_3$ , wodurch die oberflächliche Oxydschicht gelöst wird. (Abbrennen oder Beizen.)

### Elemente u. Verbindungen der Alkalimetallgruppe.

#### Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Cäsium.

Diese Elemente treten fast nur einwertig auf, sind bei gew. Temp. weich, leicht schmelzbar, bei starkem Erhitzen (bei O-Abschluß) flüchtig; ihnen schließt sich, wegen der Ähnlichkeit seiner Salze, das einwertige, frei unbekanntes Radikal Ammonium ( $\text{NH}_4$ ) an.

Mit dem Atomgew. nimm das spezif. Gew. u. die chem. Energie zu,

der Schmelz- u. Siedepunkt ab. Sie oxydieren sich schon bei gew. Temp. u. werden daher unter Petroleum aufbewahrt, zersetzen W. heftig schon in der Kälte, unter Bild. von Hydroxyden (den Alkalien oder Alkali-hydroxyden), welche bei hoher Temp. ohne Zersetzung flüchtig u. in wäss. Lös. (Alkalilaugen genannt) die stärksten Basen sind; dementspr. ist ihre Einw. auf Säuren, unter Bild. von Salzen, äußerst heftig.

Ihre Carbonate, Sulfate, Phosphate, Sulfide sind wasserlösl., die Carbonate u. Phosphate aller anderen Metalle wasserunlöslich.

Mit Sauerstoff bilden sie Oxyde, z. B.  $\text{Na}_2\text{O}$ , und Peroxyde, z. B.  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{K}_2\text{O}_4$ , von denen letztere mit W. oder verd. Säuren O, bzw.  $\text{H}_2\text{O}_2$  bilden (S. 167) u. daher techn. Anw. finden.

Mit Kohlenstoff bilden sie Carbide, z. B.  $\text{Na}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{C}_2$ , welche W. unter Entw. von Acetylgas zersetzt:  $\text{Na}_2\text{C}_2 + 2\text{HOH} = 2\text{NaOH} + \text{C}_2\text{H}_2$ .

Mit Halogenen, Schwefel, Phosphor verbinden sie sich unter Feuererscheinung zu Haliden, Sulfiden, Phosphiden, z. B. zu  $\text{KCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_3\text{P}$ .

Mit Wasserstoff bilden sie bei  $300^\circ$  krist., weiße Hydride, die W. zerlegt, z. B.  $\text{KH} + \text{HOH} = \text{KOH} + 2\text{H}$ . Nitride sind nur vereinzelt bekannt.

### 1. Kalium.

Atomgewicht 39,1 = K. Entdeckt von H. Davy 1807.

*Vork.* 1. Im Mineralreich nur in seinen Salzen; Kaliumchlorid u. Kaliumsulfat gelöst namentlich im Meerw., Salzquellen u. Mineralw. Doppelsalze derselben mit Magnesiumchlorid u. -sulfat bilden in Nordwestdeutschland mächtige Lager, meist über Steinsalz, die auch Borsäure- u. Bromverb. enthalten; diese heißen Abraumsalze, auch Kalisalze, Staßfurtersalze, weil sie abgeräumt werden müssen, um zum Steinsalz zu gelangen.

Abraumsalze dienen als wertvolle Düngemittel (Kalidünger), sowie zur fast ausschließlichen Darst. der anderen Kaliumsalze.

Kaliumdoppelsalze sind verbreitet in vielen Gesteinen, z. B. Kaliumaluminiumsilicat als Kalifeldspat (Orthoklas), Leucit u. Kaliglimmer (Muskovit); durch deren Verwitterung gelangen die Kaliumverb. in die Ackererde, werden dort festgehalten u. gehen dann aus dieser in die Pflanzen über, während gelöste Natriumverb. die Ackererde durchfließen u. so sich schließlich im Meerw. anhäufen.

2. Im Tierreich namentlich in den organisierten Teilen, ferner in Eiern, Milch, Harn, Kot, Wollschweiß.

3. Im Pflanzenreich namentlich in den Landpflanzen; sie bleiben bei deren Verbrennung in der Asche zurück, wobei die organ. K-Salze in Carbonate übergehen (Darst. von Kaliumcarbonat,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Pottasche, aus der Asche von Landpflanzen usw.); Kaliumnitrat,  $\text{KNO}_3$ , (Salpeter) findet sich als Verwesungsprodukt im Erdboden (S. 203).

*Darst.* 1. Zuweilen noch durch Glühen von Kaliumcarbonat ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) oder Kaliumhydroxyd (KOH) mit Kohle:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{C} = 2\text{K} + 3\text{CO}$ .

Man verdichtet die Kaliumdämpfe in Petroleum, wobei sich ein Teil des Kaliums mit dem Kohlenoxyd zu explosivem gelbem Kohlenoxydkalium ( $\text{COK}$ )<sub>6</sub> verbindet, was die Darst. gefährlich macht.

2. Durch Elektrolyse von geschmolzenem Kaliumhydroxyd,  $\text{KOH}$ , (schwieriger von Kaliumchlorid), wobei sich an der Kathode K, an

der durch eine poröse Scheidewand getrennten Anode HO-Gruppen abscheiden, die sofort in  $H_2O + O$  zerfallen.

3. Durch Elektrolyse von wäss. Kaliumchloridlös. erhält man an der Anode Chlor, an der Kathode aber Wasserstoff, da sich das dort abgeschiedene K mit W. sofort umsetzt (s. unten). Dieser sog. elektrolytische Chloralkaliprozeß ist von großer Bedeutung, da mit demselben je nach der Anordnung außer den Hydroxyden auch die Hypochlorite, Chlorate u. Perchlorate der Alkalimetalle erhalten werden können.

Hindert man nämlich nicht die Vermischung des gebildeten Chlors mit dem Alkalihydroxyd durch eine Scheidewand, so wirkt das Chlor auf das Alkalihydroxyd unter Bild. von Alkalihypochloritlös., die statt Chlorkalk direkt Anw. in den Bleichereien findet:  $2KOH + 2Cl = KCl + KOCl + HOH$ ; elektrolysiert man noch weiter, so geht Alkalihypochlorit in Alkalichlorat,  $KClO_3$  über, u. bei Fortsetzung des Prozesses entsteht Alkaliperchlorat,  $KClO_4$ ; in der Technik werden so nur die billigeren Natriumverb. dargestellt.

Da die bei diesem Prozeß erhaltene Alkalilauge stets Chlorverb. enthält, so scheidet man zur Darst. reiner Alkalilauge zuerst das Alkalimetall ab, indem man eine Kathode aus Quecksilber verwendet; dadurch amalgamiert sich das Metall bei seiner Abscheidung sofort mit dem Quecksilber u. wird als Amalgam, namentlich als Kathode u. bei Gegenwart von Chloriden, von W. nur langsam zersetzt; das Amalgam wird getrennt u. mit reinem W. geschüttelt, wobei es sich rascher zersetzt:  $HgNa_2 + 2H_2O = Hg + 2NaOH + 2H$ .

*Eigensch.* Silberglänzendes, weiches Metall, bei  $0^\circ$  spröde, vom spez. Gew. 0,86, bei  $62,5^\circ$  schm., bei  $757^\circ$  als grüner Dampf flüchtig.

Geschmolzen entzündet es sich u. verbrennt mit violetter Flamme zu gelbem Kaliumtetroxyd,  $K_2O_4$ ; W. zersetzt es unter Bild. von gelöstem Kaliumhydroxyd unter Freiwerden von  $H$ , wobei sich soviel Wärme entwickelt, daß sich der  $H$  entzündet u. durch mitverflüchtigendes Kalium mit violetter Flamme verbrennt:  $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$ .

#### a. Verbindungen des Kaliums.

Wichtige Verb. sind Kaliumhydroxyd (Ätzkali),  $KOH$ , u. dessen wäss. Lös. (Kalilauge), ferner Kaliumnitrat (Salpeter),  $KNO_3$ , ein Produkt der Verwesung N-haltiger organ. Verb. bei Anwesenheit von Kaliumverb. (S. 203), Kaliumchlorat,  $KClO_3$  (S. 245), durch Einw. von überschüssigem Chlor auf warme Kalilauge erhalten (S. 184) u. Kaliumearbonat (Pottasche),  $K_2CO_3$ , aus der Asche der Landpflanzen u. Abwässer der Wollwäschereien usw., im Großen wie  $Na_2CO_3$ , erhalten.

**Kaliumoxyd**,  $K_2O$ , wird erhalten durch Zusammenschmelzen von Kaliumperoxyd mit Kalium:  $K_2O_2 + 2K = 2K_2O$ , oder von Kaliumnitrit mit Kalium:  $KNO_2 + 3K = 2K_2O + N$ . Es ist ein kristallin. Pulver, das mit W. Kaliumhydroxyd bildet:  $K_2O + H_2O = 2KOH$ ; an der Luft oxydiert es sich zu  $K_2O_2$ .

**Kaliumtetroxyd**,  $K_2O_4$ , entsteht beim Verbrennen von K mit viel Luft als gelbe, kristallin. Masse, die energisch oxydiert, oft unter Explosion, u. mit W. lebhaft O entwickelt:  $K_2O_4 + 2HOH = 2KOH + H_2O_2 + 2O$ .

**Kaliumhydroxyd**,  $KOH$ , Ätzkali, Kalihydrat. *Bild.* Durch Einw. von K,  $K_2O$  oder  $K_2O_4$  auf W. (Prozesse vorstehend).

*Darst.* 1. Durch Elektrolyse einer wäss. Lös. von Kaliumchlorid (s. oben Kaliumdarst. 3).

2. Durch Kochen einer Kaliumcarbonatlös. mit gelöschtem Kalk, wobei sich unl. Calciumcarbonat absetzt:  $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$ .

Die nach 1 u. 2 erhaltenen Lös. werden in Nickel- oder Silberschalen zur Trockne verdampft, da konz. Lös. Eisen u. Porzellan angreifen.

*Eigensch.* Kristallin. Massen, bei Rotglut schmelzend, bei hoher Temp.

unzersetzt flüchtig, an feuchter Luft zerfließend u. aus ihr  $\text{CO}_2$  anziehend; es zerstört organisierte Stoffe u. dient deshalb als Ätzmittel; geschmolzen wirkt es auf viele org. Verb. unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs oxydierend.

In Stangen gegossen heißt es \*Kali causticum fusum, Kalium hydroxydatum, Kal. hydricum fusum, Lapis causticus Chirurgorum, Ätzstein. Beim Lösen in Wg. bleiben Beimengungen zurück u. man erhält so das sehr reine Kalium causticum alcohole depuratum.

In W. u. Wg. ist es mit stark alkalischer Reaktion lösl. (Bild. von HO-Ionen); die Lös. in Wg. heißt Tinctura kalina, Liqueur Kali caustici spirituosus, die 15-proz. Lös. in W. heißt Kalilauge, \*Liqueur Kali caustici. Sie scheidet, da sie die stärkste aller Basen enthält, aus den Metallsalzlös. aller anderen Gruppen die Metalle als Hydroxyde, bzw. Oxyde ab; z. B.  $\text{FeSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$  (Darst. der Metallhydroxyde).

**Kaliumsulfid**,  $\text{K}_2\text{S}$ , Schwefelkalium, erhält man durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle als dunkelrote, kristallin. Masse:  $\text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 4\text{CO}$ ; dasselbe verwandelt sich beim Liegen an der Luft in Kaliumthiosulfat u. Kaliumhydroxyd:  $2\text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} + 4\text{O} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{KOH}$ .

Durch Vermischen von Kaliumhydroxyd- mit Kaliumhydroxydlös. erhält man es in Lös.:  $\text{KSH} + \text{KOH} = \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ , aus der sich beim Verdunsten Krist. der Formel  $\text{K}_2\text{S} + 5\text{H}_2\text{O}$  abscheiden; s. ferner Sulfide S. 171.

**Kaliumhydroxyd**, KSH, Kaliumsulfhydrat, wird in Lös. durch Sättigen von Kalilauge mit  $\text{H}_2\text{S}$  erhalten:  $\text{KOH} + \text{H}_2\text{S} = \text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$ ; beim Verdunsten dieser Lös. im Vakuum erhält man es in farblosen Krist. der Formel  $2\text{KSH} + \text{H}_2\text{O}$ , die beim Erhitzen das W. abgeben, worauf man wasserfreies KSH als gelbliche Masse erhält. Weitere Eigensch. s. Sulfide, S. 171.

**Kaliumpolysulfide**, Kaliumpolysulfurete, z. B.  $\text{K}_2\text{S}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5$ , erhält man durch Zusammenschmelzen von  $\text{K}_2\text{S}$ , mit der entspr. Menge S als rote oder gelbe Massen, leichtlösl. in W.; sie werden durch Säuren unter Abscheidung der entspr. Wasserstoffpersulfide (S. 172), bzw. unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  u. Abscheidung von fein verteiltem S (Schwefelmilch, S. 170) zersetzt.

Schwefelleber, Hepar Sulfuris, heißen Gemenge von Kaliumpolysulfiden mit Kaliumthiosulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) oder Kaliumsulfat ( $\text{K}_2\text{SO}_4$ ), durch Glühen von Kaliumcarbonat mit S erhalten; es sind zerfließliche, in W. leicht lösl., leberbraune Massen (daher der Name). \*Kalium sulfuratum besteht aus Kaliumtrisulfid u. Kaliumthiosulfat, da es nur durch Schmelzen dargestellt wird:  $3\text{K}_2\text{CO}_3 + 8\text{S} = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{K}_2\text{S}_3 + 3\text{CO}_2$ ; wird die Hitze gesteigert, so geht das Kaliumthiosulfat teilweise oder ganz in Kaliumsulfat über.

**Kaliumchlorid**, KCl, Chlorkalium, Digestivsalz, Kalium chloratum. *Vork.* In den Abraumsalzen als Sylvin fast rein, mit Magnesiumsalzen (s. diese) als Carnallit u. Kainit; gelöst im Meerw., in den Salzsolen, in den Pflanzen, den tierischen Flüss. u. Geweben. Rohes KCl dient als Düngemittel (sog. 40-proz. Kalisalz) u. zur Darst. anderer K-Verb.

*Darst.* 1. Es krist. direkt aus heißges. Carnallitlös. beim Erkalten aus.  
2. Durch Einw. von HCl auf Kaliumhydroxyd oder Kaliumcarbonat usw.

*Eigensch.* Glänzende Würfel, lösl. in 3 T. W., bei  $780^\circ$  schm.

**Kaliumbromid**, KBr, Bromkalium, \*Kalium bromatum. *Darst.* 1. Man löst Brom in heißer Kalilauge, wobei Kaliumbromid u. Kaliumbromat entsteht:  $6\text{Br} + 6\text{KOH} = 5\text{KBr} + \text{KBrO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; die Lös. verdampft man zur Trockne u. glüht mit Kohle, wodurch das Kaliumbromat zu KBr reduziert wird; hierauf löst man in W., filtriert u. dampft ab.

2. Man versetzt Eisenpulver unter W. mit Br., wobei eine Lös. von Ferrobromid entsteht, aus welcher Kaliumcarbonat Ferrocyanat fällt, während KBr gelöst bleibt u. durch Abdampfen erhalten wird (s. Kaliumjodid 2).

*Eigensch.* Glänzende Würfel, lösl. in 3 T. W.

**Kaliumjodid**, KJ, Jodkalium, \*Kalium jodatum.

*Darst.* 1. Analog dem Kaliumbromid (s. dieses 1).

2. Man verreibt soviel Jod mit Eisenpulver unter W., daß sich Ferrojodid bildet:  $\text{Fe}_3\text{J}_8$  ( $2\text{FeJ}_3 + \text{FeJ}_2$ ); hierauf wird die Lös. mit Kalium-

carbonat erhitzt, wobei Ferroferrioxyd ausfällt u. das gel. Kaliumjodid wird durch Abdampfen erhalten:  $\text{Fe}_3\text{J}_8 + 4\text{K}_2\text{CO}_3 = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{KJ} + 4\text{CO}_2$ .

*Eigensch.* Würfel, lösl. in 0,75 T. W. Die wäss. Lös. löst Jod, ferner viele in W. unlösl. Jodverb. zu Doppelsalzen, z. B.  $\text{HgJ}_2 + 2\text{KJ}$ .

**Kaliumchlorat**,  $\text{KClO}_3$ , chlorsaures Kalium, \*Kalium chloricum.

*Darst.* 1. Durch Einleiten von Chlor in heiße, konz. Kalilauge (s. Chlorate).

2. Warme Kalkmilch,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , sättigt man mit Cl u. zersetzt das entstehende Calciumchlorat mit Kaliumchloridlös.:  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{KClO}_3$ , wobei statt KCl fast wertloses  $\text{CaCl}_2$  als Nebenprodukt entsteht.

Die Lös. werden abgedampft, wobei schwerl.  $\text{KClO}_3$  zuerst auskrist.

3. Durch Elektrolyse von Kaliumchloridlös., ohne Scheidewand (S. 243,3).

*Eigensch.* Blättchen von charakt. Geschmacks, lösl. in 16 T. kaltem W., bei 334° schm. Anw. zur Darst. von Sauerstoff S. 159, zu Zündhölzern S. 185, zu Sprengstoffen S. 206. *Eigensch.* S. 185.

**Kaliumperchlorat**,  $\text{KClO}_4$ , überchlorsaures Kalium, in kleiner Menge im Chilesalpeter, bildet schwerl. Kriställchen, durch Waschen mit W. vom mitgebildeten KCl trennbar. *Eigensch.* S. 186.

**Kaliumsulfat**,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , schwefelsaures Kalium, \*Kalium sulfuricum, findet sich in der Lava, ferner in den Abraumalzen in Verb. mit Magnesiumsulfat als Schönit, Polyhalit, Leonit (S. 265), in geringer Menge in den meisten Pflanzen, einigen Mineralw., im Harn u. Blut. Es wird fabrikmäßig aus Schönit gefällt, indem man in dessen heiße, ges. Lös. KCl einträgt, u. bildet harte Krist. oder kristallin. Krusten, in 10 T. W. lösl.

**Kaliumhydrosulfat**,  $\text{KHSO}_4$ , saures oder primäres Kaliumsulfat, findet sich als Minesit, wird als Nebenprodukt bei vielen chem. Vorgängen erhalten, bzw. durch Lösen von Kaliumsulfat in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Abdampfen usw.

Saure Krist., leichtl. in W., leicht schmelzbar, beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (197°) Kaliumpyrosulfat bildend (S. 179):  $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$ ; weiter erhitzt zerfällt es:  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$ .

Da dieser Zerfall erst bei etwa 600° eintritt, so dient  $\text{KHSO}_4$  zur Zerlegung von Mineralien, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  bei ihrem Siedepunkt (338°) nicht angreift.

**Kaliumsulfid**,  $\text{K}_2\text{S}$ , schwefligsaures Kalium, kommt krist. u. in Lös. in den Handel (Darst. u. *Eigensch.* S. 174); mit  $\text{SO}_2$  gibt es

**Kaliumhydrosulfid**,  $\text{KHSO}_3$ , saures Kaliumsulfid; dieses bildet erhitzt Kaliumpyrosulfid,  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_5$ , Kaliummetabisulfid genannt, welches große, luftbeständige Krist. bildet u. wie Natriumsulfid Anw. findet.

**Kaliumnitrat**,  $\text{KNO}_3$ , salpetersaures Kalium, Salpeter. *Vork.* Im Boden warmer Länder, geringe Mengen in jeder Erde, in der N-haltige organ. Stoffe bei Anwesenheit von Kaliumverb. verwesen (S. 203,2).

Früher benutzte man diesen Vorgang zur Darst., indem man tierische Abfälle mit Holzasche aufschichtete u. mit Harn u. Jauche befeuchtete (Salpeterplantagen); nach einigen Jahren witterte Kaliumnitrat aus, wurde abgekratzt, in W. gelöst, zur Umsetzung des mitentstandenen Calciumnitrats mit Kaliumcarbonat versetzt u. wiederholt umkristallisiert.

*Darst.* 1. Durch Umkrist. natürlich vorkommenden Kaliumnitrats.

2. Aus der konz. Lös. von  $\text{NaNO}_3$  (Chilesalpeter) + KCl scheidet sich beim Erhitzen NaCl ab, das entfernt wird, worauf beim Erkalten der Lös. Kaliumnitrat als sog. Konversionsalpeter auskrist.

3. Durch Einleiten von aus Luft dargestelltem  $\text{NO}_2$  in Kalilauge (s. S. 203,2), neben leichter lösl.  $\text{KNO}_2$  (s. unten).

*Eigensch.* Prismen oder kristallin. Pulver (\*Kalium nitricum), lösl. in 4 T. kaltem, in 0,4 T. heißem W., stark erhitzt zuerst in O u.  $\text{KNO}_2$ , dann in Kaliumoxyd u. N u. O zerfallend; s. ferner Nitrate, S. 205.

\*Charta nitrata sind mit Kaliumnitratlös. getränkte Papiere. Schwarzes Schießpulver ist ein gekörntes Gemenge von durchschnittlich 75 Proz.  $\text{KNO}_3$  u. je 12,5 Proz. S u. C (s. Explosionsstoffe S. 206).

**Kaliumnitrit**,  $\text{KNO}_2$ , Kalium nitrosum, salpetrigsaures Kalium, entsteht durch Erhitzen von Kaliumnitrat (s. dieses) oder Schmelzen desselben

mit Blei:  $\text{KNO}_3 + \text{Pb} = \text{KNO}_2 + \text{PbO}$ , ferner aus Luft dargestelltem  $\text{NO}_2$ . s. S. 203.<sub>2</sub>. Es bildet leichtl., zerfließliche Krist.; s. auch Nitrite S. 202.

**Kaliummetaarsenit**,  $\text{KAsO}_2$ , wird durch Neutralisieren der Lös. von  $\text{As}_2\text{O}_3$  mit Kaliumbicarbonatlös. u. Abdampfen in Krist. erhalten.

\*Liquor Kalii arsenicosi, Fowlersche Lös., Solutio arsenicalis Fowleri, ist eine wäss. Lös., welche 1 Proz.  $\text{As}_2\text{O}_3$  als  $\text{KAsO}_2$  enthält.

**Kaliumcarbonat**,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Kohlensäures Kalium, Pottasche.

*Vork.* In der Asche der Landpflanzen, der Tiere u. in einigen Mineralw. Darst. roher Pottasche. 1. Aus der Lös. der Asche der Landpflanzen in W., die vorwiegend Kaliumsalze enthält (S. 247.<sub>4</sub>).

2. Aus dem entfetteten Waschwasser der Schafrohwole.

3. Aus der bei der Entzuckerung oder Vergärung der Rübenzucker- melasse bleibenden wäss. Flüss. (der Schlempe, s. Rohrzucker).

Die nach 1. 2. 3. erhaltenen wäss. Lös. enthalten vorwiegend Kalium, welches, wie stets vorhandenes Natrium, Calcium, Magnesium usw., an org. Säuren, sowie an Schwefelsäure, Phosphorsäure u. Chlor gebunden ist.

Die Lös. werden verdampft u. der durch org. Verb. gebräunte Rückstand in Eisentöpfen (Pott = Topf) geglüht, wobei die organ. Säuren Carbonate bilden; die erhaltene rohe oder kalzinierte Pottasche, \*Kal. carbon. crudum ist grau, kristallin. u. enthält bis 10 Proz. andere Salze.

Darst. gereinigter Pottasche. 1. Nur noch selten aus Rohpottasche, indem man sie in wenig W. löst, wobei ein Teil der fremden Salze ungelöst bleibt; dampft man die erhaltene Lös. ein, so scheiden sich zuerst die schwerlösl. fremden Salze ab u. beim weiteren Abdampfen gereinigte Pottasche, \*Kalium carbonicum, die etwa 5 Proz. fremde Salze enthält.

2. Aus KCl der Abraumsalze nach dem Leblanc-Verfahren (S. 247).

3. Durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  in eine Lös. von KCl oder  $\text{K}_2\text{SO}_4$  in der Magnesiumcarbonat oder Magnesiumoxyd verteilt ist, entsteht gelöstes  $\text{MgCl}_2$  oder  $\text{MgSO}_4$  u. das sich abscheidende Doppelsalz  $\text{MgCO}_3 + \text{KHCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ ; letzteres zerfällt beim Erhitzen mit W. unter Druck in unl. Magnesiumcarbonat u. gelöst bleibendes Kaliumcarbonat u. Kohlendioxyd.

Darst. reiner Pottasche. Sie ist nicht durch Umkristallisieren unreiner Pottasche zu erreichen, sondern man verarbeitet diese zu Kaliumhydrocarbonat (s. unten), das erhitzt reines  $\text{K}_2\text{CO}_3$  liefert; früher gewann man sie durch Glühen von Weinstein,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ , welcher dabei in  $\text{K}_2\text{CO}_3$  u. C zerfällt, weshalb sie auch Weinstein Salz, Sal Tartari, heißt (s. unten 3).

*Eigensch.* Körnig kristallin. Pulver, bei hoher Temp. unzersetzt schmelzend, in gleichviel kaltem W. mit alkalischer Reaktion lösl. (S. 84) u. aus dieser konz. Lös. durch Abdampfen als  $2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  auskrist.; wasserfrei zerfließt es an feuchter Luft u. dient daher zur Entwässerung org. Flüss. (S. 76).

\*Liquor Kalii carbonici ist eine Lös. von 1 T.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 2 T. W.

**Kaliumhydrocarbonat**,  $\text{KHCO}_3$ , saures Kaliumcarbonat, \*Kalium bicarbonicum. Leitet man  $\text{CO}_2$  in konz., wäss. Lös. von unreiner Pottasche, so fällt reines saures Kaliumcarbonat aus, da es in W. viel weniger lösl. ist als neutrales:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{KHCO}_3$ ; es bildet in 4 T. W. mit alkalischer Reaktion lösl. Krist., beim Abdampfen ihrer Lös. zerfallend.

**Kaliumsilicate**,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  usw. (s. S. 235), kieselensaures Kalium, Kalium silicium, in vielen Mineralien enthalten, erhält man durch Schmelzen von Sand mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als glasartige Masse (Kaliwasserglas); die konz. wäss. Lös. (Liquor Kalii silicici) findet wie Natriumsilicatlös. Anw. (S. 249).

#### b. Erkennung der Kaliumverbindungen.

1. Sie färben nichtleuchtende Flammen violett; das Spektrum dieser Flammen zeigt eine rote u. eine violette Linie.

2. Platinichloridlös. fällt aus den mit HCl versetzten Lös. gelbes, kristallin. Kaliumplatinichlorid,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , unl. in Weingeist.

3. Weinsäure im Überschuß fällt allmählich aus den Lös. kristallin. Kaliumhydrotartrat,  $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$  (Weinstein).

Ammoniumsalze geben ebenfalls die Reaktionen 2. u. 3., weshalb man sie vorher durch gelindes Erhitzen verflüchtigen muß.

4. Überchlorsäure, Kieselfluorwasserstoffsäure, Natriumkobaltinitrit (s. diese) fällen ebenfalls K aus dessen gelösten Verb. als die entspr. Salze.

## 2. Natrium.

Atomgewicht 23 = Na. Entdeckt von H. Davy 1807.

*Vork.* 1. Nur in seinen Salzen; Natriumchlorid, NaCl, Kochsalz, in mächtigen Lagern als Steinsalz, ebenso Natriumnitrat, NaNO<sub>3</sub> als Chile-salpeter u. Natriumaluminiumfluorid AlF<sub>3</sub> + 3NaF als Kryolith.

Natriumdoppelsilicate sind Bestandteile vieler Mineralien u. Gesteine, u. kommen durch deren Verwitterung, z. B. von Natrium-Aluminiumsilicaten (Natronfeldspaten, S. 285) ins Erdreich; Spuren von Natriumsalzen sind stets im Luftstaube. Gelöst im Meerw., in Salzseen u. Salzquellen findet sich namentlich Natriumchlorid, NaCl, daneben auch Natriumsulfat (Glaubersalz), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, u. Natriumcarbonat (Soda), Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

2. Im Pflanzenreich sind organ. Natriumverb. sehr verbreitet, besonders in den Strand- u. Seepflanzen u. gehen beim Verbrennen derselben in Natriumcarbonat über, welches daher einen Hauptteil der Pflanzenaschen bildet; im Tierreich finden sich Natriumverb. namentlich in den flüss. Teilen.

*Darst.* Wie Kalium; bei seiner Darst. aus Natriumcarbonat u. Kohle entsteht aber keine explosive Verb. wie bei der Darst. von K.

*Eigensch.* Silberglänzendes, weiches Metall, vom spez. Gew. 0,97, bei 97° schm., bei 877° als farbloser Dampf flüchtig, lösl. in flüss. NH<sub>3</sub> mit blauer Farbe; es zersetzt W. wie K, jedoch ist die entstehende Wärme nicht hoch genug, um den H zu entzünden; geschmolzen entzündet es sich an der Luft u. verbrennt mit gelber Flamme zu Natriumperoxyd, Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

### a. Verbindungen des Natriums.

**Natriumcarbonat**, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Soda. *Vork.* 1. Gelöst in großer Menge in einigen Seen warmer Länder u. in versch. Mineralw.; aus den Natronseen auskrist. bildet es als Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O die natürliche Soda (Trona u. Urao); in warmen Ländern wittert es aus dem Boden.

2. In großer Menge in der Asche der Strand- u. Seepflanzen, in geringer Menge in allen Pflanzen u. flüss. Teilen der Tiere.

*Darst.* 1. Früher ausschließlich, jetzt nur noch zum örtlichen Gebrauch, aus der Asche der See- u. Strandpflanzen analog dem K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (S. 246).

2. Leblanc-Verfahren (1794). Direkte Darst. aus billigem Kochsalz u. Kalkstein: 2NaCl + CaCO<sub>3</sub> = CaCl<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, ist unmöglich, aber beide Verb. sind Ausgangsstoffe dieses Verfahrens.

Natriumchlorid wird mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in Natriumsulfat, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, verwandelt u. dieses dann gemischt mit Calciumcarbonat (Kalkstein) u. Steinkohle geschmolzen, wobei die Kohle das Natriumsulfat zu Natriumsulfid reduziert: Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 2C = 2CO<sub>2</sub> + Na<sub>2</sub>S, das sich dann mit dem Calciumcarbonat umsetzen kann: CaCO<sub>3</sub> + Na<sub>2</sub>S = CaS + Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Diese Rohsoda wird mit kaltem W. ausgelaugt, welches nur das Natriumcarbonat löst; die konz. Lös. wird dann unter stetem Nachfließen neuer Lös. abgedampft, bis sich Natriumcarbonat als Sodamehl Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, abscheidet, welches herausgeschöpft u. zur Zerstörung org. Stoffe u. Entfernung des W. geglüht (kalziniert) wird.

Rohsoda enthält bis 30 Proz. CaS (s. dieses), außerdem CaO, CaCO<sub>3</sub>, Kohle usw., so daß für jedes Kilo Soda ein Rückstand von etwa 1 Kilo bleibt, in welchem der gesamte aus der H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> stammende S enthalten ist.

Beim Liegen an der Luft entwickelt der angehäuften Rückstand H<sub>2</sub>S, während Regenw. die beim Lagern entstandenen Polysulfide auflöst, so daß Luft u. W. auf weite Strecken verunreinigt werden.

Jetzt verarbeitet man die Rückstände auf Natriumthiosulfat (s. S. 250) oder man zersetzt sie durch Kohlendioxyd:  $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$ ; der entweichende H<sub>2</sub>S wird bei beschränkter Luftzufuhr verbrannt, wobei sich der meiste S als solcher abscheidet (S. 169,3), oder durch Luftüberschuß zu SO<sub>2</sub> verbrennt (Schwefelregeneration nach Chance-Claus).

3. Solvay- oder Ammoniak-Verfahren (1865). Ammoniumhydrocarbonatlös. fällt aus Natriumchloridlös bei gew. Temp. Natriumhydrocarbonat:  $\text{NaCl} + \text{HN}_3\text{HCO}_3 = \text{HN}_3\text{Cl} + \text{NaHCO}_3$ , das beim Glühen wasserfreie Soda gibt:  $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

In der Praxis leitet man CO<sub>2</sub> in eine ges. warme Lös. von NH<sub>3</sub> + NaCl.

Aus der als Nebenprodukt entstandenen Ammoniumchloridlös. wird durch Erhitzen mit Ätzkalk oder Magnesiumoxyd das NH<sub>3</sub> wiedergewonnen:  $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaO} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , u. durch Einleiten des erhaltenen Kohlendioxyds u. Ammoniaks in Kochsalzlös. beginnt der Vorgang wieder:  $\text{NaCl} + \text{NH}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .

Der bei diesem Prozesse erhaltene Rückstand von MgCl<sub>2</sub> oder CaCl<sub>2</sub> wird zur techn. Darst. von HCl, bzw. Chlor (S. 181,4), verwendet.

Das Solvay-Verfahren erfordert weniger Feuerungsmaterial u. liefert keinen belästigenden Rückstand wie das Leblanc-Verfahren u. würde dieses ganz verdrängen, wenn nicht dabei, zur Darst. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl gewonnen würde.

4. Elektrolytisches Verfahren. Chlornatriumlös. wird durch den galvan. Strom zerlegt, u. die dabei entstehende konz. Lös. von NaOH (S. 243,3) durch Einleiten von CO<sub>2</sub> in sich abscheidendes Natriumhydrocarbonat, NaHCO<sub>3</sub>, verwandelt, das gegläht wasserfreie Soda liefert.

5. Als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Kryoliths, AlF<sub>3</sub> + 3NaF, auf Aluminiumhydroxyd, bzw. auf Alaun (s. diese).

*Eigensch.* Wasserfreie oder kalzinierte Soda bildet kristallin. Massen oder Pulver; läßt man deren nicht zu konz. heiße, wäss. Lös. erkalten, so scheiden sich große, monokline Prismen von Kristallsoda, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O (\*Natrium carbonicum erudum) ab, welche das gew. Handelsprodukt ist; wird die heiße Lös. bis zum Erkalten bewegt, so erhält man Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O als kristallin. Pulver, die Feinsoda.

Durch wiederholtes Umkrist. erhält man gereinigte Soda, \*Natrium carbonicum, gleichfalls Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O.

Krist. Soda verliert an der Luft Kristallw. u. zerfällt zu Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O, \*Natrium carbonicum siccum. 100 T. W. lösen bei 15° 55 T., bei 38° 138 T., bei 100° 100 T. Soda; es scheidet sich also aus einer bei 38° ges. Lös. beim weiteren Erhitzen wieder Soda ab, u. zwar bei 50° Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O, bei 100° Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O, unter 38° Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 10H<sub>2</sub>O.

**Natriumhydrocarbonat**, NaHCO<sub>3</sub>, doppelkohlens. Natrium.

*Darst.* 1. Es scheidet sich ab, wenn man CO<sub>2</sub> in eine konz. Lös. von Natriumcarbonat leitet, oder entsteht beim Leiten von CO<sub>2</sub> über gepulverte Soda:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = 2\text{NaHCO}_3$  (\*Natrium bicarbonicum).

2. Unrein beim Solvayschen Sodaverfahren als Zwischenprodukt.

*Eigensch.* Kristallin. Krusten oder Pulver von schwach alkalischer Reaktion, lösl. in 12 T. kaltem W., erwärmt oder beim Liegen an feuchter

Luft  $\text{CO}_2$  verlierend. Gemenge von  $\text{NaHCO}_3$  mit Weinsäure dienen als Brausepulver, mit Weinstein oder saurem Calciumphosphat als Backpulver (S. 255), da sie mit W.  $\text{CO}_2$ -Gas entwickeln, u. so den Mehlteig auflockern:  $\text{CaHPO}_4 + \text{NaHCO}_3 = \text{CaNaPO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ .

**Natriumsilicate**,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  usw. (s. S. 236), Natriumwasserglas, durch Schmelzen von Sand oder Quarz mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  erhalten, ist eine amorphe glasartige Masse, deren wäss. Lös., \*Liquor Natrii silicici, im Handel meist Wasserglas heißt; dieselbe findet Anw. zum Kittieren von Glas u. Porzellan, zu Beizen in der Färberei, Konservieren von Eiern, Haltbarmachung von Malereien an Außenwänden (Stereochromie) u. namentlich als Ersatz- u. Streckmittel für Seife; das durch Hydrolyse entstehende  $\text{NaOH}$  verseift das den Schmutz haftend machende Fett, u. die kolloide Kieselsäure umhüllt den Schmutz u. ermöglicht so seine Entfernung durch W. (s. Seifen).

**Natriumnitrat**,  $\text{NaNO}_3$ , findet sich, gemischt mit Ton,  $\text{NaCl}$  u. etwas  $\text{NaJO}_4$ , in großen Lagern in Chile als Caliche (Entstehung S. 203<sub>3</sub>); dieselbe wird mit W. ausgezogen u. die Lös. verdampft, worauf unreines  $\text{NaNO}_3$  als Chilesalpeter auskrist. u. als Düngemittel nach Europa kommt. Durch Umkrist. gereinigt, bildet er den Natronsalpeter (\*Natrium nitricum), rhomboedrische, in 1,2 T. W. lösl. Krist., Würfeln ähnlich, daher auch Kubischer Salpeter genannt; an feuchter Luft zerfließt er u. ist daher zu Schießpulver unbrauchbar (S. 120).

**Natriumoxyd**,  $\text{Na}_2\text{O}$ , u. **Natriumsulfide**,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , usw. entsprechen in Darst. u. Eigensch. den betr. K-Verb. (S. 243).

**Natriumperoxyd**,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , durch Verbrennen von Na an der Luft dargestellt, ist ein gelbliches, stark oxydierendes Pulver, das org. Stoffe (Hornlöffel, Papier) entzünden kann; mit kaltem W. oder verd. Säuren bildet es  $\text{H}_2\text{O}_2$  (S. 167<sub>2</sub>), mit gew. W. entwickelt es  $\text{O}$  (S. 158<sub>2</sub>) u. dient daher als Bleich- u. Waschmittel; in Stangen gegossen (Oxon, Oxyolith) entwickelt es an feuchter Luft langsam  $\text{O}$  (Anw. zur Luftverbesserung in Unterseebooten usw., S. 158<sub>2</sub>).

**Natriumhydroxyd**,  $\text{NaOH}$ , Ätznatron, gleicht dem  $\text{KOH}$  u. wird wie dieses erhalten. Unrein heißt es Seifenstein, kaustische Soda. Natronlauge, \*Liquor Natrii caustici, ist eine 15 proz. wäss. Lösung.

**Natriumchlorid**,  $\text{NaCl}$ , Kochsalz, \*Natrium chloratum. Vork. In mächtigen Lagern als Steinsalz, gelöst im Meerw. (bis zu 3 Proz.) u. in vielen Quellen (den Solquellen oder Solen), in geringer Menge in den Säften der Pflanzen u. Tiere, namentlich im Blut u. Harn. Blaufärbung von Steinsalz rührt von kolloidgelöstem Na her (S. 89).

*Darst.* 1. Aus Steinsalz, das sich rein, bisweilen in regulären Würfeln, meist in durchsichtigen Massen findet u. gemahlen in den Handel kommt.

Enthält es Ton, Gips usw., so wird es an seiner Lagerstätte mit W. ausgelaugt u. die Lös. (künstl. Salzsole) an die Erdoberfläche gepumpt.

2. Aus Meerw. In heißen Ländern läßt man Meerw. in flachen Behältern (Salzgärten) durch die Sonnenwärme bis zur Krist. verdunsten; in kalten Ländern läßt man Meerw. in den Salzgärten ausfrieren u. erhält nach Entfernen des als Eis abgeschiedenen W. eine konz. sudfähige Sole.

3. Durch Gradieren. Salzgärten lassen sich in Mitteleuropa nicht verwenden u. Abdampfen der Salzsolen erfordert zuviel Brennmaterial; man konzentriert daher verd. Salzlös. durch freiwilliges Verdunsten, indem man sie oft über Wände aus Schlehdornen heruntertropfen läßt (Gradierhäuser); beim Gradieren setzen sich auf den Dornen die schwerlösl. Beimengungen, wie Calciumsulfat, Calcium- u. Magnesiumcarbonat, zum großen Teil als Dornstein ab.

Die konz. Sole wird dann verdampft, wobei sich zuerst weitere Mengen

der schwerlös. Salze mit Kochsalz als Pfannenstein (Lecksalz für Vieh) ausscheiden; beim weiteren Abdampfen scheidet sich reines Kochsalz (Sudsalz) ab, da es in heißem W. nicht löslicher ist wie in kaltem.

Die Mutterlauge der Salzsolen enthält die leichtlös., beigemengten Salze, z. B. Calcium- u. Magnesiumbromid, -chlorid usw. (s. S. 187).

**Eigensch.** Würfel, oft zu hohlen Pyramiden vereinigt, oder kristallin. Pulver; 100 T. W. lösen bei 0° 36 T., bei 100° 39 T.; eine Lös. von 0,8 T. in 100 T. W. ist die Solutio Natrii chlorati physiologica. Je nach der Temp. beim Eindampfen der Sole scheidet sich Feinsalz (Vakuumsalz), Grobsalz oder Mittelsalz ab; wird Kochsalz feucht, so enthält es Magnesiumsalze.

Denaturiertes Kochsalz zur Fütterung enthält Ferrioxyd u. Wermutkraut, zu techn. Zwecken Ferrioxyd u. Kohle oder Riechstoffe beigemengt.

**Natriumjodid**, NaJ, \*Natrium jodatum, Vork. S. 188, u. ebenso

**Natriumbromid**, NaBr, \*Natrium bromatum, gleichen den entspr. K-Verb. u. werden wie diese erhalten; sie krist. aus der ges. heißen Lös. mit 2 Mol. H<sub>2</sub>O, unter 30° wasserfrei in monoklinen Krist.

**Natriumhypochlorit**, NaOCl (Eigensch. s. S. 184), findet in wäss. Lös. als Bleichwasser, Bleichlauge, Chlornatronlauge, techn. Anw.; diese Lös. wird aus Chlorkalk mit Natriumcarbonatlös. erhalten (S. 257):  $\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{Na}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + \text{NaCl} + \text{NaOCl}$ , oder durch Leiten von Chlor in kalte, überschüssige Lös. von Natriumcarbonat; so hergestellt enthält sie freie HOCl (S. 184), u. fand als Labarraquesche Flüss. Anw. u. ebenso die analog aus Kaliumcarbonat erhaltene Lös. als Javellesche Flüss. oder Lauge.

In den Baumwollbleichereien wird sie direkt als Elektrolytbleichlauge hergestellt (S. 184); mit Borsäure neutralisiert, findet sie als Dakinsche Lös., Eupad, Eusol, Antiformin, med. Anw.

**Natriumsulfit**, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + 7H<sub>2</sub>O, Natrium sulfurosum, entsteht durch Einleiten von SO<sub>2</sub> bis zur Neutralisation in Natriumhydroxydlös. u. Abdampfen in leichtlös., sich allmählich zu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oxydierenden Krist.

**Natriumhydrosulfit**, NaHSO<sub>3</sub>, Natrium bisulfurosum, Doppelt-schwefligsaures Natrium, durch Einleiten von überschüssigem SO<sub>2</sub> in Natriumhydroxydlös. u. Abdampfen erhalten, bildet zerfließliche Krist. u. kommt meist in Lös. als Sulfitlauge in den Handel (s. Sulfit S. 174).

**Natriumsulfat**, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Sulfat des Handels, Vork. Gelöst in vielen Mineralw. (Hunyadi, Friedrichshall, Karlsbad, Marienbad), Salzsolen, einigen Seen u. im Meerw., in den Pflanzen u. Tieren; in mächtigen Lagern in Spanien u. Rußland, teils als Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O, teils wasserfrei als Thenardit.

**Darst.** 1. Aus 2NaCl + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Zwischenprodukt der Sodadarst.  
2. Magnesiumsulfatlösung (Kieserit) mit Natriumchloridlös. gemischt, scheidet bei -3° Krist. von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O ab:  $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ , daher wird diese Fabrikation im Winter ausgeführt.

3. Durch Leiten von SO<sub>2</sub>, Luft u. Wasserdampf über erhitztes NaCl (Hargreaves Prozeß):  $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$ .

**Eigensch.** Große Prismen, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O (\*Natrium sulfuricum, Glaubersalz), die an der Luft verwittern (S. 57); bei 33° schmilzt es, wobei es in eine ges. Lös. u. sich abscheidendes, wasserfreies Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zerfällt; weiter erhitzt verliert es sein Kristallw.; Löslichkeit in W. s. S. 75.

\*Natrium sulfuricum siccum, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>O, wird durch Trocknen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 10H<sub>2</sub>O bis zum entspr. Gew.-Verlust erhalten.

Künstliches Karlsbader Salz, \*Sal Carolinum factitium, besteht aus Natriumsulfat, Natriumbicarbonat, Natriumchlorid, Kaliumsulfat.

**Natriumhydrosulfat**, NaHSO<sub>4</sub>, Natriumbisulfat, Bisulfat, Weinsteinpräparat, entsteht beim Lösen von Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> u. Abdampfen, sowie als Nebenprodukt bei der Darst. der HNO<sub>3</sub> (S. 203, 1) in leichtlös. Krist.

**Natriumthiosulfat**, Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, \*Natrium thiosulfuricum (fälschlich Natriumhyposulfit, unterschwefligsaures Natrium genannt), findet sich im Katzen- u. Hundeharn. Es wird durch Kochen der wäss. Lös. von

Natriumsulfit,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ , mit S erhalten, im großen aus Calciumsulfid,  $\text{CaS}$  (Rückstand der Leblanc-Sodadarst.), das an der Luft liegend sich zu Calciumthiosulfat,  $\text{CaS}_2\text{O}_3$ , oxydiert, welcher dann mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -Lös. gekocht wird.

Es krist. mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$ , ist leichtl. in W. mit alkal. Reaktion (S. 84); die Lös. wird durch Säuren zersetzt:  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{S} + \text{H}_2\text{O}$ ; Halogene führt es in deren Natriumsalze über, z. B.:  $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$  (Natriumtetrathionat, S. 172), es dient daher als Antichlor bei der Chlorbleiche, um überschüssiges Cl zu entfernen; es löst die Silberhalide als  $\text{NaAg}(\text{S}_2\text{O}_3)$  u. dient deshalb als Fixiersalz in der Photographie (S. 134).

Da ein Mol.  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  zwei Atome Jod unter Entfärbung bindet, kann eine Lös. desselben von best. Gehalt zur maßanalytischen Best. (Titrierung, S. 49) einer Jodlös. von unbekanntem Gehalt dienen und umgekehrt, wobei eine Lös. von Stärkekleister als Indikator verwendet wird (S. 189).

Auch viele Stoffe, welche aus KJ das J frei machen, lassen sich so indirekt bestimmen, da man durch die Titrierung des durch sie ausgeschiedenen J ihre Gewichtsmenge berechnen kann (Jodometrie, S. 50).

**Natriumnitrit**,  $\text{NaNO}_2$ , \*Natrium nitrosum, Darst. u. Eigensch. s. S. 202, kommt in zerfließlichen Kristallmassen oder in Stäbchen gegossen in den Handel, u. dient zur Darst. der Diazoverb., bzw. der Azofarbstoffe.

**Tertiäres Natriumphosphat**,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ , erhält man durch Versetzen sekundäres Natriumphosphats mit  $\text{NaOH}$ -Lös. u. Abdampfen zur Krist. in Prismen,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , die in W. mit stark alkalischer Reaktion lösl. sind (S. 84) u. daher fälschlich basisches Natriumphosphat heißen (S. 154).

**Sekundäres Natriumphosphat**,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , erhält man durch Versetzen von Phosphorsäure mit  $\text{NaOH}$ -Lös. bis zur alkal. Reaktion u. Abdampfen; im großen durch Zersetzen von Knochenasche mit der entspr. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Erwärmen des entstandenen sekundäres Calciumphosphats,  $\text{CaHPO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lös. u. Abdampfen der abfiltrierten Lös. von  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ .

Es bildet verwitternde Prismen,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$  (Dinatriumorthophosphat, \*Natrium phosphoricum), die erhitzt schmelzen, dann ihr Kristallw. verlieren u. in Natriumpyrophosphat,  $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , übergehen; in W. löst es sich mit schwach alkalischer Reaktion u. heißt daher fälschlich neutrales Natriumphosphat (S. 154).

**Primäres Natriumphosphat**,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ , findet sich im Guano, Kot u. erteilt dem Harn der Fleischfresser (neben organ. Säuren) die saure Reaktion; man erhält es, indem man Phosphorsäure mit der entspr. Menge  $\text{NaOH}$ -Lös. versetzt u. abdampft in Krist.,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , die sich in W. mit schwach saurer Reaktion lösen u. daher saures Natriumphosphat heißen.

Bei  $100^\circ$  verliert es sein Kristallw., weiter erhitzt bildet es saures Natriumpyrophosphat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$  u. dann Natriummetaphosphat,  $\text{NaPO}_3$ ; letzteres löst heiß, als sog. Phosphorsalzperle, wie Borax, alle Metallverb., aus Silicaten aber scheidet es  $\text{SiO}_2$  ungelöst ab (s. S. 236<sub>1</sub>), ersteres gibt mit Eisensalzen lösl. Doppelsalze (Entfernung von Rost- u. Tintenflecken).

**Natriumsulfantimonat**,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ , Schlipfesches Salz, wird erhalten durch Kochen von Grauspießglanzerz ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ) mit Schwefel u. Natronlauge (oder statt dieser mit Sodalös. u. Ätzkalk, S. 243<sub>2</sub>). Es krist. in bald gelb werdenden Tetraedern u. dient zur Darst. des Antimonpentasulfids (S. 221).

**Natriumtetraborat**,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ , \*Borax, Natr. biboricum, Natr. biboracicum, Vork. S. 223, gewinnt man auch durch Sättigen von Borsäurelös. mit Soda oder durch Umsetzung natürlicher unl. Borate mit Sodalös. u. Abdampfen der Lös. in monoklinen Prismen, lösl. in 17 T. W. mit alkal. Reaktion (S. 84); die heiß ges. Lös. scheidet bei  $60^\circ$  rhombischen Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$ , aus, der schwerer lösl. ist u. nicht verwittert.

Erhitzt verliert Borax sein Kristallw. unter Aufblähen u. gibt zuletzt eine glasartige Masse (Boraxglas), welche heiß, als sog. Boraxperle, alle Metallverb., oft mit charakt. Farbe, löst (Anw. zum Erk. von Metallverb. in der Boraxperle, sowie zum Löten, da es Metallflächen oxydfrei macht).

**b. Erkennung der Natriumverbindungen.**

1. Sie färben nichtleuchtende Flammen intensiv gelb; das Spektrum zeigt eine gelbe Linie, bei starker Zerstreuung zwei Linien.
2. Alle anorg. Natriumsalze sind in W. lösl., außer Dinatriumpyroantimonat,  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$ , welches als weißer, krist. Niederschlag aus den neutralen konz. Lös. der Natriumverb. durch Dikaliumpyroantimonatlös. fällt.

**c. Allgemeines über künstliche Düngemittel.**

Pflanzen u. Tiere bestehen, wie S. 4 erwähnt, nur aus 14 Elementen u. brauchen also nur diese zu ihrer Existenz; Tiere entnehmen diese Elemente in Form von Verb. ausschließlich der Pflanzenwelt, während diese sie dem Erdreich als anorg. Verb. entnimmt, mit Ausnahme des C, welcher als  $\text{CO}_2$  aus der Luft aufgenommen wird (S. 160).

Die durch die Pflanzen dem Erdreich entzogenen Elemente werden demselben als Produkte der Verdauung der Tiere u. Menschen wieder zugeführt u. treten so den Kreislauf durch Pflanze u. Tier wieder an; durch die natürliche Düngung mit Mist u. Jauche ist es aber meist nicht möglich, den Verbrauch durch die Pflanzen auszugleichen, so daß der Ernteertrag abnimmt, u. unmöglich ist es, den Ernteertrag zu steigern; zwar finden die Pflanzen die meisten Elemente in genügender Menge im Erdreich vor, aber dies ist nicht der Fall beim N, P, K, welche die Pflanzen als Salze der Salpetersäure, Phosphorsäure u. des Kaliums bedürfen.

Daher finden diese Salze als künstliche Düngemittel (Mineral- oder Kunstdünger), speziell als Stickstoff-, Phosphorsäure-, Kalidünger, ausgebreitete Anw. u. ermöglichen es, die Fruchtbarkeit des Erdreiches weit über das Normale zu steigern.

Stickstoffdünger sind Chilesalpeter,  $\text{NaNO}_3$ , Norgesalpeter,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , u. Kalkstickstoff,  $\text{CN}_2\text{Ca}$ , letztere aus Luft gewonnen, sowie versch. Ammoniumsalze, die im Erdreich in Nitrate übergehen (s. S. 230, 3; auch künstlicher Harnstoff beginnt Anw. zu finden, ferner findet Anw. Blut-, Fleisch-, Hornmehl usw.

Phosphorsäuredünger sind nur Calciumphosphate, u. zwar Knochen- u. vor allem Thomasmehl (S. 259), sowie natürliche Apatite u. Phosphorite, welche wie Knochen aufgeschlossen, d. h. durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in Superphosphate verwandelt, Anw. finden (S. 259).

Kalidünger sind fast ausschließlich die Abraumsalze (S. 242), entweder nur gemahlen, als Rohkalisalze, oder von den Magnesiumsalzen mehr oder minder befreit, als konz. Kalisalze.

Kalkdünger sind namentlich Calciumhydroxyd, -sulfat u. -carbonat; dieselben sind sowohl nötig als Nährstoffe, als auch wegen ihrer chem. u. physik. Einw. auf den Ackerboden.

**3. Caesium.**

Atomgewicht 132,8 = Cs.

**4. Rubidium.**

Atomgewicht 85,4 = Rb.

Entdeckt von Bunsen u. Kirchhoff 1861.

Beide finden sich nur gebunden, ziemlich verbreitet, stets miteinander, aber immer in geringer Menge, z. B. in manchen Pflanzenaschen, im Lepidolith, Pollux, Triphyllin, in vielen Mineralquellen, besonders in der Nauheimer u. Dürkheimer Sole, ferner in den Mutterlaugen des Karnallits. Sie haben von der charakt. Farbe ihrer Spektrallinien ihre Namen erhalten.

Man erhält sie durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride; sie sind in größeren Stücken an der Luft selbstentzündlich; s. ferner S. 241.

Caesium, spez. Gew. 1,88, ist weich, silberweiß, schmilzt bei  $26^\circ$ , siedet gegen  $670^\circ$  u. färbt, nebst seinen Verb., die Flamme blauviolett; das Spektrum dieser Flamme zeigt zwei intensiv blaue Linien.

Rubidium, spez. Gew. 1,52, ist weich, silberweiß, schmilzt bei  $38^\circ$ , siedet gegen  $700^\circ$  u. färbt, wie auch seine Verb., die Flamme blauviolett; das Spektrum zeigt zwei dunkelrote u. zwei violette Linien.

### 5. Lithium.

Atomgewicht 6,9 = Li. Entdeckt von Arvedson 1817.

*Vork.* Nur in seinen Salzen; sehr verbreitet, in geringer Menge in vielen Gesteinen u. Mineralw. (Baden-Baden, Karlsbad, Nauheim, Marienbad) u. in manchen Pflanzenaschen, namentlich des Tabaks u. der Runkelrübe, bis zu 4 Proz. in versch. Mineralien, wie Triphyllin, Lepidolith, Petalit, Amblygonit, durch deren Verwitterung es in die Ackererde gelangt.

*Darst.* Durch Elektrolyse seines geschmolzenen Chlorids.

*Eigensch.* Silberweiß, bei 186° schm., gegen 1400° sied., vom spezif. Gew. 0,53, daher das leichteste Metall; erwärmt verbindet es sich leicht mit N zu metallglänzendem Lithiumnitrid,  $\text{Li}_3\text{N}$  (S. 192). Li bildet das Verbindungsglied der Alkali- mit den Erdalkalimetallen, indem sein Carbonat (\*Lithium carbonicum,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ) u. Phosphat in W. schwer lösl. sind.

Lithium u. seine Verb. färben Flammen prachtvoll karminrot; das Spektrum dieser Flammen zeigt eine rote Linie.

### 6. Ammonium.

Die durch direkte Vereinigung von Ammoniak,  $\text{NH}_3$  (bzw. dessen wäss. Lös.), mit Säuren entstehenden Salze enthalten das frei unbekanntes Radikal Ammonium,  $\text{NH}_4$ , welches, wie einwertige Metallatome, die einzelnen H-Atome der Säuren ersetzt, u. heißen daher Ammoniumsalze; z. B. Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$ , Ammoniumsulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , beide wichtige Düngemittel, ersteres auch Sprengstoff (S. 206).

Die Salze des Ammoniums werden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Kaliumsalzen hier besprochen; sie sind mit den Kaliumsalzen isomorph u. geben viele Reaktionen derselben, sind aber alle beim Erhitzen flüchtig, wobei sie dissoziieren (S. 44), oder bleibend zersetzt werden; z. B. zerfällt Ammoniumnitrit,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$  erhitzt in  $2\text{H}_2\text{O} + \text{N}$  (Darst. von reinem Stickstoff, s. S. 192), Ammoniumnitrat,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , in  $2\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$  (Darst. von Stickoxydul), Ammoniumchlorid,  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ , (Salmiak), Ammoniumbromid,  $(\text{NH}_4)\text{Br}$ , u. Ammoniumhydrocarbonat,  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ , finden med. Anw., letzteres dient auch als Hirschhornsalz zur Auflockerung des Mehlteigs als Backpulver, da es in der Hitze in gasförmige Verb. zerfällt:  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3 = \text{NH}_3 + \text{HOH} + \text{CO}_2$ .

Der metallische Charakter des Radikals  $\text{NH}_4$  wird durch die Existenz des Ammoniumamalgams bestätigt, welches wie Kaliumamalgam aussieht; man erhält dasselbe als voluminöse, metallische Masse, wenn man Natriumamalgam mit Ammoniumchloridlös. übergießt:  $(\text{Hg}\cdot\text{Na}) + \text{NH}_4\text{Cl} = (\text{Hg}\cdot\text{NH}_4) + \text{NaCl}$ ; es zerfällt bald in H,  $\text{NH}_3$  u. Hg (s. dieses).

#### a. Verbindungen des Ammoniums.

**Ammoniumoxyd**,  $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ , soll bei  $-78^\circ$  bestehen u. ebenso

**Ammoniumhydroxyd**,  $(\text{NH}_4)\text{OH}$ ; jedoch verhält sich die Lös. von  $\text{NH}_3$  in HOH wie eine Lös. von  $\text{NH}_4^+\text{OH}$  (s. S. 195); auch sind beständige org. Derivate bekannt, z. B. Tetramethylammoniumhydroxyd,  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+\text{OH}^-$ .

**Ammoniumsulfid**,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ , scheidet sich aus der Mischung von 1 Vol.  $\text{H}_2\text{S}$  mit 2 Vol.  $\text{NH}_3$  bei  $-20^\circ$  in Krist. ab; gelöst erhält man es aus entspr. Mengen Ammoniaklös. u. Ammoniumhydrosulfidlös., in welche es andererseits wieder leicht zerfällt:  $\text{NH}_4^+\text{SH} + \text{NH}_3 \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{S}$ .

**Ammoniumhydrosulfid**,  $(\text{NH}_4)\text{SH}$ , verdichtet sich aus der Mischung gleicher Volume  $\text{NH}_3$  u.  $\text{H}_2\text{S}$  bei  $0^\circ$  in Krist., die bald wieder zerfallen:  $(\text{NH}_4)\text{SH} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S}$ , u. in W. mit alkal. Reaktion lösl. sind (S. 84).

Gelöst erhält man es durch Sättigen der wäss. Lös. von  $\text{NH}_3$  mit Schwefelwasserstoff:  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4^+\text{SH}^-$ ; die farblose Lös. wird an der Luft bald gelb, indem durch Oxydation Ammoniumdisulfid entsteht:  $2(\text{NH}_4)\text{SH} + \text{O} = (\text{NH}_4)_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , das schließlich farbloses Ammoniumthiosulfat  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  bildet. Die gelbe Lös., auch durch Lösen von S in  $(\text{NH}_4)^+\text{SH}^-$  darstellbar, dient als Schwefelammonium, Liquor Ammonii hydrosulfurati, zur Fällung, bzw. zum Nachweis solcher Metalle, welche aus ihren Lös. nur bei Abwesenheit von freien Säuren durch  $\text{H}_2\text{S}$  gefällt werden (S. 172).

**Ammoniumchlorid**,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Salmiak, findet sich in Vulkanen u. Kohlenlagern, wird erhalten durch Neutralisieren des Gasw. (S. 194,1) mit HCl, Eindampfen der entstandenen unreinen Lös. von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  zur Trockne u. Reinigung des Rückstandes durch Sublimation, oder durch Sublimation von NaCl mit Ammoniumsulfat:  $2\text{NaCl} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Na}_2\text{SO}_4$ .

Sublimiert bildet es faserig-kristallin. Massen, aus wäss. Lös. scheidet es sich beim Abdampfen als kristallin. Pulver (\*Ammonium chloratum) ab; es verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, wobei es, sobald nur Spuren von W. vorhanden sind, mehr oder minder stark in  $\text{NH}_3 + \text{HCl}$  dissoz. (Anw. zum Lötten, indem die HCl die das Lötten verhindernde Schicht von Metalloxyden in bei der Löttemp. flüchtige Chloride verwandelt).

**Ammoniumbromid**,  $\text{NH}_4\text{Br}$ , \*Ammonium bromatum, wird durch Sublimation von  $2\text{KBr}$  mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  in regulären Würfeln erhalten u.

**Ammoniumjodid**,  $\text{NH}_4\text{J}$ , ebenso mit  $\text{KJ}$ ; aus der wäss. Lös. scheiden sich beide beim Abdampfen als kristallin. Pulver ab.

**Ammoniumsulfat**,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , findet sich als das Mineral Maskagnin, sowie in großer Menge im Steinkohlenruß; es wird durch Neutralisieren des Gasw. oder des synth. dargest.  $\text{NH}_3$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Abdampfen der Lös. erhalten (S. 194,1) u. durch Umkrist. gereinigt.

Zum Ersparen der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  stellt man es techn. aus Ammoniumkarbonat mit Gips her:  $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 + \text{CaSO}_4 = (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{CaCO}_3$ .

Rein bildet es geruchlose Krist., leichtlös. in W.; es dient für sich, sowie gemischt mit Ammoniumnitrat (Ammonsalpeter) oder mit Superphosphat (Ammoniaksuperphosphat) als Düngemittel.

**Ammoniumpersulfat**,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , bildet leichtlös. Prismen u. wird fabrikmäßig als Oxydationsmittel dargestellt (s. Persulfate S. 179).

**Ammoniumnitrat**,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$ , entsteht durch Sättigen von Ammoniaklös. mit  $\text{HNO}_3$  (S. 196) u. Abdampfen in wasserlös. rhomb. Nadeln; geschmolzen erstarrt es bei  $160^\circ$  zu regulären Krist., welche bei  $125^\circ$  in hexagonale Krist. u. unter  $83^\circ$  in die beständigen rhomb. Krist. übergehen (S. 54); es zerfällt beim Erhitzen in  $2\text{HOH} + \text{N}_2\text{O}$  (S. 200) u. dient zur Darst. von Sicherheitssprengstoffen (S. 206). Verhalten gegen  $\text{NH}_3$  s. S. 196.

**Ammoniumnitrit**,  $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$ , Bildung u. Vorkommen s. salpetrige Säure. Man erhält es durch Vermischen von Silbernitrit- mit Ammoniumchloridlös., Abfiltrieren des Chlorsilbers u. vorsichtiges Verdunsten der Lös. als farblose, kristallin. Masse, welche beim Erhitzen in  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$  zerfällt (S. 192).

**Ammoniumphosphate**. Tert. Ammoniumphosphat,  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ , sekund. Ammoniumphosphat,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ , u. prim. Ammoniumphosphat,  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$ , wie die entspr. Natriumphosphate erhalten, geben mäßig gegläut Metaphosphorsäure:  $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4 = \text{HPO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$ .

**Ammoniumnatriumphosphat**,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Phosphorsalz, findet sich im Guano u. faulenden Harn; löst man Dinatrium- u. Diammoniumphosphat in heißem W. u. läßt erkalten, so scheidet es sich in Prismen aus:  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 = 2\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ . Es dient zur Lötöhranalyse; da es beim Glühen Natriummetaphosphat gibt (S. 251).

**Ammoniumcarbonat**,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , fällt kristallin. aus, wenn man in die konz. Lös. des käuflichen Ammoniumcarbonats (s. S. 255) Ammoniakgas leitet; es geht beim Liegen unter  $\text{NH}_3$ -Verlust über in  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ .

**Ammoniumhydrocarbonat**,  $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$ , fällt beim Sättigen von konz. Ammoniaklös. durch  $\text{CO}_2$  als geruchloses, schwerl. krist. Pulver aus, bei  $60^\circ$

in  $H_2O$ ,  $CO_2$  u.  $NH_3$  zerfallend, in wäss. Lös. allmählich Ammoniumcarbonat bildend:  $2(NH_4)HCO_3 = (NH_4)_2CO_3 + H_2O + CO_2$ .

Ammoniumcarbonat des Handels, anderthalbfach kohlen-saures Ammonium, \*Ammonium carbonicum, besteht aus gleichviel Mol. von Ammoniumhydrocarbonat u. Ammoniumcarbaminat (s. unten).

Es bildet sich bei der Verwesung u. Fäulnis (Anw. faulenden Harns zum Entschweißen der Wolle), sowie bei der trockenen Dest. vieler org., stickstoffhaltiger Stoffe u. wurde so früher unrein aus Horn, Hufen, Knochen usw. gewonnen u. hieß *Sal Cornu Cervi volatile*, Hirschhornsalz, *Ammonium carbonicum pyroleosum*.

Jetzt wird es rein durch Sublimation von Calciumcarbonat (Kreide) mit Ammoniumsulfat oder -chlorid erhalten u. bildet kristallin. Massen, lösl. in 5 T. W.; an feuchter Luft wird es immer schwerer lösl., indem immer mehr Ammoniumhydrocarbonat entsteht:  $H_2N^+CO^-O^-NH_4 + HOH = H_3N + HO^-CO^-O^-NH_4$ ; in der Hitze zerfällt es in  $NH_3 + HOH + CO_2$  (Anw. als bestes Backpulver, da es vollkommen in Gase zerfällt, die den Teig auflockern).

#### b. Erkennung der Ammoniumverbindungen.

1. Die Hydroxyde der Alkali- u. Erdalkalimetalle machen aus Ammoniumverb.  $NH_3$  frei, erkennbar an seinem Geruch, sowie an der vorübergehenden Bräunung von über die Mischung gehaltenem, feuchtem Kurkumapapier (S. 152) oder Bläuung von feuchtem, rotem Lackmuspapier.

2. Platinchlorid, bzw. Weinsäure, fällen analog zusammengesetzte Niederschläge wie aus Kaliumsalzlös., nämlich Ammoniumchloroplatinat,  $(NH_4)_2PtCl_6$ , bzw. Ammoniumhydratartrat,  $C_4H_5(NH_4)O_6$  (S. 246<sub>3</sub>).

3. In Lös. sind selbst Spuren an der braunen Trübung oder Fällung zu erkennen, die Nessler's Reagens (s. Merkurijodid) erzeugt.

4. Alle Ammoniumverb. sind beim Erhitzen, meist unter Spaltung, flüchtig, bzw. hinterlassen sie dabei ihre entspr. nichtflücht. anorg. Säuren.

### Elemente u. Verbindungen der Erdalkalimetallgruppe.

#### Calcium, Strontium, Barium, Radium.

Diese Elemente treten fast nur zweiwertig auf u. heißen Erdalkalimetalle, weil sie sich in ihrem Verhalten sowohl an die Alkalimetalle, als auch an die Erdmetalle anschließen.

Mit dem Atomgew. nimmt ihr spezif. Gew., Schmelz- u. Siedepunkt u. chem. Energie zu; z. B. werden Calciumhydroxyd u. Calciumcarbonat beim Glühen leicht zersetzt, Bariumhydroxyd nicht, Bariumcarbonat schwierig, u. die betr. Strontiumverb. stehen in ihrem Verhalten in der Mitte.

Sie oxydieren sich nur oberflächlich, an der Luft erhitzt verbrennen sie zu Oxyden nebst Nitriden, in O erhitzt zu den Oxyden  $CaO$ ,  $SrO$ ,  $BaO$ , die alkalische Erden heißen; sie bilden auch die Peroxyde  $CaO_2$  usw.

Ihre Oxyde werden von C nur bei der hohen Temp. des elekt. Ofens zu Metallen reduziert, wobei aber sofort die Carbide  $CaC_2$ ,  $SrC_2$ ,  $BaC_2$  entstehen, welche W. unter Bild. von Acetylen zerlegt:  $CaC_2 + 2H_2O = Ca(OH)_2 + C_2H_2$ .

Mit W. zersetzen sie sich langsam unter Bild. stark basischer Hydroxyde,  $Ca(OH)_2$  usw., welche in W. viel weniger lösl. sind, wie die Alkalihydroxyde, mit verd. Säuren bilden sie entspr. Salze, oft unter heftiger Reaktion.

Mit H bilden sie bei Rotglut die Hydride  $CaH_2$ ,  $SrH_2$ ,  $BaH_2$ , farblose, kristallin. Massen, die mit Wasser H entwickeln (S. 157<sub>4</sub>).

Mit N bilden sie bei Rotglut Nitride  $\text{Ca}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Sr}_3\text{N}_2$ ,  $\text{Ba}_3\text{N}_2$ , die mit heißem Wasser  $\text{NH}_3$  entwickeln (S. 194,4).

Ihre normalen Phosphate, Sulfate u. Carbonate sind in W. sehr schwer lösl. oder unl.; ihre Sulfide sind leichtl. in W., daher werden die gelösten Salze der Gruppe, im Gegensatz zu den Salzen aller folgenden Gruppen, durch  $\text{H}_2\text{S}$ , bzw. Ammoniumhydrosulfidlös., nicht gefällt.

Die Löslichkeit der Hydroxyde steigt vom Calcium zum Barium, die der Sulfate fällt vom Calcium zum Barium.

Ihre Sulfide  $\text{CaS}$ ,  $\text{SrS}$ ,  $\text{BaS}$ , leuchten, nach der Bestrahlung im Sonnenlicht, im Dunkeln längere Zeit fort (Anw. als Leuchtmasse, s. S. 136).

Diesen Metallen schließt sich, wie Ammonium den Alkalimetallen, das zweiwert. Radikal Hydrazonium  $\text{N}_2\text{H}_6^-$  (Hydrazinium) an, welches die Hydraziniumsalze bildet (S. 197).

### 1. Calcium.

Atomgewicht 40,1 = Ca. Entdeckt von H. Davy 1808.

*Vork.* Nur gebunden, allgemein verbreitet. 1. Im Mineralreich als Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , namentlich als Kalkstein, Kreide, Marmor; Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ , mit  $2\text{H}_2\text{O}$  als Gips u. Alabaster; beide bilden oft mächtige Lager u. sind die Hauptteile der im Quell- u. Flußw. gelösten festen Stoffe; Schreibkreide besteht meist aus  $\text{CaSO}_4$ . Calciumsilicate, z. B. Anorthit,  $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ , sind Bestandteile vieler Mineralien u. Gesteine. Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , findet sich im Phosphorit u. Apatit, Calciumborat,  $\text{CaB}_4\text{O}_7$ , in den Abraumsalzen (S. 242).

2. Calciumsalze sind in allen Pflanzen- u. Tiersäften enthalten.

Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , ist der Hauptteil der Korallen, Muscheln, Austern-, Schnecken-, Eierschalen, Perlen, Versteinerungen, Tropfsteine, Kesselsteine usw.; die Panzer der Crustaceen u. Insekten bestehen hingegen aus der Eiweißverb. Chitin.

Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , ist der Hauptteil der Knochen, Zähne u. Mineralphosphate, dasselbe nebst Calciumcarbonat bildet Venen-, Gallen-, Harnsteine u. die verkalkten Arterien.

*Darst. u. Eigensch.* Durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid, oder Erhitzen desselben mit Natrium, als grauweißes, weiches Metall, vom spez. Gew. 1,6, bei  $809^\circ$  schmelz. (s. ferner oben).

#### a. Verbindungen des Calciums.

Calciumoxyd,  $\text{CaO}$ , Ätzkalk, gebrannter Kalk, durch Glühen von Calciumcarbonat erhalten, bildet mit W. unter Erhitzung ein lockeres Pulver von Calciumhydroxyd,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gelöschten Kalk, der mit Sand u. W. eine breiige Masse, den Luftmörtel bildet; dessen Erhärtung beruht darauf, daß  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  mit dem  $\text{CO}_2$  der Luft Calciumcarbonat bildet, welches allmählich kristallin. u. durch mitentstehende Calciumsilicatgele (S. 86) verkittet wird:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (Feuchtigkeitsbild in Neubauten).

Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , ein Nebenprodukt bei vielen chem. Prozessen, dient geschmolzen als Trockenmittel für Gase usw. (S. 63).

Calciumchloridhypochlorit,  $\text{CaCl}(\text{OCl})$ , bildet, gemengt mit

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ , den Chlorkalk, der zur raschen Chlordarst. mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. als Oxydationsmittel dient (S. 186).

Calciumpolysilicate mit Alkalisilicaten zusammen geschmolzen bilden als amorphe, feste Lös. das gew. Glas, welches durch gelöste Metalloxyde versch. gefärbt sein kann.

Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (Gips) verliert erhitzt Kristallw. (gebrannter Gips), das es hierauf, beim Verrühren mit W. wieder unter Erstarren aufnimmt.

Calciumoxyd,  $\text{CaO}$ , Ätzkalk, Kalk, gebrannter Kalk, wird erhalten durch Glühen reinen Calciumcarbonats, z. B. weißen Marmors (\**Calcaria usta*), unrein durch Glühen des Kalksteins,  $\text{CaCO}_3$  (S. 259). Es bildet amorphe Massen, gegen  $2500^\circ$  kristallin. werdend, gegen  $3000^\circ$  schmelzend, an feuchter Luft in  $\text{CaCO}_3$  u.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  übergehend.

Infolge seiner Feuerbeständigkeit dient es zu Tiegeln u. Leuchtkörpern für Knallgasgebläse (Kalklicht, S. 164); mit W. befeuchtet bildet es unter Erhitzung (Löschen des Kalks) ein lockeres Pulver von

Calciumhydroxyd,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , gelöschtem Kalk, *Calcaria hydrata*; dasselbe gibt mit wenig W. eine breiige Masse (Kalkbrei, Kalkteig), mit viel W. eine flüss. Mischung (Kalkmilch); es ist lösl. in 700 T. kaltem u. in 1300 T. heißem W., weshalb sich seine ges. Lös. (Kalkwasser, *Aqua Calcis*, \**Aqua Calcariae*) beim Erhitzen trübt; beim Stehen an der Luft trübt sie sich durch Bild. von Calciumcarbonat. Mörtel s. S. 256.

Calciumsulfid,  $\text{CaS}$ , wird rein wie  $\text{K}_2\text{S}$  erhalten, unrein bei der Leblanc-Sodadarst. u. auf S verarbeitet (S. 248, 2); es bildet weißgelbe, krist. Massen, in kaltem W. fast unl., zerfällt damit aber langsam zu Calciumhydroxyd u. leichtl. Calciumhydrosulfid:  $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Ca}(\text{SH})_2$ ; s. auch S. 136.

Calciumhydrosulfid,  $\text{Ca}(\text{SH})_2$ , bildet sich beim Reinigen des Leuchtgases (Gaskalk), sowie durch Einw. von  $\text{H}_2\text{S}$  auf  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als graue Masse:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , ferner aus Calciumsulfid (s. oben); sein wäss. Brei zerstört Haare (Böttgers Depilatorium, *Rhusma*) u. dient als Grünkalk in der Gerberei zum Enthaaren. Als  $\text{Ca}(\text{SH})_2 + 6\text{H}_2\text{O}$  bildet es Prismen.

Calciumpolysulfide,  $\text{CaS}_2$ ,  $\text{CaS}_4$ ,  $\text{CaS}_8$  usw., Kalkschwefellebern, werden gemengt mit Calciumsulfat durch Erhitzen von Calciumoxyd mit S als gelbgraue, krist. Massen erhalten; sie verhalten sich wie die entspr. Kaliumpolysulfide u. dienen zur Darst. von gefällttem S (Schwefelmilch S. 170).

Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , Calcium chloratum, findet sich im Tachhydrit,  $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , wird durch Auflösen von  $\text{CaCO}_3$  (Marmor, Kreide) in  $\text{HCl}$  erhalten, ferner als Nebenprodukt bei der Darst. von Ammoniak, von Solvaysoda u. bei der Regenerierung von Manganochlorid (s. dieses).

Aus seinen wäss. Lös. krist. es als  $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , welches sich unter Kälteerzeugung in W. löst, bei  $29^\circ$  im Kristallw. schmilzt u. bei  $200^\circ$  in weißes, poröses  $\text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  übergeht; beim weiteren Erhitzen wird es wasserfrei, schmilzt dann bei  $720^\circ$  u. erstarrt beim Erkalten kristallinisch.

Wasserfreies  $\text{CaCl}_2$  löst sich in W. unter Wärmeentw., zieht begierig W. an, so daß es an der Luft zerfließt, u. als Trockenmittel, für Exsikkatoren usw. dient; Ammoniak absorbiert es u. bildet damit ein weißes Pulver,  $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$ .

Calciumfluorid,  $\text{CaF}_2$ , kommt in farblosen, gelben, grünen, violetten, oft fluoreszierenden Krist. oder kristallin. Massen als Flußspat vor, in geringer Menge in den Pflanzenaschen, Knochen u. im Zahnschmelz. Infolge seiner leichten Schmelzbarkeit dient es als Flußmittel bei der Darst. vieler Metalle.

Calciumhypochlorit,  $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ , wird durch starkes Abkühlen einer konz. wäss. Chlorkalklös. in dünnen Krist. mit 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten, im Großen durch Leiten von Chlor in Kalkmilch u. Abdampfen des Filtrats im Vakuum; dieser reine Chlorkalk (Caporit des Handels) gibt mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  56 Proz. seines Gewichts an wirksamen Chlor ab (s. unten).

Chlorkalk, \**Calcaria chlorata*, Calcium hypochlorosum, Bleich-

kalk, ist Calciumchloridhypochlorit,  $\text{Cl}^-\text{Ca}^+\text{OCl}$ , das als Beimengung von der Darst. stets  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enthält; früher betrachtete man ihn als Mischung von  $\text{CaCl}_2 + \text{Ca}(\text{OCl})_2$ , aber er gibt an Wg. kein  $\text{CaCl}_2$  ab; er ist das technisch wichtigste Hypochlorit (S. 184).

*Darst.* Durch Leiten von Cl über trocknes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , wobei die Temp. nicht über  $25^\circ$  steigen darf, da sonst auch explosives Calciumchlorat auftritt (S. 185); dieser Prozeß verläuft nur bis zu einem best. Gleichgew., so daß Chlorkalk stets noch freies  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  enthält u. sein wirksames Chlor (s. unten) nur 25–40 Proz. seines Gew. beträgt:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{Cl} \rightleftharpoons \text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{HOH}$ .

*Eigensch.* Weißes Pulver, nach Cl, bzw.  $\text{HO}^-\text{Cl}$ , riechend, da es schon  $\text{CO}_2$  der Luft zersetzt:  $2\text{CaCl}(\text{O}^-\text{Cl}) + \text{CO}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{CaCO}_3 + 2\text{HO}^-\text{Cl}$ , worauf  $\text{HO}^-\text{Cl}$  weiter zerfällt;  $4\text{HO}^-\text{Cl} = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{O} + 4\text{Cl}$ ; in W. löst sich das Calciumchloridhypochlorit, während vorhandenes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  größtenteils ungelöst bleibt.

Anorg. u. org. Säuren machen  $\text{HO}^-\text{Cl}$  frei, überschüssige verd. Salz- u. Schwefelsäure hingegen Chlor, weshalb Chlorkalk zur raschen Darst. von Chlor dient; die dabei freiwerdende Chlormenge heißt wirksames Chlor u. entspricht der ganzen, im Chlorkalk enthaltenen Chlormenge:  $\text{CaCl}(\text{OCl}) + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ ;  $\text{CaCl}(\text{O}^-\text{Cl}) + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ .

Chlorkalk ist wie alle Hypochlorite ein starkes Oxydationsmittel u. dient namentlich als Bleichmittel für Pflanzenfasern, zu welchem Zwecke seine wäss. Lös. nur mit wenig Säure versetzt wird, da entsprechend dem Übergang von  $\text{HOCl}$  in  $\text{O} + \text{HCl}$  letztere immer wieder neue Mengen von  $\text{HOCl}$  freimacht:  $\text{CaCl}(\text{OCl}) + \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{HOCl}$ . Weitere Eigensch. s.  $\text{HO}^-\text{Cl}$ , S. 184.

Geringe Mengen versch. Metalloxyde machen als Katalysatoren aus der Lös. allen O frei (S. 159), ebenso Percarbonate, Perborate u.  $\text{H}_2\text{O}_2$  (S. 168), Ammoniak wird unter Entw. von N oxydiert (S. 192); beim Glühen zerfällt Chlorkalk, wie alle Hypochlorite, in Chlorid + O, u. ebenso langsam im Sonnenlichte, weshalb er verschlossene Gefäße explosionsartig zertrümmern kann u. daher im Dunkeln in leicht bedeckten Gefäßen aufzubewahren ist.

**Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ .** *Vork.* 1. Gelöst in den meisten Quellwässern (S. 166).  
2. Wasserfrei in rhomb. Krist. als Anhydrit.  
3. Als Gips,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet er kristallin. den Gipsstein u. Alabaster, in monoklinen Krist. den Gipsspat (Leichtspat), Selenit u. das in Blätter spaltbare Marienglas.

*Darst.* Aus konz. Lös. von Calciumsalzen fällt  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Gips.

*Eigensch.* Gips ist löslich in 400 T. W.; auf etwa  $150^\circ$  erhitzt, verliert er Kristallw. u. man erhält gebrannten Gips, \*Calcium sulfuricum ustum (Stuck-, Putz-, Modellgips), der aus etwas leichter in W. lösl. Halbhydrat  $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$  besteht, das mit W. zu einem Brei angerührt, schnell wieder zu filzartigen Kristallmassen von  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  erhärtet.

Je stärker Gips erhitzt wird, also je weniger Kristallw. er enthält, desto langsamer erstarrt er; Gips mit weniger wie 3 Proz. Kristallw. heißt daher totgebrannt; bis zum Verluste des ganzen Kristallw. erhitzt, erhärtet er wieder mit W., aber erst nach Wochen, u. findet so als sehr hart werdender Estrich- oder Baugips Anw.; auch natürlicher Anhydrit (s. oben) hat feingepulvert diese Eigensch.

Durch Tränken mit Fluaten (S. 234), Wasserglas usw. macht man erstarrten Gips wetterbeständig, mit Paraffin getränkt bildet er die sog. Elfenbeinmasse, mit Kaliumhydrosulfatlös. getränkt u. der Luft ausgesetzt, bildet er den Hartmarmor der Bautechnik,  $\text{CaSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4$ .

Als Düngemittel hat Gips Bedeutung, da er aus dem Mist entstehendes flücht. Ammoniumcarbonat in nichtflücht. Ammoniumsulfat verwandelt, als Annalin wird er Papiermassen zur Erzeugung glatter Schreibflächen zugesetzt.

**Calciumnitrat,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,** entsteht bei der Verwesung tierischer Stoffe bei Gegenwart von Ätzkalk (S. 245) u. findet sich als Mauersalpeter oft an Mauern von Ställen u. Aborten (Mauerfraß). Aus Luftstickstoff dargestellt dient es als Norgesalpeter, als Düngemittel; aus seiner Lös. krist. es mit  $4\text{H}_2\text{O}$ .

**Tertiäres Calciumphosphat**,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , der Hauptbestandteil der Mineralphosphate, der Knochenasche, einiger Guanosorten u. Gallensteine, findet sich in der Asche der Pflanzen u. Tiere. Rohe oder entfettete u. entleimte Knochen dienen gemahlen als Knochenmehl als Düngemittel.

Knochen enthalten wasserfrei 34 Proz. org. Verb. namentlich Fett u. Leim (s. diesen), welche daraus gewonnen werden, u. 66 Proz. anorg. Verb., welche nach dem Glühen als Knochenasche zurückbleiben; diese besteht aus 85 Proz.  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , 12 Proz.  $\text{CaCO}_3$ , 3 Proz.  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ .

Reines Calciumphosphat entsteht beim Mischen einer mit Ammoniak versetzten Lös. von Dinatriumphosphat mit Calciumchlorid als gallertartiger Niederschlag, welcher getrocknet eine amorphe, geruch- u. geschmacklose Masse bildet. Es löst sich nur in W., welches gewisse Salze oder  $\text{CO}_2$  enthält.

Basisches Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaO}$ , ist der Hauptteil der bei der Entphosphorung des Eisens nach Thomas gewonnenen Thomaschlacke; diese ist ein wertvolles Düngemittel, da sie nicht zu diesem Zwecke erst, wie Mineralcalciumphosphate, in lösl. Superphosphat übergeführt werden muß (s. unten), sondern schon gemahlen (Thomasphosphatmehl) durch die im Boden vorhandene Kohlensäure u. Feuchtigkeit wasserlös. wird.

**Sekundäres Calciumphosphat**,  $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , findet sich in Harnsteinen u. Harnsedimenten, fällt beim Vermischen von Dinatriumphosphatlös. mit Calciumchloridlös. als kristallin., in W. unl. Pulver (\*Calcium phosphoricum), das auch weniger rein, als Knochenfuttermehl Anw. findet.

**Primäres Calciumphosphat**,  $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ , findet sich gelöst in den Säften der Pflanzen u. Tiere, wird aus tert. Calciumphosphat mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten (S. 208, 1) u. scheidet sich beim Abdampfen der Lös. ab.

Es bildet zerfließliche Schuppen, leichtl. in W. u. deshalb als Düngemittel wirksamer wie das tertiäre Salz. Mit  $\text{CaSO}_4$  gemischt bildet es das Düngemittel Superphosphat, welches man durch Abdampfen des aus Knochenasche, Phosphoriten usw. mit Kammereschwefelsäure entstandenen Gemenges von  $\text{CaSO}_4 + \text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$  erhält (S. 208, 1); bei teilweiser Entfernung des  $\text{CaSO}_4$  vor dem Abdampfen erhält man das Doppelsuperphosphat genannte, wertvolle Düngemittel.

In diesen Verb. wird ein Teil des prim. Calciumphosphats mit der Zeit unl. in W., da es sich mit dem stets noch vorhandenen Tricalciumphosphat zu sek. Calciumphosphat umsetzt, das in Ammoniumcitrat lösl. ist u. als zurückgegangene Phosphorsäure (d. h. unl. gewordenes prim. Calciumphosphat) bei der Wertbest. der Superphosphate in Betracht kommt.

**Calciumhypophosphit**,  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_2)_2$ , \*Calcium hypophosphorosum bildet leichtl. Krist. (Darst. u. Eigensch. s. Hypophosphite S. 211).

**Calciumcarbid**,  $\text{CaC}_2$  (S. 228) wird technisch durch Schmelzen von  $\text{CaO}$  mit Kohle im elekt. Ofen in schwarzgrauen kristallin. Massen erhalten; rein bildet es farblose Krist. Es entwickelt mit W. u. Säuren Acetylgas,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , das zur Beleuchtung, Darst. von H, Ruß u. zu organ. Synthesen dient; gemischt mit Calciumphosphid gibt es mit W. durch Bild. von  $\text{P}_2\text{H}_4$  (S. 211) selbstentzündliches Acetylergas (Anw. zu Marinesignalen); bei Rotglut gibt es mit W.  $\text{CaO} + 2\text{CO}_2 + 10\text{H}$ .

Glühend bindet es N zu Kalkstickstoff (S. 194, 2) u. dient daher zur Trennung der Edelgase vom N (S. 222), mit Metallen in N erhitzt bewirkt es deren Bild. zu Nitriden:  $\text{CaC}_2 + 3\text{Mg} + 2\text{N} + 5\text{O} = \text{Mg}_3\text{N}_2 + \text{CaO} + 2\text{CO}_2$ , viele Metalloxyde reduziert es beim Glühen zu Metallen.

**Calciumcarbonat**,  $\text{CaCO}_3$ . Vork. 1. In ganzen Gebirgszügen, amorph oder kristallin., als Kalkstein,  $\text{CaCO}_3$ , u. Dolomit,  $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$ , in großen Schichten körnig kristallin. als Marmor, amorph als Kreide, schiefrig als lithographischer Schiefer usw. Schreibkreide s. S. 256.

2. Als Kalkspat (Calcit, Doppelspat) in hexagonalen Krist. (Rhombodern, Skalenodern), als Aragonit in rhombischen Säulen.

3. In der Ackererde, in allen Pflanzen u. Tieren (S. 230); Versteinerungen bestehen namentlich aus  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , Kieselsäuren, Schwefelkies.

4. Gelöst als primäres Calciumcarbonat (S. 165) in den tierischen Säften u. Flüss., den natürlichen W. u. vielen Mineralwässern.

*Darst.* Alkalicarbonat fällt es aus Calciumsalzlös., als amorphes Pulver (\*Calcium carbonicum praecipitatum), z. B.  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{CaCl}_2 = 2\text{NaCl} + \text{CaCO}_3$ ; beim längeren Liegen in der betr. Lös. wird es je nach deren Temp. rhombisch oder hexagonal kristallinisch.

*Eigensch.* Geglüht zerfällt es:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$ , in W. ist es unlös.,  $\text{CO}_2$  enthaltendes W. löst es als primäres Calciumcarbonat;  $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$ , weshalb dieses in jedem W. aus kalkhaltigem Boden vorkommt.

Wird solches W. der Luft ausgesetzt, so verliert es  $\text{CO}_2$ , u.  $\text{CaCO}_3$  fällt aus, das so den Sprudelstein, Tropfstein, Kalktuff usw. bildet; das gleiche erfolgt beim Kochen des W., wobei sich  $\text{CaCO}_3$  als kristallin. Kruste an den Gefäßwänden abscheidet (Kesselstein der Dampfkessel).

**Calciumsiliat**,  $\text{CaSiO}_3$ , ein Bestandteil vieler Mineralien, der Hochofenschlacke, Gläser u. des Zements, findet sich rein als Wollastonit u. wird durch Schmelzen von Sand ( $\text{SiO}_2$ ) mit Calciumcarbonat erhalten.

Ein künstl. Calciumsiliat ist der zu Bauzwecken dienende Kalksandstein, erhalten durch Erhitzen einer feuchten Mischung von Sand mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  u. unter starkem Druck, wobei das oberflächlich entstehende  $\text{CaSiO}_3$  die Sandkörner verkittet. Gläser s. unten, Zemens s. S. 287.

#### b. Erkennung der Calciumverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme gelbrot (Anw. zu Bremerlicht, s. Strontium); im Spektrum dieser Flamme tritt namentlich eine intensiv grüne u. eine violette Linie hervor.

2. Oxalsäure Salze fallen selbst aus sehr verd. Lös. der Calciumsalze weißes Calciumoxalat,  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ , unl. in Essig- u. Oxalsäure. (Barium- u. Strontiumsalze werden nur aus ihren konz. Lös. gefällt.)

3.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt nur aus konz. Calciumsalzlös. (Unterschied v. Barium- u. Strontiumsalzen), kristallin. Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$ , fast unl. in Säuren.

#### c. Allgemeines über Gläser.

Calcium- u. Bleisilicate sind krist. u. unl. in W., Alkalisilicate sind amorph u. lös. in W.; alle werden durch Säuren zersetzt.

Schmilzt man aber Calcium- oder Bleisilicate in best. Verhältnissen mit Alkalisilicaten zusammen, so erhält man durchsichtige, amorphe Massen, die kaum von Säuren oder W. angegriffen werden u. das Glas bilden; Glas wird betrachtet als ein amorphes Doppelsiliat oder als feste Lös. der betr. Silicate ineinander.

Jenaerglas, ausgezeichnet durch Beständigkeit gegen chem. Angriffe, Temperaturwechsel, durch Lichtbrechungs- u. Zerstreuungsvermögen, sowie Quarzglas, das widerständig gegen chem. Angriffe u. Temperaturwechsel ist, haben mit eigentlichen Gläsern nur den Namen gemeinsam.

Jenaerglas wird durch ganzen oder teilweisen Ersatz der Kieselsäuren durch Phosphor- oder Borsäure, der Ca-, Pb- u. Alkalimetalle durch Ba-, Al-, Mg-, Zn-Metall dargestellt.

Zur Darst. des gew. Glases wird Sand ( $\text{SiO}_2$ ) mit Kalkstein ( $\text{CaCO}_3$ ) u. Soda ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) geschmolzen; bei böhmischem Glas wird Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) verwendet, englisches Glas wird aus  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , Sand u. Bleioxyd hergestellt. Je einfacher ein Glas zusammengesetzt ist, desto leichter wird es beim Erhitzen entglast, d. h. es kristallisieren Bestandteile desselben aus.

1. Gemeines Glas, Flaschenglas, ist Natriumcalciumsiliat, durch Ferroxyd grünlich oder durch Ferrioxyd bräunlich gefärbt.

2. Gewöhnliches, weißes Glas ist entfärbtes gemeines Glas, was durch Zusatz von Braunstein ( $\text{MnO}_2$ ) bei grünen Gläsern erfolgt, da die hierdurch entstehende violette Färbung die Komplementärfarbe von grün ist.

3. Böhmisches Glas, Crown Glas, ist Kaliumcalciumsiliat, viel schwerer schmelzbar als Natriumglas, dient daher besonders zu chem. Geräten.

4. Englisches Kristallglas, Flintglas, Straß, ist Kaliumbleisilicat, schmilzt leicht, ist stark lichtbrechend, besitzt hohen Glanz, dient zu optischen u. Luxusgegenständen.

5. Hartglas, das auch elastisch ist, entsteht durch Eintauchen des noch heißen Glases in heißes Fett u. langsames Erkaltenlassen in diesem; es zerspringt leicht explosionsartig, während das aus versch. Glasschichten von versch. Ausdehnung hergestellte Verbundglas erhitzt in kaltes W. getaucht werden kann, ohne zu zerspringen (s. auch Quarzglas S. 235).

6. Gefärbtes Glas u. durchsichtige Emailfarben (s. unten) erhält man durch Auflösen von Metalloxyden im geschmolzenen Glase; man färbt mit Kobaltoxyd blau, mit Ferrioxyd gelb, mit Cupri- oder Chromioxyd smaragdgrün, mit Uranoxyd fluoreszierend grün, mit Manganoxiden violett, mit Schwefelnatrium braun, mit Gold- oder Kupfermetall rubinrot (Aventurin- u. Rubinglas), schwarzes Glas ist intensiv gefärbtes violettes oder blaues Glas.

7. Milchglas, durch Zusatz von feingepulvertem Kryolith, Knochenasche, Stannioxyd erhalten, dient auch als Email (Schmelzglas) zum Überziehen von Metallen für Gebrauchs- u. Schmuckgegenstände.

Matzglas wird durch Ätzen mit HF-Gas (S. 190) oder mit dem Sandstrahlgebläse erhalten.

## 2. Strontium.

Atomgewicht 87,6 = Sr. Entdeckt von H. Davy 1808.

Es findet sich nur gebunden als Strontianit,  $\text{SrCO}_3$ , u. Cölestin,  $\text{SrSO}_4$ , gelöst als Hydrocarbonat in einigen Mineralw. (Kreuznach).

Das silberweiße Metall, vom spez. Gew. 2,5, gegen  $800^\circ$  schm., wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten (S. 238).

### a. Verbindungen des Strontiums.

**Strontiumoxyd**,  $\text{SrO}$ , Ätzstrontium, entsteht durch Glühen von Strontiumnitrat als poröse, graue Masse; mit  $\text{H}_2\text{O}$  gibt es unter Erhitzung

**Strontiumhydroxyd**,  $\text{Sr(OH)}_2$ , welches in 50 T. W. lösl. ist, daraus beim Abdampfen als  $\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  krist. u. beim Glühen in  $\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{SrO}$  zerfällt.

**Strontiumsalze**, stellt man aus Strontianit ( $\text{SrCO}_3$ ) dar, den man in den betr. Säuren löst, dann zur Krist. abdampft usw. Verwendung in der Feuerwerkerei s. unten, in der Zuckerfabrikation s. „Rohrzucker“.  $\text{SrS}$  s. S. 136.

### b. Erkennung der Strontiumverbindungen.

1. Sie färben die nicht leuchtende Flamme karminrot; im Spektrum dieser Flamme tritt eine orange u. eine blaue Linie hervor.

Die Eigensch. der Sr-Verb., Flammen karminrot zu färben, ebenso wie die Eigensch. der Ca-Verb., Flammen gelbrot zu färben, findet Anw. als Bremerlicht, bei dem der elekt. Flammenbogen zwischen mit den betr. Verb. imprägnierten Kohlenstäben (Effektkohlen) übergeht.

2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt auch aus verd. Lös. weißes, feinkristallin. Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ , unlösl. in Säuren; anwesende Bariumverb. müssen vorher durch Kaliumdichromat ausgefällt werden (S. 262,9).

## 3. Barium.

Atomgewicht 137,4 = Ba. Entdeckt von H. Davy 1808.

Es findet sich nur gebunden als Witherit,  $\text{BaCO}_3$ , u. Schwerspat,  $\text{BaSO}_4$ ; Spuren von Bariumverb. finden sich im Tabak u. anderen Pflanzen. Das silberweiße Metall, vom spez. Gew. 3,7, bei  $850^\circ$  schm., wird durch Elektrolyse geschmolzenen Bariumchlorids erhalten (S. 238).

### a. Verbindungen des Bariums.

**Bariumoxyd**,  $\text{BaO}$ , durch Glühen des Bariumnitrats, bzw. Bariumdioxyds, s. unten, erhalten, ist eine weiße, kristallin. Masse, welche sich in W. löst zu

**Bariumhydroxyd**,  $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ; es krist. als  $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ , ist in 20 Tln. W. lösl. (Barytwasser), schmilzt unzersetzt bei Rotglut.

**Bariumperoxyd**,  $\text{BaO}_2$ , entsteht beim Erhitzen von  $\text{BaO}$  in O auf etwa  $600^\circ$  (s. S. 159,2); beim Vermischen einer Lös. von  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  fällt kristallin.  $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$  (sog. Bariumperoxydhydrat).

Es ist ein weißes, wasserunl. Pulver, wie alle Peroxyde, ohne bas. Eigensch.; verd. Säuren geben damit  $\text{H}_2\text{O}_2$  (S. 167,1), bei Gegenwart von Mangandioxyd aber O; konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entwickelt daraus ozonhaltigen O (S. 162,3), Kaliumferricyanid u. alle Schwermetallsalze auf Zusatz von Wasser O.

**Bariumsulfat** erhält man aus Witherit ( $\text{BaCO}_3$ ) durch Lösen in den betr. Säuren u. Abdampfen zur Krist.; Bariumchlorid, \*Baryum chloratum,  $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , bildet farblose, wasserl., rhomb. Krist.; Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$  (Darst. unten), dient als Permanentweiß, Blanc fixe, als Anstreichfarbe, seine Gemenge mit bas. Bleicarbonat als Venetianer-, Hamburger-, Holländerweiß; Citobarium ist reinstes  $\text{BaSO}_4$ , als Kontrastmittel für Röntgenstrahlendurchleuchtung dienend u. mit Eiweiß als Eubaryt.

#### b. Erkennung der Bariumverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme fahlgrün; im Spektrum derselben tritt eine hellgrüne Linie hervor.

2.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fällt selbst aus sehr verd. Lös. weißes, amorphes Bariumsulfat,  $\text{BaSO}_4$ , unl. in Säuren u. Basen (s. Blei).

3. Kaliumdichromat fällt gelbes Bariumchromat,  $\text{BaCrO}_4$ , Kieselfluorwasserstoffsäure weißes Bariumsilicofluorid,  $\text{BaSiF}_6$ , beide unl. in Essigsäure; Ca- u. Sr-Salze werden durch diese Reagenzien nicht gefällt.

### 4. Radium.

Atomgewicht 226,4 = Ra. Entdeckt 1898 von M. Curie.

Es kommt namentlich vor im Uranpecherz,  $\text{U}_3\text{O}_8$ , u. im Carnotit,  $\text{UO}_3 + \text{V}_2\text{O}_5$ , in Spuren im Erdreich u. den Thermalquellen.

Es findet sich bei der Darst. der Uransalze in deren Mutterlauge, aus der es zusammen mit stets vorhandenen Bariumverb. als Radiumbromid,  $\text{RaBr}_2$ , auskristallisiert; vom Bariumbromid kann man es durch oft wiederholte Umkristallisation trennen, da Radiumbromid etwas schwerer lösl. ist; 30 000 kg Uranpecherz liefern dabei etwa 1 g Radiumbromid.

Durch Elektrolyse von Radiumbromidlös. wird an der aus Quecksilber bestehenden Kathode (S. 243,3) Radiumamalgam erhalten, welches beim Erhitzen im H-Strome Radium als silberglänzendes Metall hinterläßt, das bei  $700^\circ$  schmilzt,  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt u. an der Luft schwarzes Radiumnitrid bildet. Weitere Eigensch. u. Zerfall in andere Elemente s. unten u. Radiochemie S. 140.

Radiumverb. unterscheiden sich von Bariumverb. durch ihre Radioaktivität, ihre Eigenschaft, die Flamme karminrot zu färben, u. durch das Spektrum, in dem zwei rote Linien hervortreten. Radiumsalze (Radium des Handels) bilden farblose Krist., die an feuchter Luft zerfließen u. dann keine Strahlen mehr aussenden, was aber nach dem Trocknen wieder erfolgt.

#### Elemente u. Verbindungen der Radiometallgruppe.

1. Uran I  $\rightarrow$  Uran  $\text{X}_1 \rightarrow$  Uran  $\text{X}_2 \rightarrow$  Uran II  $\rightarrow$  Uran Y  $\rightarrow$  Ionium  $\rightarrow$  Radium  $\rightarrow$  Rad. Eman.  $\rightarrow$  Rad. A.  $\rightarrow$  Rad. B.  $\rightarrow$  Rad. C  $\rightarrow$  Rad. D  $\rightarrow$  Rad. E  $\rightarrow$  Rad. F.  $\rightarrow$  Inakt. Uranblei.  
 2. Proloaktinium  $\rightarrow$  Akt.  $\rightarrow$  Radioakt.  $\rightarrow$  Akt. X  $\rightarrow$  Akt. Eman.  $\rightarrow$  Akt. A  $\rightarrow$  Akt. B  $\rightarrow$  Akt. C  $\rightarrow$  Akt. D  $\rightarrow$  Unbek. inakt. Endprod.  
 3. Thor  $\rightarrow$  Mesothor 1  $\rightarrow$  Mesothor 2  $\rightarrow$  Radiothor  $\rightarrow$  Thor X  $\rightarrow$  Thor Eman.  $\rightarrow$  Thor A  $\rightarrow$  Thor B  $\rightarrow$  Thor C  $\rightarrow$  Thor  $\text{C}_1 \rightarrow$  Thor  $\text{C}_2 \rightarrow$  Inakt. Thor 208

Entdeckt seit 1809 von M. u. P. Curie, Becquerel, Dorn, Debiere, Giesel, Marckwald, Rutherford, Soddy, G. C. Schmidt, Villard u. a.

Atomgew., Symbole, Ordnungszahlen, Halbzeiten s. Tabelle S. 142, Eigensch. s. S. 140 u. S. 264, Uran s. S. 306, Thorium s. S. 297.

Daß die auseinander entstehenden Radioelemente d. drei Reihen nicht immer mit fortlaufenden Buchstaben bezeichnet sind, beruht auf der später erfolgten Entdeckung u. Einreihung vieler derselben.

Verb. der Radioelemente sind nur bei den langlebigen Radioelementen in zum Studium genügenden Mengen herstellbar; ihre chem. Eigensch. entsprechen den bei den Ordnungszahlen 81–92 als Hauptelemente der in Plejaden angeführten radioakt. oder inakt. Elementen (S. 101 u. S. 143); die drei Emanationen sind chem. indifferent, gehören also zu den Edelgasen; die radioakt. Eigensch. d. Radioelemente bestehen in deren Verb. unverändert weiter.

Radioaktivität findet sich nur bei Elementen mit hohem Atomgew., d. h. wenn die Stoffmenge in einem Atom sich in zu großen Mengen anhäuft, so findet Atomzerfall statt, als dessen Begleiterscheinung die Radioakt. auftritt; alle Radioelemente haben ein Atomgew. von über 200 u. dementspr. keine Ordnungszahl im period. System unter 81 (S. 101).

Aus den Zerfallsprodukten, d. h. aus den Strahlen, der Emanation u. der mitgeteilten Radioakt. (s. S. 141), ergibt sich der Aufbau der Atome der Radioelemente aus elektropos. Heliumatomen u. elektroneg. Elektronen; die meisten Radioelemente sind nur in Spuren bekannt, Uran, Thor, Radium u. Radiumemanation (Niton) werden bei den chem. ähnlichen Elementen betrachtet; Uran<sub>X</sub> heißt auch Brevium, Radium D Radioblei, Radium F Polonium oder Radiotellur.

**Vork.** Die Radioelemente der Uran- u. Protoaktiniumreihe kommen in den Uranerzen, die der Thorreihe in den Thormineralien vor (s. S. 138).

**Darst.** Manche Radioelemente einer Reihenfolge wurden durch Zufall, andere durch system. Forschung gefunden; nur 10 sind wägb. darstellbar.

Radioelemente von großer u. mittlerer Lebensdauer lassen sich durch kalorische oder elektrolyt. Methoden oder chem. trennen, bzw. nebeneinander nachweisen.

Die Trennung gelingt oft dadurch, daß best. Radioelemente mitgefällt werden, wenn man in ihren Lös. Niederschläge erzeugt (sog. Mitreißen); setzt man z. B. zu Uransalzlös. eine Bariumchloridlös. u. dann H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, so reißt das ausfallende Bariumsulfat das Uran X mit; auch Tierkohle adsorbiert nur best. Radioelemente aus deren Lös.

Die Trennung kann zuweilen durch Lösungsmittel erfolgen; schüttelt man z. B. eine wäss. Lös. von Uransalz mit Äther, so löst dieser nur Uran X; auch die versch. Fällbarkeit der Radioelemente aus Lös. durch Metalle, das versch. Verhalten dieser Niederschläge, die Elektrolyse dieser gelösten Niederschläge, bzw. der ursprünglichen Lös., dienen zur Trennung.

Läßt man z. B. ein Platinblech mit Radiumemanation längere Zeit in Berührung, so bildet sich auf demselben ein aktiver Beschlag von Ra A, Ra B, Ra C, der sich beim Eintauchen des Platinblechs in Säuren löst; wird nun die Lös. der Elektrolyse unterworfen, so scheidet sich an einer Platinkathode Ra C ab, worauf man aus der Lös. Ra B durch Zusatz von Bariumsalz u. Fällen desselben mit Schwefelsäure mit dem Niederschlag von Bariumsulfat niederreißt. Läßt man das Platinblech mit dem Niederschlag von Ra A, Ra B, Ra C, 20 bis 30 Min. liegen, so ist Ra A durch Umwandlung verschwunden, durch Erhitzen auf 630° verflüchtigt sich dann Ra B u. setzt sich auf den Wänden eines das Platinblech umgebenden Gefäßes ab, während Ra C zurückbleibt.

Mesothor 1 wird gemischt mit Radium als Nebenprodukt bei der Verarbeitung des Monazitsandes in der Gasglühlichtindustrie gewonnen (S. 288) u. da seine Salze die Hälfte der Radiumsalze kosten, so finden sie als Ersatz der letzteren med. Anw.

Gemenge aus isotopen Radioelementen lassen sich chem. nicht trennen, ihr Nachweis nebeneinander ist also nur durch die versch. radioakt. Eigensch. möglich.

Radioelemente von kurzer Lebensdauer sammeln sich bei genügend langer Aufbewahrung des Mutterelements in diesem bis zu einem best. Gleichgew. an, so daß das Verhältnis, in dem die Menge irgendeines Radioelementes der Reihe zu der Menge irgendeines anderen Radioelementes der Reihe steht, einen konstanten Wert hat; daß aber hier ein Gemenge vorliegt, zeigt die Halbwertzeit (Halbzeit S. 141), welche nicht konstant ist, sondern verschieden groß, je nachdem das Gemenge kürzere oder längere Zeit besteht.

Man kann nun durch graphische Darst. aus dem Logarithmus der Größe der Strahlung als Ordinate u. der zeitlichen Abnahme der Strahlung als Abszisse verwickelte Kurven (Abklingungskurven) erhalten, aus denen sich auf mathemat. Wege die Anzahl der Radioelemente ableiten läßt, welche ineinander umgewandelt werden, sowie auch deren Zerfallskonstanten; würde ein Radioelement nur ein einziges anderes Element bilden, so würde bei der entspr. graph. Darst. eine gerade Linie statt der Kurve auftreten.

Auch die Art der nacheinander auftretenden Strahlungen ermöglicht oft die Feststellung der Art u. Anzahl der Radioelemente in einem Gemenge derselben, da manche Zwischenelemente nur Alpha- oder Betastrahlen, andere aber Alpha- und Betastrahlen, u. wieder andere sowohl diese als auch Gammastrahlen aussenden.

*Eigensch.* Radioelemente nehmen die Ordnungszahlen 81 bis 92 des period. Systems ein, so daß es 10 Gruppen derselben gibt (S. 143); diejenigen mit gleicher Ordnungszahl (u. dementspr. gleicher Kernladungszahl) sind trotz ihrer versch. oder gleichen Atomgew. chem. identisch, unterscheiden sich also nur durch ihre S. 140 besprochenen radioaktiven Eigensch.

### *Elemente u. Verbindungen der Magnesiumgruppe.*

#### *Beryllium. Magnesium. Zink. Cadmium.*

Sie treten in ihren Verb. fast nur zweiwertig auf; ihr spezif. Gew. nimmt mit dem Atomgew. zu, ihr Schmelz- u. Siedepunkt ab.

Erhitzt sind sie flüchtig u. verbrennen dabei zu den Oxyden  $\text{BeO}$  usw.; außer Oxyden bilden sie Peroxyde, z. B.  $\text{MgO}_2$ .

An trockner Luft sind sie beständig, W. zersetzen sie kompakt unter Bild. von Oxyden bei Rotglut, hingegen zersetzen fein gepulvertes Zink u. Magnesium W. schon bei gew. Temp. allmählich unter Bild. von Hydroxyden.

Ihre Oxyde, Hydroxyde, Carbonate, Phosphate sind, wie die aller nachfolgenden Gruppen, unl. in Wasser. Die Oxyde des Berylliums u. Magnesiums werden durch Kohle nicht zu Metallen reduziert.

Die Hydroxyde des Zinks u. Cadmiums lösen sich in  $\text{NH}_3$  zu komplexen Amminen, die auch vom Magnesium bekannt sind, die Hydroxyde des Berylliums u. Zinks lösen sich in Alkalilauge, z. B. zu  $\text{Na}_2\text{ZnO}_2$ .

Ihre Carbonate u. Chloride erleiden leicht Zersetzung zu bas. Salzen oder Oxyden, oft schon beim Abdampfen ihrer wäss. Lösungen.

Ihre isomorphen Carbonate zerfallen geglüht in Oxyde u.  $\text{CO}_2$ .

Ihre leichtl. Sulfate bilden (außer Berylliumsulfat) mit den Alkalisulfaten leichtl., isomorphe Doppelsalze (S. 267) u. ebenso die Chloride mit Alkalichloriden, z. B.  $\text{MgCl}_2 + \text{KCl}$ ,  $\text{ZnSO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Die Sulfide des Berylliums u. Magnesiums sind in W. lösl., Zinksulfid ist in verd. Säuren lösl., Cadmiumsulfid darin unlöslich.

Carbide, z. B.  $\text{Be}_2\text{C}$ , u. Nitride, z. B.  $\text{Mg}_3\text{N}_2$ , bilden nur Beryllium u. Magnesium.

**1. Beryllium.**

Atomgewicht 9,1 = Be. Entdeckt von Wöhler 1827.

Es findet sich nur gebunden im Phenakit,  $\text{Be}_2\text{SiO}_4$ , Chrysoberyll,  $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$ , u. Beryll (Heliodor),  $(\text{Be}_3\text{Al}_2)\text{Si}_6\text{O}_{18}$ ; letzterer bildet durch Chromoxyd grün bzw. blaugrün gefärbt die Edelsteine Smaragd u. Aquamarin. Es wird durch Elektrolyse von Berylliumkaliumfluorid,  $\text{BeF}_2 + 2\text{KF}$ , oder Erhitzen desselben mit Natrium dargestellt, ist silberweiß, spröde, bei  $1300^\circ$  schm., vom spez. Gew. 1,8, leichtl. in Säuren. Weitere Eigensch. s. S. 264.

**Berylliumsalze** schmecken süß, daher heißt Beryllium auch Glycinium. Aus den Beryllsalzen fällt  $\text{NH}_3$  oder Alkalilauge Berylliumhydroxyd,  $\text{Be}(\text{OH})_2$ , im Überschuß der Alkalilauge lösl. zu Alkaliberyllaten, z. B.  $\text{Na}_2\text{BeO}_3$ ; Ammoniumcarbonat fällt Berylliumcarbonat,  $\text{BeCO}_3$ , lösl. im Überschuß des Fällungsmittels; weitere Eigensch. s. oben.

**2. Magnesium.**

Atomgewicht 24,3 = Mg. Entdeckt von Davy 1808.

**Vork.** 1. Nur gebunden als  $\text{MgCO}_3$ , den Magnesit, Talk- u. Bitterspat bildend, als Dolomit,  $\text{MgCO}_3 + \text{CaCO}_3$  Gebirge bildend.

2. Als Magnesiumsilicat (S. 236) den Olivin, Speckstein, Serpentin, Meerschaum, Talk (gepulvert Talcum, Federweiß) bildend.

Magnesium-Calciumsilicate sind die Augite (Pyroxene), Hornblenden (Amphibole), Asbeste (Amianth); Magnesium-Aluminiumsilicate bilden den Chlorit u. Magnesiumglimmer (Biotit), welche auch gebirgsbildend auftreten; Magnesium-Nickelsilicat bildet den Garnierit.

3. Als Sulfat u. Chlorid in den Abraumsalzen, z. B. als Carnallit:  $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , als Kieserit,  $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , ferner gelöst im Meerw., in den Bitterw. u. vielen tierischen Organen.

Als Abraumsalze (S. 242) finden sich Kainit  $\text{MgSO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$ , Schönit  $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Polyhalit  $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , Leonit  $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , ferner Tachhydrit,  $\text{CaCl}_2 + 2\text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , Boracit  $4\text{MgB}_2\text{O}_7 + \text{MgO} + \text{MgCl}_2$ , u. ein Gemenge von Kieserit + KCl + NaCl als Harzsatz.

4. Als Phosphat u. Carbonat in Pflanzen u. Tieren, besonders in Samen u. Knochen; Harn- u. Darmsteine bestehen oft aus Ammonmagnesiumphosphat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ , das auch im Guano vorkommt.

5. Als komplizierte org. Pyrrolverb. das Chlorophyll aufbauend.

**Darst.** Durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Na, im großen durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid oder Carnallit.

**Eigensch.** Silberglänzendes, an trockner Luft sich nicht oxydierendes Metall, vom spez. Gew. 1,75, welches sich hämmern, zu Draht ausziehen u. gießen läßt; es schmilzt bei  $650^\circ$ , verdampft bei  $1120^\circ$ . An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blendend weißem, an chem. Strahlen reichem Lichte, zu nichtflüchtigem weißem Magnesiumoxyd,  $\text{MgO}$ , Magnesia usta (Anw. in der Feuerwerkerei u. Blitzlichtphotographie).

Verd. Säuren (S. 177) lösen es unter H-Entw. zu den entspr. Salzen; dieselben schmecken bitter, daher heißt Magnesiumsulfat,  $\text{MgSO}_4$ , Bittersalz, u. dieses enthaltende Mineralw. Bitterwässer.

Alkalilaugen greifen es nicht an, kochendes W. zersetzt es langsam, da es sich mit einer schützenden Schicht von  $\text{MgO}$  überzieht.

Es ist ein starkes Reduktionsmittel u. entzieht daher den Oxyden der meisten Metalle u. Nichtmetalle beim Erhitzen den O, unter Freimachung der betr. Elemente (s. 233 u. S. 238).

Wichtig ist die Wirkung von Magnesiumpulver bei Anwesenheit wasserfreien Äthyläthers auf Halogenalkyle, wobei Magnesiumhalogenalkyle entstehen, z. B.  $\text{J}^-\text{Mg}^+\text{CH}_3$ , welche zur Synth. zahlreicher org. Verb. dienen (s. Magnesiumhalogenalkyle).

#### a. Legierungen des Magnesiums.

Legierungen mit Aluminium dienen als Magnalium u. Elektronleichtmetall in der Technik, mit Zink zur Feuerwerkerei; (Amalgame S. 240).

#### b. Verbindungen des Magnesiums.

**Magnesiumoxyd**,  $\text{MgO}$ , Bittererde, Talkerde, Magnesia, \*Magnesia usta, findet sich als Periklas, sowie im Boracit (S. 265). Es wird durch Glühen des Magnesiumcarbonats oder Magnesiumhydroxyds, unrein als Nebenprodukt bei der  $\text{SO}_2$ -Darst. aus Kieserit mit Kohle erhalten (S. 173) als weißes, amorphes, leichtes Pulver, in W. fast unl., schwach gegläht verbindet es sich langsam mit W. zu  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ .

Durch Zusatz von etwas  $\text{CaO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , sintert  $\text{MgO}$  bei hohen Temp. zu festen Stücken, die wegen ihrer Feuerbeständigkeit Anw. finden zu sog. Magnesitsteinen, Tiegeln, zum Ausfüttern von elekt. Öfen u. Bessemerbirnen, zu Haltern von Glühstrümpfen usw.; auch reines  $\text{MgO}$  wird zu Geräten verarbeitet u. zu Magnesiastiften, welche, da sie die Flamme nicht färben, wie Platindraht zu Flammenreaktionen dienen.

Eine Schmelze von  $\text{MgO}$  mit Zircon- u. Yttriumoxyd leitet bei hoher Temp. Elekt. u. leuchtet dann intensiv (Anw. als Nernstlicht, das entsteht, wenn durch vorher erhitzte Stäbe aus diesen Oxyden Elekt. strömt).

$\text{MgO}$  mit Magnesiumchloridlös. zu einem Brei verrührt, bildet bald eine steinharte Masse, welche nicht wetterbeständig ist, aber zu Innenbauten Anw. findet als Sorel- oder Magnesiazement; gemischt mit Sägemehl bildet es den Xylolith, zu Tischplatten u. Fußböden dienend, gemischt mit Wollfasern u. Holzschliff findet es Anw. als Elfenbeinersatz zu Billardkugeln usw.

**Magnesiumhydroxyd**,  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , findet sich als Buzit, fällt aus Lös. der Magnesiumsalze durch Alkalilauge als weißes, amorphes, in W. fast unl. Pulver.

In Ammoniumsalzen ist es lösl.; daher fällt  $\text{NH}_3$  nur einen Teil der Magnesiumsalze als  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , infolge der entstehenden komplexen Ammoniumsalze; z. B.  $\text{MgCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{HOH} = [\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{NH}_4)_2]\text{Cl}_2$  (S. 31).

Die mit  $\text{NH}_3$  versetzte Lös. von Magnesium- u. Ammoniumsalzen dient als Magnesiainmixture zum Nachweis von Phosphor- u. Arsensäure (S. 217).

**Magnesiumperoxyd**,  $\text{MgO}_2$ , ein amorphes, in W. unl. Pulver findet med. Anw. als Magnesiumperhydrolyd, Magnodat.

**Magnesiumchlorid**,  $\text{MgCl}_2$ , findet sich im Carnallit usw. (S. 265) u. wird bei vielen chem. Prozessen als Nebenprodukt gewonnen. Es bildet mit  $6\text{H}_2\text{O}$  zerfließliche Krist., welche beim Verdampfen ihrer wäss. Lös. oder durch überhitzten Wasserdampf sich zersetzen:  $2\text{MgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{MgCl}_2 + 2\text{HCl}$  (Anw. zur Darst. von  $\text{HCl}$  u.  $\text{Cl}$  s. S. 181, t).

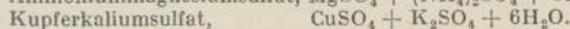
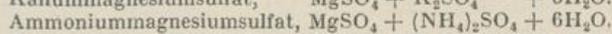
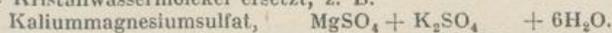
Wasserfrei erhält man es durch vorsichtiges Erhitzen des Doppelsalzes  $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ . in kristallin. Massen, die erhitzt unzersetzt verdampfen u. geschmolzen viele Metalloxyde u. manche Metallpulver lösen u. beim Erkalten in schönen Krist. abscheiden.

$\text{MgCl}_2$  wird in größter Menge gebraucht, um Baumwollfaser feucht u. geschmeidig zu erhalten; Lös. von Chloraten u. Nitraten macht es direkt oxydierend wie ihre freien Säuren, so daß sie z. B. Jod aus Jodiden frei machen u. viele org. Stoffe oxydieren.

**Magnesiumsulfat**,  $\text{MgSO}_4$ . *Vork.* Kristallwasserfrei als Kieserit; in den Doppelsalzen Polyhalit, Leonit, Kainit u. Schönit (S. 265); gelöst im Meerw. u. in den Bitterwässern. *Darst.* Durch Lösen von Magnesiumcarbonat in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder durch langes Kochen von Kieserit mit W.

*Eigensch.* Beim Abdampfen seiner wäss. Lös. krist. es in bitteren, rhombischen Prismen,  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  (Bittersalz, \*Magnesium sulfuricum, Epsomsalz), lösl. in 1,5 T. W. Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  verliert es 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  (\*Magnesium sulfuricum siccum,  $\text{MgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), bei  $150^\circ$  verliert es noch 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  u. das letzte Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  gegen  $260^\circ$  (S. 42).

Die analog konstituierten Sulfate des Magnesiums, Zinks, Cadmiums, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels sind isomorph u. enthalten, wie auch das mit 5 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  krist. Cuprisulfat, 1 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  fester gebunden. Sie alle, ferner Mercurisulfat, bilden mit Alkalisulfaten analog konstituierte u. isomorphe Doppelsalze (monokline Prismen), indem das Alkalisulfat die eine fester gebundene Kristallwassermolekel ersetzt, z. B.



**Magnesiumcarbonat**,  $\text{MgCO}_3$ , *Vork.* S. 265, bildet Rhomboeder, isomorph den Carbonaten Kalkspat, Zinkspat, Manganspat, Eisenspat usw.; in geringer Menge ist es neben Magnesiumphosphat in den Knochen enthalten, gelöst als Hydrocarbonat in den Pflanzen u. Tieren u. einigen Mineralwässern.

Leitet man  $\text{CO}_2$  zu in W. verteiltern, bas. Magnesiumcarbonat, so entsteht eine Lös. von Magnesiumhydrocarbonat,  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ , aus der sich beim Verdunsten Prismen von  $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$  abscheiden, beim Kochen der Lös. fällt bas. Magnesiumcarbonat aus. Es ist lösl. in Ammoniumsallös.; mit  $\text{KHCO}_3$  bildet es ein schwerlösl. Doppelsalz (s. S. 246<sub>3</sub>).

**Basische Magnesiumcarbonate** fallen aus Magnesiumsallös. durch Alkalicarbonat, haben nach Konz. u. Temp. der Flüss. versch. Zusammensetzung u. bilden das Magnesiumcarbonat des Handels, \*Magnesium carbonicum, Magnesia alba. Es hat meist die Formel  $4\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , u. ist ein weißes, lockeres Pulver oder wird in Würfel geformt.

### c. Erkennung der Magnesiumverbindungen.

1. Sie werden mit Kobaltosalzlös. auf Kohle erhitzt fleischrot.
2. Sie werden aus ihren Lös. bei Anwesenheit von viel Ammoniumsalzen (s. Magnesiumhydroxyd) weder durch  $\text{NH}_3$ , noch durch Alkalicarbonat u. -hydroxyde gefällt (Nachweis der Mg-Verb. im Filtrat der durch letztere Reagenzien gefällten Verb. der Erdalkalimetalle).
3. Natriumphosphatlös. mit Ammoniak gemischt fällt auch bei Gegenwart von Ammoniumsalzen weißes kristallin. Ammoniummagnesiumphosphat  $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  S. 213<sub>3</sub>).

### 3. Zink oder Zineum.

Atomgewicht 65,3 = Zn. Entdeckt von Paracelsus etwa 1530.

*Vork.* Nur gebunden als Edalgalmei oder Zinkspat,  $\text{ZnCO}_3$ , als Kieselzinkerz (u. selten als Willemit),  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , als gew. Galmei (Kieselzinkerz mit Zinkcarbonat), als Zinkblende,  $\text{ZnS}$ , als manganhaltiges Rotzinkerz, ZnO; diese Erze enthalten stets geringe Mengen der entspr. Cadmiumverb.; Spuren von Zinksalzen finden sich fast in allen Pflanzen.

*Darst.* Durch Glühen der Zinkerze an der Luft erhält man Zinkoxyd, welches durch Erhitzen mit Kohle reduziert wird:  $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ ; Zink verflüchtigt sich u. wird in Vorlagen verdichtet (Werkzink).

Anfangs sind die Vorlagen noch so kalt, daß sich das Zink als feines Pulver abscheidet, gemischt mit dem leichter flüchtigen Cadmium, sowie mit Cadmium- u. Zinkoxyd, welche sich in der zuerst noch vorhandenen Luft bilden; dieses Zinkstaub genannte Gemenge dient als Reduktionsmittel

u. zur Darst. des Cadmiums. Werkzink wird auf reines Elektrolytzink verarbeitet (S. 271,<sub>1</sub>).

**Eigensch.** Bläulichweißes, kristallin. Metall, vom spez. Gew. 7,1, bei gew. Temp. ziemlich spröde, bei 100—150° hämmer- u. walzbar, bei 200° wieder spröde, bei 420° schmelzend, bei 950° verdampfend u. dann an der Luft mit grünlicher Flamme zu weißem Zinkoxyd, ZnO, verbrennend.

An feuchter Luft bedeckt es sich mit bas. Zinkcarbonat,  $2\text{Zn}(\text{CO}_3) + 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ , das darunter befindliches Zink vor weiterer Oxydation schützt; wegen dieser Beständigkeit an der Luft dient es ausgewalzt als Zinkblech, sowie zum Überziehen von Eisenblech (galvanisiertes Eisen).

In verd. Säuren löst es sich unter Entwicklung von H um so leichter, je unreiner es ist, z. B. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Zinksulfat,  $\text{ZnSO}_4$ , in HCl zu Zinkchlorid,  $\text{ZnCl}_2$ , die beide med. Anw. finden (Verhalten gegen  $\text{HNO}_3$  s. S. 205, gegen Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  s. S. 177).

Aus den Lös. der Salze des Kupfers, Bleis, Zinns, Silbers, Goldes, Platins usw. scheidet Zink die betr. Metalle als Pulver, bzw. schwammig ab (s. S. 125).

#### a. Legierungen des Zinks.

Dieselben werden später beim Kupfer u. Nickel besprochen.

#### b. Verbindungen des Zinks.

**Zinkoxyd**, ZnO, findet sich als Rotzinkerz, bildet sich beim Verbrennen von Zink an der Luft (\*Zincum oxydatum crudum, Flores Zinci, Nihilum album, Zinkweiß); beim Glühen von Zinkcarbonat oder Zinkhydroxyd (\*Zincum oxydatum) als weißes, amorphes, wasserunl. Pulver, erhitzt vorübergehend gelb werdend, lösl. in Säuren zu entspr. Salzen.

**Zinkhydroxyd**,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , fällt durch Alkalilauge oder  $\text{NH}_3$  aus Zinksalzlös.  $\text{ZnSO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{K}_2\text{SO}_4$ , als ein weißer Niederschlag, lösl. im Überschusse von Alkalilauge oder Ammoniak (S. 269,<sub>3</sub>), sowie in verd. Säuren.

**Zinkchlorid**,  $\text{ZnCl}_2$ , \*Zincum chloratum, entsteht durch Lösen von Zink in Salzsäure u. vorsichtiges Abdampfen (S. 264) als ätzende, an feuchter Luft zerfließliche, in W. u. Wg leichtl., kristallin. Masse oder wird in Stangen gegossen; aus starksaurer Lös. krist. es als  $\text{ZnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

Mit Zinkoxyd gibt es bald erhärtende Massen, die als Zahnplombe dienen;  $\text{NH}_3$  absorbiert es unter Bildung von  $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_x$ . Lötzwasser ist eine wäss. Lös. des Lötosalzes  $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NHC}$  (S. 217).

**Zinksulfat**,  $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$  weißer Vitriol, wird im großen durch gelindes Rösten von Zinkblende (ZnS), Ausziehen des Röstproduktes mit W., reiner durch Auflösen von Zink in verd. Schwefelsäure (\*Zincum sulfuricum) u. Abdampfen der betr. Lös. erhalten. Es bildet in 0,6 T. W. lösl. Krst., isomorph dem Magnesiumsulfat, wie dieses mit Alkalisulfaten Doppelsalze bildend.

**Zinkcarbonat**,  $\text{ZnCO}_3$ , findet sich als Edelmetz, isomorph dem Magnesiumcarbonat usw. Beim Fällen einer Zinksalzlös. mit Alkalicarbonat entsteht weißes, bas. Zinkcarbonat, der Zusammensetzung  $m\text{ZnCO}_3 + n\text{Zn}(\text{OH})_2$ .

**Zinksulfid**,  $\text{ZnS}$ , Darst. s. unten, findet sich als Zinkblende, ist amorph, unl. in organ. Säuren; in H geglüht wird es kristallinisch u. durch Spuren von Kupfer erlangt es die Eigensch. mit Becquerelstrahlen aufzuleuchten (Sidotsche Blende); amorph bildet es, gemischt mit Bariumsulfat, die Malerfarbe Lithopone (Zinkolith, Griffithsweiß).

#### c. Erkennung der Zinkverbindungen.

1) Mit Kobaltosalzlös., auf Kohle geglüht, geben sie eine schöne grüne Masse Kobaltozinkat  $\text{Co}(\text{ZnO}_2)$ , welche auch als Malerfarbe dient (Rinmanns Grün, Sächsisch Grün).

2. Schwefelammonium fällt weißes Zinksulfid, z. B.  $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 = \text{ZnS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , lösl. in verd. anorg. Säuren.

3. Alkalilauge, bzw.  $\text{NH}_3$ , fällen weißes Zinkhydroxyd,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , s.  $\text{Al}(\text{OH})_3$  S. 284, lösl. in deren Überschuß unter Bild. von Alkalizinkaten, z. B.  $\text{Zn}(\text{OK})_2$ , s. S. 264, bzw. zu komplexen Zinkammoniakverb., z. B.  $\text{Zn}(\text{NH}_3)_2\text{SO}_4$ , s. S. 33.

#### 4. Cadmium.

Atomgewicht 112,4 = Cd. Entdeckt von Strohmeyer 1817.

*Vork.* Nur gebunden in den Zinkerzen, selten als Greenockit, CdS. *Darst.* Durch Dest. von Zinkstaub (S. 267) mit Kohle, wobei das Cadmium vor dem Zink entweicht u. durch nochmalige Dest. gereinigt wird.

*Eigensch.* Weißes, zähes Metall von 8,6 spez. Gew., bei  $321^\circ$  schmelz., bei  $778^\circ$  sied., bzw. bei Luftzutritt zu CdO verbrennend, leichtl. in Säuren.

Es dient zu leichtflüss. Legierungen u. galvan. Normalketten.

##### a. Legierungen des Cadmiums.

Dieselben werden beim Quecksilber u. Wismut besprochen.

##### b. Verbindungen des Cadmiums.

**Cadmiumoxyd**, CdO, entsteht beim Erhitzen von  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  u. beim Verbrennen von Cd (s. oben) als braunes, mikrokristallin. Pulver.

**Cadmiumhydroxyd**,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , fällt aus Cadmiumsalzlös. durch Alkalilauge oder  $\text{NH}_3$  als weißes Pulver, lösl. in mehr  $\text{NH}_3$  zu komplexen Cadmiumamminen (S. 33), unlösl. in Alkalilauge, lösl. in Säuren zu den entspr. Salzen.

**Cadmiumsalze**, entstehen durch Lösen von Cd in den entspr. Säuren u. Abdampfen; sie bilden mit  $\text{NH}_3$  leichtl. komplexe Ammine (s. S. 33).

**Cadmiumsulfat**,  $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$ , krist. nur bei  $-20^\circ$  mit  $7\text{H}_2\text{O}$ , bildet aber mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die denen des Magnesiums, Zinks usw. entsprechen (S. 267). Cadmiumchlorid,  $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  ist unzersetzt beim Erhitzen flüchtig (S. 264).

##### c. Erkennung der Cadmiumverbindungen.

1. Schwefelwasserstoff fällt schön gelbes Cadmiumsulfid, CdS, unlösl. in Ammoniumsulfid (Unterschied vom gelben Zinn- u. Arsensulfid), u. unl. in verd. Säuren; es bildet die Malerfarbe Cadmiumgelb.

2. Mit Soda auf Kohle geglüht, geben sie braunen Beschlag (CdO).

### Elemente u. Verbindungen der Silbergruppe. Kupfer. Silber. Quecksilber.

Diese Elemente treten in ihren meisten Verb. einwertig, Kupfer u. Quecksilber auch zweiwertig auf.

Sie zersetzen W. selbst bei Rotglut nicht u. werden nicht von Salzsäure oder verd. Schwefelsäure gelöst, hingegen von Salpetersäure, bzw. konz. Schwefelsäure unter Entw. von NO, bzw.  $\text{SO}_2$  zu den betr. Salzen.

Die Darst. der Chloride von in HCl unl. Metallen erfolgt durch Lösen ihrer Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in HCl, bzw. Behandeln der Metalle mit Chlor oder Königsw. (S. 205). Carbonate sind wenig beständig.

Ihre Sulfide sind in verd. Säuren unlösl., die Halogenverb. der einwertigen Reihe sind in W. unlöslich.

Die Hydroxyde des Kupfers zerfallen bei  $100^\circ$ , die des Silbers u. Quecksilbers schon bei ihrer Abscheidung in Oxyde +  $\text{H}_2\text{O}$ .

Außer normalen Oxyden sind Suboxyde bekannt, z. B.  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$  u. Peroxyde, z. B.  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , ferner vom Kupfer die Hydride CuH u.  $\text{CuH}_2$  u. einige Phosphide, z. B.  $\text{Cu}_3\text{P}_2$ .

Die leichtl. Sulfate der zweiwert. Reihe bilden mit Alkalisulfaten Doppelsalze, isomorph den Sulfaten der Magnesiumgruppe, z. B.  $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , u. ebenso bilden die Chloride mit den Alkalichloriden Doppelsalze, z. B.  $\text{CuCl}_2 + 2\text{KCl}$ , die man auch als komplexe Salze betrachtet, z. B.  $\text{K}_2[\text{CuCl}_4]$ . Ammoniak bildet mit den Salzen, bzw. mit den Oxyden, komplexe Metallammoniakverb. (s. S. 237 u. S. 280).

Quecksilber gehört nach seiner Stellung im periodischen System u. nach manchen physik. Eigensch. zur Magnesiumgruppe, nach den chem. Eigenschaften seiner Verb. aber zum Kupfer u. Silber, ebenso wie Gold nach dem period. System zur Silbergruppe, nach seinen chem. Eigensch. aber zur Platingruppe gehört; wenn man Gold mit der Ordnungsnummer 79 an das Platin mit der Ordnungsnummer 78 anschließt, so kann das Quecksilber mit der Ordnungsnummer 80 in die Silbergruppe eintreten (S. 100).

### 1. Kupfer oder Cuprum.

Atomgewicht 63,6 = Cu. Schon im Altertum bekannt.

*Vork.* Gediegen kristallin., zuweilen in regulären Krist.; gebunden als Rotkupfererz (Kuprit),  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Kupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Kupferlasur,  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ , Malachit,  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Viele Gesteine, Tiere, Pflanzen (daher auch Brot) enthalten Kupferspuren. Ferner findet sich Cu in nacherwähnten Mineralien.

Kupferkies (Chalkopyrit),  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ , Buntkupfererz,  $3\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$  (gemengt mit teerigem Ton als Kupferschiefer), in den Fahlerzen u. Bournoniten (S. 222); selten als Nantokit,  $\text{CuCl}$ , Atakamit,  $\text{CuCl}_2 + 3\text{CuO}$ , Covellin,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; Cuprisilicate bilden den grünen Chrysokoll u. Dioptas.

*Darst. von Werkkupfer.* 1. Aus den Oxyden u. Carbonaten durch Glühen mit Kohle erhält man Rohkupfer, das dem Schwarzkupfer entspricht u. wie dieses in Werkkupfer überführt wird.

2. Meist aus den Sulfiden durch umständliches Röstverfahren mit Kohle u. Silicaten, da zuerst die Sulfide des Eisens in der Schlacke abgeschieden werden müssen; hierbei erhält man zuerst Kupferstein mit 30—40 Proz. Cu, dann Schwarzkupfer mit 75—90 Proz. Cu, u. aus diesem schließlich Werkkupfer (S. 271).

a. Man röstet die Sulfide unvollkommen bei Luftzutritt, wobei fremde Metallsulfide fast ganz, Kupfersulfide nur zum Teil oxydiert werden.

b. Das Röstprodukt wird wiederholt mit Kohle u. Silicaten geschmolzen, wobei die fremden Metallsulfide sich als Oxyde in den Silicaten lösen u. als leichtflüssige Schlacke entfernt werden; das Kupfer sammelt sich nebst dem Cuproxyd, Cuprosulfid u. noch vorhandenen fremden Metalloxyden unter der Schlacke als Kupferstein (Rohstein) an.

c. Der Kupferstein wird mit Silicaten geschmolzen, wobei noch vorhandene fremde Metalloxyde zu Metallen reduziert werden, die mit den Sulfiden u. Oxyden des Cu das Rohkupfer, hier Schwarzkupfer genannt, bilden; oder man bläst in einer Bessemerbirne (s. Eisen) durch den geschmolzenen Kupferstein Luft, wobei fast alle fremden Metalloxyde in die Schlacke gehen; in beiden Fällen setzt sich das Cuprioxyd mit dem Cuprosulfid zu Kupfer um:  $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = 4\text{Cu} + \text{SO}_2$ .

d. Das Schwarzkupfer wird mit Kohle (gebildet beim Umrühren mit Stangen aus frischem Holz) unter Aufblasen von Luft geschmolzen, wodurch noch vorhandenes Kupferoxyd reduziert, fremde Metalle aber oxydiert werden u. sich auf der Oberfläche des geschmolzenen Werkkupfers (hier Gar- oder Raffinatkupfer genannt) abscheiden.

3. Kupferarme Schwefelerze verwandelt man durch Rösten in Cuprisulfat (S. 270), bzw. durch Schmelzen mit Alkalichloriden in Cuprichlorid,

u. fällt aus deren wäss. Lös. durch Eisen das Kupfer als braunen Schlamm (Zementkupfer), der wie Schwarzkupfer auf Werkkupfer verarbeitet wird.

*Darst. von Reinkupfer.* 1. Werkkupfer enthält noch bis zu 1 Proz. fremde Metalle, läßt sich daher schlecht auswalzen u. leitet Elekt. nicht gut, weshalb man es für best. Zwecke auf fast chem. reines Elektrolytkupfer verarbeitet.

Werkkupfer, bzw. Roh- oder Schwarzkupfer, wird in Platten als Anode in eine Cuprisulfatlös. gehängt; durch den elekt. Strom wird dasselbe gelöst u. es setzt sich an der aus reinem Kupferblech bestehenden Kathode ab, während sich die Beimengungen (auch Gold u. Silber) am Boden abscheiden.

2. Im Kleinen, chem. rein, durch Glühen von reinem Cuprioxyd im H-Strome oder durch Elektrolyse von reiner Cuprisulfatlös.

*Eigensch.* Rotes, sehr dehnbares, zähes Metall vom spez. Gew. 8,9, an trockner Luft beständig, an feuchter Luft sich mit grünem, bas. Cupricarbonat,  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ , dem edlen Grünspan (Patina, Kupferrost) bedeckend; beim Glühen überzieht es sich mit schwarzem Cuprioxyd,  $\text{CuO}$ , bei mäßigem Luftzutritt mit rotem Cuprooxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}$  (Kupferhammerschlag); bei  $1083^\circ$  schmilzt es u. siedet gegen  $2300^\circ$ .

Wegen seiner hohen Wärmeleitung dient es zu Siederöhren, Kochgefäßen usw., wegen seiner hohen Leitfähigkeit zu elekt. Leitungen.

Es ist unl. in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. in  $\text{HCl}$ , löst sich aber allmählich darin u. bei genügendem Luftzutritt u. dann auch in org. Säuren u. in Fetten zu grünem org. Cuprisalzen (Gew. Grünspan), sowie in der Lös. von Alkalichloriden (Angriffbarkeit durch Meerw.) u. in  $\text{NH}_3$  zu blauem Cupriammoniumhydroxyd,  $\text{Cu}=\text{NH}_2^-\text{OH}$ . Elektrocuprol ist eine Lös. von kolloidem Cu.

Es löst sich in heißer konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu blauem Cuprisulfat,  $\text{CuSO}_4$  (Kupfervitriol) unter Entw. von  $\text{SO}_2$  (S. 173), in verd. kalter  $\text{HNO}_3$  zu blauem Cuprinitrat,  $\text{Cu(NO}_3)_2$ , unter Entw. von  $\text{NO}$  (S. 200).

Geschmolzenes Kupfer löst Gase, die es beim Erkalten zurückhält u. daher blasig erstarrt, weshalb es nicht durch Gießen in Formen, sondern durch Walzen u. Hämmern verarbeitet wird.

Kupfer bildet einwertig die Cupro- oder Kupferoxydulverb.; zweiwertig die Cupri- oder Kupferoxydverb.; verd. wäss. Lös. von Cuprosalzen sind farblos, von Cuprisalzen blau (s. Ionentheorie S. 85).

#### a. Legierungen des Kupfers.

Mit Zink, Zinn, Aluminium usw. bildet es gießbare, harte Legierungen (s. oben); solche von Kupfer u. Zink heißen Messing und sind auch walzbar, solche von Kupfer u. Zinn sind spröde u. heißen Bronzen (s. S. 241).

Gew. Messing oder Gelbguß ist eine Legierung von 2 T. Kupfer u. 1 T. Zink, bei größerem Cu-Gehalt ist es mehr rot (Rotguß), bei größerem Zn-Gehalt mehr weiß (Weißguß); solche Legierungen sind Tombak (Cuivrepoli, mit Gold plattiert Talmi), Eich-, Durana- u. Deltametall, Muntzmetall zu Schiffsbeschlägen, da es widerstandsfähig gegen Seew. ist, u. Blattgold (Schaumgold, Rauschgold), dessen Abfälle die Bronzefarben (Staubbronze) sind.

Bronzen unterscheidet man als Kanonenmetall, Glockenmetall, Spiegelmetall (ist fast silberweiß), antike Bronze; moderne Bronze besteht aus Kupfer, Zinn, Zink. Wolframbronze enthält 2 Proz. Wo, Siliciumbronze 1,2 Proz. Si u. leitet Elekt. sehr gut; Weiß- u. Babbittmetall sind Antimon u. Blei enthaltende

Bronzen. Phosphorbronze ist sehr hart, weil durch Zusatz von P zur Schmelze vorhandenes Zinnoxid reduziert wird, wobei fast aller P als Cupriphosphat in die Schlacke geht.

Legierungen von Kupfer mit Aluminium, Silber, Eisen, Nickel, Mangan, Gold, s. bei diesen Metallen.

Gold-, Silber- u. Nickelmünzen erhalten, um sie härter zu machen, Zusatz von Cu; Reichskupfermünzen enthalten 4 Proz. Zinn u. 1 Proz. Zink.

#### b. Verbindungen des einwertigen Kupfers.

**Cuproxyd**,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , Vork. (S. 270), fällt durch Erhitzen vieler reduzierender Stoffe mit Cuprisalzlös. u. Alkalilauge, bzw. mit alkalischer Kupferlös., als rotes, kristallin. Pulver, lösl. in HCl zu  $\text{CuCl}$ , in Sauerstoffsäuren zu Cuprisalzen (s. unten).

**Cuprohydroxyd**,  $\text{Cu}(\text{OH})$ , erhält man gemengt mit  $\text{Cu}_2\text{O}$  beim schwachen Erwärmen von Reduktionsmitteln mit Cuprisalzlös. u. Alkalilauge, bzw. mit alkalischer Kupferlös., oder von Cuprochlorid mit Alkalilauge als gelbes Pulver, das bald in rotes Cuproxyd übergeht.

**Cuprosulfid**,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , Vork. S. 270, bildet sich beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf, sowie beim Glühen von Cuprisulfid (s. unten) unter Luftabschluß ( $2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ ) oder in H in kristallin. blauschwarzen Massen.

**Cuprosalze** sind nur von O-freien Säuren bekannt, da sich  $\text{Cu}_2\text{O}$  in O-haltigen Säuren zu Cuprisalzen löst:  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$ . Sie sind farblos u. geben leicht durch O-Aufnahme blaue bas. Cuprisalze.

Cuprohale sind in W. unlösl.; Cuprochlorid, (Vork. S. 270), löst sich in  $\text{NH}_3$  oder HCl; bei Lös. absorbieren CO (S. 229) unter Bild. der unbeständigen Verb.  $2\text{CuCl} + \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$  u. nehmen O auf unter Bild. von bas. Cuprichlorid,  $\text{Cu}(\text{OH})\text{Cl}$  (Anwend. in der Gasanalyse S. 51).

#### c. Verbindungen des zweiwertigen Kupfers.

**Cuprioxyd**,  $\text{CuO}$  (Vork. S. 270), entsteht beim Glühen von Cu an der Luft u. wird durch Glühen von Cuprinitrat, Cupricarbonat oder Fällen kochender Cuprisalzlös. mit Alkalilauge oder Alkalicarbonatlös. erhalten.

Schwarzes, amorphes Pulver, das beim Erhitzen mit Kohle, H oder org. Stoffen an diese seinen O abgibt (Anw. zur Analyse org. Verb., s. diese).

**Cuprihydroxyd**,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , Vork. S. 270, fällt aus Cuprisalzlös. durch Alkalilauge (s. S. 272,3) als blaue amorphe Masse, beim Erhitzen, selbst unter W., sich schwärzend, indem es in Cuprioxyd u. W. zerfällt (S. 269).

Die Malerfarben Bremer-, Kalk-, Neuwieder-, künstliches Bergblau bestehen hauptsächlich aus vorsichtig getrocknetem  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

Viele org. Stoffe hindern die Fällung der Cuprisalze durch Alkalilauge; eine Mischung von Cuprisulfat mit weinsauren Salzen (s. diese) u. Alkalilauge dient als alkalische Kupferlösung, Fehlingsche Lösung, zum Nachweis versch. Zuckerarten, die daraus gelbes  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  bzw. rotes  $\text{Cu}_2\text{O}$  abscheiden.

Die mit Kalkmilch aus Cuprisulfat erhaltene Aufschlammung von  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dient als Bordelaiser Brühe zum Töten von Pilzen auf Weinstöcken usw.

Die Lös. von Cuprihydroxyd in Ammoniak ( $\text{NH}_3\text{Cu}(\text{OH})$ ) ist das einzige Lösungsmittel für Zellstoff (Schweizers Reagens, s. Cellulose).

**Cuprisulfid**,  $\text{CuS}$ , findet sich als Kupferindig, u. fällt neben Cuprosulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus Cupro- u. aus Cuprisalzlös. als amorphes, braunschwarzes, in verd. Säuren unl. Pulver; glüht man es bei Luftabschluß, so zerfällt es in  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$ ; feucht oxydiert es sich beim Liegen an der Luft zu Cuprisulfat,  $\text{CuSO}_4$ , u. ebenso beim vorsichtigen Rösten (s. unten u. S. 238).

**Cuprisulfat**,  $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ , Kupfervitriol, Blauer Vitriol. *Darst.*  
1. Durch sorgfältiges Rösten natürlicher Kupfersulfide, welche hierbei in Cuprisulfat, beigemengte Eisensulfide aber in Eisenoxyd übergehen; durch Auslaugen mit W. u. Abdampfen erhält man ein ziemlich eisenfreies Cuprisulfat (\*Cuprum sulfuricum crudum), welches durch Umkrist. gereinigt wird (\*Cuprum sulfuricum).

2. Als Nebenprodukt bei der Darst. von Werk- u. reinem Silber (S. 274).

3. Rein durch Lösen von Kupfer in heißer  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Abdampfen (S. 173,1).

**Eigensch.** Blaue, trikline Krist., lösl. in 2,5 T. W.; bei 100° verlieren sie 4 Mol. Kristallw., bei 200° die fünfte Mol. u. bilden dann ein weißes Pulver, das schon durch geringe Mengen W. sich wieder bläut (Nachweis des W. in Alkoholen); bei starkem Erhitzen zerfällt es:  $\text{CuSO}_4 = \text{CuO} + \text{SO}_2 + \text{O}$ .

Es bildet mit Alkalisulfaten Doppelsalze wie Magnesiumsulfat (S. 267).

Ein basisches Cuprisulfat ist die Malerfarbe Casselmanss Grün.

**Kupferalaun**, \*Cuprum aluminatum, Lap: divinus, besteht aus zusammengeschmolzenem Cuprisulfat, Alaun, Kampfer, Kaliumnitrat.

**Cupriammoniumsals.** Setzt man zu Cuprisalzlös.  $\text{NH}_3$ , so fällt blaues, bas. Cuprisalz, z. B.  $\text{HO}^-\text{Cu}^+\text{SO}_4^-\text{Cu}^+\text{OH}$  oder  $\text{HO}^-\text{Cu}^+\text{Cl}$ , das sich in überschüssigem  $\text{NH}_3$  zu einer tiefblauen Flüss. löst, aus welcher Wg. lasurblaue Krist. der Formel  $\text{CuSO}_4 + x\text{NH}_3$ ,  $\text{CuCl}_2 + x\text{NH}_3$  usw. fällt; so erhaltenes Cuprum sulfuratum ammoniatum der Apotheken,  $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , verliert bei 150° W. u.  $\text{NH}_3$  u. es entsteht grünes Cupriammoniumsulfat,  $(\text{NH}_3)_2\text{CuSO}_4 = [\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]\text{SO}_4$ ; s. komplexe Ammine S. 33.

**Cuprihalide**,  $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$  u.  $\text{CuBr}_2 + \text{H}_2\text{O}$ , bilden leichtl., blaue Krist.; sie geben mit Alkalihaliden Doppelsalze, z. B.  $\text{CuCl}_2 + 2\text{KCl}$ . Cuprijodid,  $\text{CuJ}_2$ , zerfällt sofort in  $\text{CuJ} + \text{J}$ , weshalb KJ aus Cuprisalzlös.  $\text{CuJ}$  fällt.

**Cupriarsenit**,  $\text{CuHAsO}_3$ , Scheeles Grün, wird aus Cuprisalzlös. durch Kaliumarsenit gefällt; es dient als Malerfarbe (s. Schweinfurter Grün).

**Cupricarbonat**,  $\text{CuCO}_3$ , ist nicht bekannt; versetzt man Cuprisalzlös. mit Alkalicarbonat (S. 267), so fällt, infolge von Hydrolyse des zuerst entstandenen  $\text{CuCO}_3$ , je nach Temp. u. Konz. der Flüss. versch. zusammengesetztes, basisches Cupricarbonat,  $m\text{CuCO}_3 + n\text{Cu}(\text{OH})_2$ .

$\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$  bildet die Malerfarbe Braunschweiger Grün, findet sich als das grüne Mineral Malachit u. entsteht als edler Grünspan auf Kupfer oder Bronze.  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$  findet sich als das Mineral Kupferlasur, das gepulvert die Malerfarbe Bergblau oder Azurit bildet.

#### d. Erkennung der Kupferverbindungen.

1. Sie färben Flammen grün oder blau; das Spektrum derselben enthält viele Linien, von denen die blauen u. grünen charakt. sind.
2. Aus den Lös. fällt Schwefelwasserstoff braunschwarzes Cupriulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , gemengt mit Cuprosulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , unlösl. in verd. Säuren.
3. Ammoniak fällt grünblaue, bas. Cuprisalze, im Überschusse des  $\text{NH}_3$  tiefblau zu komplexen Verb. lösl. (s. oben). Auch alle anderen Kupferverb., außer den Sulfiden, sind in  $\text{NH}_3$  mit blauer Farbe zu komplexen Verb. lösl., bei Cuproverb. tritt die Blaufärbung erst beim Stehen auf.
4. Cuproverb. geben auch die vorerwähnten Reaktionen, sind aber durch ihre unlösl. Cuprohalide (S. 269) charakterisiert.
5. Zink, Eisen usw. scheiden aus den Lös. der Kupfersalze auf sich Kupfer als roten Überzug ab.

#### 2. Silber oder Argentum.

Atomgewicht 107,9 = Ag. Schon im Altertum bekannt.

**Vork.** Gediegen oft in großen, kristallin. Stücken; gebunden namentlich als Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , den Silberglanz (Argentit) bildend.

Ferner als Silberkupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{S}$ , Sprödglasserz,  $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , Rotguldigerz,  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$  in den Fahlerzen (S. 221). Bleiglanz u. Schwefelkupererze enthalten meistens kleine Mengen Silbersulfide.

**Darst. von Werksilber.** 1. Das Röstverfahren. Vorsichtig geröstet bildet Silberglanz Silbersulfat; dieses wird in W. gelöst u. aus der Lös. das Silber durch Eisen oder Kupfer ausgefällt:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = \text{CuSO}_4 + 2\text{Ag}$ .

Alle anderen Silbererze erfordern zur Trennung von beigemengten

Metallverb. umständliche Abscheidungsverfahren; das schließlich erhaltene Werksilber enthält noch mehrere Proz. fremder Metalle

2. Die Bleiarbeit dient zur Gewinnung des stets im Bleiglanz enthaltenen Silbers, wobei zuerst silberhaltiges Werkblei dargestellt wird (s. Blei); bleifreien, silberarmen Erzen, sowie dem silber- u. goldhaltigen Schlamm der Kupferelektrolyse (S. 271,<sub>1</sub>) entzieht man durch Schmelzen mit Blei das Silber u. verarbeitet die erhaltene Legierung.

Werkblei mit über  $\frac{1}{2}$  Proz. Silber wird direkt der Treibarbeit (Kupellation) unterworfen, d. h. man schmilzt es u. leitet Luft darauf; Blei bildet Bleioxyd, welches schmilzt u. abläuft; zuletzt ist das unoxydiert bleibende Ag noch mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd überzogen, welche dann zerreißt, so daß das Ag sichtbar wird (Silberblick), das man zugedeckt (wegen des Spratzens, S. 275) erkalten läßt.

Werkblei mit unter  $\frac{1}{2}$  Proz. Ag wird durch Pattinsonieren, meist aber durch Parkesieren auf höheren Ag-Gehalt gebracht.

Pattinsonieren beruht darauf, daß eine Legierung von Silber u. Blei schwerer erstarrt als Blei; läßt man daher langsam erkalten, so scheidet sich zuerst fast silberfreies Blei kristallin. ab, welches man ausschöpft; schließlich hinterbleibt eine Legierung mit etwa 2,6 Proz. Silber (s. eutekt. Lös. S. 73), die zu dessen Gewinnung dem Treibprozeß unterworfen wird.

Parkesieren beruht darauf, daß auf Zusatz von Zink zu geschmolzenem Blei sich beide Metalle fast nicht mischen, aber das Silber sich im Zink löst u. als schwer schmelzbare Zinksilberlegierung beim Erkalten an der Oberfläche als Zinkschaum abscheidet; durch Dest. wird aus diesem das Zink entfernt.

3. Das Amalgamationsverfahren wird in Amerika wegen Mangel an Brennmaterialien angewendet u) hat folgenden Verlauf:

Die feingemahlten Erze werden mit Kochsalz, Cuprisulfat u. W. innig verrieben, wobei alle Silberverb. Silberchlorid, AgCl, bilden.

Die Verreibung wird dann mit W., Eisenspänen u. Quecksilber geschüttelt, wobei das Eisen das Silberchlorid in Silber überführt:  $2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$ ; das Quecksilber löst das Silber auf u. setzt sich in der Ruhe als Silberamalgam ab, aus dem das Quecksilber abdestilliert wird.

4. Das Extraktionsverfahren. Die gepulverten Erze werden mit Cyankaliumlös. behandelt, welche Ag, AgCl u.  $\text{Ag}_2\text{S}$  löst:  $\text{Ag}_2\text{S} + 4\text{KCN} = 2\text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{K}_2\text{S}$ , u. aus der Lös. das Ag durch Zink oder Elektrolyse gefällt.

Silberhaltige Kupfererze u. Kupfersteine (S. 270,<sub>2</sub>) werden geröstet, wobei sich Ferrisulfat, dann Cuprisulfat u. zuletzt bei höherer Temp. (bei welcher sich Ferrisulfat u. das meiste Cuprisulfat zu Oxyden zersetzen) Silbersulfat bildet; hierauf wird mit heißem W. ausgezogen, welches das unzersetzte Silbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , löst, u. aus dieser Lös. das Ag durch Kupfer gefällt.

Oder man röstet die Silbererze mit Kochsalz, löst das entstandene Silberchlorid in Natriumthiosulfatlös. u. fällt aus der Lös. durch Alkalisulfide Silbersulfid aus, das wie Silberglanz (Darst. 1) verarbeitet wird.

*Darst. reinen Silbers.* 1. Durch Feinbrennen des Werksilbers, d. h. man schmilzt dieses mit etwas Blei u. treibt es nochmals ab, oder man löst Werksilber in Salpetersäure, fällt aus der Lös. das Silber als AgCl, welches durch Schmelzen mit Alkalicarbonat reduziert wird:  $2\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{CO}_3 = 2\text{NaCl} + \text{CO}_2 + \text{O} + 2\text{Ag}$ ; ebenso behandelt man Silbertressen, Silbermünzen usw., wobei Gold u. Platin als Schlamm in der  $\text{HNO}_3$  ungelöst bleibt.

2. Durch Lösen des Werksilbers in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Fällen der Lös. mit Kupfer oder Eisen:  $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + 2\text{Ag}$ .

3. Durch Elektrolyse des Werksilbers analog dem Elektrolytkupfer (S. 271,<sub>2</sub> u. S. 238).

*Eigensch.* Weißes, glänzendes, ziemlich weiches Metall, regulär kristallin., vom spez. Gew. 10,5, bei 961° schm., bei 1960° als hellblauer Dampf flüchtig; es ist sehr dehnbar u. der beste Leiter für Wärme u. Elekt.; dünn ausgeschlagen heißt es Blattsilber (\*Argentum foliatum). Es oxydiert sich geschmolzen nicht, absorbiert aber dann sein 20faches Volum O u. gibt denselben beim Erkalten wieder ab (Spratzen des Silbers); Ozon verwandelt es oberflächlich in schwarzes Silberperoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ .

Konz. heiße  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es zu Silbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ , selbst kalte, verd.  $\text{HNO}_3$  zu Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$  (Argentum nitricum, Höllenstein (Prozesse s. Quecksilber S. 277)); heiße  $\text{HCl}$  u. verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sowie schmelzende Alkalihydroxyde greifen es nicht an (Anwend. von Silbertiegeln zu solchen Schmelzoperationen).

Mit S verbindet es sich leicht, weshalb Silbersachen an der Luft durch deren  $\text{H}_2\text{S}$ -Gehalt sich schwärzen durch Überziehen mit Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$  (künstl. dargestellt Tulasilber oder oxydiertes Silber genannt).

Feinverteiltes Ag löst sich in Kaliumcyanid u. Kaliumsulfocyanid (Entfernung von Silberflecken auf Haut, Wäsche usw.).

Halogene verbinden sich damit direkt zu Halogensilber, z. B. zu Silberchlorid,  $\text{AgCl}$  u. Silberbromid,  $\text{AgBr}$ , die auch aus Silbersalzlös. durch Alkalihalide u. Halidsäuren fallen (s. S. 276,3), sich am Lichte schwärzen u. daher zur Darst. fotogr. Platten, Films u. Papiere dienen (S. 134).

Reduktionsmittel scheiden aus Lös. der Silberverb. in  $\text{NH}_3$  (s. S. 276,2) leicht Silbermetall ab, u. zwar meistens als graues, feines u. daher chem. sehr wirksames Pulver, molekulares Silber genannt, oder als Silberspiegel, d. h. als an den Wänden der Glasgefäße haftender zusammenhängender Belag (Darst. von Spiegeln u. Nachweis von Aldehyden).

Manche Reduktionsmittel fallen kolloides Silber, das mit etwas Leim als Schutzkolloid (S. 88) als Argentum colloidal, Argentocoll, Collargol, mit Lysalbin- oder Protalbinsäure als Lysargol, Collargolum, med. Anwend. findet u. ebenso durch elekt. Zerstäubung erhaltenes kolloides Silber als Fulmargin, Dispargen, Electrargol (s. ferner med. Eiweißpräparate).

Auch gelbe, rote, blaue Modif., bzw. Lös. des kolloiden Silbers, die leicht wieder in gew. Silber übergehen, sind bekannt.

#### a. Legierungen des Silbers.

Ag ist zum Verarbeiten zu weich, aber ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht dessen Härte, ohne die weiße Farbe zu ändern.

Den Gehalt der Legierungen an Ag (den Feingehalt) gab man früher in Loten an (1 Mark Silber = 16 Lot); Silbergeräte sind meist zwölflötig, enthalten also  $\frac{12}{16}$  Silber; jetzt bezeichnet man den Feingehalt durch Tausendstel, Reichssilbermünzen haben einen Feingehalt von 900/1000.

Silberlegier. mit über 15 Proz. Cu sind gelblich; um solche Gegenstände silberglänzend zu machen, werden sie geglüht, wodurch an der Oberfläche  $\text{CuO}$  entsteht, das durch verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  entfernt wird (S. 241).

Andere Metalle versilbert man durch Aufhängen an der in Kaliumsilbercyanidlös.  $\text{KAg}(\text{CN})_2$  tauchenden Kathode eines elekt. Stromes.

Zuweilen versilbert man noch durch Bürsten der Oberfläche der Metalle mit Silberamalgam u. nachfolgendes Erhitzen, wodurch das Quecksilber verdampft (Feuerversilberung). Versilbern von Glas s. oben.

## b. Verbindungen des Silbers.

**Silberoxyd**,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , fällt aus Silbersalzlös. mit Alkallilauge, da zuerst ent<sup>stehendes Silberhydroxyd</sup>,  $\text{Ag}(\text{OH})$ , sofort in  $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  zerfällt.

Es ist ein braunschwarzes, amorphes, oxydierendes Pulver; feucht, verhält es sich wie  $\text{AgOH}$ , d. h. als starke Base, erhitzt zerfällt es in  $\text{Ag}_2 + \text{O}$ .

$\text{NH}_3$  fällt aus Silbersalzlös. ebenfalls  $\text{Ag}_2\text{O}$ , das sich aber im Überschusse zu komplexem Ammoniumsilberhydroxyd,  $(\text{NH}_3\text{Ag})\text{OH}$  löst.

Silberperoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}_2$ , s. S. 270, Silbersuboxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , s. S. 269.

Übergießt man  $\text{Ag}_2\text{O}$  mit zur Lös. ungenügenden Mengen von  $\text{NH}_3$ -Lös., so entsteht explodierendes, schwarzes Silbernitrid,  $\text{Ag}_3\text{N}$  (S. 233).

**Silberchlorid**,  $\text{AgCl}$ , findet sich als Hornsilber u. fällt aus Silbersalzlös. mit  $\text{HCl}$  oder Chloridlös. als amorpher, weißer, käsiger Niederschlag,  $\text{AgNO}_3 + \text{HCl} = \text{AgCl} + \text{HNO}_3$ . Am Lichte wird es violett u. dann schwarz (Anw. für fotogr. Kopierpapiere, S. 187); es ist unl. in Säuren, leichtl. in  $\text{NH}_3$  ferner in Kaliumcyanid oder Natriumthiosulfat (Fixiermittel in der Photographie, S. 134), in konz. Lös. von Alkalichloriden oder Ammoniumchlorid, wobei Doppelsalze, bzw. komplexe Verb. entstehen.

Durch nasz.  $\text{H}$  (Zink u.  $\text{HCl}$ ) wird es zu molekularem Silber (S. 275) reduziert, durch Schmelzen mit Alkalicarbonaten zu blankem Silber (S. 274).

**Silberbromid**,  $\text{AgBr}$ , fällt aus Silbersalzlös. durch  $\text{HBr}$  oder Bromidlös. gelbweiß, amorph schwerl. in  $\text{NH}_3$  (Anw. zu fotogr. Platten S. 187).

**Silberjodid**,  $\text{AgJ}$ , fällt aus Silbersalzlös. durch  $\text{HJ}$  oder Jodidlös. als gelbliches, amorphes Pulver, unl. in  $\text{NH}_3$ , wenig lichtempfindlich.

**Silbernitrat**,  $\text{AgNO}_3$ , wird durch Lösen von Silber in  $\text{HNO}_3$  u. Abdampfen in Krist. erhalten (\**Argentum nitricum crystallisatum*):

Es ist leichtl. in  $\text{W}$ . u.  $\text{Wg}$ , wirkt ätzend, schwärzt sich mit org. Stoffen, z. B. Haut, Leinwand, namentlich am Lichte, durch Reduktion zu Silber (Anw. als Zeichentinte für Weißzeug); bei  $200^\circ$  schmilzt es, weiter erhitzt entsteht Silbernitrit,  $\text{AgNO}_2$ , u. schließlich  $\text{Ag} + \text{N} + \text{O}_2$ .

In Stängelchen gegossen heißt es Höllenstein, *Lapis infernalis*, \**Argentum nitricum fusum*; verschmolzen mit  $\text{KNO}_3$  heißt es \**Argentum nitricum cum Kalio nitrico*, *Argentum nitricum mitigatum*.

## c. Erkennung der Silberverbindungen.

1. Auf Kohle mit Soda andauernd geschmolzen, liefern sie dehnbare Körnchen von Silber, ohne Beschlag (S. 274<sub>1</sub>).

2. Mit Ausnahme des Jodids u. Sulfids sind alle Silberverb. in überschüssigem  $\text{NH}_3$  leichtl. zu komplexen Silberamminsalzen (S. 33).

3.  $\text{HCl}$  oder Chloride fällen weißes Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ , lösl. in  $\text{NH}_3$  (s. 2), unl. in Säuren, am Lichte sich schwärzend (S. 187).

4.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt amorphes, schwarzes Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$  (S. 269), unl. in verd. Säuren u. in  $\text{NH}_3$ .

5. Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber fällen aus Silbersalzlös. feingeteiltes, schwarzes Silber, unl. in  $\text{HCl}$  (Prozeß s. 273<sub>3</sub>).

## 3. Quecksilber oder Hydrargyrum oder Mercurius.

Atomgewicht 200,6 = Hg. Schon im Altertum bekannt.

**Vork.** Gediegen in geringer Menge in Tropfen im Gestein verteilt; meist als Zinnober,  $\text{HgS}$ , in dunkelroten krist. Massen oder Krist., ferner als Quecksilberhornerz,  $\text{HgCl}$ , u. in manchen Fahlerzen (S. 222).

**Darst.** 1. Durch Rösten des Zinnobers bei Luftzutritt:  $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{Hg} + \text{SO}_2$ , oder Erhitzen desselben mit Eisen oder Kalk:  $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Hg}$ ;  $4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4 + 4\text{Hg}$ ; die Dämpfe des Quecksilbers verdichten sich in Vorlagen, worauf man dasselbe durch feines Leder

preßt u. nochmals destilliert; hierbei scheiden sich schmierige Massen ab, aus Ruß, K.W. usw. bestehend, Stuppfett genannt.

2. Rein durch Stehen von käuflichem Hg mit Ferrichloridlös. oder verd. Salpetersäure, welche nur beigemengte Metalle lösen.

*Eigensch.* Quecksilber, \*Hydrargyrum (hydor flüssig, argyros Silber), Mercurius vivus, das einzige bei gew. Temp. flüssige u. etwas flüchtige Metall ist silberweiß, vom spez. Gew. 13,5, krist. bei  $-39^{\circ}$ , siedet bei  $357^{\circ}$  u. bildet giftige Dämpfe. Rein fließt es als glänzender, runder Tropfen, unrein als matter, länglicher Tropfen (Schweifbildung).

Läßt man den elekt. Lichtbogen in mit Hg-Dampf gefüllten Glasröhren brennen, so entsteht ein intensives, an violetten u. ultravioletten Strahlen reiches Licht (Quecksilberbogenlampen); bestehen die Röhren aus Quarzglas (Uviolglas), so lassen sie auch die ultravioletten Strahlen hindurch (Uviollampen, die chem. u. med. Anw. finden).

Kalte oder schwach erwärmte  $\text{HNO}_3$  löst Hg zu Mercuronitrat:  $3\text{Hg} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{HgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ ; heiße, überschüssige  $\text{HNO}_3$  löst Hg zu Mercurinitrat:  $3\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$ ; konz. kalte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es nicht, heiße  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es zu Mercurosulfat:  $2\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ , oder zu Mercurisulfat:  $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ ; von HCl wird es nicht angegriffen.

Die in W. leichtl. Nitrate u. Sulfate scheiden mit mehr W. entspr. bas. Salze ab' z. B.  $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Hg}_2\text{O}$  u.  $\text{HgSO}_4 + \text{HgO}$ .

Mit O verbindet sich Hg beim Erhitzen bis nahe an seinen Siedepunkt (z. B. an der Luft) zu rotem, krist. Mercurioxyd,  $\text{HgO}$  (Hydrarg. oxydatum), das weiter erhitzt wieder zerfällt:  $\text{HgO} \rightleftharpoons \text{Hg} + \text{O}$ .

Mit S feucht verrieben, bildet es schwarzes, mikrokristallin. Mercurisulfid,  $\text{HgS}$  (s. S. 281<sub>3</sub>), das durch Sublimation in rotes, grobkristallin. Mercurisulfid,  $\text{HgS}$  (Zinnober), übergeht; beide sind unl. in Säuren.

Mit Chlor erhitzt, oder durch Lösen in Königsw. (S. 269) u. Abdampfen, entsteht in W. lösl., giftiges, weißes krist. Mercurichlorid,  $\text{HgCl}_2$  (Sublimat), das mit Hg erhitzt als in W. unl., weißes, krist., wenig giftiges Mercurochlorid,  $\text{HgCl}$  (Kalomel), sublimiert; letzteres fällt auch aus Mercurosalzlös. durch HCl oder Chloride.

Mit den entspr. Mengen Jod verrieben bildet es krist., scharlachrotes, giftiges Mercurijodid,  $\text{HgJ}_2$ , bzw. amorphes, wenig giftiges grüngelbes Mercurojodid,  $\text{HgJ}$ ; beide sind unl. in W. u. entstehen auch durch Fällen von Mercuri-, bzw. Mercurosalzlös. mit KJ.

In sehr kleine Kügelchen verteiltes Hg entsteht durch langes Schütteln von Hg mit Luft oder W. oder durch Verreiben mit Zucker, Fetten usw., wobei die Hg-Kügelchen durch die dazwischen lagernden Schichten von Luft, W., Fett usw. am Zusammenlaufen gehindert werden; die Verreibung mit Fett heißt graue Quecksilbersalbe \*Unguentum Hydrargyri cinereum.

Graues feinpulveriges Hg fällt aus allen Hg-Salzlös. durch überschüssiges Stannochlorid (s. Erkenn. der Zinnverb.).

Kolloides Hg (Hyrgol) fällt als schwarzes in W. lösl. Pulver aus verd. Mercuronitratlös. ( $\text{HgNO}_3$ ) durch Stannonitratlös. (S. 281<sub>5</sub>); es dient mit Fett verrieben als Mercurkolloidsalbe.

Einwertig bildet Hg die Mercuroverb., zweiwertig die Mercurverb.; seine lösl. Verb. sind meistens sehr giftig, beim Erhitzen sind die Hg-Verb. flüchtig, zum Teil unter Zersetzung. Mit  $\text{NH}_3$  bilden die Quecksilbersalze komplexe Salze, von denen Mercuriammoniumchlorid,  $(\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$ , das als weißer Praecipitat med. Anw. findet.

#### a. Legierungen des Quecksilbers.

Sie heißen Amalgame (S. 240) u. werden durch Vereinigung der Metalle erhalten, denn alle Metalle (außer Eisen) lösen sich schon in der Kälte in Hg, die Alkalimetalle unter Feuererscheinung; ferner erhält man viele Amalgame, wenn man Hg zu Metallsalzlös. setzt oder das betr. Metall in Quecksilbernitratlös. legt. Hg-reiche Amalgame sind flüssig, Hg-arme fest u. oft kristallin.; manche halten selbst auf  $450^\circ$  erhitzt noch Hg zurück.

Zinnamalgame dient zum Belegen der Spiegel, Zinn-Zinkamalgame für Reibkissen der Elektrisiermaschinen, Silber-, Cadmium-, Kupferamalgame als Zahnplombe. Amalgame des Aluminiums oder Magnesiums entwickeln mit W. einen H-Strom unter Bild. unl. Oxyde, weshalb sie als wichtige neutrale Reduktionsmittel dienen, Amalgame der Alkalien entwickeln nur langsam H unter Bild. von Alkalilaugen (S. 243, 2), Ammoniumamalgame s. S. 253.

#### b. Verbindungen des einwertigen Quecksilbers.

Die Dampfdichte einiger Mercuroverb. u. die Eigensch. der meisten Mercuroverb. leicht ein Atom Hg abzuspalten, führen zur Annahme, daß in der Mol. von Mercuroverb. zwei Hg-Atome vorkommen u. wie in den Mercuroverb. zweiwertig auftreten, so daß z. B. zu schreiben wäre  $\text{Cl}^-\text{Hg}^+\text{Hg}^-\text{Cl}$  statt  $\text{Hg}^-\text{Cl}$ .

**Mercurooxyd**,  $\text{Hg}_2\text{O}$ , Quecksilberoxydul, fällt als amorphes, braunschwarzes Pulver aus Mercurosatzlös. mit Alkalilauge oder Kalkw., da Mercurohydroxyd,  $\text{HgOH}$ , sofort  $\text{Hg}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  bildet; es zerfällt bei  $100^\circ$  oder im Lichte in  $\text{HgO} + \text{Hg}$ , Säuren lösen es zu entspr. Mercurosätzen.

**Mercurosulfid**,  $\text{Hg}_2\text{S}$ , ist unbekannt, da es durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus Mercurosatzlös. gefällt sich sofort spaltet:  $2\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{HNO}_3 + \text{Hg} + \text{HgS}$ .

**Mercurochlorid**,  $\text{HgCl}$ , Quecksilberchlorür, Kalomel (Vork. S. 276). Darst. 1. Aus Mercuronitratlös. mit  $\text{HCl}$  oder mit der Lös. eines Chlorids fällt es als rein weißes, amorphes Pulver (*Hydrargyrum chloratum mite praecipitatione seu via humida paratum*).

2. Beim Erhitzen von Mercurichlorid mit Quecksilber:  $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgCl}$ , oder von Mercurisulfat mit Kochsalz u. Quecksilber:  $\text{HgSO}_4 + 2\text{NaCl} + \text{Hg} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HgCl}$ , sublimiert es als strahlig kristallin., gelblichweiße Masse, zerrieben ein gelbweißes Pulver gebend (*\*Hydrargyrum chloratum, Hydr. chloratum mite sublimatione paratum*).

3. Kühlt man die bei Darst. 2 entweichenden Mercurochloriddämpfe durch Leiten in Wasserdampf schnell ab, so erhält man  $\text{HgCl}$  als feines, rein weißes, mikrokrist. Pulver (*\*Hydrargyrum chloratum vapore paratum*).

4. Aus erwärmter Mercurichloridlös. fällt es durch  $\text{SO}_2$  als weißes, kristallin. Pulver:  $2\text{HgCl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HgCl} + 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Eigensch.** Es ist unl. in W., Wg., Ä., verd. Säuren, lösl. in konz. Säuren zu den entspr. Mercurisätzen, in  $\text{HCl}$  oder Alkalichloridlös. beim Kochen unter Abscheidung von Hg zu Mercurichlorid; letzteren Zerfall erleidet es auch teilweise am Tageslicht; erhitzt verdampft es ohne zu schmelzen.

Mit Alkalilauge übergossen wird es in braunschwarzes Mercurooxyd verwandelt, mit  $\text{NH}_3$  übergossen wird es schwarz (kalos schön, melas schwarz), indem ein Gemenge von Hg u. Mercuriammoniumchlorid (S. 280) entsteht. Kolloides Mercurochlorid findet als Kalomel med. Anw.

**Mercurojodid**,  $\text{HgJ}$ , Quecksilberjodür, *Hydrargyrum jodatum flavum*. Darst. 1. Durch Verreiben der entspr. Mengen Hg + J.

2. Durch Fällen verd., überschüssiger Mercuronitratlös. mit Jodkalium.

*Eigensch.* Amorphes, grüngelbes, in W. u. Wg. unl. Pulver, am Lichte allmählich, beim Erhitzen rasch zerfallend in  $\text{HgJ}_2 + \text{Hg}$ , u. ebenso mit etwas überschüssiger, wäss. Kaliumjodidlösung (s.  $\text{HgJ}_2$ ).

**Mercurosulfat**,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , Darst. S. 277 fällt auch aus konz. Mercuronitrat-lös. durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in schwerl. Krist., beim Erhitzen zerfallend in  $\text{Hg}_2 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ , mit W. grüngelbes, unlösl., bas. Mercurosulfat,  $\text{Hg}_2\text{O} + \text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ , bildend.

**Mercuronitrat**,  $\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , Hydrargyrum nitricum oxydulatum, Darst. S. 245, bildet in W. lösl. Krist., mit mehr W. zerfallend in saures Salz u. sich abscheidendes, hellgelbes, bas. Salz,  $\text{HgOH} + \text{HgNO}_3$ .

Aus der wässrigen Lös. fällt  $\text{NH}_3$  ein Gemenge von Hg mit Mercuriammoniumnitrat als amorphes schwarzes Pulver (schwarzer Präzipitat, Hydr. oxydulatum nigrum oder Mercurius solubilis Hahnemanni).

### c. Verbindungen des zweiwertigen Quecksilbers.

**Mercurioxyd**,  $\text{HgO}$ , Quecksilberoxyd. Bild. aus Hg an der Luft S. 277.

*Darst.* 1. Erhitzt man Mercurinitrat mit Quecksilber, bis keine roten Dämpfe von  $\text{NO}_2$  mehr entweichen:  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{Hg} = 4\text{HgO} + 2\text{NO}$ , so hinterbleibt  $\text{HgO}$  als rotes, kristallin. Pulver (\*Hydr. oxydatum, Hydr. praecipitatum rubrum, Roter Präzipitat).

2. Alkalilauge oder Kalkw. fällt aus Mercurisalzlös.  $\text{HgO}$  als gelbes, amorphes Pulver (Hydr. oxydatum flavum, \*Hydr. oxyd. pulti-forme seu via humida paratum), da entstehendes  $\text{Hg}(\text{OH})_2$ , sofort zerfällt.

*Eigensch.* Es ist unlösl. in W., leichtlösl. in Säuren; erhitzt wird es zinnberrot, dann dunkel u. beim Erkalten wieder rot; bei Rotglut zerfällt es in  $\text{Hg} + \text{O}$ , mit  $\text{NH}_3$ -Lös. übergossen bildet es weißes Quecksilberoxyd-ammoniak,  $2\text{HgO} + \text{NH}_3$ , das erhitzt explodiert.

**Mercurisulfid**,  $\text{HgS}$ . *Vork.* Als Zinnober in roten Krist., als Metazinnabazit in schwarzen Kristallen.

*Darst.* 1. Schwarzes, mikrokristallin. Mercurisulfid, Hydr. sulfuratum nigrum, fällt durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus Mercurisalzlös., u. entsteht auch durch andauerndes Verreiben der entspr. Mengen Hg u. angefeuchtetem S; es ist leichtl. in Alkalisulfiden im Gegensatz zur grobkristallin. roten Modif., u. wie diese unl. in Ammoniumsulfiden.

2. Rotes, kristallin. Mercurisulfid, \*Hydr. sulfuratum rubrum, wird durch Sublimation von schwarzem  $\text{HgS}$  bei Luftabschluß in dunkelroten Massen erhalten, die zerrieben scharlachrot werden (Vermillion, Chinesisch-rot, künstlicher Zinnober); es entsteht auch bei längerem Erwärmen von rot, künstlicher Zinnober); es entsteht auch bei längerem Erwärmen von schwarzem  $\text{HgS}$  mit zur Lös. ungenügenden Mengen von Alkalisulfidlös.

*Eigensch.* Beide Modif. sind ungiftig, unl. in W., Wg.,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , leichtl. in Königsw. zu Mercurichlorid; heiße konz.  $\text{HCl}$  verwandelt sie in die weiße Verb.  $\text{HgCl}_2 + 2\text{HgS}$ , an der Luft erhitzt zerfallen sie in  $\text{Hg} + \text{SO}_2$  (S. 276, 1).

**Mercurichlorid**,  $\text{HgCl}_2$ , Quecksilberchlorid, Sublimat, \*Hydrargyrum bichloratum, Hydrarg. bichlor. corrosivum.

*Darst.* 1. Durch Lösen von Hg in Königsw. u. Abdampfen (S. 277).

2. Durch Erhitzen einer trocknen Verreibung von Natriumchlorid mit Mercurisulfat, wobei  $\text{HgCl}_2$  sublimiert:  $2\text{NaCl} + \text{HgSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HgCl}_2$ .

*Eigensch.* Sublimiert bildet es körnig kristallin. weiße Massen, zerrieben ein weißes Pulver gebend (s. Mercurchlorid), lösl. in 16 T. W. oder in 3 T. Wg. mit saurer Reaktion (S. 84) u. beim Abdampfen aus diesen Lös.

Reduzierende Stoffe (S. 174, 2 u. S. 281, 4) führen es in unl. Mercurchlorid, in rhomb. Prismen krist.; mit siedender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verdampft es unzersetzt.

oder Hg über; mit Alkalichloriden bildet es neutrale, in W. leichtl. Doppelsalze, z. B.  $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ , bzw. komplexe Salze (S. 33).

Es verhindert die Fäulnis org. Stoffe, da es mit deren Eiweiß unl. Verb. bildet (Anw. von Eiweißlös. als Gegengift).

\*Pastilli Hydrargyri bichlorati, Angererpastillen, enthalten gleiche Teile Mercurichlorid u. Kochsalz u. werden rot gefärbt.

Kochsalz bewirkt leichtere Löslichkeit mit neutraler Reaktion u. daher mildere Wirkung (s. oben) u. gestattet die Anw. von gew. W. zum Lösen,

dessen Carbonate sonst Mercurioxychlorid fällen; dabei wird aber die Jonisation von  $\text{HgCl}_2$  u. dementspr. seine antisept. Wirkung vermindert (S. 83).

**Mercuriammoniumchlorid**,  $(\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$ , \*Hydr. praecipitatum album (Hydr. amidato-bichloratum, Weißer Präzipitat) fällt aus Mercurichloridlös. durch überschüssige Ammoniaklös.:  $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl} + (\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$ , als amorphes Pulver, unl. in W. u. Wg., leichtl. in Säuren.

Erhitzt verdampft es unter Zersetzung ohne zu schmelzen u. heißt daher unschmelzbarer weißer Quecksilberpräzipitat, zum Unterschiede vom schmelzbaren Mercuridiammoniumchlorid,  $\text{ClH}_2\text{N}^-\text{Hg}^+\text{NH}_2\text{Cl}$ .

**Mercurijodid**,  $\text{HgJ}_2$ , Quecksilberjodid, \*Hydrargyrum bijodatum, Hydr. bijodatum rubrum. Darst. 1. Analog dem Mercuriojodid durch Verreiben entspr. Mengen Quecksilber u. Jod.

2. Gew. durch Fällen von Mercurichloridlös. mit Kaliumjodidlös., wobei zuerst vorübergehend die gelbe Modif. entsteht.

*Eigensch.* Scharlachrotes Pulver aus quadratischen Oktaedern, unl. in W., lösl. in Wg., lösl. in Kaliumjodidlös. oder Mercurichloridlös.

Beim Sublimieren, bzw. beim Erhitzen auf  $126^\circ$ , geht es in eine gelbe, rhombische Modif. über, die sich rasch, namentlich am Lichte oder durch Drücken, wieder in die rote quadratische Modif. verwandelt.

Auch eine farblose rhombische unbeständige Modif. ist bekannt.

Nesslers Reagens ist mit Alkallauge versetzte Lös. des Mercurijodids in Kaliumjodidlös. (bzw. d. kompl. Salzes  $\text{K}_2\text{HgJ}_4$ , s. unten), welches zur Erkennung von  $\text{NH}_3$  u. dessen Salzen dient, mit denen es braune Fällung

oder Trübung von Oxydimercuriammoniumjodid gibt, O  $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NH}_2\text{J}$ ; dieses ist ein Salz von O  $\left\langle \begin{smallmatrix} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{NH}_2\text{OH}$ , der Millonschen Base, die beim Schüt-

teln von  $\text{HgO}$  mit  $\text{NH}_3$ -Lös. als hellgelbes Pulver entsteht; ihr Chlorid entsteht durch längere Einw. von  $\text{H}_2\text{O}$  auf Mercuriammoniumchlorid

Konz. Kaliumjodid-Mercurijodidlös. dient wegen ihres hohen spezif. Gew. in der Gesteinsanalyse zur mechan. Trennung (S. 47).

**Mercurisulfat**,  $\text{HgSO}_4$  (Darst. S. 277), bildet farblose Krist. mit wenig W. in weißes bas. Salz,  $\text{HgSO}_4 + \text{HgO}$  zerfallend, mit mehr W. in unl. gelbes

Basisches Mercurisulfat,  $\text{HgSO}_4 + 2\text{HgO}$  (Turpethum minerale).

**Mercurinitrat**,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , Hydrargyrum nitricum oxydatum, entsteht beim Lösen von  $\text{Hg}$  in heißer, überschüssiger  $\text{HNO}_3$  (Prozeß S. 277) u. Abdampfen in Krist., welche je nach dem Grade des Abdampfens versch. Mengen Kristallw. enthalten, z. B.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

Es ist ein Zwischenprodukt der Darst. der Knallsäure, fällt Harnstoff aus seinen Lös. u. dient als Millonsches Reagenz zur Erk. von Eiweiß; gegen  $\text{NH}_3$  verhält es sich analog dem  $\text{HgCl}_2$  (s. Mercuriammoniumchlorid), mit W. scheidet es, bei Abwesenheit von viel  $\text{NHO}_3$ , gelbe.

Basische Mercurinitrate, z. B.  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$ , ab.

**Komplexe Mercurisalze** sind die schon erwähnten Verb.  $(\text{NH}_2\text{Hg})\text{Cl}$  u.  $\text{Cl}(\text{H}_2\text{N}^-\text{Hg}^+\text{NH}_2)\text{Cl}$  mit den Kationen  $(\text{NH}_2\text{Hg})^+$  u.  $(\text{H}_2\text{N}^-\text{Hg}^+\text{NH}_2)^+$ .

Die beim Lös. von  $\text{HgJ}_2$  in 2 KJ entstehende Verb.  $\text{K}_2(\text{HgJ}_4)$  enthält das Anion  $(\text{HgJ}_4)^-$ , die beim Lös. von  $\text{HgCl}_2$  in 2 NaCl entstehende Verb.  $\text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$  das Anion  $(\text{HgCl}_4)^-$ ; die Millonsche Base u. deren Salze enthalten das Kation  $(\text{O}^-\text{Hg}_2^+\text{NH}_2)^+$ .

In manchen der komplexen Salze ist  $\text{Hg}$  durch die üblichen Reagenzien nachzuweisen (s. S. 32), da die Bild. des betr. komplexen Salzes nur bis zu einem Gleichgew. verläuft:  $2\text{NaCl} + \text{HgCl}_2 \rightleftharpoons \text{Na}_2(\text{HgCl}_4)$ .

#### d. Erkennung der Quecksilberverbindungen.

1. Mit Alkalicarbonat in einem Glasröhrchen erhitzt, scheiden sie in kälteren Teile des Röhrchens ein graues Sublimat von Quecksilber ab.

2. Aus allen  $\text{Hg}$ -Salzlös. schlägt Kupfer auf sich  $\text{Hg}$  als grauen Überzug ab, der gerieben glänzend wird, erhitzt verdampft.

3. Aus allen Hg-salzlös. fällt  $H_2S$ , schwarzes Mercurisulfid,  $HgS$ , durch seine Unlöslichkeit in heißer  $HNO_3$ , nebst den Platinsulfiden, von allen anderen Metallsulfiden unterschieden. (Es fällt auch aus Mercurosalzlös., da das entstehende Mercurosulfid,  $Hg_2S$ , sofort in  $Hg + HgS$  zerfällt).

4. Aus allen Hg-salzlös. fällt Stannochlorid weißes Mercurochlorid,  $HgCl_2$ , bzw. graues, feinverteiltes Hg (s. S. 278 u. S. 293).

5. Aus Mercurosalzlös. fällt Alkalilauge schwarzes Merkurooxyd,  $Hg_2O$ , Ammoniak schwarze Gemenge von Hg u. Mercuroammoniumsalzen, Kaliumjodid, fällt gelbgrünes Merkurojodid,  $HgJ$ , Salzsäure weißes Mercurochlorid,  $HgCl$ , das durch  $NH_3$  schwarz wird (S. 278).

6. Aus Mercurisalzlös. fällt Alkalilauge gelbes amorphes Mercurioxyd,  $HgO$  (Hydrarg. oxydatum via humida paratum), Ammoniak weiße Mercuriammoniumverb., Kaliumjodid rotes Mercurijodid,  $HgJ_2$ .

### Elemente u. Verbindungen der Erdmetallgruppe.

#### Aluminium. Gallium. Indium. Thallium.

Diese Elemente treten in ihren Verb. dreiwertig auf u. letztere haben miteinander größte Ähnlichkeit; Gallium u. Indium treten außerdem zweiwertig, Thallium u. Indium auch einwertig auf.

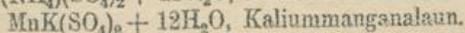
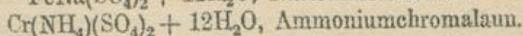
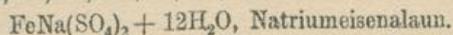
Sie werden von allen anorg. Säuren zu entspr. Salzen gelöst, verbrennen an der Luft erhitzt zu Oxyden u. verbinden sich bei hoher Temp. mit C zu Carbiden, mit N zu Nitriden, z. B. zu  $Al_4C_3$ ,  $AlN$ .

Sie unterscheiden sich von den Alkali- u. Erdalkalimetallen dadurch, daß sie auch durch  $NH_3$  als Hydroxyde fällbar sind, kompakt W. erst bei hoher Temp. zersetzen, ferner daß Indium, Thallium, Gallium durch  $H_2S$  als Sulfide gefällt werden u. daß ihre Hydroxyde, außer Basencharakter auch die Eigensch. schwacher Säuren haben, weshalb sie sich auch in starken Basen zu entspr. Salzen lösen, z. B.  $Al(OH)_3 + 3KOH = K_3(AlO_2) + 3HOH$ .

Dreiwertig bilden sie, außer Thallium, mit Oxalsäure leichtl. Salze (Trennung von den seltenen Erdmetallen, S. 288), ferner mit  $H_2SO_4$  leichtl. Sulfate; letztere verbinden sich mit den Sulfaten der Alkalimetallgruppe, des Silbers u. einwert. Thalliums zu analog konstituierten, isomorphen Doppelsalzen, welche alle mit 12 Mol.  $H_2O$  in regulären Oktaedern krist., in W. schwerer lösl. sind wie die einfachen Sulfate, u. Alaune heißen, z. B.  $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$ , Kaliumaluminiumalaun.

Nach dem in ihnen enthaltenen einwert. Metall heißen Alaune Kalium-, Ammonium-, Silber-, Thalliumalaun usw. Wie die Sulfate der Erdalkalimetalle geben auch die Sulfate des dreiwert. Eisens, Kobalts, Mangans, Vanadiums mit den Sulfaten der erwähnten einwert. Metalle Doppelsalze analoger Zusammensetzung u. Kristallform, weshalb sie gleichfalls „Alaune“ genannt werden.

Alaune heißen also alle isomorphen Doppelsalze der Formel  $KAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ , wobei  $K = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl, NH_4$  u.  $Al = Al, Fe, Mn, Cr, In, Ga, Tl, Co, V$  sein kann, z. B.



## 1. Aluminium.

Atomgewicht 27,1 = Al. Entdeckt von Wöhler 1827.

*Vork.* 1. Es ist das drittverbreitetste Element auf der Erde (S. 5), findet sich nur gebunden, aber nicht im Tierreich u. nur in wenigen Pflanzen.

2. In den meisten Doppelsilicaten, welche außer als Mineralien auch in Gemengen als Gesteine gebirgsbildend auftreten (Zentralalpen, Himalaja, Kordilleren usw.), ferner als Kryolith (Eisenstein),  $AlF_3 + 3NaF$ , in mächtigen Lagern in Grönland.

Aluminiumsilicat,  $2Al(HSiO_4) + H_2O$ , findet sich rein als weißer Ton (Kaolin, Porzellanerde) unrein, gefärbt (namentlich durch Eisenverb. rot bis braun) verbreitet als gewöhnl. Ton; die Tone geben mit W. weiche formbare Massen, die beim Glühen wasserfrei werden u. dann harte, in W. nicht mehr erweichende Massen (gebrannten Ton) bilden, die um so feuerfester sind, je reiner der Ton war; hierauf beruht die Erzeugung der Tonwaren vom Ziegelstein bis zum Porzellan, welche alle geglühte, mehr oder minder reine, wasserfreie Aluminiumsilicate sind u. oft glasiert, d. h. mit einer dünnen Schicht eines glasartigen Silicats überzogen werden.

Natürliche u. künstliche geglühte Calciumaluminiumsilicate bilden den Zement (hydraulischen Kalk).

3. Aluminiumoxyd,  $Al_2O_3$  (Tonerde), findet sich in grauen, kristallin. Massen als Schmirgel, krist. farblos als Korund, gefärbt als die Edelsteine Rubin u. Saphir; Aluminiumhydroxyde,  $Al(OH)_3$  usw., u. Salze derselben mit Basen (die Aluminate, S. 381) bilden versch. Mineralien.

*Darst.* 1. Durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder von Kryolith mit Natrium:  $AlCl_3 + 3Na = Al + 3NaCl$ .

2. Im großen durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd (Tonerde), gelöst in geschmolzenem Kryolith (s. oben), mit Elektroden aus Kohle.

Hierbei verbrennt an der Anode der O zu CO, meist mit entstehendes Fluor entweicht als  $CF_4$ , während das Al sich unter der Schmelze abscheidet; da bei Anw. unreiner Tonerde auch dessen Eisen, Silicium usw. in das Al übergehen u. so dessen Eigensch. verschlechtern, wird sowohl die Tonerde als auch der Kryolith chem. rein aus Bauxit usw. hergestellt.

*Eigensch.* Silberweißes, hartes, dehnbares Metall, vom spezif. Gew. 2,6, guter Leiter der Wärme u. Elekt., bei  $660^\circ$  schmelzend, ohne sich zu oxydieren; bei etwa  $1800^\circ$  verdampft es u. verbrennt dann bei Luftzutritt zu weißem Aluminiumoxyd,  $Al_2O_3$ , gepulvert oder in dünnen Blättchen verbrennt es mit glänzender Flamme u. zersetzt W. unter Bild. von  $Al(OH)_3$ .

Mit Halogenen verbindet es sich beim Erwärmen zu den entspr. flüchtigen, krist. Haliden, z. B. zu  $AlCl_3$ , mit Schwefel erhitzt zu  $Al_2S_3$ , in Alkalilauge löst es sich zu Aluminaten, z. B.  $Al + 3KOH = K_3(AlO_3) + 3H$ .

In HCl löst es sich unter H-Entw. zu Aluminiumchlorid,  $AlCl_3$ , in heißer konz.  $H_2SO_4$  unter  $SO_2$  Entw. zu Aluminiumsulfat,  $Al_2(SO_4)_3$ ; von  $HNO_3$  oder von verd.  $H_2SO_4$  wird es kaum angegriffen, da es sich mit einer dünnen Schicht von H-, bzw. NO-Gas überzieht; erwärmt oder im Vakuum löst es sich in beiden leicht, da dann die schützenden Gase entweichen, zu Aluminiumsulfat, bzw. Aluminiumnitrat,  $Al(NO_3)_3$ .

*Anw.* Wegen seiner Leichtigkeit u. Luftbeständigkeit wird Al zu

Gebrauchsgegenständen verarbeitet, da es sich aber in Kochsalzlös. (Meerw.) u. verd. org. Säuren langsam löst, ist seine Anw. eine begrenzte; ausgehämmt dient es als Blattaluminium (Alolit) statt Blattsilber, gepulvert in der Feuerwerkerei u. zur Darst. von Metallacken, Sicherheitssprengstoffen (S. 206) u. namentlich als energisches Reduktionsmittel, denn bei seinem Schmelzpunkt reduziert es alle Metalloxyde (außer MgO) u. daher auch solche, welche Kohle nur im elekt. Ofen reduziert.

Das dabei entstehende  $Al_2O_3$  schmilzt bei der hohen Temp., so daß das reduzierte Metall ungehindert zu großen Stücken zusammenfließen kann; so werden viele, früher kaum schmelzbare u. durch Reduktion abscheidbare Metalle rein u. in großer Menge dargestellt (Aluminothermie); die direkte Entzündung des gepulverten Gemenges von Al mit dem Metalloxyd ist jedoch schwierig u. geschieht nach dem Goldschmidtschen Verfahren mit einem Pulver aus  $Al + BaO_2$  (Entzündungsmasse), das man aufschichtet u. mit brennendem Magnesiumdraht entzündet.

Die bei der Oxydation des Al durch Metalloxyde freiwerdende Reaktionswärme, durch welche Temp. bis zu  $3000^\circ$  erreicht werden, dient auch zu techn. Schweiß- u. Schmelzprozessen; hierzu verwendet man Thermit, ein Gemenge von gepulvertem Al mit Eisenoxyd, welches entzündet folgende Reaktion gibt:  $2Al + Fe_2O_3 = Al_2O_3 + 2Fe$ , wobei das gebildete  $Al_2O_3$  auf dem Metall kristallin. erstarrt u. techn. Anw. findet; das abfließende Eisen wirkt durch seine hohe Temp. verschweißend oder als Lötmittel die Metalle verbindend, Thermit dient auch als Zusatz zu Sprengstoffen (S. 206).

#### a. Legierungen des Aluminiums.

Aluminiumbronzen sind Legierungen mit Cu, Magnalium mit Mg; letzteres heißt mit Zinkzusatz Alzen, Zimalium, Zinkalium, Ziskon.

Legierungen mit Messing, Nickel, Eisen, Zinn, s. diese Metalle.

Elektronleichtmetall s. S. 266, Devardasche Legierung s. S. 283.

Duralumin enthält 90 Proz. Al, sowie Cu, Mg, Mn.

Silumin, 14 Proz. Si enthaltend, ist säurebeständiger wie Al.

Aluminiumamalgam wird von W. leicht zersetzt, da sich das Al in Lös. befindet:  $Hg_3Al_2 + 3HOH = 3Hg + 2Al(OH)_3 + 3H$ ; man erhält es durch Einw. von  $HgCl_2$ -Lös. auf Al (S. 278).

#### b. Verbindungen des Aluminiums.

**Aluminiumoxyd, Tonerde,  $Al_2O_3$ .** Vork. In farblosen oder gelben Krist. als Korund, der durch Chrom rot gefärbt Rubin, durch Kobalt blau gefärbt Saphir heißt. In grauen, kristallin. Massen als Schmirgel.

Darst. 1. Amorph durch Glühen von Aluminiumhydroxyd.

2. Kristallisiert beim Goldschmidtschen Verfahren (s. oben), ferner sehr rein, wenn man geschmolzenes, bzw. durch aufgelöste Metalloxyde gefärbtes  $Al_2O_3$ , durch Auftropfen auf einen zugespitzten Tonkegel rasch abkühlt, wobei es Kügelchen bildet, welche die anisotropen Eigensch. der Krist. besitzen (Synth. Darst. der Edelsteine Korund, Rubin, Saphir).

Eigensch. Krist. ist es nach Diamant u. Bor der härteste Stoff u. bildet durchsichtige Prismen; amorphes  $Al_2O_3$  ist im Knallgasgebläse schmelzbar u. nach dem Erkalten eine harte Masse; beide dienen als Alundum, Aloxit, Abrasit zur Darst. feuerfester Gefäße u. gepulvert als Poliermittel (Corubin).

Krist. u. geglühtes amorphes  $Al_2O_3$  sind unl. in Säuren u. können erst durch Schmelzen mit Alkalihydroxyden in lösl. Alkalialuminat, oder mit Alkalihydrosulfaten in lösl. Aluminiumsulfat verwandelt werden.

**Aluminiumhydroxyd,  $Al(OH)_3$ .** Vork.  $Al(OH)_3$  als Hydrargillit u. Bestandteil des Alaunsteins (S. 285);  $Al_2O(OH)_3$  gemengt mit Eisenoxyd als Bauxit;  $AlO(OH)$  als Diaspor. Darst. 1. Aus der Lös. der Aluminiumsalze oder Alaune durch Fällen mit  $NH_3$  oder Alkalilauge:  $AlCl_3 + 3NH_3 + 3H_2O = 3NH_4Cl + Al(OH)_3$ ; auch Natriumcarbonat fällt  $Al(OH)_3$ , da Aluminiumcarbonat sofort durch Hydrolyse zerfällt:  $Al_2(CO_3)_3 + 3H_2O = 2Al(OH)_3 + 3CO_2$ .

2. Im Großen aus Kryolith oder Bauxit nach folgenden Methoden;

Kryolith mit Kalkstein geglüht bildet lösl. Natriumaluminat u. unl. Calciumfluorid:  $(AlF_3 + 3NaF) + 3CaCO_3 = Na_2AlO_3 + 3CaF_2 + 3CO_2$ .

Bauxit mit Natriumcarbonat geglüht gibt Natriumaluminat:  $Al_2O(OH)_3 + 3Na_2CO_3 = 2Na_2AlO_3 + 2H_2O + 3CO_2$ . Hierauf wird  $Na_2AlO_3$  in W. gelöst u. in die Lös. das entweichende  $CO_2$  geleitet, welches  $Al(OH)_3$  abscheidet:  $2Na_2AlO_3 + 3CO_2 + 3H_2O = 3Na_2CO_3 + 2Al(OH)_3$ ; aus der wäss. Lös. wird durch Abdampfen  $Na_2CO_3$  gewonnen (Darst. von Soda S. 247<sub>1</sub>).

3. Neben Kaliumalaun beim Erhitzen von Alaunstein (S. 285<sub>1</sub>).

4. In der Färberei zum Beizen der Gewebe, d. h. zum Tränken derselben mit  $Al(OH)_3$ , worauf sie Farbstoffe binden; man taucht die Gewebe in Lös. von neutralem Alaun (S. 285), Aluminaten oder Aluminiumacetat und kocht sie mit der Farbstofflös. oder setzt sie heißen Wasserdämpfen aus, wodurch  $Al(OH)_3$  fein verteilt auf den Geweben abgeschieden wird.

**Eigensch.** Gallertiger Niederschlag, getrocknet ein amorphes, weißes Pulver (s. Aluminate), unl. in W., lösl. in Säuren; durch Dialyse seiner Lös. in  $AlCl_3$  (S. 69) ist es in kolloider wäss. Lös. (Alutan) erhaltbar.

Es verhält sich, wie andere schwache Basen gegen stärkere Basen wie eine Säure, u. löst sich daher in Alkalilauge (nicht aber im schwachbas.  $NH_3$ ) zu Aluminaten, z. B.  $K_2AlO_3$ , oder zu Metaaluminaten, z. B.  $KAlO_2$ ; durch vorsichtiges Erwärmen kann man  $Al(OH)_3$  stufenweise in Hydrate dieser Verb. überführen:  $Al_2O(OH)_3 = 2Al(OH)_3 - H_2O$  u.  $AlO(OH) = Al(OH)_2 - H_2O$ .

Beim Ausfällen reißt es in der Lös. enthaltene anorg. oder org. Stoffe mit u. verbindet sich mit denselben oder adsorbiert sie (Darst. vieler Lackfarben).

**Aluminate.** Die Lös. von  $Al(OH)_3$  in Alkalihydroxyden scheiden beim vorsichtigen Abdampfen amorphe Aluminate oder Metaaluminate (s. oben) aus;  $CO_2$  zersetzt die wäss. Lös. unter Abscheidung von amorphem  $Al_2O_3$ .

Natriumaluminat  $Na_2(AlO_3)$  u. Natriummetaaluminat,  $Na(AlO_2)$ , letzteres auch durch Schmelzen von  $Al_2O_3$  oder  $2Al(OH)_3$  mit  $Na_2CO_3$  erhalten, scheiden beim Kochen der wäss. Lös.  $Al(OH)_3$  ab (Darst. von Beizen s. oben 3).

Metaaluminate finden sich in der Natur z. B.  $Mg(AlO_2)_2$  als Spinell,  $Be(AlO_2)_2$  als Chrysoberyll,  $Zn(AlO_2)_2$  als Gahnit,  $Fe(AlO_2)_2$  als Pleonast.

**Aluminiumchlorid,  $AlCl_3$ ,** erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyden in  $HCl$  u. vorsichtiges Abdampfen in zerfließlichen Krist.,  $AlCl_3 + 6H_2O$ ; durch Abdampfen der wäss. Lös. bei  $100^\circ$  wird es zersetzt:  $AlCl_3 + 3H_2O = Al(OH)_3 + 3HCl$ ; mit Alkalichloriden bildet es Doppelsalze, u. ebenso die übrigen Aluminiumhalide, z. B.  $AlCl_3 + KCl, AlF_3 + 3NaF$ ; ersteres ist in W. lösl. u. krist. aus dieser Lös. beim Abdampfen unzersetzt aus.

Wasserfreies  $AlCl_3$  erhält man durch Erhitzen von  $Al$  in  $HCl$ -Gas oder von Aluminiumoxyd nebst Kohle in Chlorgas, als zerfließliche, kristallin. Masse:  $Al_2O_3 + 3C + 6Cl = 2AlCl_3 + 3CO$ , die auch bei org. Synth. als Katalysator dient.

Die wäss. Lös. dient zum Karbonisieren der Schafwolle, d. h. zum Entfernen beigemengter Pflanzenteile, die beim Tränken der Wolle mit der Lös. u. Erhitzen zu Pulver zerfallen, dann herausgeklopft werden.

**Aluminiumchlorat,  $Al(ClO_3)_3$ ,** findet in Lös. als Mallebrein med. Anw.

**Aluminiumsulfat,  $Al_2(SO_4)_3$ .** Vork. Als Haarsalz, Federalaun, Aluminitt, (Websterit); im Alaunstein  $AlK(SO_4)_2 + 2Al(OH)_3$ , (Alunit).

Darst. 1. Durch Lösen von nach oben 2 gewonnenen  $Al(OH)_3$  in  $H_2SO_4$  usw.

2. Alaunschiefer oder Alaunerde (Aluminiumsilicate, auch Kohle u. Eisenkies,  $FeS_2$ , enthaltend) oder gew. Ton (S. 285) werden durch Schwefelsäure in Aluminiumsulfat übergeführt; hierauf wird mit W. ausgelaugt, wobei die

Kieselsäure zurückbleibt, u. dann die Lös. abgedampft, wobei zuerst das schwerer lösl. Eisensulfat, dann das Aluminiumsulfat auskristallisiert.

*Eigensch.* Es bildet als  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$  monokline Krist. (\*Aluminium sulfuricum, konz. Alaun) oder kristalln. Massen, leichtl. in W. mit saurer Reaktion (S. 63); mit den Sulfaten der Alkalimetalle, des Ammoniums u. versch. anderer, einwert. Metalle bildet es die eigentlichen Alaune (S. 281).

**Ammoniumalaun**,  $\text{Al}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , Ammoniakalaun, sowie

**Kaliumalaun**, Alaun,  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , \*Alumen, sind die wichtigsten Alaune; sie finden Anw. in der Weißgerberei (s. Gerberei), zum Leimen von Papier (s. Cellulose), sowie in der Färberei als Beize, wozu sie vorher in Aluminiumacetat übergeführt oder neutralisiert werden; er wird zur Darst. von Beizen durch Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat verdrängt.

*Darst.* 1. Aus Alaunstein (Alunit),  $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 2\text{Al}(\text{OH})_3$ , durch Erhitzen u. nachfolgendes Ausziehen mit W., wobei  $\text{Al}(\text{OH})_3$  zurückbleibt.

2. Die Lös. des aus Alaunschiefer, Bauxit oder Kryolith gewonnenen Aluminiumsulfats wird mit Kallium- oder Ammoniumsulfat versetzt usw.

*Eigensch.* Große Oktaeder oder kristalln. Pulver, lösl. in 10 T. W. mit saurer Reaktion, erhitzt im Kristallw. schmelz., weiter erhitzt in wasserfreier, porösen Alaun (\*Alumen ustum) übergehend. Wäss. Alaunlös. löst viel  $\text{Al}(\text{OH})_3$  u. scheidet mit etwas Alkalicarbonat versetzt beim Abdampfen neutralen oder kubischen Alaun,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + \text{Al}(\text{OH})_3$ , in Würfeln ab. Alaunkrist. absorbieren Wärmestrahlen fast vollständig.

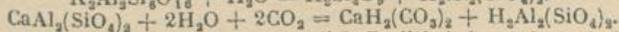
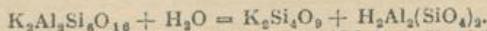
**Aluminiumsilicate.** *Vork.* Rein als weißer Ton,  $2\text{HAl}(\text{SiO}_4) + \text{H}_2\text{O}$ , (Kaolin, Porzellanerde, Argilla, als \*Bolus alba u. Neutralon med. Anw. findend); unrein (s. oben) als Alaunschiefer, Alaunerde, gew. Ton, Tonschiefer u. Schiefererton; als Doppelsilicate bilden sie viele Mineralien u. diese gemengt, oft auch mit Quarz, die verbreitetsten Gesteinsarten.

Solche Doppelsilicate sind die Glimmer,  $\text{AlKSiO}_4$ , z. B. Kaliglimmer (Muscovit, Biotit, Mikranit), die Feldspate ( $\text{AlK}(\text{Si}_2\text{O}_6)$ , z. B. Kalifeldspat (Orthoklas), Adular, Sanidin, Mikrolin, ferner Natronfeldspat (Albit),  $\text{Na}_{12}(\text{SiO}_4)_2 + \text{Al}_2(\text{SiO}_3)_2$  u. Kalkfeldspat (Anorthit),  $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_3)_2$ ; Kalknatronfeldspate sind Andesin, Labradorit, Oligoklas, ferner die Zeolithe, Chlorite (S. 265), Nephelin, Leucit, welche auch in gebirgsbildenden Gemengen auftreten, z. B. als Basalt, Syenit, Trachyt, Quarz enthaltend als Granit, Gneis, Glimmerschiefer, Porphyry, Phyllit usw.

Auch Andalusit, Obsidian (Bimstein), viele Granat- u. Lavaarten, Lasurstein, Topas, Turmalin sind Aluminiumdoppelsilicate.

*Darst.* Durch starkes Erhitzen von Aluminiumoxyd mit Siliciumdioxid, z. B.  $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{SiO}_2 = \text{Al}_4(\text{SiO}_4)_3$ , s. S. 236.

*Eigensch.* Rein bilden sie amorphe, poröse Massen, unl. in W., im Knallgasgebläse schmelzbar. Natürliche Aluminiumsilicate sind teils durch Säuren zersetzbar, teils darin unl. u. müssen dann erst aufgeschlossen werden. Durch W. u.  $\text{CO}_2$  werden sie in der Natur zersetzt (verwittern, S. 57), indem ihnen die alkalischen Erden als lösl. Bicarbonate, die Alkalien als lösl. Silicate entzogen werden, welche  $\text{CO}_2$  weiter in Carbonate u. sich abscheidende, amorphe Kieselsäure zerlegt, während unl. Aluminiumsilicate als Ton zurückbleiben; z. B.



Aluminiumcalciumsilicate (namentlich Zeolithe) der Ackererde bilden in Berührung mit Alkalisalzlös. Calciumsalze u. unl. Aluminiumalkalisilicate, wodurch das der Erde in Form von Kaliumsalzen zugeführte wichtige Pflanzennährmittel Kalium vor dem Lösen durch W. geschützt wird.

Andererseits geben Aluminiumalkalisilicate in Berührung mit Lös., welche Ca-, Mg-, Fe-Salze usw. enthalten, die Alkalimetalle als lösl. Salze ab u. binden die erwähnten Metalle als unl. Salze; daher dienen künstlich hergestellte Aluminiumalkalisilicate als Permutite (Auswechsler) zur Enthärtung u. Enteisung von W. u. Ausfällung von Gold aus sehr verd. Lös.; durch Behandeln

mit Kochsalzlös. werden die aufgenommenen Metalle wieder durch Natrium ersetzt u. die Permutite aufs neue brauchbar.

### c. Erkennung der Aluminiumverbindungen.

1. Mit Kobaltosalzlös. auf Kohle erhitzt, geben sie schön blaues Kobaltoaluminat,  $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$ , gepulvert als Thenards-, Kobalt-, Leydenerblau, Kobaltultramarin, zu Malerfarben dienend.

2. Ammoniak oder Ammoniumsulfid fällen weißes, gallertiges Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , unl. im Überschusse des Fällungsmittels (Unterschied von  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , s. S. 269<sub>3</sub>).

3. Alkalilauge fällt Aluminiumhydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , leichtl. im Überschusse des Fällungsmittels zu Alkalialuminat, z. B. zu  $\text{Al}(\text{OK})_3$ , s. S. 282.

### d. Tone u. Tonprodukte.

Tone sind Aluminiumsilicate entstanden durch Verwitterung der Silicategesteine u. je nach ihrer Reinheit, weiß, grau, gelb oder braun u. je nach ihrem Wassergehalt pulvrige oder halbweiche Massen; gew. Ton ist ein Gemenge von Ton mit andern Silicaten,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  usw.

Ocker, Terra di Sienna, Neapelrot, roter Bolus sind natürliche Gemenge von Ton mit viel Ferrihydroxyd, Lehm von Ton mit viel Sand u. Ferrioxyd, Mergel u. Löß von Ton mit viel  $\text{CaCO}_3$ ; Fullererde, ein Aluminiummagnesiumsilicat, dient als Adsorptionsmittel; Tone saugen bis 70 Proz. W. auf u. bilden dann (auch gemengt mit erdigen oder sandigen Stoffen) weiche, formbare Massen, welche beim Glühen (sog. Brennen) wasserfrei werden, wobei sie ihr Volum verringern (sintern) u. harte, poröse, W. durchlassende aber damit nicht mehr erweichende Stücke (gebrannten Ton) bilden.

Sie schmelzen um so schwerer, je reiner sie sind; Beimengungen von Calcium-, Bleioxyd, Alkalisalzen, Kieselsäure, Silicaten machen sie schmelzbarer.

Porzellan- u. Tonwaren sind geglühte mehr oder minder reine, wasserfreie Aluminiumsilicate, die vor dem Glühen mit einem ihre Schmelzung befördernden Zusatz gemischt oder mit einer dünnen Schicht eines leicht schmelzbaren Silicats versehen wurden, das nach dem Brennen (Glühen) einen undurchdringlichen, glasartigen Überzug, die Glasur, bildet.

Das Färben u. Bemalen erfolgt mit gefärbten u. gepulverten Bleigläsern (Schmelz- oder Muffelfarben), die auf der Glasur der fertigen Ware aufgetragen u. dann eingeschmolzen (aufgebrannt) werden, oder durch Auftragen von gefärbten anorg. Stoffen, z. B. von Gold, Iridium, Titanoxyd, Kobaltoxyd, vor dem Glasieren.

Nach der Reinheit des Tons u. der Temp. bei der Darst. erhält man dichte oder poröse Tonware.

Dichte Tonware ist auf dem Bruche dicht u. glatt; obgleich dieselbe beim Brennen für W. undurchdringlich wird, überzieht man sie doch meist mit Glasur, um die rauhe Oberfläche glatt u. glänzend zu machen. Porzellan ist auf dem Bruche weiß, durchscheinend, Steinzeug ist weiß, grau, gelb, braun, nicht durchscheinend, Wedgwood u. Biskuit ist unglasiertes Porzellan.

Poröse Tonware ist auf dem Bruche porös, W. einsaugend u. an der Zunge klebend. Hierher gehört das auf dem Bruche fast weiße Steingut (feine Fayence, Majolika, Delfter Ware), die auf dem Bruche gelbe oder rote gew. Töpferware u. gew. Fayence, Terrakotta, Klinker u. Ziegelsteine.

Feuerfeste Waren sind teils Aluminiumsilicate, z. B. Schamottesteine, hessische Tiegel, teils Aluminiumoxyd (S. 283), Magnesiumoxyd (S. 266) oder Zirkonoxyd (S. 297), teils Calciumsilicate, z. B. Quarz-, Silicat- u. Dinassteine oder Kohlensteine aus Kokspulver u. Steinkohlenteer gebrannt usw.

Hochofenschlacken sind leicht schmelzbare Calciumaluminiumsilicate, die zu Schlackenwolle, Bausteinen, Zement usw. verarbeitet werden.

Ultramarin, früher als blauer Farbstoff durch Mahlen des Lasursteins (Lapis Lazuli) erhalten, ist ein Natriumaluminiumsilicat-Natriumpolysulfid, dessen Farbe von kolloid gelöstem Schwefel herrührt (S. 170).

Durch Glühen von Porzellanton mit Holzkohle,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  u. S bei Luftabschluß erhält man grünes Ultramarin, welches mit S bei Luftzutritt nochmals gegläht, blaues Ultramarin bildet; violettes u. rotes Ultramarin entsteht, wenn man über blaues bei  $150^\circ$  HCl-Gas u. Luft leitet; Säuren entfärben Ultramarin unter Abscheidung von  $\text{H}_2\text{S}$ , S u. Kieselsäuregallerte.

Zement oder hydraulischer Kalk, ein bas. Calciumaluminiumsilicat, entsteht, wenn Aluminiumsilicate (Ton) enthaltender Kalkstein gebrannt wird; aus Puzzolanerde mit CaO gebrannte Zemente heißen Puzzolane, aus Kalkmergel erhaltene Romanzemente; aus Aluminiumsilicaten mit CaO gebrannte heißen Portlandzemente, solche aus Hochofenschlacke Hochofen- u. Eisenportlandzemente. Zement löscht sich nicht mehr mit W. u. ist unl. darin, hingegen erhärtet er damit; er dient rein oder gemischt mit Sand (Wassermörtel) als Binde- u. Verputzmateriel, gemischt mit Sand u. Steinbrocken als direktes Baumaterial (Beton, Grobmörtel, Konkret).

Sein Erhärten beruht auf der Bild. von krist. Calciumaluminiumsilicaten, die durch gallertartige Hydrogele dieser Silicate verkittet werden.

## 2. Gallium.

Atomgewicht 69,9 = Ga. Entdeckt von Boisbaudran 1875.

Nur gebunden in Spuren in einigen Zinkblenden als Gallisulfid,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ .

Es wird durch Elektrolyse seines Sulfats als weißes, hartes, luftbeständiges Metall erhalten, vom spez. Gew. 5,9, bei  $30^\circ$  schm., gegen  $900^\circ$  sied., bzw. zu weißem Gallioxyd  $\text{GaO}$  verbrennend. Wie Al löst es sich in Säuren unter Bild. von Gallisalzen, z. B. Gallisulfat,  $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ , in Alkalilauge unter Bild. von Galliaten, z. B. Natriumgalliat,  $\text{Ga}(\text{ONa})_3$  (Gallate sind Salze der Gallussäure).

Dreiwert. bildet es die Galliverb., z. B. Gallioxyd,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , zweiwert. bildet es die stark reduzierenden Galloverb., z. B.  $\text{GaO}$ .

Galliumverb. färben Flammen nicht; mit dem Induktionsfunken geben sie ein charakt. Spektrum aus zwei glänzenden violetten Linien.

Schwefelwasserstoff fällt aus der essigsäuren Lös. (Analogie mit Zinkverb.) weißes Gallisulfid,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ , lösl. in verd. anorg. Säuren.

## 3. Indium.

Atomgewicht 114,8 = In. Entdeckt von Reich und Richter 1863.

Nur gebunden in Spuren in manchen Zinkblenden als Indiumsulfid,  $\text{In}_2\text{S}_3$ .

Es wird durch Elektrolyse seines Chlorids als weißes, weiches, luftbeständiges Metall erhalten, vom spez. Gew. 7,1, bei  $155^\circ$  schm. gegen  $1200^\circ$  sied., bzw. zu gelbem Indioxyd,  $\text{In}_2\text{O}_3$ , verbrennend.

Es ist leichtl. in  $\text{HNO}_3$  zu  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  u. schwerl. in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ , schwerl. in HCl zu  $\text{InCl}_2$ .

Einwertig bildet es die Indoverb., zweiwertig das Chlorid  $\text{InCl}_2$ .

Dreiwertig bildet es die beständigeren Indiverb., z. B.  $\text{InCl}_3$ ,  $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3$ .

Indiumverb. färben Flammen blauviolett; das Spektrum besteht aus einer violetten u. einer indigoblauen Linie (daher der Name).

Schwefelwasserstoff fällt aus den Lös. gelbes Indohydroxyd,  $\text{InSH}$ , in  $\text{H}_2\text{S}$  erhitzt in rotes Indisulfid,  $\text{In}_2\text{S}_3$ , übergehend, unl. in verd. Säuren.

## 4. Thallium.

Atomgewicht 204 = Tl. Entdeckt von Crookes und Lamy 1861.

Nur gebunden im Crookesit,  $\text{M}_2\text{S}$  (M = Cu, Ag, Tl), in kleiner Menge in vielen Schwefel- u. Kupferkiesen, im Sylvin u. Karnallit.

Es wird durch Elektrolyse seines Chlorids als weißes, weiches Metall erhalten, vom spez. Gew. 11,8, sich an feuchter Luft zu gelbem Thallohydroxyd,  $\text{Tl}(\text{OH})_2$ , oxydierend, bei  $301^\circ$  schm., gegen  $1700^\circ$  sied., bzw. zu schwarzem Thallooxyd,  $\text{Tl}_2\text{O}$ , verbrennend; es ist leichtl. in Säuren, schwerl. in HCl, zu Thallosalzen (S. 288).

Einwertig bildet es die Thalloverb. u. steht in diesen den Alkalimetallen nahe, da es ein lösl. Hydroxyd, Sulfat, Carbonat u. Silicat bildet u. in den

Alaunen das Alkalimetall ersetzt, anderseits steht es dem Silber u. Blei nahe durch seine schwerl. Monohalide, sein unl. Sulfid u. seine physik. Eigensch.

Dreiwertig bildet es die Thallverb., die denen des Al ähnlich sind.

Seine Verb. sind giftig, Thalliumglas (Thallosilicat, Thalliumflintglas) ist stark lichtbrechend; sie färben Flammen schön grün; das Flammenspektrum besteht aus einer einzigen grünen Linie (thallos grüner Zweig).

Ammoniumsulfid fällt aus allen Thalliumsalslös. schwarzes Thallosulfid,  $Tl_2S$ , lösl. in Säuren; HCl und Chloride fallen aus Thallosalslös. weißes Thallochlorid,  $TlCl$ , lösl. in viel W.

### Elemente u. Verbindungen der seltenen Erdmetalle.

*Scandium. Yttrium. Lanthan. Cerium. Praseodym. Neodym. Samarium. Europium. Gadolinium. Terbium. Dysprosium. Holmium. Erbium. Thulium. Neoytterbium. Lutetium. Celtium.*

Atomgewichte u. Symbole s. S. 100.

Entdeckt von Mosander, Marignac, Boisbaudran, Lacombe, Urbain, Bunsen, Bahr, Holmberg, Nilson, Cleve, Auer, 1839 bis 1911.

Diese 17 nach ihren zunehmenden Atomgew. angeführten Elemente (Sc = 44 bis Lu = 174) haben im period. System vom Praseodym bis zum Celtium eine Sonderstellung mit den Ordnungsnummern 59 bis 72.

Sie heißen „Seltene Erdmetalle“ u. ihre Oxyde „Seltene Erden“, da man früher nur wenige, sie enthaltende Mineralien kannte.

Sie finden keine Anw. außer Cer, das mit dem Stahl geritzt mit großen Funken zu  $CeO_2$  verbrennt u. daher legiert mit 30 Proz. Eisen als Zündstoff dient; die Glühstrümpfe des Auerlichts enthalten außer Thordioxyd ein Proz. Cerdioxyd,  $CeO_2$  (Darst. S. 297).

Sie treten in ihren Verb. dreiwertig auf, nur Cerium, Praseodym, Neodym, Terbium bilden auch noch höhere Oxyde, z. B.  $CeO_3$  u.  $CeO_4$ .

Scandium heißt auch Ekabor, Neoytterbium Aldebaranium, Lutetium Cassiopeiium; Ytterbium besteht aus Neoytterbium u. Lutetium.

Vork. Nur gebunden, namentlich als Silicate, stets mehrere nebeneinander (oft nebst Thor, Titanaten, Niobaten, Tantalaten) in Mineralien Schwedens, Norwegens, Amerikas, so z. B. im Monazit, Euxenit, Gadolinit, Orthit, Thorianit, Fergusonit, Polykras, Yttrotantalit, Samarskit, Xenotim.

Auch im Uranpecherz finden sich Verb. dieser Elemente, sowie in Spuren in fast allen Mineralien u. in vielen Pflanzen.

Darst. Durch Elektrolyse ihrer geschmolzenen Chloride, da sie infolge ihrer großen Verwandtschaft zu O u. zu den Halogenen nicht aus dieser Verb. durch Natrium usw. abgeschieden werden können.

Als Rohmaterial zur Darst. dient vorwiegend der in größten Mengen in Amerika, Australien usw. vorkommende Monazit, bzw. dessen Verwitterungsprodukt der Monazitsand (S. 289), u. zwar die nach dessen Verarbeitung auf Thorium u. Cerium für die Gasglühlichtdarst. bleibenden Rückstände.

Die als Ausgangsprodukte zur Darst. der Metalle u. ihrer Verb. dienenden Oxyde sind schwierig zu trennen, so daß man bei versch. Erdmetallen u. deren Verb. noch nicht weiß, ob sie die reinen Stoffe darstellen.

Die Trennung der seltenen Erdmetalle (sowie des Thoriums) von ihren Begleitern Eisen, Aluminium, Calcium usw. erfolgt durch Oxalsäure, die sie aus den Lös. als in verd. Säuren schwerl. Oxalate fällt, welche durch Glühen in ihre Oxyde übergeführt werden.

Die Trennung der Metalle voneinander erfolgt durch Darst. der Sulfate, die mit Kaliumsulfat Doppelsulfate der Formel  $MK_2(SO_4)_2$  bilden, welche versch. Löslichkeit in W. oder in ges. Kaliumsulfatlös. haben.

Ferner sind die wasserfreien einfachen Sulfate in kaltem oder in warmem W. versch. löslich u. die Nitrate zeigen beim Erhitzen eine verschiedene Beständigkeit, so daß dadurch Trennung in Oxyde u. Nitrate möglich ist.

*Eigensch.* Ihr chem. Verhalten ist derart, als wenn sie sich in ihren chem. Eigensch. nicht vollkommen ausgebildet hätten, weshalb auch ihre Einreihung in das periodische System Schwierigkeiten machte.

Die wenigen rein bekannten Metalle bilden graue, weiche Massen oder Pulver, die beim Reiben Metallglanz annehmen u. erhitzt zu weißen Oxyden verbrennen, die sich erdig anfühlen (daher der Name Erden).

An der Luft oxydieren sie sich meist u. zersetzen W., einige schon bei gew. Temp., unter Bild. von Hydroxyden; in Säuren sind sie leichtl. zu den betr. Salzen, z. B. Samarsulfat,  $\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$ , in Basen sind sie, im Gegensatz zu den gew. Erdalkalimetallen, nicht löslich.

Durch  $\text{H}_2\text{S}$  werden sie aus ihren Lös. nicht gefällt; die durch Alkalilauge gefällten Hydroxyde sind in überschüssiger Alkalilauge unl. (S. 281), ihre Carbonate, Phosphate, Fluoride sind unl. in W.

Alle seltenen Erdmetalle u. ihre Verb. haben charakt. Emmissionspektren.

Die Verb. des Scandiums, Yttriums, Lanthans, Gadoliniums, Neoytterbiums u. Lutetiums sind farblos, die meisten Oxyde u. alle Salze der übrigen Metalle sind gefärbt u. zeigen gelöst eigenartige, charakt. Absorptionsspektren u. ebenso das von den Verb. dieser Metalle oder von den sie enthaltenden Mineralien reflektierte Licht. Lanthanhydroxyd,  $\text{La}(\text{OH})_3$ , wird wie Stärke mit Jod blau, die Farbe verschwindet aber nicht beim Erwärmen (S. 189).

### Cerium.

Atomgewicht 140,2 = Ce. Entdeckt von Klaproth 1795.

Es findet sich nur gebunden namentlich im Cerit u. Orthit, beide namentlich  $\text{CeSiO}_4$  enthaltend, ferner in dem in Amerika als Sand in großen Mengen vorkommenden Monazit (einem Phosphat des Ca, Ce, La, Pr, Nd, gemengt mit Thoriumphosphat u. -silicat) u. im Äschinit (einem Niobat u. Titanat des Ce u. Th); außerdem in zahlreichen S. 288 erwähnten Mineralien.

Es wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Cerochlorids  $\text{CeCl}_3$  erhalten, das aus Cerit u. in großer Menge aus den Rückständen der Monazitverarbeitung auf Thordioxyd gewonnen wird (S. 297).

Cer bildet eisenähnliche, kristallin., schneidbare Massen vom spez. Gew. 7,0, bei  $623^\circ$  schmelz., in Säuren leichtl. zu Cerosalzen, an der Luft gelb anlaufend; mit Stahl geschlagen verbrennt es leicht mit heißem, großem Funken zu  $\text{CeO}_2$  u. findet daher, legiert mit 30 Proz. Eisen Anw. als Zündstoff (Auermetall, Zündmetall) für Feuerzeuge, Gaszünder usw.

Dreiwertig bildet es farblose Cerosalze, z. B. Cerosulfat,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ , die in alkal. Lös. reduzierend wirken, vierwertig bildet es gelbe oder braune, unbeständige Cerisalze, z. B. Cerisulfat,  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_4$ .

Cerdioxyd,  $\text{CeO}_2$ , Cerioxyd, entsteht beim Glühen der meisten Cerosalze an der Luft u. bildet ein gelbes Pulver, lösl. in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu Cerisulfat, unl. in  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$ , aber darin lösl. zu Cerosalz bei Anwesenheit eines Reduktionsmittels; es dient zur Darst. der Gasglühstrümpfe (s. Thorium) u. als Kontaksubstanz bei Oxydationen.

Aus farblosen Cerosalzlös. fällt  $\text{H}_2\text{O}_2$  bei Gegenwart von  $\text{NH}_3$  braunrotes Certrioxyd,  $\text{Ce}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in Säuren unter O-Entw. lösl. (Erkennung).

### Elemente u. Verbindungen der Zinngruppe.

#### Zinn. Blei. Titan. Germanium. Zirkonium. Thorium.

Diese Elemente bilden mit Kohlenstoff u. Silicium eine Gruppe (S. 522) u. treten in ihren Verb. vierwertig auf; außerdem treten die ersten fünf Elemente auch zweiwertig, Titan auch drei- u. sechswertig auf.

Vierwertig bilden sie flüchtige Tetrahalide; ihre Tetrafluoride bilden mit anderen Fluoriden den Silicofluoriden analoge u. isomorphe, komplexe Salze, z. B.  $\text{K}_2\text{SnF}_6$ , von denen auch die entspr. Säuren bekannt sind.

Stark erhitzt verbrennen sie an der Luft zu Dioxyden (Blei zu  $\text{PbO}$  oder

$Pb_3O_4$ ), welche sowohl mit starken Basen (außer Thordioxyd,  $ThO_2$ ) als auch mit Säuren entspr. Salze bilden.

Wasser zersetzen sie bei Rotglut, von verd. Säuren werden sie (außer Zirkonium) in die entspr. Salze übergeführt.

Mit H bilden sie die gasförmigen Verb.  $SnH_4$ ,  $PbH_4$  usw., Zirkon festes schwarzes  $ZrH_2$ ; mit C u. N bilden Titan, Zirkon u. Thor Carbide u. Nitride, z. B.  $ZrC$  u.  $TiC$ , die zu feuerfesten Gefäßen Anw. finden.

Ihre Hydroxyde haben die Eigensch. schwacher Säuren u. Basen.

Titan, Zirkon, Thor, werden durch  $H_2S$  weder aus ihren sauren noch aus ihren neutralen Lös. gefällt; man zählt sie wegen dieses Verhaltens u. des ihrer Oxalate u. Sulfate u. wegen ihres gemeinsamen Vorkommens mit den seltenen Erdmetallen oft auch zu diesen.

### 1. Zinn oder Stannum.

Atomgewicht 119 = Sn. Im Altertum bekannt.

*Vork.* Selten gediegen u. als Zinnkies,  $SnS_2$ , meistens als Zinnstein,  $SnO_2$  (Kassiterit), in quadratischen dunklen Krist.

*Darst.* 1. Zerkleinerter Zinnstein ( $SnO_2$ ) wird durch Schlemmen vom Gestein befreit, geröstet u. durch Erhitzen mit Kohle reduziert; das so gewonnene Werkzinn wird nochmals langsam zum Schmelzen erhitzt, wobei das leicht flüssige Zinn abfließt, die beigemengten schwerer flüssigen Metalle aber ungeschmolzen zurückbleiben (Ausseigern S. 238).

2. Weißblechabfälle (verzinntes Eisenblech, z. B. Konservenbüchsen) werden in Eisenkörben als Anode in Alkalilauge gestellt, nebst einer Kathode aus Eisenblech; der elekt. Strom löst das Zinn an der Anode u. schlägt es an der Kathode nieder. Oder man erhitzt Weißblechabfälle mit Chlorgas u. unterwirft das entweichende Stannichlorid,  $SnCl_4$ , der Elektrolyse.

*Eigensch.* Weißes, weiches, dehnbares Metall, von kristallin. quadratischem Gefüge; es hat das spezif. Gew. 7,3 u. wird bei  $195^{\circ}$  so spröde, daß man es pulvern kann, indem es in eine rhombische Modif. vom spezif. Gew. 6,6 übergeht; bei  $232^{\circ}$  schmilzt es, überzieht sich dabei mit weißem Zinndioxyd,  $SnO_2$  (Stannioxyd); bei  $2275^{\circ}$  ist es flüchtig, bzw. verbrennt bei Luftzutritt zu Zinndioxyd (Zinnasche).

Auch an feuchter Luft ist Sn beständig u. dient daher zum Überziehen (Verzinnen) eiserner u. kupferner Gegenstände. Sein kristallin. Gefüge tritt namentlich hervor, wenn es mit  $HCl$  abgerieben wird; es knirscht beim Biegen, da seine Krist. sich reiben (Zinngeschrei).

$HCl$  löst es unter H-Entw. zu Stannoehlorid ( $SnCl_2$ ), verd.  $H_2SO_4$  unter H-Entw., konz.  $H_2SO_4$  unter  $SO_2$ -Entw., zu Stannosulfat ( $SnSO_4$ ), in  $Cl$  erhitzt oder in Königsw. gelöst bildet es Stannichlorid,  $SnCl_4$ .

Wasserfreie  $HNO_3$  greift es nicht an, konz.  $HNO_3$  bildet unter  $NO_2$ -Entw. (S. 204) Stanninitrat,  $Sn(NO_3)_4$ , das aber bei der auftretenden hohen Temp. hydrolytisch gespalten wird, so daß sich unl. weiße Metazinnsäure,  $xSnO_2 + yH_2O$ , abscheidet; verd.  $HNO_3$  löst es unter  $NO$ -Entw. zu Stanninitrat,  $Sn(NO_3)_2$ .

Konz. Alkalilauge löst feingepulvertes Sn beim Kochen unter H-Entw. zu Alkalistannat:  $Sn + 2KOH + H_2O = K_2SnO_3 + 4H$ .

Phosphorsäure u. Arsensäure werden beim Erhitzen mit Sn + konz.

$\text{HNO}_3$  von der entstehenden Metazinnsäure adsorbiert, worauf die Abscheidung dieser beiden Säuren bei der chem. Analyse beruht.

In dünne Blätter gewalzt heißt es Stanniol (Zinnfolie, Stannum foliatum), der aber auch aus mit Zinn überzogenem Blei (Kompositionsfolie) oder aus Zinnlegierung (Deutsche Folie) hergestellt wird.

Zweiwertig bildet es die Stanno- oder Zinnoxidulverb.; dieselben, namentlich Stannochlorid,  $\text{SnCl}_2$ , sind starke Reduktionsmittel.

Vierwertig bildet es die Stanni- oder Zinnoxidverb.; Stannisalze finden Anw. als Beizen in der Färberei (S. 284); sie werden von heißem W. unter Bild. von Metazinnsäure zerlegt (s.  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , S. 284).

Graues Zinn, eine allotrope Modif. vom spez. Gew. 5,8, entsteht durch lange Einw. niederer Temp. (unter  $-15^\circ$ ) auf Zinnstücke, welche dabei allmählich in graues Pulver zerfallen, das beim Schmelzen wieder in gew. Zinn übergeht. Berührung mit grauem Zinn kann gew. Zinn schon unterhalb  $+20^\circ$  in graues Zinn verwandeln (Zinnpest), da letzteres dann die stabile Form ist.

#### a. Legierungen des Zinns:

Zinngegenstände enthalten stets Blei, dessen Gehalt bei Geräten für Speisen u. Getränke nur bis zu 10 Proz. betragen darf. Kayserzinn ist fast reines Zinn, Britanniametall enthält 10 Proz. Antimon, Phosphorzinn bis 10 Proz. Phosphor; mit Zinn überzogenes Eisenblech heißt Weißblech (s. S. 241); durch Abreiben desselben mit verd. Königsw. erscheint die krist. Struktur des Sn in eisblumenartigen Gebilden (moiriertes Weißblech). Legierungen mit Kupfer S. 271, mit Blei S. 294, mit Wismut S. 298, mit Quecksilber S. 278.

#### b. Verbindungen des zweiwertigen Zinns.

**Stannoxyd**,  $\text{SnO}$ , erhält man durch Erhitzen von Stannohydroxyd bei Luftabschluß als schwarzes, in Alkalilauge unlösl. Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft entzündet u. zu Stannioxyd verbrennt.

**Stannohydroxyd**,  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , entsteht beim Fällen der Stannosalze mit Alkalilauge als weißer Niederschlag, der sich leicht zu Stannihydroxyd oxydiert u. in überschüssiger Alkalilauge zu Alkalistanniten löst:  $\text{Sn}(\text{OH})_2 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SnO}_2 + 2\text{HOH}$ ; diese Lös. ist ein starkes Reduktionsmittel, da sie begierig O aufnimmt, unter Bild. von Alkalistannat, z. B. von  $\text{K}_2\text{SnO}_3$ ; dasselbe entsteht auch beim Kochen der Lös. bei Luftzutritt, unter Abscheidung von feinverteiltem Sn.

Beim Auflösen in Säuren bildet Stannohydroxyd die entspr. Stannosalze.

**Stannochlorid**,  $\text{SnCl}_2$ , Zinnchlorür, Stannum chloratum, stellt man gew. durch Lösen von Zinn in  $\text{HCl}$  u. Abdampfen dar, wobei sich das Zinnsalz des Handels,  $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ , in Krist. abscheidet, welche bei  $100^\circ$  wasserfrei werden, bei Rotglut ohne Zersetzung verdampfen.

In wenig W. ist  $\text{SnCl}_2$  lösl., mit viel W. trübt sich die Lös., indem sich bas. Stannochlorid,  $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$ , ausscheidet, welches sich auf Zusatz von Säuren wieder löst; derselbe Niederschlag entsteht, wenn die klare, wäss. Lös. an der Luft steht:  $3\text{SnCl}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{SnCl}_4$ .

Das Bestreben, sich zu oxydieren, ist so groß, daß sich selbst krist.  $\text{SnCl}_2$  beim Liegen an der Luft in Zinnoxidchlorid,  $\text{SnOCl}_2$ , verwandelt; es ist daher ein starkes Reduktionsmittel u. fällt z. B. aus gelösten Arsenverb. Arsen (S. 218, 2), aus gelösten Quecksilberverb. fällt Mercurchlorid oder feinverteiltes Quecksilber (S. 293, 5).

**Stannosulfid**,  $\text{SnS}$ , Zinnsulfür, fällt durch  $\text{H}_2\text{S}$  aus Stannosalzlös. als amorphes, braunes Pulver, entsteht durch Schmelzen von Zinn mit S als blaugraue, kristalline Masse; es ist unl. in verd. Säuren u. Alkalimonosulfidlös., lösl. in den Alkalipolysulfidlös. zu Alkalisulfostannat:  $\text{SnS} + \text{K}_2\text{S}_2 = \text{K}_2\text{SnS}_3$ , das beim Abdampfen der Lös. in gelben Krist. erhalten wird (S. 293, 4).

## c. Verbindungen des vierwertigen Zinns.

**Stannioxyd**,  $\text{SnO}_2$ , Zinnsäureanhydrid, findet sich als Zinnstein, entsteht beim Glühen von Zinn an der Luft in feinen Nadeln, beim Erhitzen der Stannihydroxyde als amorphes, weißes oder gelbliches Pulver, mit Basen geschmolzen Stannate bildend; krist. ist es unl. in Säuren u. Alkalilauge, amorph löst es sich in konz.  $\text{HCl}$  oder  $\text{HNO}_3$  zu Stannisalzen; es erhöht die Beständigkeit von Glas u. Metallen gegen Temperaturwechsel u. chem. Angriffe u. dient daher zur Darst. von Email (S. 261).

**Stannihydroxyde**,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,  $\text{H}_4\text{SnO}_4$ , usw. unterscheidet man als Alpha- u. Betazinnsäuren, die wie die Kieselsäuren Kolloide sind u. wie diese schwankenden Wassergehalt haben, so daß ihnen nur die Formel  $x\text{SnO}_2 + y\text{H}_2\text{O}$  zukommt; ihr versch. chem. Verhalten beruht auf ihrem Dispersionsgrad.

Alphazinnsäure fällt aus Stannisalzlös. durch Alkalilauge oder  $\text{NH}_3$ , sowie aus den Lös. zinnsaurer Salze durch Säuren; sie ist lösl. in Säuren zu Stannisalzen, in Alkalilauge zu Stannaten (s. unten) u. bildet eine Gallerte, die glasartig eintrocknet u. allmählich in eine andere Modif. übergeht, nämlich in die

Beta- oder Metazinnsäure; diese entsteht als amorphes, weißes Pulver durch konz.  $\text{HNO}_3$  auf  $\text{Sn}$  (S. 290), sowie beim Kochen von  $\text{SnCl}_4$  mit W. (s. unten), unl. in Alkalilauge oder Säuren u. geht beim anhaltenden Kochen mit Alkalilauge, konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HCl}$  in die entspr. lösl. Verb. der Alphazinnsäure über; die gegen chem. Angriffe widerständigere Metazinnsäure ist die grobdisperse Modif.; sie bildet mit Säuren oder Basen keine Salze sondern Adsorptionskomplexe, die kolloide Lös. bilden können.

Die zinnsauren Salze oder Stannate leiten sich alle von der unbekanntesten, komplexen Hexaoxyzinnsäure,  $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$  oder  $\text{SnO}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , ab, die analog der Säure  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$  konstituiert ist; die Annahme von  $\alpha$ - u.  $\beta$ -Stannaten ist nicht mehr zutreffend.

Natriumstannat,  $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$  oder  $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , dient in der Kattendruckerei als Beize u. entsteht beim Schmelzen von  $\text{SnO}_2$  mit 2  $\text{KOH}$  u. Umkrist. der Schmelze.

**Stannichlorid**,  $\text{SnCl}_4$ , Zinnchlorid, entsteht beim Erhitzen von  $\text{Sn}$  oder  $\text{SnCl}_2$  mit Chlor oder Königsw. als rauchende, bei  $114^\circ$  sied. Flüss., beständig gegen konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Mit wenig W. erstarrt es zu weichen, kristallin. Massen (Zinnbutler)  $\text{SnCl}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ ; so erhaltenes  $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  dient als Rosiersalz, Physik, Zinnsolution, Zinnkomposition zum Beschweren der Seide u. zum Darst. von Beizen (S. 284).

In mehr W. löst es sich unter Zersetzung, wobei die entstehende Metazinnsäure kolloid gelöst bleibt u. sich beim Kochen der Lös. abscheidet:  $\text{SnCl}_4 + 4\text{HOH} \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{OH})_4 + 4\text{HCl}$  (s. oben).

Mit  $\text{HCl}$  bildet Stannichlorid komplexe Stannichlorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{SnCl}_6$ , deren Salz  $(\text{HN}_4)_2\text{SnCl}_6$  als Pinksalz Anw. als Beize findet.

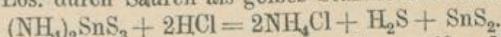
**Stannisulfid**,  $\text{SnS}_2$ , fällt beim Versetzen von Stannisalzlös. mit  $\text{H}_2\text{S}$  als amorphes, gelbes Pulver, unl. in Säuren, lösl. in Ammonium- oder Alkalisulfidlös. zu Sulfostannaten (S. 293), welche beim Abdampfen der Lös. in gelben Krist. erhalten werden.

Krist. Stannisulfid, Mussivgold, goldgelbe, in Salz- u. Salpetersäure unl. Kristallblättchen, erhält man als Sublimat, wenn man amorphes Stannisulfid mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhitzt; es dient als Bronze Farbe.

## d. Erkennung der Zinnverbindungen.

1. Mit Soda auf Kohle mit dem Lötrohr geschmolzen, liefern sie dehnbare Zinnkörner ohne Beschlag.
2. Zink scheidet aus Zinnsalzlös. bei Gegenwart freier Salzsäure schwammiges, am Zink haftendes Zinn ab.
3. Mit Kobaltsalzlös. befeuchtet in der Oxydationsflamme geglüht, färben sie sich blaugrün unter Bild. von Kobaltostannat,  $\text{Co}(\text{SnO}_3)_2$ .

4.  $H_2S$  fällt aus Stannosalzlös. braunes Stannosulfid,  $SnS$ , aus Stannisalzlös. gelbes Stannisulfid,  $SnS_2$ , beide sind lösl. in gelbem Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfostannat:  $SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3$ , u. aus dieser Lös. durch Säuren als gelbes Stannisulfid fällbar:



5. Stannosalze fallen aus Mercurichloridlös. weißes Mercurchlorid,  $2HgCl_2 + SnCl_2 = 2HgCl + SnCl_4$ , im Überschusse angewendet, feinverteiltes, graues Quecksilber:  $2HgCl + SnCl_2 = 2Hg + SnCl_4$ .

## 2. Blei oder Plumbum.

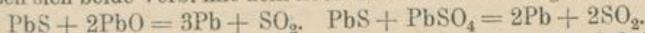
Atomgewicht 207,1 = Pb. Im Altertum bekannt.

Vork. Selten gediegen, verbreitet als Bleiglanz,  $PbS$  (Galenit).

Seltener als Weißbleierz (Cerussit),  $PbCO_3$ , Gelbbleierz  $PbMoO_4$ , Rotbleierz,  $PbCrO_4$ , Grünbleierz,  $Pb_3(PO_4)_2$ , Vitriolbleierz,  $PbSO_4$  (Anglesit), Bournonit,  $(PbCu)SbS_3$  (S. 232), Kupferbleiglanz,  $2PbS + Cu_2S$ .

Darst. 1. Durch die Niederschlagsarbeit, nur noch selten, indem man Bleiglanz mit Eisenabfällen schmilzt:  $PbS + Fe = Pb + FeS$ .

2. Durch den Röst-Reaktionsprozeß. Bleiglanz wird zuerst vorsichtig geröstet, wobei er zum Teil Bleioxyd u. Bleisulfat bildet:  $PbS + 3O = PbO + SO_2$ .  $PbS + 4O = PbSO_4$ ; schließt man dann den Luftzutritt ab, so setzen sich beide Verb. mit dem noch unveränderten Bleiglanz zu Blei um:



3. Durch den Röst-Reduktionsprozeß, der statt 2 bei silicat-haltigen Bleierzen, bzw. unter Zusatz von  $SiO_2$ , Anw. findet; hierbei entsteht beim Rösten neben  $PbO$  auch Bleisilicat, indem die Kieselsäure das gebildete  $PbSO_4$  zersetzt; hierauf wird in Hochöfen mit Kohle u. Eisenoxyd enthaltenden Zuschlägen erhitzt, wobei zuerst Ferrosilicat u.  $PbO$  entsteht, welches durch die glühende Kohle reduziert wird, während die Fremdmetalle u. das Ferrosilicat in die ständig abfließende Schlacke gehen.

4. Durch den Reduktionsprozeß wird das bei der Treibarbeit (s. Silber S. 274) aus Werkblei erhaltene Bleioxyd durch Glühen mit Kohle wieder in Werkblei übergeführt.

5. Reines Blei erhält man aus dem noch 2–3 Proz. fremde Metalle enthaltenden Werkblei durch oxydierendes Schmelzen bei niedriger Temp.; hierbei sammeln sich die fremden Metalle als Oxyde (Krätze) auf dem geschmolzenen Blei. Auch Elektrolytblei wird dargestellt, s. S. 271, 1.

Eigensch. Bläulichgraues, glänzendes Metall, sehr weich u. dehnbar, vom spezif. Gew. 11,4, bei  $328^\circ$  schm., beim langsamen Erstarren u. beim Liegen an Luft sich mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd ( $PbO$ , Bleiasche) überziehend, bei  $1520^\circ$  siedet es u. verbrennt bei Luftzutritt zu  $PbO$ , das als gelbes Pulver (Bleiglätte) durch Oxydation von geschmolzenem Blei an der Luft (bei der Treibarbeit, s. oben) entsteht u. beim stärkeren Erhitzen des Bleis in scharlachrotes Bleitetroxyd,  $Pb_3O_4$  (Mennige, Minium) übergeht, das über  $400^\circ$  wieder zerfällt:  $Pb_3O_4 = 3PbO + O$ .

Unter großem Druck wird Pb bei gew. Temp. flüssig u. so bequem zu Bleiröhren verarbeitet.

Blei wird kompakt von  $H_2SO_4$  oder  $HCl$  nicht angegriffen, weil das entstehende unl. Plumbosulfat oder Plumbochlorid das darunter befindliche Blei schützt; gepulvert wird es von heißer  $H_2SO_4$  unter Entw. von  $SO_2$  in unl. weißes Plumbosulfat,  $PbSO_4$ , verwandelt u. von heißer  $HCl$  unter Entw. von  $H$  in unl. weißes Plumbochlorid,  $PbCl_2$ , lösl. in viel kaltem W.

$\text{HNO}_3$  löst es leicht zu Bleinitrat,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , u. bei Luftzutritt lösen es selbst schwache org. Säuren, z. B. Essigsäure, unter Bild. giftiger org. Plumbosalze, weshalb es nicht zu Küchengeräten dienen darf.

W. zersetzt es bei Weißglut unter Bild. von  $\text{PbO}$ , in Berührung mit lufthaltigem W. oder feuchter Luft überzieht es sich mit weißem Plumbohydroxyd,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , wenig lösl. in W.

Trotzdem ist die Anw. von Bleiröhren zu Wasserleitungen möglich, wenn das W. genügend Sulfate u. Carbonate enthält, denn dann bildet sich in den Bleiröhren ein schützender, unl. Überzug von Plumbosulfat,  $\text{PbSO}_4$ , bzw. von weißem bas. Plumbocarbonat,  $x\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ; letzteres bildet fabrikmäßig erzeugt die Malerfarbe Bleiweiß.

Zweiwertig tritt Blei in den Plumboverb. auf, die meist isomorph mit den entspr. Verb. der Erdalkalimetalle sind; vierwertig bildet es die Plumbi-verb., die als Salze unbeständig sind; alle Bleiverb. sind giftig.

#### a. Legierungen des Bleis.

Legierungen mit Zinn sind das Lötmetall (Schnellot), das Orgelpfeifen- u. Zinnsoldatenmetall, das Zinngeschirr (S. 291).

Rosesches u. Woodsches Metall s. S. 241. Hartblei enthält 8—10 Proz. Antimon, Lettermetall 20 Proz. Antimon, Schrotblei bis 1 Proz. Arsen.

#### b. Verbindungen des zweiwertigen Bleis.

**Plumbooxyd**,  $\text{PbO}$ , Bleioxyd, findet sich als Bleiocker u. wird durch Verbrennen von Blei, bzw. durch Erhitzen von Plumbocarbonat oder Plumbonitrat dargestellt. Wird dabei Schmelzen vermieden, so bildet es ein gelbes, amorphes Pulver (Massicot); geschmolzenes Bleioxyd (Bleiglätte) bildet rasch erkaltet ein kristallin., hellgelbes Pulver (Silberglätte), langsam erkaltet ein kristallin., rotgelbes Pulver (Goldglätte), bei  $900^\circ$  schm.

\*Lithargyrum, Plumbum oxydatum, ist fein zerriebene Bleiglätte.

Längere Zeit an der Luft auf etwa  $350^\circ$  erhitzt geht  $\text{PbO}$  in rotes  $\text{Pb}_2\text{O}_4$  (Mennige, S. 293) über, das stärker erhitzt wieder in  $3\text{PbO} + \text{O}$  zerfällt.

**Plumbohydroxyd**,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , entsteht als weißer, in W. mit alkal. Reaktion etwas lösl. Niederschlag aus Bleisalzlös. mit Alkalilauge oder  $\text{NH}_3$ , u. zerfällt erhitzt in  $\text{H}_2\text{O} + \text{PbO}$ . Plumbooxyd u. Plumbohydroxyd geben mit Säuren Plumbosalze u. lösen sich in überschüssiger Alkalilauge zu Alkaliplumbiten, z. B.  $\text{K}_2\text{PbO}_2$ ; es verhält sich also  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  gegen starke Basen wie eine schwache Säure u. kann als Bleiige Säure betrachtet werden; die Lös. ziehen an der Luft  $\text{CO}_2$  an u. bilden damit bas. Plumbocarbonate (s. S. 295).

**Plumbochlorid**,  $\text{PbCl}_2$ , findet sich als Hornblei,  $\text{PbCl}_2 + \text{PbCO}_3$ , u. entsteht aus Bleisalzlös. mit  $\text{HCl}$  oder Chloridlös. als weißer Niederschlag, wenig lösl. in kaltem, lösl. in kochendem W., beim Erkalten der Lös. auskrist.

Basische Bleichloride,  $\text{PbCl}_2 + x\text{PbO}$ , bilden die Malerfarbe Kasseler gelb.

**Plumbojodid**,  $\text{PbJ}_2$ , fällt aus Plumbosalzlös. mit  $\text{KJ}$  als gelbes Pulver, in 200 T. kochendem W. lösl., beim Erkalten der Lös. krist.

**Plumbosulfat**,  $\text{PbSO}_4$ , findet sich als Vitriolbleierz, isomorph dem Bariumsulfat, entsteht beim Entladen der Bleiakkumulatoren an beiden Elektroden u. beim Versetzen von Plumbosalzlös. mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder lösl. Sulfaten als weißer, kristallin. Niederschlag, unl. in Säuren, außer in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Plumbosilicat** bildet einen Hauptbestandteil des Flint- u. Kristallglases u. der Glasur der gew. Töpferware (S. 286).

**Plumbosulfid**,  $\text{PbS}$ , findet sich als Bleiglanz (Galenit) in regulären Krist. u. enthält stets isomorphes  $\text{Ag}_2\text{S}$ . Darst. von amorphem  $\text{PbS}$  s. S. 296, 3.

**Plumbocarbonat**,  $\text{PbCO}_3$ , findet sich als Weißbleierz (isomorph dem Aragonit, S. 259) u. im Hornblei; man erhält es als amorphes, weißes Pulver beim Fällen von Plumbosalzlös. mit Ammoniumcarbonat.

**Basische Plumbocarbonate**,  $x\text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$ , Bild. s. Blei, fallen je nach Temp. u. Konz. der Lös. versch. zusammengesetzt als amorphe, weiße Pulver aus Plumbosalzlös. mit Alkalicarbonaten. Bas. Bleicarbonat,  $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$ , bildet die Farbe Bleiweiß, Kremserweiß, \*Cerussa, Plumbum carbonicum, Plumb. hydricocarbonicum, die durch Einw. von  $\text{CO}_2$  auf bas. Bleiacetat nach versch. Verfahren dargestellt wird.

1. Französ. Verfahren. Man leitet  $\text{CO}_2$  in bas. Bleiacetatlös., wodurch Bleiweiß ausfällt; die entstehende Lös. von neutralem Bleiacetat wird wieder in bas. Bleiacetatlös. verwandelt, indem man in ihr  $\text{PbO}$  auflöst.

2. Holländ. Verfahren. Bleiplatten werden mit Essig in Töpfen in Pferdemist eingegraben. Durch die Mistgärung erfolgt Temperaturerhöhung u. der Essig bildet unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs bas. Bleiacetatlös., aus der das aus dem Miste entstehende  $\text{CO}_2$  Bleiweiß fällt.

### c. Verbindungen des vierwertigen Bleis.

**Plumbioxyd**,  $\text{PbO}_2$ , Bleidioxyd, ist das theoret. Anhydrid der Ortho- u. Metableisäure:  $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{PbO}_4$ ;  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{PbO}_3$  (s. unten).

Es entsteht beim Laden der Bleiakumulatoren aus deren Bleisulfat; man erhält es durch Fällen von Plumbosalzlös. mit Alkalihypochloritlös. oder durch Einw. von heißer  $\text{HNO}_3$  auf Mennige:  $\text{Pb}_3\text{O}_4 (= 2\text{PbO} + \text{PbO}_2)$ , wobei sich  $\text{PbO}$  als Bleinitrat löst u.  $\text{PbO}_2$  zurückbleibt:  $\text{Pb}_3\text{O}_4 + 4\text{HNO}_3 = \text{PbO}_2 + 2\text{Pb(NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ ; setzt man dabei reduz. Stoffe, z. B. Zucker, Oxalsäure zu, so geht auch  $\text{PbO}_2$  in  $\text{PbO}$  über, welches sich in  $\text{HNO}_3$  löst.

Es bildet ein braunes, amorphes Pulver, unl. in W., wirkt stark oxydierend (S. 171) u. zerfällt erhitzt in  $\text{PbO}$  u.  $\text{O}$ ; in kalter  $\text{HCl}$  löst es sich zu gelbem Plumbichlorid, in heißer  $\text{HCl}$  unter  $\text{Cl}$ -Entw. zu Plumbochlorid, in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter  $\text{O}$ -Entw. zu Plumbosulfat:  $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{PbSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ ;  $\text{PbO}_2 + 4\text{HCl} = \text{PbCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$ ; in Alkalilauge löst es sich zu Alkalimetaplumbat:  $\text{PbO}_2 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{PbO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Orthobleisäure**,  $\text{Pb(OH)}_4$ , Plumbihydroxyd, ist nur in ihren Salzen, den Orthoplumbaten, bekannt.

**Calciumorthoplumbat**,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ , entsteht beim Glühen von  $\text{CaCO}_3$  oder  $\text{CaO}$  mit Bleioxyd bei Luftzutritt, als gelbrote Masse, die zur Darst. von  $\text{O}$  u. der Reichszündhölzer dient (S. 159 u. 210).

**Plumboorthoplumbat**,  $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$  oder  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , Mennige, Bleimennige, \*Minium, Plumbum hyperoxydatum rubrum, Darst. S. 293, ist ein scharlachrotes, kristallin. Pulver, welches als Farbe u. zur Darst. von Kitten dient; gegen Säuren verhält es sich wie ein Gemisch von  $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$  (s. dieses).

**Metableisäure**,  $\text{H}_2\text{PbO}_3$ , setzt sich als blauschwarze, kristallin. Masse bei der Elektrolyse von alkalischer Bleisatzlös. am positiven Pole ab.

**Kaliummetaplumbat**,  $\text{K}_2\text{PbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , entsteht in farblosen Krist. beim vorsichtigen Verdampfen einer Lös. von  $\text{PbO}_2$  (s. dieses) in Kalilauge; die wäss. Lös. gibt mit vielen Metallsatzlös. Niederschläge von Metaplumbaten.

**Plumbometaplumbat**,  $\text{Pb(PbO}_3)$ , fällt aus Lös. des Bleioxyds in Alkalilauge durch Natriumhypochloritlös. als rotgelbes Pulver.

**Plumbichlorid**,  $\text{PbCl}_4$ . Beim Lösen von  $\text{PbO}_2$  in eiskalter  $\text{HCl}$  u. Versetzen der Lös. mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  scheidet sich  $\text{PbCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$  in gelben Krist. ab; durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird daraus  $\text{PbCl}_4$  als gelbe unbeständige Flüss. frei.

**Plumbisulfat**,  $\text{Pb(SO}_4)_2$ , isomer dem Plumbopersulfat (S. 179), entsteht bei der Elektrolyse von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Bleielektroden u. ist ein gelbweißes, krist. Pulver, mit W. sich in  $\text{PbO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4$  spaltend (s. Bleiakкумуляtor S. 133).

### d. Erkennung der Bleiverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spektrum zeigt charakt. Linien in seinem grünen Teil.

2. Mit Soda auf Kohle geglüht, liefern sie dehnbare Bleikörnchen, nebst einem gelben Beschlag von Plumbooxyd,  $\text{PbO}$ .

3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lös. schwarzes, amorphes Plumbosulfid,  $PbS$ , unlösl. in Alkalisulfiden u. verd. Säuren.

4. Alkalilauge fällt weißes Plumbohydroxyd,  $Pb(OH)_2$ , lösl. im Überschusse des Fällungsmittels zu Alkaliplumbit, z. B.  $K_2PbO_2$ .

5.  $H_2SO_4$  fällt weißes Plumbosulfat,  $PbSO_4$ , lösl. in Alkalilauge (S. 262<sub>2</sub>).

6. Zink oder Eisen fallen Blei aus seinen Lös. schwammig oder in grauen Kristallblättchen, oft auch als schön verzweigte Gebilde (Bleibaum).

### 3. Germanium.

Atomgewicht 72,5 = Ge. Entdeckt von Winkler 1885.

Findet sich nur gebunden, im Argyrodit,  $Ag_2S + Ag_2GeS_3$ , im Canfieldit, in Spuren im Samarskit, Frankelit, Euxenit (S. 288).

Es entsteht durch Reduktion seines Oxyds in H als sprödes, grauweißes, oktaedr. Metall vom spezif. Gew. 5,5, bei  $960^\circ$  schm. u. dann bei Luftzutritt zu  $GeO_2$  verbrennend; es ist unl. in  $HCl$ ,  $H_2SO_4$  oder  $HNO_3$  verwandelt es in weißes unl. Germanioxyd,  $GeO_2$ , bzw. kolloides Germanihydroxyd  $Ge(OH)_4$  von den Eigensch. der Metazinnsäure (S. 292).

Zweiwertig bildet es die Germanoverb., z. B. chem. indifferentes graues Germanooxyd,  $GeO$ , graues kristallin. Germanosulfid,  $GeS$  (s. unten).

Vierwertig bildet es die Germaniverb., z. B. gasförm. Germaniwasserstoff,  $GeH_4$ , flüss. Germanichlorid,  $GeCl_4$ , flüss. Germanichloroform,  $GeHCl_3$ , festes Germanioxyd,  $GeO_2$  u. Germanisulfid,  $GeS_2$ .

Seine Verb. geben keine Flammenfärbung, aber im Induktionsfunken ein Spektrum, aus einer blauen u. einer violetten Linie bestehend.

$H_2S$  fällt aus der Lös. der Germanoverb. rotbraunes Germanosulfid,  $GeS$ , schwerl. in Säuren, aus der Lös. der Germaniverb. weißes amorphes Germanisulfid,  $GeS_2$ , schwerl. in Säuren, das beim Waschen mit W. in kolloide Lös. geht u. analog dem Stannisulfid, mit Alkalisulfiden lösl. Alkalisulfogermanate, z. B.  $K_2GeS_3$ , bildet.

### 4. Titan.

Atomgewicht 48,1 = Ti. Entdeckt von Gregor 1789.

Es findet sich nur gebunden, hauptsächlich als Anatas, Rutil u. Brookit,  $TiO_2$ , welche sich nur durch Kristallform unterscheiden, als Titaneisenerz,  $FeTiO_3$  (Ilmenit, Menaccanit), ferner im Äschinit, Euxenit, Örstedit, in geringer Menge in fast allen Silicatmineralien, in der Ackererde u. in vielen Eisenerzen, weshalb techn. Eisen u. Hochofenschlacken meist Titanverb. enthalten.

Titan wird durch Erhitzen von Titanichlorid,  $TiCl_4$ , mit Natrium erhalten als glänzendes, kristallin., sehr sprödes u. hartes Metall, vom spezif. Gew. 4,5, gegen  $2000^\circ$  schm. u. dann bei Luftzutritt verbrennend zu Titanioxyd,  $TiO_2$ .

Titan ist lösl. in Säuren zu Titanosalzen, bildet beim Glühen an der Luft Titanitrid,  $TiN$ , das von W. zerlegt wird:  $2TiN + 3HOH = 2NH_3 + Ti_2O_3$ ; Titanarbid,  $TiC$  findet Anw. zu feuerfesten Gefäßen.

**Titansäure**,  $H_4TiO_4$ , u. Metatitansäure,  $H_2TiO_3$ , fallen aus den entspr. Titanosalzen beim längeren Kochen mit W. als amorphe, weiße Pulver, erhitzt Titanioxyd gebend; mit Säuren bilden sie Salze, z. B. Titanisulfat,  $Ti(SO_4)_2$ , mit Basen Titanate, z. B.  $Na_4TiO_4$ , bzw.  $Na_2TiO_3$ .

**Titanoxyde**. Farbloses Titanioxyd,  $TiO_2$ , amorph u. in drei Kristallformen auftretend (s. Vork.) ist nur lösl. in  $HF$  zu kristallin. weißem  $TiF_4$ ; gelbes Titanooxyd,  $TiO$ , u. Titansesquioxyd,  $Ti_2O_3$ , lösen sich in Säuren zu braunen oder schwarzen Titanosalzen, z. B.  $TiCl_3$ , bzw. zu grünen oder violetten Titansesquisalzen, z. B.  $TiCl_3$ ,  $Ti_2(SO_4)_3$ , die starke Reduktionsmittel sind; orangefarbenes Titantrioxyd,  $TiO_3$ , fällt beim Versetzen einer Lös. von  $TiO_2$  in  $H_2SO_4$  mit Wasserstoffperoxyd (Nachweis von Titanverb., bzw. von  $H_2O_2$ , s. S. 168). Titansulfide sind lösl. in Wasser.

Titanverb. dienen in der Färberei, Titanioxyd als Emailzusatz (Titanweiß), als Zusatz zum Quarzglas (S. 255) u. in der Porzellanmalerei.

### 5. Zirkonium.

Atomgewicht 90,6 = Zr. Entdeckt von Berzelius 1827.

Es findet sich nur gebunden, namentlich im Zirkon,  $ZrSiO_4$  (gefärbt als Hyazinth u. Jargon), ferner im Wöhlerit (S. 300) u. Örstedit,  $ZrTiO_4$ .

Es wird aus Kaliumzirkonfluorid,  $K_2ZrF_6$ , durch Erhitzen mit K als amorphes, schwarzes Pulver erhalten, das nach dem Schmelzen glänzende, spröde, kristallin. Massen bildet, vom spez. Gew. 6,4, gegen  $1700^\circ$  schm. u. dann bei Luftzutritt zu  $ZrO_2$  verbrennend; es ist nur in HF u. Königsw. zu den entspr. Haliden lösl. u. gibt in Chlor geglüht Zirkonichlorid,  $ZrCl_4$ . Zirkoncarbide,  $ZrC$ , dient als Schleif- u. Glasschneidemittel u. zu feuerfesten Gefäßen.

**Metazirkonhydroxyd**,  $H_2ZrO_3$ , Metazirkonsäure, das einzige bekannte Zirkonhydroxyd, fällt durch  $NH_3$  aus  $ZrCl_4$ -Lös. als weiße, voluminöse Masse, die sich wie  $H_2TiO_3$  verhält u. geglüht  $ZrO_2$  bildet.

**Zirkondioxyd**,  $ZrO_2$ , Zirkonerde, löst sich nur in heißer  $H_2SO_4$  zu Zirkonsulfat,  $Zr(SO_4)_2$ , ist unl. in Alkalilauge, gibt beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden Zirkonate, z. B.  $K_2ZrO_4$ , welche sich von der frei unbekanntenen Zirkonsäure,  $H_2ZrO_4$ , ableiten.

Es glüht beim Erhitzen intensiv u. dient als Leuchtkörper (Zirkonscheibchen) für die Knallgasflamme (S. 163), sowie als Bestandteil der Stifte der Nernstlampen, zur Darst. von feuerfesten Gefäßen u. als Zusatz zum Quarzglas (Zirkonglas, Siloxydglas, S. 235), ferner zur Darst. von widerstandsfähigem Email u. als strahlenundurchlässiges Füllmittel (Kontrastin) in der Röntgenphotographie.

Die sauren Lös. der Zirkonverb. bräunen Kurkumapapier wie Borsäure (S. 225). Zirkonsulfide sind in W. löslich.

### 6. Thorium.

Atomgewicht 232,4 = Th. Entdeckt von Berzelius 1828.

Es findet sich nur gebunden, namentlich im Thorit,  $ThSiO_4$ , im Thorianit,  $ThO_2 + UO_2$ , im Monazit u. Äschinit (S. 289), ferner neben den seltenen Erdmetallen in vielen der S. 288 erwähnten Mineralien.

Infolge des freiwilligen Zerfalls des Thors in Radioelemente (s. Tabelle S. 143) zeigen alle Thormineralien u. Thorverb. radioakt. Eigensch.

Thorium wird wie Titan, als schwarzes, amorphes Pulver, erhalten, das nach dem Schmelzen grauweiße, kristallin. spröde Massen bildet, vom spez. Gew.  $11^\circ$  gegen  $1800^\circ$  schmelz. u. dann bei Luftzutritt zu Thoriumdioxyd,  $ThO_2$ , verbrennend; es ist lösl. in konz. Säuren zu den entspr. Thorisalzen.

**Thoriumoxyd**,  $ThO_2$ , das einzige Oxyd, u. Thoriumhydroxyd,  $Th(OH)_4$ , sind unl. in Basen, lösl. in Säuren zu den entspr. Salzen, z. B.  $Th(NO_3)_4$ ,  $Th(SO_4)_2$ .

$TiO_2$  glüht intensiv bei viel niedriger Temp. wie  $ZrO_2$ , namentlich gemengt mit 1 Proz.  $CeO_2$ ; diese Mischung dient zur Darst. der Glühstrümpfe für Auerlicht, die durch Glühen von mit  $Th(NO_3)_4$  u.  $Ce(NO_2)_3$  imprägnierten Geweben entstehen; diese leicht zerfallenden Gebilde werden haltbar dargestellt, indem man die Gewebe vor dem Glühen in  $H_2O_2$  taucht, wodurch Thoriumsuperoxydhydrat entsteht, das nach dem Glühen nicht wie die Thornitrate ein lockereres Pulver, sondern eine gesinterte Schicht bildet; das hohe Leuchtvermögen beruht darauf, daß die entstehende feste Lös. von  $CeO_2$  in  $ThO_2$  eine nur geringe Wärmestrahlung (auch im ultraroten Spektrum) hat, so daß infolge des geringen Wärmeverlusts die Flamme eine sehr hohe Temp. erreicht.

**Thornitrat**,  $Th(NO_3)_4$ , wird aus Monazitsand dargestellt; die aus demselben nach S. 288 erhaltenen Oxalate der seltenen Erdmetalle u. des Thors geben an gesätt. Ammoniumoxalatlös. nur Thoroxalat ab, das geglüht u. dann in Nitrat verwandelt wird; aus den zurückbleibenden unl. Oxalaten werden durch Glühen die Oxyde der seltenen Erdmetalle gewonnen.

*Elemente u. Verbindungen der Wismutgruppe.*

*Wismut. Vanadium. Niobium. Tantal.*

Die Elemente treten in ihren Verb. vorwiegend dreiwertig u. fünfwertig auf u. schließen sich in diesen Verb. ihrem chem. Verhalten nach

der Stickstoffgruppe an (S. 191); W. zersetzen sie erst bei Weißglut, in Säuren außer in HCl, lösen sich Wismut u. Vanadium, nur in HF u. Königsw. Niobium u. Tantal.

An der Luft erhitzt verbrennen sie zu Pentoxyden, z. B.  $V_2O_5$ ,  $Nb_2O_5$  (Wismut zu  $Bi_2O_3$ ), welche nur mit starken Basen Salze bilden.

Auch Nitride, z. B. VN, Karbide, z. B. VC, u. Hydride, z. B.  $BiH_3$ , sind von einigen dieser Elemente bekannt.

Die Verb. des Niobiums u. Tantals werden durch  $H_2S$  weder aus ihren sauren, noch aus ihren neutralen Lös. als Sulfide gefällt.

### 1. Wismut oder Bismutum.

Atomgewicht 209 = Bi. Im Altertum bekannt.

*Vork.* Hauptsächlich gediegen, seltener als Oxyd u. Sulfid.

Als Wismutocker,  $Bi_2O_3$ , Wismutglanz (Bismutit),  $Bi_2S_3$ , Kieselmismit,  $Bi_4(SiO_4)_3$ ; selten als Tetradymit,  $Bi_2Te_3 + Bi_2S_3$ .

*Darst.* Durch Ausschmelzen aus dem begleitenden Gestein; aus den Erzen durch Rösten u. Reduzieren des entstandenen Wismutoxyds mit C.

*Eigensch.* Rötlichweiße, spröde, kristallin. Massen, beim langsamen Erstarren aus Rhomboedern (isomorph mit As u. Sb) bestehend, vom spez. Gew. 9,8 gegen  $270^\circ$  schmelz.; gegen  $1500^\circ$  sied., bzw. zu gelbem, amorphen Wismuttrioxyd,  $Bi_2O_3$ , verbrennend; es ist der schlechteste Wärmeleiter unter den Metallen u. dehnt sich beim Erkalten aus.

Mit Halogenen verbindet es sich beim Erwärmen, z. B. mit Cl zu kristallin. Wismuttrichlorid,  $BiCl_3$ ; in HCl oder verd.  $H_2SO_4$  ist es unl.; in kalter  $HNO_3$  löst es sich unter Entw. von NO zu krist. Wismutnitrat,  $Bi(NO_3)_3$ , in konz.  $H_2SO_4$  unter Entw. von  $SO_2$  zu Wismutsulfat,  $Bi_2(SO_4)_3$ ; die Salze des Bi werden von viel W. aus ihren Lös. als bas. Salze abgeschieden, z. B. als  $Bi(OH)(SO_4)$ , von denen das Wismutsubnitrat med. Anw. findet (s. unten).

#### a. Legierungen des Wismuts.

Sie zeigen leichte Schmelzbarkeit u. dienen daher zu Klischees, elekt. Sicherungen usw. Rosches Metall (Sn.Pb.Bi) schmilzt bei  $94^\circ$ , Woodsches u. Lipowitzches Metall (Sn.Pb.Bi.Cd) bei  $70^\circ$  u.  $60^\circ$ , Newtons Metall (Bi.Pb.Sn) bei  $95^\circ$ . Mit Sb verlötet dient Bi zu Thermosäulen, in denen beim Erwärmen ein elekt. Strom dadurch entsteht, daß die Zahl der freien, neg. Elektronen im Sb größer ist, wie in Bi u. anderen Metallen.

#### b. Verbindungen des Wismuts.

**Wismutmonoxyd**,  $BiO$ , fällt aus Wismutsalzlös. durch alkal. Lös. von  $SnCl_2$  als braunschwarzes Pulver, trocken an der Luft verglimmend; es ist vielleicht ein Gemenge von  $Bi_2O_3 + 2Bi$ .

**Wismuttrioxyd**,  $Bi_2O_3$ , entsteht durch Verbrennen von Bi oder Glühen von dessen Nitrat, Hydroxyd, Pentoxyd als gelbes, in W. u. Alkalilaugen unl. amorphes Pulver, nach dem Schmelzen krist., lösl. in Säuren zu entspr. Salzen.

**Wismuthydroxyd**,  $Bi(OH)_3$ , fällt aus Wismutsalzlös. durch Alkalilauge als amorphes, in W. u. Alkalilaugen unlösl. Pulver (s. Wismutsalze), bei  $100^\circ$  in

**Metawismuthydroxyd**,  $HBiO_2$  oder  $BiO(OH)$  übergehend, welches getrocknet eine weiße, amorphe Masse bildet:  $H_2BiO_3 = H_2O + HBiO_2$ .

**Wismuttetroxyd**,  $Bi_2O_4$ , entsteht durch längere Einw. von Salpetersäure auf Wismutpentoxyd als gelbrotes, chem. indifferentes Pulver.

**Wismutpentoxyd**,  $Bi_2O_5$ , Wismutsäureanhydrid, erhält man durch

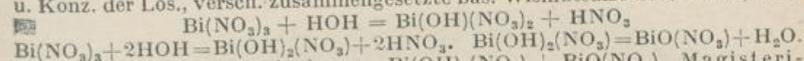
Erhitzen von Metawismutsäure als braunes Pulver, welches sich gegen Säuren wie ein Dioxyd verhält; daher sind ihm entspr. Salze nicht bekannt.

**Wismutsäure**,  $H_2BiO_4$  oder  $BiO(OH)_3$ , analog der Phosphorsäure, ist nicht bekannt, hingegen die der Metaphosphorsäure analoge

**Metawismutsäure**,  $HBiO_3$  oder  $BiO_2(OH)$ . Beim Einleiten von Cl in Alkalilauge, in welcher  $Bi_2O_3$  suspendiert ist, scheidet sich ein dunkelrotes Pulver ab (Kaliumwismutat) das mit heißer  $HNO_3$  scharlachrote unbeständige Metawismutsäure abspaltet, die sich gegen Säuren wie ein Dioxyd verhält.

**Wismutsalze**. Abweichend von den analogen Verb. der Stickstoffgruppe, besitzen  $Bi_2O_3$  u.  $Bi(OH)_3$  nur noch bas. Eigensch. u. sind daher unl. in Alkalilaugen; durch Lösen in Säuren u. Abdampfen zur Krist. erhält man Wismutsalze, z. B. Wismutnitrat, Bismutum nitricum  $Bi(NO_3)_3 + 5H_2O$ .

**Basische Wismutsalze**. Die Salze des Wismuts sind in wenig W. lösl., werden aber, wie die des Antimons, durch viele W. zersetzt, indem sich, je nach Temp. u. Konz. der Lös., versch. zusammengesetzte bas. Wismutsalze abscheiden, z. B.



\*Bismutum subnitricum,  $Bi(OH)_2(NO_3) + BiO(NO_3)$ , Magisterium Bismuti, ist ein mikrokrist. Pulver, das auch Anw. in der Röntgenphotographie u. als Schminke (Wismut-, Perl-, Schminkweiß) findet.

Seine Lös. in Alkalilauge, durch Natriumkaliumtartratzusatz bewirkt, dient als Nylander-Almensches Reagenz zum Nachweis von Traubenzucker, der daraus beim Erwärmen schwarzes, pulvriges Bi abscheidet (s. S. 272).

### c. Erkennung der Wismutverbindungen.

1. Viel W. fällt aus Wismutsalzlös. weiße bas. Wismutsalze, z. B.  $Bi(OH)(NO_3)_2$ , lösl. in anorg. Säuren; die Unlöslichkeit in Weinsäure unterscheidet sie von den gleichfalls durch W. fällbaren bas. Antimonsalzen.
2. Schwefelwasserstoff fällt braunschwarzes, in verd. Säuren u. Alkalisulfiden unlösl. Wismutsulfid,  $Bi_2S_3$ .
3. Mit Soda auf Kohle geglüht, geben sie spröde Wismutkörnchen u. gelbbraunen Beschlag von Wismuttrioxyd,  $Bi_2O_3$ .

## 2. Vanadium.

Atomgewicht 51 = V. Entdeckt von Sefström 1830.

Es findet sich nur gebunden, im Dechenit,  $Pb_3(VO_3)_2$ , Vanadinit,  $Pb_3(VO_4)_2$ , Roscoëlit,  $(KAl)SiO_4 + AlVO_4$ , Carnotit  $KUO_2(VO_4)$  u. oft in der Thomasschlacke.

In geringer Menge in vielen Gesteinen u. Ackerböden u. einigen Pflanzen. Es wird erhalten durch Reduktion seiner Oxyde mit Al (S. 283) als härtestes aller Metalle, ist kristallin., spröde vom spezif. Gew. 5,7, gegen  $1800^\circ$  schm., bzw. zu  $V_2O_5$  verbrennend; seine Legierung mit Eisen (Ferrovanadin) dient als härtender Zusatz zum Stahl. Vanadinsulfid findet sich als Patronit.

Es ist unl. in HCl, lösl. in heißer  $HNO_3$  u.  $H_2SO_4$  zu Vanadylsalzen.  
**Vanadiumoxyde**. Die gelb bis braun gefärbten Oxyde  $V_2O$ , VO,  $V_2O_3$ ,  $VO_2$ , sind unl. in Basen, lösl. in Säuren; aus diesen Lös. werden durch Abdampfen die entspr. krist. Salze erhalten, z. B. violettes Vanadosulfat,  $VSO_4$ , gelbes Vanadisulfat,  $V_2(SO_4)_3$ , grünes Vanadochlorid,  $VCl_2$ , rotes Vanadichlorid,  $VCl_3$ , braunes flüss. Vanadtetrachlorid  $VCl_4$ .

Vanadinpentoxyd,  $V_2O_5$ , fälschlich Vanadinsäure genannt, entsteht beim Verbrennen des Vanadiums u. Glühen aller seiner Oxyde als braunes Kristallpulver; es löst sich in Säuren zu gelben Salzen mit dem dreiwert. Radikal Vanadyl VO (entspr. den Radikalen BiO u. SbO) z. B. Vanadylchlorid,  $VOCl_2$ , Vanadylsulfat  $(VO)_2(SO_4)_3$ ; in Basen löst es sich zu Vanadaten, d. h. zu Salzen der unbeständigen Vanadinsäure,  $H_3VO_4$  u. Metavanadinsäure,  $HVO_3$ . Mit Gerbsäuren geben Lös. der Vanadate grünschwarze Färbung, mit  $H_2O_2$  rote Pervanadinsäure,  $HVO_4$ .

Vanadiumverb. finden Anw. als oxydierende Kontaktstoffe, Porzellanfarben, Beizen. Vanadinsulfid,  $V_2S_3$  ist lösl. in Säuren u. Alkalisulfiden.

### 3. Niobium.

Atomgewicht 93,5 = Nb. Entdeckt von Rose 1844.

Es findet sich nur gebunden, fast stets neben Tantal, im Niobit, Kolumbit u. Tantalit, alle  $O_2TaFeNbO_3$ , ferner im Euxenit u. Yttrotantalit (S. 288), Pyrochlor, einem Cer-Thorniohattitanat, u. Wöhlerit, einem Niob-Zirconsilikat.

Es wird durch Reduktion seiner Oxyde mit C oder Al bei hoher Temp. erhalten u. bildet ein glänzendes graues, sehr hartes Metall, vom spezif. Gew. 12,7, bei 1700° schm. ohne sich zu oxydieren, unl. in Säuren (außer in HF) u. Königsw.

Es bildet die braunen Oxyde NbO u. NbO<sub>2</sub>, unl. in Säuren u. Basen, sowie Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, unl. in Säuren, lösl. in Basen zu farblosen Salzen (Niobaten) der unbeständigen Niobsäure, H<sub>3</sub>NbO<sub>4</sub>.

Salze des Nb sind, außer den durch W. zersetzbaren Haliden der Formel NbX<sub>3</sub> u. NbX<sub>5</sub> u. Doppelsalzen derselben, nicht sicher bekannt.

### 4. Tantalium.

Atomgewicht 181,5 = Ta. Entdeckt von Berzelius 1824.

Vork. u. Darst. s. Niob. Es ist ein silbergraues, dehnbare Metall, vom spezif. Gew. 16,6, bei 2850° schm., unl. in Säuren (außer in HF) u. in Königsw., geglüht u. gehämmert fast so hart wie Diamant.

Es findet wegen seiner Härte u. Säurebeständigkeit Anw. zu Schreibfedern, Bohrern, Grammophonstiften, Stiften für künstl. Zähne, Elektroden, chirurg. Instrumenten, Faden für Glühlampen, Abdampfschalen, härtender Zusatz zu Stahl usw. Salze sind außer Haliden u. deren Doppelsalzen nicht bekannt.

Tantaloxycide sind TaO<sub>2</sub> u. Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>; sie verhalten sich wie die der Niobs u. bilden mit Alkalihydroxyd geschmolzen schwerl., kristallin., durch W. zersetzbare Tantalate, z. B. Na<sub>2</sub>TaO<sub>4</sub>, der unbeständigen Tantalsäure H<sub>3</sub>TaO<sub>4</sub>.

### Elemente u. Verbindungen der Chromgruppe.

#### Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran.

Diese Elemente verhalten sich zu den Elementen der Schwefelgruppe ähnlich wie die Elemente der Zinngruppe zu der des Kohlenstoffs u. wie die Elemente der Wismutgruppe zu der des Stickstoffs.

Chrom bildet das Verbindungsglied dieser Gruppe mit der des Eisens u. Aluminiums, denn seine Verb. sind denen beider Elemente ähnlich.

Alle sind luftbeständig u. zersetzen W. erst bei Rotglut; Molybdän u. Wolfram sind unl. in HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, werden aber von letzterer zu unl. Trioxyden oxydiert; die niederen Oxyde sind Basenanhydride, die Trioxyde, außer UO<sub>3</sub>, sind Säureanhydride, deren entspr. Säuren den Sulfaten analog konstit. Salze bilden, von denen viele den Alkalisulfaten isomorph sind, z. B. Kaliumchromat, K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, Kaliummolybdat, K<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>.

Außer normalen Salzen bilden diese Elemente auch Salze, die sich von frei unbekanntem komplexen Isopolysäuren u. Heteropolysäuren ableiten.

An der Luft stark erhitzt verbrennt Molybdän zu weißem MoO<sub>3</sub>, Wolfram zu gelbem W<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Uran zu braunem Uranuranooxyd, U<sub>3</sub>O<sub>8</sub> (= 2UO<sub>3</sub> + UO<sub>2</sub>), Chrom sehr schwer zu grünem Chromtrioxyd, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Mit C geben sie bei hoher Temp. Carbide, z. B. Wolframcarbid, W<sub>3</sub>C<sub>4</sub>, das umgeschmolzen sehr hart wird u. als techn. Diamantersatz (Volomit) dient, u. Urancarbid, UC<sub>2</sub>, das als Katalysator bei der Synth. von NH<sub>3</sub> aus seinen Elementen dient. Chrom u. Uran bilden auch Nitride, z. B. CrN.

Zweiwertig bilden Chrom, Molybdän, Wolfram Verb., von denen die des Chroms den Verb. der Magnesiumgruppe u. den Ferroverb. nahe stehen, aber unbeständiger sind, z. B. CrCl<sub>2</sub>, Mo(OH)<sub>2</sub>, WCl<sub>2</sub>.

Dreiwertig bilden Chrom u. Molybdän den dreiwertigen Verb. der Eisen- u. Aluminiumgruppe sehr ähnliche Verb., z. B.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoCl}_3$ .  
 Vierwertig bilden alle 4 Elemente den Elementen der Schwefelgruppe entspr. Verb., z. B.  $\text{CrO}_2$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{WO}_2$ ,  $\text{UCl}_4$ .  
 Fünfwertig treten nur Molybdän, Wolfram, Uran auf.  
 Sechswertig bilden alle 4 Elemente Verb. wie  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{WCl}_6$  u. namentlich, wie die Elemente der Schwefelgruppe die Trioxyde  $\text{CrO}_3$  usw.

### 1. Chrom.

Atomgewicht 52,1 = Cr. Entdeckt von Vauquelin 1798.

*Vork.* Nur gebunden, meist als Chromeisenstein,  $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$  (=  $\text{Fe}(\text{CrO}_2)_2$ , daher auch Chromit genannt), seltener als Rotbleierz,  $\text{PbCrO}_4$ .

*Darst.* Chromoxyd wird durch Erhitzen mit Al reduziert; für techn. Zwecke wird direkt ein Chromeisen mit 60 Proz. Chrom aus Chromeisenstein mit C im elekt. Ofen hergestellt.

*Eigensch.* Silberglänzendes, hartes, auf dem Bruche grobkristallin., luftbeständiges Metall, vom spez. Gew. 6,9, sehr hart, gegen  $1500^\circ$  schm.

Es löst sich in verd. HCl zu weißem Chromochlorid,  $\text{CrCl}_2$ , in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu grünem Chromisulfat,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ , in  $\text{HNO}_3$  löst es sich erst nach längerer Zeit oder beim Erwärmen zu grünem Chrominitrat,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ; fast alle Chromverb. sind gefärbt (chroma Farbe).

Nach längerem Liegen an der Luft oder nach kurzem Eintauchen in  $\text{HNO}_3$  wird Chrom von verd. HCl oder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nicht mehr gelöst (passives Chrom), nach dem Erwärmen wird es wieder lösl. (aktives Chrom); diese Passivität scheint durch eine festhaftende Schicht von Sauerstoff bewirkt zu werden.

Zweiwertig bildet Chrom die als Salze farblosen, unbeständigen Chromverb., die begierig O aufnehmen u. dann Chromverb. bilden.

Dreiwertig bildet es die grünen oder violetten Chromverb., welche den Al-Verb. nahe stehen; Chromisulfat,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$  bildet violette Alaune, die nebst anderen Chromisalzen zum Beizen u. Gerben dienen.

Sechswertig bildet es krist. rotes Chromtrioxyd,  $\text{CrO}_3$  (Chromsäure der Apotheken), ferner gelbe, krist. Chromate, z. B. Kaliumchromat,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , u. rote, krist. Polychromate, z. B. Kaliumdichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , die techn. Anw. finden als Oxydationsmittel, zum Lichtdruck, u. wie Chromisalze zum Gerben (Chromleder).

Noch höherwertig bildet Chrom die unbeständigen Überchromsäuren, z. B. blaue  $\text{CrO}_4(\text{OH})_2$ , welche aus Chromsäurelös. mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  entstehen (Nachweis von  $\text{H}_2\text{O}_2$ , s. S. 168,1).

#### a. Legierungen des Chroms.

Chromeisen (Ferrochrom), eine Legierung mit Eisen, dient als härtender Zusatz zum Stahl (Chromstahl) für Panzerplatten, Geschosse usw.

Ein Zusatz von Chrom macht viele Metalle u. Legierungen widerstandsfähiger gegen Chemikalien u. schwerer schmelzbar (S. 241).

#### b. Verbindungen des zweiwertigen Chroms.

**Chromoxyd**,  $\text{CrO}$ , entsteht beim vorsichtigen Trocknen von  $\text{Cr}(\text{OH})_2$  als amorphes, schwarzes Pulver, lösl. in Säuren zu entspr. Chromosalzen.

**Chromhydroxyd**,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , fällt aus Chromosalzen durch Alkalilauge gelb, amorph, sich rasch oxydierend:  $2\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Chromosalze** entstehen durch Einw. von Säuren auf Cr, CrO, Cr(OH)<sub>2</sub>; da letzteres stärker bas. ist wie Cr(OH)<sub>3</sub>, so verbindet es sich auch mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure, Schwefligersäure u. H<sub>2</sub>S. Sie sind meist farblos, oxydieren sich an der Luft zu gefärbten Chromsalzen.

**Chromochlorid**, CrCl<sub>2</sub>, entsteht bei der Einw. von HCl auf Cr (S. 267), sowie durch Erhitzen von violetterm CrCl<sub>3</sub> im H-Strome als weißes, kristallin. Pulver; die blaue, wäss. Lös. nimmt O auf unter Bild. von grünem Chromioxychlorid, Cr<sub>2</sub>OCl<sub>4</sub> (Anw. von CrCl<sub>2</sub> zur Best. von O in Gasgemengen); bei Luftabschluß verdampft, scheidet sie blaues, kristallin. CrCl<sub>2</sub> + 6H<sub>2</sub>O ab.

### c. Verbindungen des dreiwertigen Chroms.

**Chromioxyd**, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Chromsesquioxyd, entsteht in dunkelgrünen Krist., isomorph Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> u. Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, beim Leiten von Chromylchloriddämpfen durch eine glühende Röhre:  $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl} + \text{O}$ , ferner durch Glühen von Alkalidichromat mit NaCl. Als amorphes, grünes Pulver erhält man es beim Glühen von Cr(OH)<sub>3</sub> oder CrO<sub>3</sub>; im Großen als Malerfarbe (Chromgrün, grüner Zinnober) durch Glühen von Alkalidichromaten (S. 304) mit C oder S u. Entfernen der gebildeten Alkalisalze durch W., z. B.  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{S} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ;  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{C} = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{CO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$ . Es ist unl. in Säuren u. Basen, durch Schmelzen mit KHSO<sub>4</sub> in lösl. Chromisulfat, mit Soda u. Salpeter in lösl. Alkalichromat übergehend.

**Chromihydroxyd**, Cr(OH)<sub>3</sub>, fällt aus Chromisalzlös. durch Alkalilauge oder NH<sub>3</sub> als amorphe, blaugraue Masse, welche sich in starken Säuren zu Chromsalzen löst, aber als schwache Base sich nicht mit schwachen Säuren verbindet. Durch Austritt von W. bildet Cr(OH)<sub>3</sub> die Hydrate CrO(OH) (s. unten) und CrO(OH)<sub>2</sub>; letzteres bildet die Farbe Guignetsgrün.

**Metachromihydroxyd**, HCrO<sub>2</sub> oder CrO(OH), Chromige Säure.

Chromihydroxyd hat auch die Eigensch. einer schwachen Säure u. löst sich daher in überschüssiger Alkalilauge (nicht in NH<sub>3</sub>) mit grüner Farbe zu Chromigsauren Salzen oder Chromiten, z. B. Cr(OH)<sub>3</sub> + KOH = 2H<sub>2</sub>O + KCrO<sub>2</sub> (Kaliumchromit); dieselben entsprechen den Aluminaten (S. 284) u. werden beim vorsichtigen Abdampfen der Lös. in Krist. erhalten, beim Kochen derselben aber zersetzt, unter Abscheidung von blaugrauem, amorphem CrO(OH) (Trennungsmethode der Cr- u. Al-Verb.); Eisenchromit s. S. 301.

**Chromisalze**, werden durch Lösen von Cr(OH)<sub>3</sub> in den entspr. Säuren erhalten, ferner beim Erhitzen von Chromtrioxyd, Chromaten u. Polychromaten mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HCl (s. S. 303), sowie wenn man deren angesäuerte Lös. mit Reduktionsmitteln, z. B. H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>, erhitzt (s. unten); beim vorsichtigen Abdampfen dieser Lös. werden sie als violette Krist. erhalten u. dienen zur Chromgerberei u. als Beizen in der Färberei.

**Chromisulfat**, Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>, ist ein Nebenprodukt bei techn. Oxydationen, namentlich org. Verb., mit Chromaten u. scheidet sich oft in galvan. Chromsäureketten ab; es wird auch durch Einw. SO<sub>2</sub> auf mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzte Kaliumdichromatlös. u. Abdampfen in violetten Oktaedern als Kaliumchromalaun erhalten:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 + 3\text{SO}_2 = 2\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ .

**Chromichlorid**, CrCl<sub>3</sub>, sublimiert beim Erhitzen von Cr (bzw. von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 3C) in Chlorgas in violetten Blättchen, unl. in W., aber leichtl. mit grüner Farbe durch Zusatz von Spuren CrCl<sub>2</sub> (katalytische Wirkung); beim Verdunsten der Lös. erhält man grüne Krist. CrCl<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O, die leicht in die isomere blaugraue Verb. übergehen, die in W. violett lösl. ist (s. unten).

**Komplexe Chromisalze**. Die violette Lös. der Chromisalze wird beim Erhitzen grün u. man erhält beim Abdampfen amorphe, grüne Chromverb., in denen die Säureionen nur teilweise fällbar sind; z. B. gibt violettes Cr<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> die grüne Chromschwefelsäure, in der nur noch ein SO<sub>4</sub>-Ion fällbar ist (S. 32):  $2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + [\text{Cr}_4\text{O}(\text{SO}_4)_4]\text{SO}_4$ .

Löst man die grünen komplexen Salze auf, so wird die Lös. nach einiger Zeit violett u. es scheiden sich beim Verdunsten wieder die violetten Krist. der gewöhnl. Chromisalze aus; komplexe Chromammoniakverb. s. S. 32.

## d. Verbindungen des höherwertigen Chroms.

**Chromdioxid**,  $\text{CrO}_2$ , entsteht durch Erhitzen von  $\text{CrO}_3$  in O auf  $350^\circ$ , sowie durch Licht auf Dichromate (S. 304), als schwarzes Pulver, über  $350^\circ$  wieder in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  zerfallend, gegen Säuren sich als Dioxid verhaltend.

**Chromtrioxyd**,  $\text{CrO}_3$ , Chromsäureanhydrid, "Acidum chromicum" der Apotheken, wird aus konz. Kaliumdichromatlös. mit überschüssiger konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhalten:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ , wobei es sich nach dem Erkalten ausscheidet. Darst. im großen s. Chromate.

Es bildet braunrote Krist., zerfließlich, leichtl. in W. zu unbeständiger Chromsäure,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , erhitzt schmelz. u. bei  $250^\circ$  grünes Chromioxyd gebend:  $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ ; es wirkt stark oxydierend u. zerstört daher viele org. Stoffe, so daß man seine Lös. nicht durch Papier filtrieren kann.

Oxydierbare Verb., bzw. Reduktionsmittel, färben die angesäuerte rote Lös. grün durch Bild. von Chromsalzen; mit Wg. betropft, verpufft es unter Bild. von grünem Chromioxyd.

$\text{HNO}_3$  greift es nicht an,  $\text{HCl}$  löst es unter Entw. von  $\text{Cl}$  beim Kochen zu Chromchlorid:  $\text{CrO}_3 + 6\text{HCl} = 3\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CrCl}_3$ ; kochende  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst es unter Entw. von O zu Chromisulfat:  $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{O}$ .

**Chromylchlorid**, Chromoxychlorid  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$ , (das Chlorid der Chromsäure) entsteht durch Dest. von Chromaten oder Polychromaten mit Kochsalz überschüssiger  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (zur Bindung des  $\text{H}_2\text{O}$ ) als rauchende, tiefrote Flüss.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 4\text{NaCl} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ . Mit W. zerfällt es:  $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CrO}_4 + 2\text{HCl}$  (Nachweis von  $\text{Cl}$ -neben  $\text{Br}$ - u.  $\text{J}$ -Verb., da die letzteren keine analogen Verb. geben).

**Chromsäure**,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  oder  $\text{HO}^-\text{CrO}_2^-\text{OH}$ , scheidet sich beim Abkühlen der wäss. Lös. von  $\text{CrO}_3$  in roten Nadeln ab, die über  $0^\circ$  wieder zerfallen; beim Abdampfen der wäss. Lös. wird daher stets nur  $\text{CrO}_3$  erhalten.

Chromsaure Salze oder Chromate erhält man durch Schmelzen aller Chromverb. mit Hydroxyden, Oxyden, Carbonaten der Metalle u. mit einem Oxydationsmittel als gelbe, kristallin. Massen.

Bei techn. Oxydationen (z. B. bei der Anilindarst.) als Nebenprodukte erhaltene Chromsalze werden durch Elektrolyse ihrer wäss. Lös. an der Anode wieder in Alkalichromate, bzw. bei Gegenwart von Säuren in Chromsäurelös. übergeführt, wobei letztere Lös. wieder Anw. zur Oxydation findet.

Saure Chromate oder Bichromate z. B.  $\text{KHCrO}_4$ , sind unbekannt; Chromate der Schwermetalle u. des Bariums sind in W. unl.; die wäss. Lös. der Chromate reagieren alkalisch (S. 84); mit Säuren erhitzt, verhalten sie sich wie  $\text{CrO}_3$ , da dieses dabei zuerst entsteht; u. ebenso gegen Reduktionsmittel; Chromate der Schwermetalle zerfallen erhitzt in Metalloxyde u. O, z. B.  $2\text{PbCrO}_4 = 2\text{PbO} + \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ .

**Natriumchromat**,  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ , Darst. wie  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , gelbe, zerfließliche Krist., isomorph dem Natriumsulfat, krist. aus seiner wäss. Lös. unter  $18^\circ$ ; über  $18^\circ$  krist.  $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , bei  $30^\circ$  krist. es wasserfrei.

**Kaliumchromat**,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , gelbes chromsaures Kalium, wird durch Versetzen von Kaliumdichromatlös. mit Kalilauge u. Abdampfen erhalten:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{KOH} = 2\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ; es bildet leichtl. gelbe, rhombische Krist., isomorph dem Kaliumsulfat u. Kaliummanganat.

**Bleichromat**,  $\text{PbCrO}_4$ , findet sich als Rotbleierz, fällt aus Bleisalzlös. durch Kaliumchromat als gelber Niederschlag u. bildet die Malerfarben Chrom-, Pariser-, Leipziger-, Hamburgergelb; in der Glühhitze zersetzt es sich unter O-Entw. (s. oben) u. oxydiert alle organ. Verb., weshalb es zu deren Verbrennung bei der chem. Analyse dient. In überschüssiger Alkalilauge löst es sich, mit wenig Alkalilauge erwärmt bildet es rotes bas. Bleichromat,  $\text{PbO} + \text{PbCrO}_4$  (Chromrot, -orange, -zinnerober, -karmin).

**Bariumchromat**,  $\text{BaCrO}_4$ , Barytgelb, Ultramarinegelb, Steinbühlergelb u. Zinkchromat,  $\text{ZnCrO}_4$ , Zinkgelb, Zinkchromgelb sind Malerfarben.

**Polychromsäuren**,  $\text{H}_2\text{CrO}_4 + x\text{CrO}_3$ , durch Austritt von  $\text{H}_2\text{O}$ -Mol. aus

mehreren Chromsäuremol. entstanden, z. B.  $2\text{H}_2\text{CrO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Dichrom- oder Pyrochromsäure),  $3\text{H}_2\text{CrO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$  (Trichromsäure), sind nur in ihren Salzen bekannt, da sie daraus durch verd. überschüssige Säuren freigemacht, sofort als Chromsäure,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , in Lös. gehen.

Polychromsaure Salze oder Polychromate bilden rote Krist. u. entstehen aus Chromatlös. mit den entspr. Mengen verd. kalter Säuren (s. unten), z. B.  $2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (Natriumdichromat, nicht Natriumbichromat S. 303); gegen heiße Säuren verhalten sie sich wie  $\text{CrO}_3$  (Anw. zur Darst. von O u. Cl, s. S. 303), durch Basen werden sie wieder in gelbe Chromate verwandelt, gegläht entwickeln sie O, z. B.  $2\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$ .

Polychromatlös. werden wie solche von  $\text{CrO}_3$  zu Chromiverb. reduziert, Mischungen mit Gummi oder Leim werden schon im Lichte reduziert u. die an den belichteten Stellen entstandenen Chromiverb. machen hier den Gummi oder Leim unl. in W. (Anw. zum Licht-, Gummi-, Pigmentdruck).

Die Chromgerberei beruht darauf, daß in mit Natriumdichromat getränkten Häuten durch Reduktionsmittel Chromiverb. entstehen, welche unl. Kolloidverb. bilden, weshalb man auch direkt mit Chromsalzen gerben kann.

**Natriumdichromat**,  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , dient zur Darst. aller anderen Chromverb.; Chromeisenstein wird mit  $\text{CaO}$  bei Luftzufuhr gegläht;  $2\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{CaO} + 7\text{O} = 4\text{CaCrO}_4 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ , das entstandene Calciumchromat in Sodalös. als Natriumchromat gelöst u. die Lös. mit der entspr. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt (Prozeß s. oben), worauf sich aus der heißen Lös. wasserfreies Natriumsulfat u. beim Abdampfen Natriumdichromat in triklinen, roten, in wenig W. lösl. Krist. abscheidet.

**Kaliumdichromat**,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (nicht-bichromat), rotes chromsaureres Kalium, \*Kalium dichromicum. Versetzt man eine ges. Lös. von Kaliumchromat mit der entspr. Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (s.  $\text{CrO}_3$ ), so scheidet sich beim Erkalten Kaliumdichromat ab; im großen erhält man es durch Umsetzen von Natriumdichromatlös. mit KCl-Lös., worauf beim Abdampfen zuerst NaCl auskrist. u. dann erst  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  in roten, triklinen Krist., lösl. in 10 T. W.

**Überchromsäuren**,  $\text{HCrO}_5$  u.  $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ , Perchromsäuren; versetzt man  $\text{CrO}_3$ -Lös., bzw. angesäuerte Dichromatlös., mit überschüssigem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , so entsteht gelöste, braunrote Überchromsäure:  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 7\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_3\text{Cr}_3\text{O}_{10} + 5\text{H}_2\text{O}$ ; ist Chromsäure im Überschuß, so entsteht gelöste tiefblaue Überchromsäure:  $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 3\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{HCrO}_5 + 3\text{H}_2\text{O}$ ; beide zerfallen rasch unter O-Entw. in gelöste Chromsäure; frei bekannt sind ihre

Überchromsauren Salze oder Perchromate, welche braune oder violette Krist. bilden u. unter O-Entw. leicht in Dichromate zerfallen.

### e. Erkennung der Chromverbindungen.

1. Alle Chromverb. färben Borax- oder Phosphorsalzerlen smaragdgrün. Beim Schmelzen mit Soda u. Salpeter bilden sie gelbes Alkalichromat, dessen mit Essigsäure angesäuerte Lös. die Reaktionen der Chromate gibt.

2. Chromisalze. Aus deren Lös. fällt Alkalilauge, Ammoniak oder Ammoniumsulfid graugrünes Chromhydroxyd, im viel Alkalilauge als Alkalichromit grün lösl., beim Kochen der Lös. wieder ausfallend (S. 302).

3. Chromate. Angesäuerte rote Lös. derselben werden mit Reduktionsmitteln z. B.  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , Wg., grün durch Bild. von Chromsalzen, mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  blau durch Bild. von Überchromsäuren. Aus neutraler Lös. fallen Bleisalze gelbes Bleichromat,  $\text{PbCrO}_4$  (S. 303), Bariumsalze gelbes Bariumchromat,  $\text{BaCrO}_4$  (S. 262,3), Silbersalze rotes Silberchromat,  $\text{Ag}_2\text{CrO}_4$ .

### 2. Molybdän.

Atomgewicht 96 = Mo. Entdeckt von Hjelm 1790.

*Vork.* Nur gebunden, namentlich als Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , Molybdänit, dem Bleiglanz ähnlich (molybdos bleiähnlich) u. als Gelbbleierz,  $\text{PbMoO}_4$ .

*Darst.* Durch Erhitzen seiner Oxyde mit Al oder mit C im elekt. Ofen.

**Eigensch.** Weißes, schmiedbares Metall vom spez. Gew. 9,1, gegen 2400° schm. u. bei Luftzutritt dann zu MoO<sub>3</sub> verbrennend, unl. in Säuren, mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> oder HNO<sub>3</sub> unl. MoO<sub>3</sub> bildend; mit CO verbindet es sich bei hohem Druck u. hoher Temp. zu Mo(CO)<sub>6</sub>, in Chlor erhitzt bildet es krist., grünschwarzes MoCl<sub>4</sub>.  
Molybdäneisen (Ferromolybdän), eine Legierung mit Eisen, dient als härtender Zusatz zum Stahl (Molybdänstahl).

#### a. Verbindungen des Molybdäns.

**Molybdänoxyde.** Molybdänoxyd, MoO, u. Molybdänesquioxid, MoO<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fallen aus den Chloriden durch heiße Alkalilauge als schwarze Pulver; Molybdändioxyd, MoO<sub>2</sub>, entsteht beim Erhitzen von MoO<sub>3</sub> in violetten Prismen; sie sind unl. in Srn, lösl. in Königsw. zu schwarzem MoCl<sub>5</sub>.

Salze dieser drei Oxyde sind außer kristallin. Chloriden nicht bekannt; gelbes Molybdänochlorid, MoCl<sub>2</sub>, rotes Molybdänichlorid, MoCl<sub>3</sub>, braunes Molybdäntetrachlorid, MoCl<sub>4</sub>, entstehen beim Erhitzen von schwarzem Molybdänpentachlorid, MoCl<sub>5</sub>, im Wasserstoff; sie geben mit Alkalilauge Fällungen von schwarzem Molybdänhydroxyd, Mo(OH)<sub>2</sub>, bzw. Molybdänhydroxyd, Mo(OH)<sub>3</sub>.

**Molybdäntrioxyd, MoO<sub>3</sub>, Molybdänsäureanhydrid,** entsteht beim Erhitzen von Molybdän oder Molybdänglanz an der Luft in weißen Krist., unl. in W. u. Säuren, leichtl. in NH<sub>3</sub> u. Ätzalkalien zu Molybdaten (s. unten).

**Molybdänsäure, H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (oder MoO(OH)<sub>2</sub> = MoO<sub>3</sub> + 2H<sub>2</sub>O),** bildet keine Salze, fällt durch HNO<sub>3</sub> aus den Salzen aller Molybdänsäuren in gelben Krist., lösl. in reinem W., beim Trocknen Metamolybdänsäure, H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> (MoO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O), beim Glühen MoO<sub>3</sub> bildend.

Molybdänsäure Salze oder Molybdate leiten sich von der Metamolybdänsäure H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>, bzw. von Polymolybdänsäuren ab (s. unten).

**Polymolybdänsäuren, xH<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + yMoO<sub>3</sub>,** sind nur als Salze bekannt u. lassen sich, analog andern Isopolysäuren durch Austritt von yH<sub>2</sub>O-Mol. aus x-Mol. H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> entstanden betrachten (S. 33), z. B. Heptamolybdänsäure, H<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (7H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> - 4HOH); das Ammoniumsalz dieser Säure dient gelöst in HNO<sub>3</sub> als Ammoniummolybdat als Reagens (S. 213,1) u. Fällungsmittel zur quant. Best. der Arsen- u. Phosphorsäure, da sie dieselben sowie deren Verb. aus ihren mit HNO<sub>3</sub> versetzten Lös. als gelbe komplexe Salze ausfallen, z. B. als Ammoniumphosphormolybdat, (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>H<sub>4</sub>[P(Mo<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>] + 4H<sub>2</sub>O, entspr. (NH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 12MoO<sub>3</sub> + 6H<sub>2</sub>O.

Also auch mit anderen Säuren, z. B. mit Bor-, Kiesel-, Arsen-, Phosphorsäure, bilden x-Mol. H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> unter Austritt von yH<sub>2</sub>O-Mol. frei bekannte Heteropolysäuren, z. B. Phosphormolybdänsäure, H<sub>7</sub>Mo<sub>12</sub>PO<sub>42</sub>. (12H<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> + H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - 10H<sub>2</sub>O); diese Säure dient gelöst in verd. HNO<sub>3</sub> als Sonnenscheins Reagens zum Nachweis u. Fallen der Alkalisalze u. Alkaloide.

#### b. Erkennung der Molybdänverbindungen.

1. Setzt man zur verd. Lös. einer Molybdänverb. in HCl ein Zinkstückchen, so färbt sich die Lös. zuerst blau, durch Bild. von Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (= MoO<sub>2</sub> + 2MoO<sub>3</sub>), dann grün u. zuletzt braun, durch Bild. von Molybdänesquioxid, Mo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
2. H<sub>2</sub>S fällt aus mit HCl versetzten Lös. braunes Molybdänsulfid, MoS<sub>2</sub>, lösl. in Alkalisulfiden usw. zu Sulfomolybdaten, z. B. (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>MoS<sub>4</sub>.

### 3. Wolfram.

Atomgewicht 184 = W. Entdeckt von Scheele 1781.

**Vork.** Nur gebunden in den Salzen der Wolframsäure als Wolframit, FeWO<sub>4</sub>, Tungstein, CaWO<sub>4</sub> (Scheelit, Scheelbleierz), Stolzit, PbWO<sub>4</sub>.

**Darst.** Durch Erhitzen seiner Oxyde mit C oder Al (S. 283).

**Eigensch.** Silberweißes, hartes, sprödes Metall, vom spezif. Gew. 18,7, bei 3030° schm. u. dann bei Luftzutritt zu WO<sub>3</sub> verbrennend; es ist unl. in Säuren oder Königsw., HNO<sub>3</sub> oxydiert es zu gelbem, unl. WO<sub>3</sub>; in Chlor erhitzt bildet es violettes WCl<sub>6</sub>.

Es dient als Faden zu elekt. Glühlampen (Osram-, Wotan-, Wolframlampen), die wegen des geringen Stromverbrauchs als Halbwattlampen alle anderen Fadenlampen verdrängen.

Legiert mit Eisen dient es als Wolframeisen (Ferrowolfram) als härtender Zusatz zum Stahl (Wolframstahl), wodurch dieser auch lange magnetisch bleibt u. nicht wie Kohlenstoffstahl durch Erhitzen enthärtet wird (Rapidadstahl).

#### a. Verbindungen des Wolframs.

**Wolframdioxyd**,  $\text{WO}_2$ , durch Erhitzen von  $\text{WO}_3$  in H erhalten, ist ein braunes Pulver, unl. in Basen, lösl. in HCl zu Wolframtetrachlorid,  $\text{WCl}_4$ . Außer krist. Chloriden sind keine Salze des Wolframs bekannt; gelbes  $\text{WCl}_3$ , braunes  $\text{WCl}_4$ , schwarzes  $\text{WCl}_5$  entstehen durch partielle Reduktion von  $\text{WCl}_6$ .

**Wolframtrioxyd**,  $\text{WO}_3$ , Wolframsäureanhydrid, entsteht bei der Einw. von  $\text{HNO}_3$  auf W,  $\text{WO}_2$ , Wolframate u. Wolframerze als gelbes Pulver (Mineralgelb), unl. in Säuren, lösl. in  $\text{NH}_3$  u. Alkalilauge zu Wolframat.

**Wolframsäure**,  $\text{H}_4\text{WO}_5$  (oder  $\text{WO}(\text{OH})_4 = \text{WO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ ), fällt durch Säuren aus den Wolframat in weißen Kriställchen, die beim Trocknen in gelbe Metawolframsäure  $\text{H}_2\text{WO}_4$ , erhitzt in Diwolframsäure  $\text{H}_2\text{W}_2\text{O}_7$ , übergehen. Wolframpentoxyd,  $\text{W}_2\text{O}_5$  (Bild. s. unten b. 1) ist anscheinend die Malerfarbe Wolframblau (Mineralblau, blauer Karmin).

Wolframsäure Salze oder Wolframate leiten sich von der Metawolframsäure, bzw. von Polywolframsäuren ab (s. unten); Natriumwolframat,  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ , dient als Beize u. um Gewebe unentzündbar zu machen, Calciumwolframat,  $\text{CaWO}_4$ , dient zur Erk. der Röntgenstrahlen, mit denen es blau fluoresziert (S. 139).

**Polywolframsäuren**,  $x\text{H}_2\text{WO}_4 + y\text{WO}_3$ , sind analog den komplexen Isopolymolybdänsäuren nur als Salze bekannt, z. B. Dodekawolframsäure,  $\text{H}_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$  ( $12\text{H}_2\text{WO}_4 - 7\text{H}_2\text{O}$ ).

Alkalipolywolframate der Formel  $\text{Na}_x(\text{WO}_3)_y$  haben Metallglanz sowie gelbe, rote oder blaue Farbe u. finden Anw. als Wolframbronzen; sie entstehen durch teilweise Reduktion von geschmolzenem Natriumwolframat.

Heteropolywolframsäuren sind frei bekannt, z. B. Phosphorwolframsäure,  $\text{H}_7\text{W}_{12}\text{PO}_{42}$  ( $12\text{H}_2\text{WO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4 - 10\text{H}_2\text{O}$ ), welche gelöst als Scheiblers Reagenz zum Nachweis der Eiweißstoffe u. Alkaloide dient.

#### b. Erkennung der Wolframverbindungen.

1. Setzt man zu einer gelösten Wolframverb. HCl u. ein Zinkkörnchen, so entsteht tiefblaue Färbung, anscheinend durch Bild. von  $\text{W}_2\text{O}_5$ .

2.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt gelöste Wolframverb. nicht; mit Alkalisulfiden werden die Lös. braun, worauf Säuren daraus braunes Wolframtrisulfid  $\text{WS}_3$  fallen.

### 4. Uran.

Atomgewicht 238,5 = U. Entdeckt von Klaproth 1789.

**Vork.** Nur gebunden, namentlich als Uranouranioxyd,  $\text{U}_3\text{O}_8$  ( $\text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$ ), im Uraninit, Cleveit, Uranpecherz (fälschlich Uranpechblende, s. S. 169), ferner im Thorianit (S. 297) als Carnotit,  $\text{V}_2\text{O}_5 + \text{UO}_3$ , alle stets noch kleine Mengen von Oxyden anderer Elemente enthaltend. Infolge des freiwilligen Zerfalls der Uranatome in weitere Radioelemente zeigen Uranerze u. alle daraus hergestellten Uranverb. radioaktive Eigensch. (S. 138).

**Darst.** Durch Erhitzen der Uranoxyde mit Al oder mit C im elekt. Ofen.

**Eigensch.** Silberweißes, hartes u. sprödes Metall vom spez. Gew. 18,7, gegen  $1800^\circ$  schm. u. bei Luftzutritt zu  $\text{U}_3\text{O}_8$  verbrennend; in Chlor erhitzt bildet es kristallin. grünes  $\text{UCl}_4$  neben braunem  $\text{UCl}_5$ ; in Säuren löst es sich zu Uranosalzen, z. B.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{U}(\text{NO}_3)_4$ , die an der Luft Uranylalze bilden, z. B.  $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$ , s. S. 307; seine lösl. Verb. sind giftig.

In den unbeständigen Uranoverb. ist es vierwertig, in den Uraniverb. sechswertig; letztere enthalten alle das zweiwertige Radikal Uranyl,  $\text{UO}_2$ .

#### a. Verbindungen des Urans.

**Urandoxyd**,  $\text{UO}_2$ , Uranoxyd, beim Glühen aller Uranoxyde in H als schwarzes Pulver entstehend, ist unl. in Basen, lösl. in HCl u.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu unbeständ. grünen Uranosalzen,  $\text{UCl}_4$  u.  $\text{U}(\text{SO}_4)_2$ , in  $\text{HNO}_3$  zu Uranyl nitrat,  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ ; es dient zum Schwarzfärben von Porzellanschmelzen.

**Uranhydroxyd**,  $U(OH)_4$ , fällt aus Uranosalzen durch Alkalilauge als hellgrünes, unbeständiges Pulver, unl. in Basen, lösl. in Säuren zu Uranosalzen.

**Uranyloxyd**,  $UO_3$  oder  $(UO_2)_2O$ , Uranioxyd, Uransäureanhydrid, entsteht aus Uranitrat oder Uranylhydroxyd bei vorsichtigem Erhitzen als gelbrot Pulver, das mit W. langsam in unl. Uranylhydroxyd, bezw. mit Alkalilauge in unl. Uranate übergeht:  $UO_3 + H_2O \rightleftharpoons H_2UO_4$ ; gegläht bildet es wie alle Uranoxyde grünes Uraniuuranooxyd,  $U_3O_8$  (s. S. 306).

**Uranylhydroxyd**,  $H_2UO_4$  oder  $UO_2(OH)_2$ , Uranyl- oder Uransäure, entsteht aus durch schwaches Erhitzen erhaltenem  $UO_3$  mit  $H_2O$ , u. fällt aus Uranaten (s. unten) durch Säuren als gelbes, krist. Pulver, mit Alkalilauge oder  $NH_3$  unl. Uranate bildend.

Uransäure Salze oder Uranate leiten sich nicht von  $H_2UO_4$  ab, sondern von der unbekannt Diuransäure,  $H_2U_2O_7(2H_2UO_4 - H_2O)$ ; fügt man zur Lös. von Uransalzen (s. unten) Alkalilauge oder  $NH_3$ , so fallen gelbe Diurane analog zusammengesetzt den Dichromaten, unl. in W., lösl. in Säuren.

Natriumdiuranat,  $Na_2U_2O_7$ , Urangelb, dient als Beize u. zum Imprägnieren von Geweben, welche dadurch unentzündlich werden; Glasschmelzen färbt es gelb, mit grünlicher Fluoreszenz.

**Uranyl- u. Uranosalze.** Uranyloxyd u. -hydroxyd lösen sich in Säuren zu gelben Uranylsalzen (Uranisalzen), welche ebenfalls das zweiwert. Radikal  $UO_2$  enthalten, z. B. Uranylchlorid,  $UO_2Cl_2$ ; Uranylphosphat,  $(UO_2)HPO_4 + 3H_2O$ , fällt aus Uranylsalzlös. durch Phosphate als gelbweißes Pulver (Quant. Best. der Phosphorsäure). Uran, Uranooxyd- u. -hydroxyd lösen sich in Säuren zu grünen Uranosalzen, z. B. zu Uranochlorid,  $UCl_4$ . Uranylsalze dienen zum Empfindlichmachen fotogr. Platten für rotes, gelbes, grünes Licht (S. 134).

#### b. Erkennung der Uranverbindungen.

1. Ammoniumsulfid fällt schwarzbraunes  $UO_2S$ , lösl. in verd. Säuren.
2. Alkali- oder Ammoniumcarbonat fällen gelbe Diurane, leichtl. im Überschuß des Fällungsmittels zu Uranylcarbonaten (Trennung von den unl. Fe- u. Al-Carbonaten).
3. Kaliumferrocyanid fällt rotbraunes Uranylferrocyanid.

### Elemente u. Verbindungen der Eisengruppe.

#### Mangan. Eisen. Kobalt. Nickel.

Diese Elemente schließen sich nach ihrer Stellung im periodischen System an die der Platingruppe an (s. S. 101).

Eisen, Kobalt u. Nickel können vorübergehend magnetisch gemacht werden, aber alle vier Metalle bilden (wie auch Chrom, Vanadin, Titan) Legierungen, welche dauernd magnetisch gemacht werden können (S. 241).

Alle lösen sich in verd. Säuren zu Salzen zweiwertiger Metalle, Salze dreiwertiger Metalle sind nur vom Eisen beständig, die des Mangans u. Kobalt sind nur in deren Alaunen bekannt; kompakt werden sie durch Eintauchen in konz.  $HNO_3$  passiv (s. S. 240).

Manganosalze sind hellrot, Ferrosalze meist grün, Ferrisalze meist rotbraun, Kobaltosalze blau, kristallwasserhaltig rot, Nickelosalze sind gelb, kristallwasserhaltig grün.

Die Sulfate sind unter sich u. mit den Sulfaten der Magnesiumgruppe isomorph u. ebenso die Carbonate; die Sulfate enthalten sieben Mol. Kristallw., von denen sie bei  $100^\circ$  nur sechs Mol. abgeben.

Geschmolzen oxydieren sie sich nur oberflächlich, ebenso Eisen u. Mangan beim Liegen an feuchter Luft; gepulvert verbrennen sie beim Er-

hitzen an der Luft zu Oxyduloxyden oder zu Oxyden; W. zersetzen sie erst bei Rotglut.

Ihre Oxyde (bzw. ihre Salze, die dabei Oxyde bilden) finden Anw. zur Färbung von Glas- u. Porzellanschmelzen; Manganverb. färben amethystrot, Eisenverb. gelb oder grün, Kobaltverb. blau, Nickelverb. blaßgelb u. mit denselben Farben lösen sie sich in Schmelzen von Borax oder Phosphorsalz (Anw. zum qual. Nachweis); die Oxyde u. Salze mancher Metalle geben beim Glühen mit Kobaltoxyden (bzw. mit deren Salzen) charakt. gefärbte Kobaltverb., die zum qual. Nachweis der betr. Metallverb. u. auch gepulvert als Farben dienen, z. B. Kobaltoaluminat als Thenardsblau, Kobaltozinkat als Rinmannsgrün; gemahlenes Kobaltglas bildet die blaue Farbe Smalte.

Mit C bilden sie bei hoher Temp. Carbide, z. B.  $\text{Fe}_3\text{C}$ ,  $\text{MnC}_3$ ; Lös. von Eisenkarbid in Eisen, sowie Legierungen dieser Lös. mit Mangan, Nickel, Chrom, Wolfram usw. bilden die technisch verwendeten Eisensorten; Legierungen von Nickel mit Kupfer haben weiße Farbe (z. B. Nickelmünzen u. stahlhartes Monelmetall), die durch Zinkzusatz noch erhöht wird (Neusilber, Christofle), Legierungen des Kobalts mit Chrom finden wegen ihrer Härte u. Beständigkeit gegen Chemikalien Anw. als Stellite.

$\text{H}_2\text{S}$  fällt nur bei Abwesenheit freier Säuren die schwarzen Sulfide  $\text{FeS}$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{NiS}$ , u. hellrotes  $\text{MnS}$ .

Zweiwertig bilden sie Verb., welche namentlich als Sulfate u. Carbonate, durch ihren Isomorphismus usw., sich der Magnesiumgruppe anschließen.

Dreiwertig bilden sie den Elementen der Aluminium- u. Chromgruppe analog konstituierte Verbindungen u. dementspr. auch Alaune.

Vierwertig bilden sie Dioxyde, bzw. Disulfide, z. B.  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{FeS}_2$ .  
Sechswertig treten Mangan u. Eisen, siebenwert. auch Mn auf.

### 1. Mangan.

Atomgewicht 54,9 = Mn. Entdeckt von Gahn 1774.

*Vork.* Gediiegen nur in Meteorsteinen, gebunden namentlich als Brauneisenstein,  $\text{MnO}_2$  (Pyrolusit oder Weichmanganerz); Manganspuren finden sich in vielen Pflanzen, Tieren u. Mineralwässern.

Ferner als Braunit,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$ , Manganit,  $\text{MnO}(\text{OH})$ , Hausmannit,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , Braun- oder Manganspat,  $\text{MnCO}_3$ , Manganblende,  $\text{MnS}$ .

*Darst.* Aus Manganoxiden durch Erhitzen mit Al oder C (S. 283).

*Eigensch.* Grauweißes, hartes, sprödes Metall vom spez. Gew. 7,4, bei  $1200^\circ$  schm., bei  $1900^\circ$  sied.; es oxydiert sich oberflächlich an feuchter Luft, zersetzt kochendes W. langsam unter H-Entw. u. löst sich in anorg. Säuren zu hellroten Mangansalzen, z. B. zu Manganonitrat,  $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ .

Zweiwertig bildet es die Mangan- oder Manganoxydulverb.

Dreiwertig bildet es die Mangani- oder Manganoxydverb., von denen die Salze meist unbeständig sind, die Alaune aber beständig, z. B. Kaliummanganalaun,  $\text{KMn}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ .

Vierwertig bildet es das Mangandioxyd,  $\text{MnO}_2$ , sechswertig die grünen Salze der frei unbekanntenen Mangansäure,  $\text{H}_2\text{MnO}_4$ , siebenwertig die roten Salze der frei unbekanntenen Übermangansäure  $\text{HMnO}_4$ , welche starke Oxydationsmittel sind, z. B. Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ .

## a. Legierungen des Mangans.

Die Hauptmenge des Mn dient zur Darst. von manganhaltigem Roheisen, dem Spiegeleisen (10—20 Proz. Mn) u. Ferromangan (Mangan-eisen, 30—80 Proz. Mn); diese werden mit Stahl verschmolzen, um ihn härter u. zäher zu machen. Mangankupfer oder Cupromangan (mit 20—30 Proz. Mn) erteilt Kupferlegier. große Härte u. Festigkeit (Manganbronzen). Magnetisierbare Legierungen s. S. 241, Mangan-Nickelleg. s. S. 321.

## b. Verbindungen des zweiwertigen Mangans.

**Manganooxyd**,  $MnO$ , entsteht beim Erhitzen von Mangancarbonat oder aller Manganooxyde im H-Strome als grünes Pulver, leichtl. in Säuren zu Manganosalzen u. dient als Anstrichfarbe (Mangangrün).

**Manganohydroxyd**,  $Mn(OH)_2$ , entsteht beim Versetzen einer Manganosalz-lös. mit  $NH_3$  oder mit Alkalilauge als ein weißer Niederschlag, lösl. in Säuren zu Manganosalzen, an der Luft sich rasch zu braunem Manganihydroxyd,  $Mn(OH)_3$  oxydierend; bei Gegenwart von Ammoniumsalzen entsteht zuerst keine Fällung der Manganosalze.

**Manganosulfid**,  $MnS$ , kommt als Manganblende in schwarzen Würfeln vor u. wird durch Versetzen einer Manganosalz-lös. mit Ammoniumsulfid als fleischroter, amorpher Niederschlag erhalten, der sich an der Luft rasch unter Braunfärbung zu Metamanganihydroxyd  $MnO(OH)$  oxydiert (s. unten).

**Manganochlorid**,  $MnCl_2 + 4H_2O$ , bildet hellrote, kristallin. Massen, erhitzt wie  $MgCl_2$ , s. S. 266) unter Abgabe von  $HCl$  u.  $H_2O$  sich zersetzend.

Bei der Chlordarst. erhaltene Lös. von  $MnCl_2$  (S. 180, 1) werden mit gelöschtem Kalk gemengt u. Luft hindurchgepreßt, wobei das sich abscheidende Manganohydroxyd in unl. Calciummanganit übergeht:  $MnCl_2 + Ca(OH)_2 = CaCl_2 + Mn(OH)_2$ ;  $Mn(OH)_2 + Ca(OH)_2 + O = CaMnO_3 + 2HOH$  (Weldons Prozeß); Calciummanganit verhält sich gegen Säuren wie  $CaO + MnO_2$ .

**Manganosulfat**,  $MnSO_4$ , krist. unter  $6^\circ$  mit 7 Mol. W. in hellroten, monoklinen Prismen (isomorph den anderen Sulfaten der Gruppe u. der Magnesiumgruppe) bei gew. Temp. mit 5 Mol. W. in triklinen Prismen (isomorph dem Cuprisulfat); mit Alkalisulfaten bildet es den betr. Magnesiumverb. isomorphe Doppelsalze (S. 57 u. S. 267).

**Manganoborat**,  $MnB_4O_7$ , dient als Sikkativ, d. h. als Zusatz zu Leinöl usw., um dessen schnelleres Trocknen als Anstrichmittel zu bewirken.

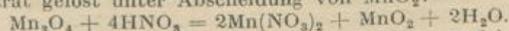
**Manganocarbonat**,  $MnCO_3$ , findet sich als Manganspat in rosenroten Krist., isomorph den andern Carbonaten dieser Gruppe, der Magnesiumgruppe u. dem Kalkspat; es fällt aus Manganosalzen durch  $Na_2CO_3$  als weißes amorphes Pulver, u. bildet die Malerfarbe Manganweiß.

## c. Verbindungen des dreiwertigen Mangans.

**Manganioxyd**,  $Mn_2O_3$ , findet sich als Braunit, wird durch schwaches Glühen der Oxyde u. Hydroxyde des Mn als schwarzes Pulver erhalten.

**Manganimanganooxyd**,  $Mn_3O_4$  (Manganomanganit, s. unten), kommt als Hausmannit vor, entsteht beim starken Glühen aller Oxyde u. Hydroxyde.

Diese beiden Oxyde des Mangans werden von heißer  $HNO_3$  zu Manganonitrat gelöst unter Abscheidung von  $MnO_2$ :



Kalte  $H_2SO_4$  bzw.  $HCl$  lösen sie zu roten Flüss., welche Gemische von Mangan- u. Manganisulfat, bzw. Mangan- u. Manganichlorid enthalten; gegen heiße  $H_2SO_4$  u.  $HCl$  verhalten sie sich wie Mangandioxyd.

**Manganihydroxyd**,  $Mn(OH)_3$ , entsteht aus Manganohydroxyd an der Luft als bräunlichschwarzes Pulver, das sich gegen heiße Säuren wie Manganioxyd verhält; es zerfällt leicht in Metamanganihydroxyd,  $MnO(OH)$ , das als Manganit vorkommt u. als Manganbraun (Manganbister) in der Zeug-färberei, Firnisdarst. usw. Anw. findet.

Natürliche Gemenge von Manganihydroxyden mit Ferri- u. Aluminiumhydroxyden bilden die braune Farbe Umbra.

**Manganichlorid**,  $MnCl_2$ , ist nicht isoliert; löst man Manganhydroxyd oder Manganioxyd in  $HCl$ , so bildet sich Manganichlorid, das sich beim Erwärmen sofort unter Chlorentwickl. zu Manganochlorid zu zersetzen beginnt.

**Manganisulfat**,  $Mn_2(SO_4)_2$ , entsteht beim Erwärmen von  $Mn(OH)_2$  mit konz.  $H_2SO_4$  als amorphes, dunkelgrünes Pulver, das bei  $160^\circ$  in  $2 MnSO_4 + SO_2 + 2O$  zerfällt; mit Alkalisulfaten usw. bildet es Manganalaune (S. 281); an der Luft, rascher mit W. scheidet es  $Mn(OH)_2$  ab u. ebenso Manganalaun mit W.

#### d. Verbindungen des höherwertigen Mangans.

**Mangandioxyd**,  $MnO_2$ , bildet in harten, grauen Krist. oder weichen, strahligen Massen den Braunstein (Pyrolusit), als  $BaO + 2MnO_2$  des Weichmanganserz (Psilomelan); beim starken Glühen gibt es einen Teil seines O ab (S. 158, 3); in konz.  $H_2SO_4$  löst es sich unter O-Entw. zu Manganosulfat (S. 159, 2). In  $HNO_3$  oder verd.  $H_2SO_4$  ist es unl.;  $HCl$  löst es unter Bild. von braunem Mangantetrachlorid,  $MnCl_4$ , das in  $MnCl_2 + Cl_2$  zerfällt; Wiederdarst. von  $MnO_2$  aus  $MnCl_2$  s. S. 309; katalyt. Wirkung von  $MnO_2$  s. S. 158, 1; Anw. zum Entfärben von Glas als Glasmacherseife Pyrolusit, (pyr Feuer, luo waschen) s. S. 260, 2; Anw. zu Sikkativen s. Fette; Anoden der Trockenelemente bestehen aus  $MnO_2 + Kohle$ .

**Manganige Säuren**,  $H_2MnO_3$ ,  $H_4MnO_4$ ,  $H_2Mn_2O_5$ , fallen aus den Lös. der Manganosalze durch Oxydation mit Hypochloriten, Permanganaten usw. als braune Pulver, welche sich gegen Säuren wie  $MnO_2$  verhalten.

Manganigsaure Salze oder Manganite bilden den Psilomelan  $Ba(Mn_2O_3)$ , Braunit  $Mn(MnO_3)$ , Hausmannit  $Mn_2(MnO_3)$  u. werden aus Manganosalzen bei Gegenwart von Basen durch O gefällt (s.  $MnCl_2$ ), z. B. Calciummanganit,  $CaMnO_3$ , Kaliummanganit,  $K_2Mn_2O_5$ ; gegen Säuren verhalten sie sich wie  $MnO_2$ .

**Mangansäureanhydrid**,  $Mn_2O_7$ , Mangantrioxyd, destilliert beim Erwärmen von Manganheptoxyd,  $Mn_2O_7$ , auf  $50^\circ$  in dunkelroten Dämpfen, die sich kristallin. verdichten; es ist lösl. in W. zu frei unbekannter

**Mangansäure**,  $H_2MnO_4$ ; die hellrote Lös. derselben wird rasch violett durch Bild. von Übermangansäure:  $3H_2MnO_4 = 2HOH + 2HMnO_4 + MnO_2$ , u. entfärbt sich bald infolge des Zerfalls derselben (s. unten).

Mangansaure Salze oder Manganate bilden sich als dunkelgrüne Massen, wenn man irgendeine Manganverb. mit Hydroxyden, Oxyden, Carbonaten der Metalle (bei Luftzutritt oder mit oxydierenden Salzen) schmilzt, z. B.  $3MnO_2 + 6KOH + KClO_3 = 3K_2MnO_4 + KCl + 3H_2O$ ; Alkalimanganate u. viele andere Manganate sind in W. lösl.; sind dabei Alkalihydroxyde zugegen, so lösen sie sich unverändert, andernfalls werden die Lös. durch W. oder Säuren (beim Stehen an der Luft durch deren  $CO_2$ ) oder durch Cl rot (daher früher mineral. Chamäleon genannt), indem sich Permanganate bilden (s. unten).

**Manganheptoxyd**,  $Mn_2O_7$ , Übermangansäureanhydrid, scheidet sich bei Einw. sehr kalter, konz.  $H_2SO_4$  auf Kaliumpermanganat als dunkelgrüne, dicke, heftig oxydierende Flüss. ab;  $2KMnO_4 + H_2SO_4 + K_2SO_4 + Mn_2O_7 + H_2O$ ; sie bildet bei  $50^\circ$  violette Dämpfe u. geht allmählich, erhitzt rasch, oft unter Explosion über in  $2MnO_2 + 3O$  (bzw. Ozon).

**Übermangansäure**,  $HMnO_4$ , ist nur in tiefvioletter Lös. bekannt, die entsteht, wenn man  $MnO_2$  oder  $Mn_2O_3$  in W. löst oder Bariumpermanganatlös. mit verd.  $H_2SO_4$  versetzt; sie zerfällt bald unter Entfärbung:  $2HMnO_4 = H_2O + 3O + 2MnO_2$ .

Übermangansaure Salze oder Permanganate entstehen aus den Manganaten durch Einw. von W., Cl oder verd. Säuren u. werden beim Verdunsten der betr. Lös. in schwarzvioletten Krist. erhalten.  $K_2MnO_4 + Cl = KCl + KMnO_4$ ;  $3K_2MnO_4 + 2HOH = 2KMnO_4 + MnO_2 + 4KOH$ .

Sie sind den entspr. Perchloraten isomorph, lösen sich in W. oder verd. Säuren unzersetzt mit purpurner Farbe, geben mit Alkallauge erhitzt unter O-Entw. grüne Manganate:  $2KMnO_4 + 2KOH = 2K_2MnO_4 + H_2O + O$ , u. ebenso neben  $MnO_2$  beim Glühen:  $2KMnO_4 = K_2MnO_4 + MnO_2 + 2O$ .

Sie explodieren beim Verreiben mit vielen org. oxydierbaren Verb. u.

auch in wäss. Lös. geben sie leicht O an oxydierbare Stoffe ab (Prozeß s. unten); sie sind daher kräftige Oxydations- u. Desinfektionsmittel.

Aus HCl machen sie Chlor frei, SO<sub>2</sub> oxydieren sie zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Ferrosalze zu Ferrisalzen (maßanalyt. Eisenbestimm.), Oxalsäure zu CO<sub>2</sub>, die meisten org. Verb. zu CO<sub>2</sub> u. H<sub>2</sub>O; mit H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, Perboraten usw. entwickeln sie O (S. 158).

Findet die Oxydation in neutraler Lös. statt, so wird unter Entfärbung MnO<sub>2</sub> abgeschieden, z. B.  $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 3\text{O}$ .

Findet die Oxydation in alkalischer Lös. oder Entfärbung der Lös. u. MnO<sub>2</sub>-von grünen Manganaten ein (Prozeß oben) oder Entfärbung der Lös. u. MnO<sub>2</sub>-Abscheidung:  $3\text{KMnO}_4 + \text{HOH} = 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2 + 3\text{O}$ .

Findet die Oxydation in saurer Lös. statt, so entstehen farblose Manganosalze, z. B.  $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}$ . (Anw. zur maßanalyt. Best. oxydierbarer Verb. wobei kein Indikator nötig ist).

**Kaliumpermanganat**, KMnO<sub>4</sub>, \*Kalium permanganicum, erhält man gew. durch Einw. von CO<sub>2</sub> auf Kaliummanganatlös. (Darst. S. 310), bis dieselbe rot geworden ist:  $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$ , worauf es beim Abdampfen in schwarzvioletten Prismen auskrist., lösl. in 16 T. W.

**Calciumpermanganat**, Ca(MnO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, wird elektrolyt. dargestellt, ist ein tiefviolettes krist. Pulver, leichtl. in W., noch stärker oxydierend wie KMnO<sub>4</sub>.

#### e. Erkennung der Manganverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz in der Oxydationsflamme geschmolzen, geben sie amethystrote Perlen.

2. Mit Alkalicarbonat u. Salpeter geschmolzen, bilden sie blaugrünes Alkalimanganat, Na<sub>2</sub>MnO<sub>4</sub>, welches beim Lösen in verd. Säuren in rotes Alkalipermanganat, NaMnO<sub>4</sub> übergeht (s. S. 310).

3. Ammoniumsulfid fällt fleischrotes amorphes Manganosulfid, MnS, leichtl. in Säuren; auch aus Manganaten u. Permanganaten fällt MnS, da dieselben dabei zuerst zu Manganosalzen reduziert werden.

4. HNO<sub>3</sub> mit etwas Bleidioxyd u. geringen Mengen einer Manganverb. aufgekocht, färbt sich tiefviolett durch Bild. von gelöster Übermangansäure.

#### 2. Eisen oder Ferrum.

Atomgewicht 55,8 = Fe. Im Altertum bekannt.

*Vork.* 1. Gediegen nur selten, meistens als Meteoreisen (Siderit).

2. Gebunden als Ferrocarbonat, FeCO<sub>3</sub>, gelöst durch CO<sub>2</sub> (S. 165) in kleinen Mengen im Fluß-, Meer-, Quellw., etwas mehr in Stahlw., in großen Mengen in den Eisenerzen als Oxyd, Sulfid, Carbonat, z. B. als Roteisenstein, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, als Eisenkies, FeS<sub>2</sub>, als Spateisenstein, FeCO<sub>3</sub>.

Ferro- u. Ferrisilicate finden sich in vielen Mineralien u. Felsarten, durch deren Verwitterung das Eisen in die Ackererde gelangt; fein gemahlene ferrosilicathaltige Mineralien sind die Malerfarben Grünerde u. Veronesergrün.

3. Anorg. u. org. Eisenverb. finden sich in geringer Menge im Blutfarbstoff, in der Leber, Milch, allen Körpersäften u. in den Pflanzen.

Ferriferrooxyd, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, bildet den Magnetkies (Magnetit).

Ferrioxyd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, bildet den Roteisenstein, Eisenglanz, Eisenglimmer, roten Glaskopf, Blutstein (Hämatit), mit Ton den roten Toneisenstein u. Rötel.

Ferrioxydhydroxyd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + 2Fe(OH)<sub>3</sub>, bildet den Brauneisenstein, braunen Glaskopf, Raseneisenstein, Minette.

Eisenbisulfid, FeS<sub>2</sub>, regulär als Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit), rhombisch als Wasserkies (Markasit), Ferrisulfid, Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, im Kupferkies u. Buntkupfererz (S. 270). Ferroferrisulfid, 5FeS + Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, als Magnetkies.

Ferrocarbonat, FeCO<sub>3</sub>, bildet den Spateisenstein.

*Darst.* Durch Reduktion der Eisenoxyde mit Kohle entsteht stets Eisen, das Eisenkarbide enthält. Als graues Pulver, das an der Luft von selbst zu Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , verbrennt (pyrophorisches Eisen), erhält man es durch Erhitzen von Ferrihydroxyd oder Ferrihydroxyd in H; geschieht dieses bei hoher Temp., so entzündet es sich nicht mehr von selbst (\*Ferrum reductum, Ferrum Hydrogenio reductum). \*Ferrum pulveratum ist feingepulvertes Schmiedeeisen.

In Stücken erhält man es beim Schmelzen des Eisenpulvers im Knallgasgebläse oder durch Schmelzen von Schmiedeeisen (Klavierdraht) mit Eisenoxyd, welches alle Beimengungen aufnimmt, namentlich aber durch Reduktion von reinen Eisenoxyden mit Aluminium (S. 283).

In papierartigen Schichten, zur Ausfüllung von Elektromagneten, gewinnt man es durch Elektrolyse von Ferrihydroxyd an einer Kupferkathode.

*Eigensch.* Kristallin., silberweiße Massen, bei  $1530^\circ$  schm., bei  $2450^\circ$  sied., vom spezif. Gew. 7,8, weich u. dehnbar; da es weit unter seinem Schmelzpunkt erweicht, so ist es in der Hitze sowohl schmiedbar, d. h. durch Hämmern, Walzen usw. in versch. Formen zu bringen, als auch schweißbar, d. h. seine Stücke lassen sich durch Hämmern usw. vereinigen.

Es wird leichter magnetisch u. leichter wieder unmagnetisch als seine Legierungen u. dient daher zu Kernen für Drehstrommotoren usw.

An feuchter Luft überzieht es sich mit Ferrihydroxyd (Rost), an der Luft erhitzt mit schwarzem Ferrihydroxyd ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Hammerschlag); gepulvert zersetzt es W. unter H-Entw. schon bei gew. Temp. (S. 308); verd. anorg. Säuren lösen es zu Ferrosalzen, z. B. zu grünem Ferrihydroxyd,  $\text{FeCl}_2$ , oder grünem Ferrosulfat,  $\text{FeSO}_4$  (Eisenvitriol), bei Gegenwart von Oxydationsmitteln (z. B.  $\text{HNO}_3$ ) zu braunem Ferrihydroxyd,  $\text{FeCl}_3$ , bzw. zu weißem Ferrisulfat,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , das Alaune bildet.

Verd.  $\text{HNO}_3$  löst zu grünem Ferrinitrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , stärkere  $\text{HNO}_3$  zu weißem Ferrinitrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ; konz.  $\text{HNO}_3$  löst es nicht, d. h. es wird passiv, u. nach dem Abwaschen auch in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. in Nitriersäure (S. 205) unl., so daß der Transport dieser Säuren in eisernen Gefäßen erfolgen kann (S. 177).

Zweiwertig bildet Fe die Ferro- oder Eisenoxydulverb., deren Salze weiß oder grün sind u. denen der Magnesiumgruppen nahe stehen.

Dreiwertig bildet Fe die Ferri- oder Eisenoxydverb., deren Salze, im Gegensatz zu den entspr. Verb. des Mangans, Kobalts, Nickels, beständig sind u. sich den Aluminium- u. Chromsalzen anschließen.

Sechswertig bildet es die nur in Salzen bekannte Eisensäure.

#### a. Legierungen des Eisens.

Reines Eisen hat keine techn. Bedeutung, sondern nur kohlenstoffhaltiges u. Legierungen desselben. Geschmolzenes Eisen kann bis 4 Proz. C aufnehmen, welcher nach dem Erstarren des Eisens demselben als Graphit beigemischt oder damit als Eisencarbid legiert ist; Eisen mit 1,6—2,3 Proz. C findet keine techn. Anw.; mit Zunahme des C-Gehalts nimmt die Härte zu u. der Schmelzpunkt ab, Eisensorten mit über 1,7 Proz. C sind nicht mehr schmiedbar u. hämmerbar.

Die Eigensch. des reinen Eisens werden auch durch Beimengungen anderer Elemente geändert; Si wirkt ähnlich wie C u. bewirkt bei C-reichem

Eisen Ausscheidung von C, während Mangan u. Chrom eine Aufnahme bis zu 5 Proz. C ermöglichen; S macht Eisen in der Hitze spröde, also unschmiedbar, P u. As bei gew. Temp. spröde, also brüchig. Gußeisen mit 12—18 Proz. Si wird auch von verd. Säuren (S. 177) kaum angegriffen u. dient für Gefäße zum Konzentrieren der Säuren durch Abdampfen. Viele Metalle erhöhen die wertvollen Eigensch. der betr. Eisensorte (S. 314).

Aus geschmolzenem C-haltigen Eisen lassen sich je nach der Dauer des Abkühlens versch. Bestandteile abscheiden u. durch mikroskopische Untersuchung erkennen (S. 241), nämlich fast reines Eisen, Ferrit genannt, welches das Schmiedeeisen bildet, dann eine feste Lös. von Eisencarbid in Eisen, Martensit genannt, welches den Stahl bildet, dann ein aus dem Carbid  $Fe_3C$  bestehendes Eisen, Zementit genannt, welches das weiße Roheisen bildet, u. schließlich ein inhomogenes, eutektisches Gemisch (S. 73) von Ferrit u. Zementit, Perlit genannt, welches das graue Roheisen bildet.

Nach dem C-Gehalt u. den sich hieraus ergebenden Eigensch. unterscheidet man Roheisen u. schmiedbares Eisen.

Roheisen ist das Ausgangsmaterial für alle anderen techn. Eisensorten, doch werden solche auch direkt aus Eisenerzen mit Kohle im elekt. Ofen dargestellt (S. 316<sub>3</sub>). Es enthält 2,3—5 Proz. C, ist hart u. spröde; bei 1000—1200° wird es ohne vorausgehende Erweichung flüss. u. ist deshalb in der Hitze nicht schweißbar u. nicht schmiedbar.

Graues Roheisen, Gußeisen, entsteht beim langsamen Abkühlen, wobei sich ein Teil des C in Graphitblättchen ausscheidet u. dem Eisen die dunkelgraue Farbe erteilt. Es ist weniger hart u. spröde u. zieht sich beim Erkalten gleichmäßig zusammen, weshalb es zu Gußwaren dient.

Weißes Roheisen entsteht bei rascher Abkühlung, wobei der C gebunden bleibt; aus manganhaltigem Roheisen entsteht es auch beim langsamen Abkühlen u. heißt legiert mit 5—20 Proz. Mn Spiegeleisen, mit mehr als 30 Proz. Mn Ferromangan. Es ist äußerst hart u. spröde, zieht sich beim Erkalten unregelmäßig zusammen, so daß es nur zur Darst. von Gußstücken dient, die noch nachbearbeitet werden, namentlich aber zur Darst. des schmiedbaren Eisens (s. unten).

Zur billigen Darst. von kleinen Gebrauchsgegenständen gießt man dieselben aus Gußeisen u. verwandelt sie dann ganz oder teilweise in schmiedbares Eisen, in dem man sie in Eisenoxyd verpackt glüht (Glühfrischen oder Tempern).

Schmiedbares Eisen, 0,6 bis 1,6 Proz. C enthaltend, wird durch teilweise Oxydation des C (Frischen) aus Roheisen erhalten; es ist schmiedbar u. schweißbar (S. 312), aber schwer schmelzbar, so daß bei seiner Anw. zu Gußzwecken, wegen der nötigen hohen Temp., für jedes Gußstück eine neue Form nötig ist.

Nach dem C-Gehalt unterscheidet man es als Schmiedeeisen u. Stahl, nach dem Zustand bei der Beendigung der Darst. als Fluß- u. Schweiß Eisen.

Schmiedeeisen, Stabeisen unter 0,5 Proz. C enthaltend, schmilzt bei 1500° bis 1600° u. ist von allen Eisensorten am weichsten; bei einem C-Gehalte bis zu 0,3 Proz. hat es faseriges, bei höherem C-Gehalte feinkörniges Gefüge; faserig ist es widerstandsfähiger gegen Bruch.

Stahl, 0,6—1,6 Proz. C enthaltend, hat feinkörniges Gefüge, schmilzt bei 1400—1500°, ist weich aber weniger zähe als Schmiedeeisen u. kann gehärtet sowie dauernd magnetisch gemacht werden.

Flußeisen (Flußschmiedeeisen u. Flußstahl) bildet vor dem Erkalten schon zusammenhängende Massen, da es schlackenfrei ist.

Schweißeisen (Schweißschmiedeeisen u. Schweißstahl), ist vor dem Erkalten teigartig, da schlackenhaltig, weshalb sich die Eisenteilchen erst nach Auswalzen der Schlacke zu Massen vereinigen können. Schweißeisen enthält stets noch Schlacke eingeschlossen u. steht daher an Güte hinter dem Flußeisen; auch läßt es sich nicht rasch u. in so großen Mengen herstellen wie Flußeisen, so daß seine Darst. immer mehr abnimmt.

Hartstahl. Läßt man geschmolzenen Stahl langsam abkühlen, so ist er biegsam u. weicher als Roheisen; kühlt man ihn aber rasch ab, z. B. durch Eintauchen in W. (Löschen des Stahls), so wird er, im Gegensatz zum Roheisen u. gew. Schmiedeeisen, so hart, daß er Glas ritzt, u. zwar nimmt seine Härte um so mehr zu, je höher er erhitzt u. je stärker die Abkühlung war.

Da man durch Löschen den Härtegrad nicht in der Gewalt hat, so erhitzt man gehärteten Stahl nochmals auf eine best. Temp. (Anlassen) u. läßt ihn dann langsam abkühlen; polierter Stahl färbt sich mit zunehmendem Erhitzen blaßgelb, dann braun, violett, hellblau, schwarzblau; die Gegenstände bleiben um so härter, u. sind dementspr. um so heller, je weniger hoch man sie nach dem Löschen erhitzt.

Edelstahl (Spezialstahl) entsteht aus schmiedbarem Eisen durch Zusatz von Aluminium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Kupfer, Vanadium, Tantal, Nickel, Mangan, Silicium, Titan; diese hindern die Entstehung eines kristallinischen, leicht spaltbaren Gefüges, geben also amorphen, sehnigen Stahl u. steigern dementspr. dessen Härte, Zähigkeit, Festigkeit, leichtere Bearbeitung u. Widerstandsfähigkeit gegen Säuren (S. 241).

Da diese Metalle bei der Darst. des schmiedbaren Eisens verbrennen, so verschmilzt man sie mit Roheisen u. setzt diese Legierungen dem fertigen, geschmolzenen gew. Stahl zu. Nickelstahl zu Panzerplatten enthält 3–5 Proz. Ni, Stahl mit 35 Proz. Ni dehnt sich beim Erwärmen kaum aus (Invarstahl), Stahl mit 45 Proz. Ni hat den Ausdehnungskoeffizienten des Glases u. dient als Platinit statt Platin zum Einschmelzen der Metallfäden in die Glühbirnen.

Wolfram, Molybdän, Vanadin härten Stahl direkt, also ohne Löschen. Nichtrostende u. säurebeständige Stähle, z. B. sog. Kruppstahl, enthalten 10–25 Proz. Cr u. 1–10 Proz. Ni.

Nichtrostendes Eisen (S. 312) erhält man durch Überziehen desselben mit Schutzanstrichen, namentlich Asphaltlack, Mennigeölfarben, Graphit sowie mit Zinn oder Zink; vorwiegend schützt man jetzt Eisen, indem man es stundenlang in Wasserdampf auf 650° erhitzt, wobei es sich mit einer dünnen, harten, schwarzen Schicht von Ferrioxyd überzieht (Anw. statt teurer Anstriche bei Brückenbauten, statt der teuren Verzinnung bei Konservendosen usw.); Magnesiumsalze lösen die Oxydschicht wieder auf (schädliche fortschreitende Wirkung von Seewasser auf innen selbstoxydierte Dampfkessel).

#### b. Darstellung des technischen Eisens.

*Darst. des Roheisens.* Sie erfolgt vorwiegend aus Eisenoxyside u. Eisen-carbonate enthaltenden Erzen, welche man durch Erhitzen mit Kohle reduziert, seltener aus S enthaltenden Erzen, die erst durch Rösten entschweifelt u. in Ferrioxyd übergeführt werden müssen (S. 169,6).

Die Erze werden geröstet, um sie aufzulockern, wobei sie in Oxyde übergehen, dann mit Koks (da Holz- u. Steinkohlen durch den Druck der Massen im Hochofen zerfallen) u. dem Zuschlag gemischt u. in einen

zum Teil schon mit glühendem Koks gefüllten, röhrenförmigen Ofen von 15—30 m Höhe, Hochofen genannt, geschüttet.

Die zur Reduktion der Eisenerze mit Kohle nötige Temp. wird neuerdings dort, wo elekt. Kräfte billiger wie Kohlen zu beschaffen sind, durch Elekt. erzeugt (s. S. 128).

Eisenerze enthalten im Hochofen nicht schmelzenden Ton u. Sand, welche eine Vereinigung der geschmolzenen Eisenteilchen verhindern, weshalb man Stoffe zusetzt (den Zuschlag), welche mit den Beimischungen leichtflüssige Silicate (Schlacken) geben, die in gleicher Menge wie das Eisen entstehen; Anw. der Schlacken s. S. 236.

Der Zuschlag besteht bei silicatarmen Erzen aus Sand oder Ton, bei silicatreichen Erzen aus Kalkstein. Die Schlacke bewirkt das Zusammenfließen der Eisenteilchen, löst fremde Bestandteile auf u. schützt das Roheisen vor der Oxydation durch die Gebläseluft; da nämlich Eisenerze erst bei hoher Temp. reduziert werden, so muß lebhaftere Verbrennung durch ein unten im Ofen mündendes Gebläse unterhalten werden.

Indem die Koks verbrennen u. Erze nebst Zuschlag schmelzen, sinkt die Füllung u. wird fortwährend ergänzt, so daß ein Hochofen ununterbrochen mehrere Jahre, bis zu seiner Unbrauchbarkeit, brennt.

Im oberen Teile des Ofens (der Vorwärmzone) wird die Beschickung vorgewärmt u. getrocknet. Im mittleren Teile (der Reduktionszone) wird das Eisenoxyd durch das in den unteren Schichten erzeugte CO zu schwammigem Eisen reduziert:  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$ .

Im unteren Teile, wo die Verbrennung durch die Gebläseluft energisch ist, verbrennen die Koks zu  $\text{CO}_2$ , welches aber, indem es durch die höher liegenden, glühenden Kohlschichten streicht, zu CO reduziert wird.

Die Temp. der Reduktionszone genügt nicht, um Eisen zu schmelzen; dasselbe sinkt mit dem Zuschlage in den heißeren Teil hinab u. verbindet sich erst hier mit C, wodurch leicht schmelzbares Roheisen entsteht (Kohlungszone).

Hierauf gelangt das erweichte Roheisen in den noch heißeren Teil, wo es schmilzt (Schmelzzone) u. sich aus dem Zuschlag u. den vorhandenen Beimengungen die Schlacke bildet, welche an der Eintrittsstelle der Gebläseluft (Verbrennungs- oder Oxydationszone) das Eisen vor Oxydation schützt.

Unter der Gebläseöffnung sammelt sich das Eisen an u. die obenauf schwimmende Schlacke schützt es auch hier vor Oxydation.

Ein Teil des gebildeten CO entweicht durch den oberen Teil des Ofens (der Gicht) als Gicht- oder Hochofengas, welches auch K. W.,  $\text{CO}_2$ , Cyan- u. Stickstoffverb. enthält u. brennbar ist; es dient daher zum Vorwärmen der Gebläseluft, zu Motorzwecken, ferner zur Darst. chem. Produkte.

Das geschmolzene Eisen sammelt sich am Boden des Ofens; auf dem Eisen schwimmt die geschmolzene Schlacke, welche seitlich abfließt; sobald das geschmolzene Eisen bis zur Höhe der Schlackenöffnung steigt, wird es durch eine tiefer liegende Öffnung abgelassen u. in Sandformen geleitet.

*Darst. des Schmiedeeisens.* 1. Durch Windfrischen (Bessemer), erfunden 1853 von Henry Bessemer) erhält man Flußschmiedeeisen; es wird geschmolzenes Roheisen in große, birnförmige Gefäße (Konverter) gefüllt u. durch diese vom Boden aus komprimierte Luft geblasen, wobei zuerst Si u. P u. dann der C verbrennt; man kann so ohne Brennmaterialverbrauch 10 000 kg Roheisen in 20 Minuten verarbeiten, wobei namentlich der verbrennende P die Temp. bis zum Schmelzen des schwerflüss. Schmiedeeisens steigert.

Sobald fast aller C verbrannt ist (durch den Spektralapparat am Verschwinden der grünen Linien des C erkennbar), wird das, infolge der Oxydationshitze geschmolzene, schlackenfreie Schmiedeeisen ausgegossen.

2. Durch den Thomasprozeß (basischen Prozeß); erfunden 1877 von Gilchrist Thomas (nicht von Gilchrist u. Thomas), der nicht nur die Verarbeitung der meistens Phosphate enthaltenden Eisenerze Deutschlands ermöglicht, sondern auch die gleichzeitige Gewinnung eines wertvollen Nebenproduktes - der Thomasschlacke (S. 259).

Beim Bessemerprozeß verbrennt der in vielen Eisenerzen u. daher in aus diesen erhaltenem Roheisen (dem sog. Thomaseisen) enthaltene P nicht ganz, sondern bleibt zum Teil im Eisen, dasselbe brüchig machend; um dies zu vermeiden, ersetzt man die Ausmauerung der Konverter mit feuerfesten Quarzsteinen (saurem Futter) durch magnesithaltigen Kalkstein (basischem Futter). Hierdurch geht aller P in Calciumphosphat über, das sich als Schlacke ansammelt, die bis 50 Proz. Calciumphosphat enthält u. fein gemahlen direkt als wertvolles Düngemittel, Thomasphosphatmehl, Thomasschlackemehl, dient.

3. Durch Frischen (S. 313) erhält man Schweißschmiedeeisen.

Beim Herdfrischen wird das Roheisen in offenen Herden mit glühenden Holzkohlen geschmolzen u. ein Luftstrom durchgeblasen; wegen der direkten Berührung des Eisens mit der Kohle kann man Koks u. Steinkohlen wegen ihres S-Gehalts nicht verwenden.

Beim Flammenofenfrischen oder Puddeln schlägt die Flamme der Feuerung über das im Herde befindliche Roheisen, das also mit der Kohle nicht in Berührung kommt, wobei ein Luftstrom unter anfänglichem Umrühren des Eisens (to puddle umrühren) aufgeblasen wird.

Hierbei verbrennt fast aller C zu  $\text{CO}_2$ ; P, S, Si verbrennen gleichfalls zu Oxyden, u. auch die Oberfläche des geschmolzenen Eisens wird oxydiert; das entstandene Siliciumdioxid vereinigt sich mit dem gebildeten Ferrioxyd zu einer Schlacke. Aus der glühenden, aus schwerflüssigen Körnern von Schmiedeeisen u. Schlacke bestehenden Masse (Luppe) wird die Schlacke ausgehämert.

4. Direkt aus Eisenerzen mit Kohle im elekt. Ofen (s. unten).

*Darst. des Stahls.* 1. Durch Windfrischen (Bessemer) erhält man Flußstahl, indem man das Gebläse abstellt, sobald die Flamme am mächtigsten geworden ist (schwed. Verfahren, Bessemerstahl gebend).

Indem man dem beim weiteren Blasen gebildeten Schmiedeeisen die entspr. Menge Roheisen zusetzt u. dann Luft noch kurz zum Verschmelzen der Mischung durchtreibt (engl. Verfahren, Mischstahl gebend).

Diese Methode findet meistens Anw., da sie leichter u. sicherer arbeitet.

2. Durch den Siemens-Martin-Prozeß, d. h. durch Zusammenschmelzen von Roh- u. Schmiedeeisen in Generatorgasöfen (S. 229) bei hoher Temp., erhält man Flußstahl von gleichartiger Beschaffenheit.

Durch Zusammenschmelzen in großen Tiegeln erhält man Tiegelflußstahl, im elekt. Ofen Elektrostahl, beide sehr rein, aber wegen der hohen Preise fast nur zu Geschützläufen u. Panzerplatten dienend.

3. Direkt aus Eisenerzen, statt aus Roheisen, stellt man Flußstahl da her, wo Elekt. billig zu erzeugen ist, indem man die Erze mit der berechneten C-Menge u. dem Zuschlag im elekt. Ofen erhitzt.

4. Durch Kohlung erhält man Schweißstahl; Stäbe von Schmiedeeisen werden, in Kohlenpulver eingehüllt, in verschlossenen Tonkästen geblüht; dieser Kohlungs- oder Zementstahl enthält außen mehr C als innen u. wird daher umgeschmiedet (Gerbstahl) oder umgeschmolzen (Gußstahl).

5. Durch Herd- oder Flammenofenfrischen, jedoch durch weniger weitgehende Entkohlung wie beim Schmiedeeisen, erhält man Schweißstahl

#### c. Verbindungen des zweiwertigen Eisens.

**Ferrosoxyd**,  $\text{FeO}$ , entsteht als schwarzes Pulver, wenn man H oder CO über erhitztes Ferrioxyd leitet; es löst sich in Säuren zu Ferrosalzen.

**Ferrohydroxyd**,  $\text{Fe(OH)}_2$ , fällt aus Ferrosalzlös. durch Alkalilauge als ein weißgrüner Niederschlag, der sich bei Luftzutritt langsam zu braunem Ferrihydroxyd oxydiert. Es löst sich in Säuren zu den entsprechenden Ferrosalzen.

**Ferrosulfid**,  $\text{FeS}$ , erhält man durch Erhitzen von Fe mit der entspr. Menge S als kristallin., bronzefarbene, wasserunl. Masse; befeuchtet man ein inniges Gemenge von Fe + S, so findet die Vereinigung schon bei gew. Temp. statt; aus allen Eisensalzen fällt Ammoniumsulfid amorphes, schwarzes Ferrosulfid; Ferrisalze werden dabei zuerst zu Ferrosalzen unter S-Abscheidung reduziert, z. B.

$$2\text{FeCl}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{S}.$$

Es ist leicht schmelzbar, lösl. in Säuren unter  $\text{H}_2\text{S}$ -Entw. (s. S. 171) zu den entspr. Ferrisalzen; Luft oxydiert es langsam zu Ferrosulfat; beim Erhitzen bildet es Schwefeldioxyd u. Ferrioxyd:  $2\text{FeS} + 7\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$ .

**Ferrochlorid**,  $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ , Ferrum chloratum, erhält man beim Lösen von Eisen in Salzsäure u. Abdampfen bei Luftabschluß in hellgrünen, Prismen, die nicht unzerstört wasserfrei gemacht werden können. Wasserfrei erhält man es in weißen Blättchen beim Erhitzen von Eisen in Salzsäuregas.

**Ferrojodid**,  $\text{FeJ}_2$ , Ferrum jodatum. Viel Eisenpulver unter W. mit Jod versetzt (s. KJ), gibt eine grünliche Lös., 50 Proz.  $\text{FeJ}_2$  enthaltend (\*Liquor Ferri jodati), die beim Verdampfen  $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$  in grünen Krist. abscheidt.

An der Luft oxydiert es sich zu Ferrioxyd, was Zucker sehr verlangsamt, daher man  $\text{FeJ}_2$  mit Zucker verrieben (Ferrum jodatum saccharatum) oder in Zuckersaft gelöst (\*Sirupus Ferri jodati) aufbewahrt.

**Ferrosulfat**,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , erhält man rein durch Lös. von Eisen in verd.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  u. Abdampfen zu Krist. Im großen stellt man es dar, indem man Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , durch partielles Rösten (S. 142, d) in  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  verwandelt, das an feuchter Luft sich zu Ferrosulfat oxydiert; man laugt dann mit W. aus u. läßt krist. (\*Ferrum sulfuricum crudum, Eisenvitriol, grüner Vitriol); ferner erhält man unreines Ferrosulfat bei der Darst. des Kupfers auf nassem Wege (Kupferwasser, S. 271, z, Salzburger Vitriol).

Es bildet hellgrüne, monokline Krist., isomorph den anderen Sulfaten der Gruppe u. der Magnesiumgruppe (s. S. 264), welche an trockner Luft verwittern, an feuchter Luft sich mit braunem, bas. Ferrisulfat überziehen.

Als kristallin. Pulver (\*Ferrum sulfuricum) erhält man es durch Fällen seiner Lös. mit Wg. Es ist lösl. in W., beim Glühen an der Luft in Ferrioxyd u.  $\text{SO}_2$  übergehend (S. 176).

Mit Alkalisulfaten bildet es den entspr. Magnesiumverb. isomorphe Doppelsalze, z. B. Ferroammoniumsulfat,  $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$  (Mohrsches Salz), durch seine Luftbeständigkeit ausgezeichnet.

\*Ferrum sulfuricum siccum,  $2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , entsteht als weißes Pulver durch Erhitzen von Ferrosulfat, bis es 35 Proz. W. verliert.

**Ferrophosphat**,  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$ , findet sich mit 8 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  als Vivianit; es entsteht als weißer, in Essigsäure unlösl., in anderen Säuren lösl. Niederschlag aus Ferrosalzlös. mit Natriumphosphat; an der Luft oxydiert es sich.

**Ferrocyanat**,  $\text{FeCO}_3$ , findet sich als Spateisenstein in gelblichen, kristallin. Massen oder in Rhomboedern (isomorph den anderen Carbonaten der Gruppe, der Magnesiumgruppe u. dem Kalkspat, S. 267); es ist in kohlenstoffhaltigem W. etwas lösl. u. kommt so in den Stahlwässern vor.

Man erhält es durch Versetzen von Ferrosalzlös. mit Alkalicarbonat als weißen Niederschlag, der an der Luft in braunes Ferrihydroxyd übergeht; da Zucker die Oxydation verlangsamt, so findet ein Gemenge von diesem mit Ferrocyanat als \*Ferrum carbonicum saccharatum med. Anw.

**Komplexe Ferrisalze** werden bei den Cyanverb. besprochen (S. 32).

#### d. Verbindungen des dreiwertigen Eisens.

**Ferrioxyd**,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , findet sich als Roteisenstein usw. (S. 311). Man erhält es durch Glühen von Ferro- oder Ferrihydroxyden als amorphes, rotbraunes Pulver, schwerl. in Säuren zu Ferrisalzen.

Als Nebenprodukt der Darst. rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus  $\text{FeSO}_4$  erhalten (S. 176), ist es je nach Korngröße hellrot bis purpurviolett u. findet Anw. als Caput mortuum, Kolkothar, Eisenmennige, Polierrot, Englisch-, Pariser-, Venetianer-, Pompejanischrot. Durch Schmelzen mit Borax erhält man es in Kristallen.

**Ferrihydroxyd**,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , findet sich als Brauneisenstein usw. (S. 311), gemengt mit Ton als Ocker, der als Farbe dient, gebrannt als Siennaerde, Kasseler gelb, Berlinerrot usw.; es bildet sich als Rost auf Eisen an feuchter Luft.

Es fällt beim Vermischen von Ferrisalzlös. mit Alkalilauge oder  $\text{NH}_3$  oder Alkalicarbonat (s. unten) als rotbrauner, in Säuren leichtl. Niederschlag, der vorsichtig erhitzt zu einer amorphen, körnigen Masse eintrocknet (künstlicher Ocker, Marsgelb); frisch gefällt ist es ein Gegengift bei Arsenvergiftungen (S. 217); mit Rohrzucker gemischt bildet es den Eisenzucker, \**Ferrum oxydatum saccharatum*, welcher in W. leichtl. ist.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich kolloid in Ferrichlorid, weshalb erst bei Zusatz von viel  $\text{HN}_3$  in Ferrichloridlös. eine Fällung entsteht.

Bringt man eine mit  $\text{NH}_3$  vermischte, klar gebliebene Lös. von Ferrichlorid in einen Dialysator (S. 69), so bleibt schließlich in demselben eine kolloide braune Lös., die 1 Mol. Ferrichlorid auf 20 Mol. Ferrihydroxyd enthält (Dialysierte Eisenoxychloridlös., \**Liquor Ferri oxychlorati dialysati*); in derselben sind keine Ferri- u. Cl-Ionen enthalten, weshalb sie durch Kaliumferrocyanid u. Silbernitrat nicht gefällt wird (s. S. 83).

**Ferrisulfid**,  $\text{Fe}_2\text{S}_3$ , im Magnetkies enthalten (S. 311), kann durch Zusammenschmelzen von Eisen mit der entspr. Menge S erhalten werden u. ebenso die anderen Sulfide des Eisens.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus Ferrisalzen Ferrosulfid (S. 317).

**Ferrichlorid**, Eisenchlorid,  $\text{FeCl}_3$ , wird wasserfrei durch Erhitzen von Fe in Cl in schwarzgrünen Blättchen erhalten. In Lös. entsteht es aus Ferrihydroxyd mit HCl oder wenn man Ferrochloridlös. mit Cl oder HCl +  $\text{HNO}_3$  behandelt:  $3\text{FeCl}_2 + 3\text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3\text{FeCl}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$ .

Beim Abdampfen erstarrt diese Lös. zu einer gelben, kristallin. Masse,  $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$  (*Ferrum sesquichloratum*); dampft man bis zur Sirupdicke ab, so scheiden sich beim Erkalten rotbraune Krist.,  $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ , ab.

Beide Salze sind zerfließlich, leichtl. in W., Wg., Ä. mit saurer Reaktion (S. 84); durch Erhitzen wird das wasserfreie Salz nicht erhalten, da Spaltung eintritt:  $\text{FeCl}_3 + 3\text{HOH} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{HCl}$ ; diese erfolgt teilweise schon beim Eindampfen, weshalb beide Salze stets etwas  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  kolloid gelöst enthalten.

\**Liquor Ferri sesquichlorati*, *Ferrum sesquichloratum solutum*, Eisenchloridlös., ist eine 10 Proz. Fe als  $\text{FeCl}_3$  enthaltende wäss. Lösung.

\**Tinctura Ferri chlorati aetherea* ist eine Lös. von  $\text{FeCl}_3$  in Äther u. Alkohol, welche dem Lichte ausgesetzt wird, wodurch Reduktion zu  $\text{FeCl}_2$  erfolgt u. das Cl substituierend u. oxydierend auf den Alkohol wirkt.

**Ferrisulfat**,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , *Ferrum sulfuricum oxydatum*, entsteht beim Lösen von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  oder  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder beim Erhitzen einer mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebst  $\text{HNO}_3$  versetzten Lös. von Ferrosulfat:  $6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 2\text{NO} + 4\text{H}_2\text{O}$ , u. wird beim Abdampfen der Lös. in weißen kristallin. Massen erhalten; es löst sich in W. infolge hydrolytischer Spaltung mit brauner Farbe, beim Kochen der Lös. fallen bas. Ferrisulfate aus mit gelber Farbe; mit Alkalisulfaten usw. bildet es Eisenalaune, z. B.

**Ferriammoniumsulfat**,  $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , Ammoniakeisenalaun, der in amethystfarbenen, wasserlös. Oktaedern erhalten wird (S. 281).

**Ferricarbonat**,  $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ , ist unbekannt; aus Ferrisalzlös. fallen Carbonate Ferrihydroxyd:  $2\text{FeCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 6\text{NaCl} + 3\text{CO}_2$ .

**Ferriferrooxyd**,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , findet sich als Magneteisenerz (Magnetit), entsteht durch Wasserdampf auf glühendes Eisen, sowie beim Verbrennen desselben; es ist ein schwarzes amorphes oder kristallin. Pulver, äußerst beständig gegen Säuren u. Basen u. dient daher zu Elektroden (Magnetitelektroden).

**Komplexe Ferrisalze** werden bei den Cyanverb. besprochen (S. 72).

#### e. Verbindungen des höherwertigen Eisens.

**Eisensäure**,  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ , u. deren Anhydrid  $\text{FeO}_3$  sind unbekannt.

Eisensaure Salze oder Ferrate sind außer Kaliumferrat,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , unbekannt; dieses erhält man durch Zusammenschmelzen von Eisen u. Kaliumnitrat:  $\text{Fe} + 2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 2\text{NO}$ ; es bildet rote Prismen, isomorph dem

Kaliumsulfat u. Kaliumchromat, lösl. in W.; durch viel W., durch Säuren oder beim Stehen an der Luft entfärbt sich die Lös. unter Zersetzung:  $2K_2FeO_4 + 5H_2O = 4KOH + 2Fe(OH)_3 + 3O$ .

### f. Erkennung der Eisenverbindungen.

1. Ammoniumsulfid fällt aus den Lös. der Ferro- u. Ferrisalze schwarzes, amorphes, in verd. Säuren leichtl. Ferrosulfid,  $FeS$  (s. S. 317).

2. Kaliumferrocyanid erzeugt in Ferrosalzlös. weiße Fällung durch Oxydation hellblau u. dann dunkelblau werdend, in Ferrisalzlös. sofort tiefblaue Fällung (Berlinerblau, s. Cyanverb.).

3. Kaliumferricyanid erzeugt in Ferrisalzlös. rotbraune Färbung, in Ferrosalzlös. tiefblaue Fällung (Berlinerblau).

4. Kaliumsulfocyanid erzeugt in Ferrosalzlös. keine Veränderung, in Ferrisalzlös. blutrote Färbung von lösl. Ferrisulfocyanid,  $Fe(CNS)_2$ .

### 3. Kobalt.

Atomgewicht 59 = Co. Entdeckt von Brand 1742.

*Vork.* Gediegen im Meteoreisen, gebunden als Speiskobalt,  $CoAs_2$ , Glanzkobalt,  $CoS.As$ , Kobaltblüte,  $Co_3(AsO_4)_2 + 8H_2O$ , Kobaltkies,  $CoS + Co_2S_3$ .

*Darst.* In allen Kobalterzen ist Co teilweise durch isomorphes Ni, Fe, Mn ersetzt; die Trennung von diesen Metallen geschieht wie bei der quant. Analyse, wobei man zuletzt Kobaltkobaltoxyd,  $Co_3O_4$ , erhält, das man mit Mehlteig in kleine Würfel formt, u. zwischen Kohlenpulver glüht (Würfelkobalt).

*Eigensch.* Rötlichweiß, dehnbar, zähe, glänzend, vom spez. Gew. 8,5, bei  $1990^\circ$  schm., an der Luft beständig, gepulvert darin erhitzt zu Kobaltosalzen;  $Co_3O_4$  verbrennend; anorg. Säuren lösen es zu Kobaltosalzen; es dient wie Nickel zum Überziehen (Verkobalten) anderer Metalle.

Zweiwertig bildet es die Kobalto- oder Kobaltoxydulverb.

Dreiwertig bildet es Kobalti- oder Kobaltoxydverb.; von den Salzen sind nur einige beständig, hingegen kennt man komplexe Salze (S. 32).

Vierwertig bildet es das schwarze Kobaltdioxyd,  $CoO_2$ , u. das krist. orangefarbene Kobalttettracarbonyl,  $Co(CO)_4$  (S. 229).

#### a. Legierungen des Kobalts.

Mit wenig Mn bildet es eine harte Legierung, die zu Obstmessern usw. dient; mit 15 Proz. Chrom legiert findet es als Stellite wegen seiner Härte u. Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien Anw. zu chirurg. Instrumenten u. chem. Gefäßen; Sonnenbronze u. Metallin enthalten Cu u. Al u. dienen zu Edelsteinfassungen.

#### b. Verbindungen des zweiwertigen Kobalts.

**Kobaltoxyd**,  $CoO$ , wird durch Glühen des Kobaltohydroxyds oder Kobaltcarbonats bei Luftabschluß als grünliches Pulver erhalten (s.  $Co_3O_4$ ).

**Kobaltohydroxyd**,  $Co(OH)_2$ . Alkalilauge oder Ammoniak fällen aus Kobaltosalzlös. blaue, bas. Kobaltosalze, welche beim Stehen in rosenrotes  $Co(OH)_2$  übergehen, das sich dann an der Luft zu braunem  $Co(OH)_3$  oxydiert; überschüssiges  $NH_3$  löst es unter Bild. komplexer Kobaltisalze (S. 32); von Hypohaliten wird es zu schwarzem Kobaltdioxyd,  $CO_2$ , oxydiert (S. 320).

**Kobaltosalze** entstehen aus Co,  $CoO$ ,  $Co(OH)_2$  mit den entspr. Säuren u. sind wasserhaltig oder ionisiert (gelöst) rot, wasserfrei blau; man kann daher mit der blaßroten Lös. der Kobaltosalze Geschriebenes beim Erwärmen der Schrift lesen, da dann die Schrift blau wird durch Bild. von wasserfreien Kobaltosalzen (Sympathetische Tinte, Barometerbilder).

Kobaltosulfat,  $CoSO_4 + 7H_2O$  u. Kobaltocarbonat,  $CoCO_3$ , entsprechen im Verhalten den betr. Ferrosalzen (S. 317), Kobaltonitrat,  $Co(NO_3)_2$ , findet Anw. in der Lötrohranalyse (s. S. 308).

**Komplexe Kobaltosalze**, z. B.  $CoCl_2 + 6NH_3$  oder  $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ , sind unbeständig u. gehen leicht in beständige, komplexe Kobaltisalze über.

## c. Verbindungen des dreiwertigen Kobalts.

**Kobaltioxyd**,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ , Kobaltsesquioxyd, wird durch schwaches Glühen von Kobaltihydroxyd oder Kobaltonitrat als schwarzes Pulver erhalten, das bei stärkerem Glühen, ebenso wie Kobaltooxyd, übergeht in schwarzes

**Kobaltikobaltooxyd**,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , das sich gegen Säuren wie  $\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3$  verhält; beide Oxyde dienen zum Blaufärben von Porzellanschmelzen u. Glas.

**Kobaltihydroxyd**,  $\text{Co}(\text{OH})_3$ , entsteht beim Stehen von  $\text{Co}(\text{OH})_2$  an der Luft, fällt nebst schwarzem Kobaltioxyd aus Kobaltosalzlös. durch Alkalilauge + Halogen oder durch Chlorkalklös. als braunschwarzes Pulver:  $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{Co}(\text{OH})_3 + \text{HCl}$ .

**Kobaltisalze**. In Säuren löst sich  $\text{Co}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Co}(\text{OH})_3$  bei Abkühlung mit braungelber Farbe; die dabei wahrscheinlich entstehenden Kobaltisalze gehen aber beim Verdunsten oder geringen Erwärmen der Lös. unter Entw. von O bzw. Cl in Kobaltosalze über; es sind daher nur einige bekannt, z. B. Kobaltisulfat,  $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$ , sowie seine entspr. Alaune (S. 281).

**Komplexe Kobaltisalze**, z. B. Kaliumkobalticyanid,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{CN})_6]$ , sind sehr beständig; sie entstehen durch Oxydation (Schütteln mit Luft) der gemischten Lös. von Kobaltosalzen mit Nitriten, Cyaniden, Ammoniak u. Abdampfen zur Krist., bzw. Fällen der Lös. der Co-Salze in  $\text{NH}_3$  durch Säuren. Kaliumkobaltinitrit,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_2)_6]$ , s. unten, dient als die Malerfarbe Kobalt- oder Indischgelb u. als Porzellanfarbe.

## d. Erkennung der Kobaltverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen, geben sie schön blaufärbte, glasartige Massen.
2. Ammoniumsulfid fällt schwarzes, in verd. HCl unl. Kobaltosulfid,  $\text{CoS}$ ; alle nur durch Ammoniumsulfid fällbaren Metalle bilden in verd. HCl lösl. Sulfide, außer Kobalt und Nickel (Methode der Trennung derselben).
3. Alkalilauge fällt blaue, bas. Kobaltosalze (s. Kobaltohydroxyd S. 319)
4. Kaliumnitrit fällt aus mit Essigsäure versetzten Kobaltosalzlös. gelbes komplexes Kaliumkobaltinitrit,  $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ; diese Reaktion dient zur Trennung des Co vom Nickel, zum Nachweis der Kaliumverb. (S. 246).
5. Nitroso-*p*-Naphthol gibt tiefrote Fällung.
6. Komplexe Kobaltisalze geben, da sie komplexe Anionen enthalten, erst nach deren Zerstören durch Glühen die vorerwähnten Reaktionen.

## 4. Nickel.

Atomgewicht 58,7 = Ni. Entdeckt von Cronstedt 1750.

**Vork.** Gediegen im Meteoreisen; gebunden als Kupfernichel,  $\text{NiAs}$ , Nickelglanz,  $\text{NiAsS}$ , Nickelkies (Millerit),  $\text{NiS}$ , Garnierit (Gymnit),  $\text{Ni}_3\text{Si}_4\text{O}_{13} + \text{Mg}_2\text{Si}_4\text{O}_{13}$ , Nickelblüte,  $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$ ; stets in den Kobalterzen.

**Darst.** 1. Fast nur aus Garnierit u. nickelhaltigen kanad. Magnetkiesen; dieselben werden mit CaS verschmolzen u. im Konverter (S. 315) verblasen; hierbei werden die Sulfide oxydiert u. gehen in die Schlacke, das unverändert bleibende  $\text{NiS}$  (Feinstein) wird geröstet u. das entstehende Nickelioxyd,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , mit Kohle reduziert.

2. In anderen Nickelerzen ist Ni teilweise durch isomorphes Co, Fe, Cu vertreten; die Trennung von diesen geschieht auf versch. umständliche Weise; das zuletzt erhaltene Nickelioxyd wird wie  $\text{Co}_2\text{O}_3$  mit Kohle reduziert.

**Eigensch.** Silberweiß, dehnbar, vom spezif. Gew. 8,8, an der Luft beständig, bei  $1450^\circ$  schm., lösl. in Säuren bei Nickelosalzen, bei Luftzutritt auch in org. Säuren; siedend an der Luft zu  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  verbrennend.

Geschmolzenes Ni adsorbiert CO u. O, wodurch es spröde wird; durch Zusatz von wenig Al als Reduktionsmittel erhält man es rein u. dann walzbar sowie schweißbar, weshalb es jetzt so an Stelle von Ni-Legier. vielfach Anw. zu Gebrauchsgegenständen findet; auch dient es wegen seiner Silberfarbe zum Überziehen anderer Metalle usw. (Vernickelung).

Fein verteilt, durch Reduktion von NiO in Wasserstoff erhalten,

findet Ni ausgebreitete Anw. als H übertragender Katalysator in der Technik (z. B. zum Härten von flüss. Fetten) u. bei organ. Synthesen.

Zweiwertig bildet es die Nickelverb., dreiwertig die Nickelverb.; dieselben entsprechen in der Zusammensetzung u. im chem. Verhalten den Verb. des Kobalts u. werden wie diese erhalten.

Vierwertig bildet es flüss. Nickeltetracarbonyl,  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ , u. braunes Nickeldioxyd,  $\text{O}^-\text{Ni}^+\text{O}$ , isomer dem grünen Nickelperoxyd des zweiwert. Nickels.

#### a. Legierungen des Nickels.

Legierungen mit Kupfer u. Zink sind Argentan, Alpaka, Neusilber, Pakfong, Weißkupfer, versilbert Chinasilber, Christofel, Alfenid genannt.

Legierungen mit Kupfer dienen als Nickelin u. Konstantan, mit Kupfer u. Mangan als Kruppin, Manganin, Rheotan, zu elekt. Widerständen; Nickelmünzen enthalten 75 Proz. Cu, stahlhartes Monelmetall 30 Proz. Cu; Ilium, das Cr, Cu, Mo enthält, wird von konz. Säuren kaum angegriffen; Legierungen mit Al dienen für Kirchenglocken, Legierungen mit Stahl sind Invarstahl, Nickelstahl, Platinit (s. S. 314).

#### b. Verbindungen des zweiwertigen Nickels.

**Nickelooxyd**,  $\text{NiO}$ , bildet sich beim Entladen des Eisensammlers (S. 133) u. entsteht durch vorsichtiges Erhitzen von  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  als grünes Pulver.

**Nickelhydroxyd**,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , wird aus Nickelosalzen durch Alkalilauge oder  $\text{NH}_3$  als grüner, im Gegensatze zu  $\text{Co}(\text{OH})_2$  beständiger, Niederschlag erhalten, lösl. in überschüss.  $\text{NH}_3$  zu blauen komplexen Nickelosalzen. Hypochloritlös. führt es in braunes Nickeldioxyd, konz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in grünes Nickelperoxyd über.

**Nickelosalze** sind wasserfrei gelb, wasserhaltig grün, verhalten sich wie die entspr. Ferrosalze, u. entstehen aus Ni,  $\text{NiO}$  u.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  mit den entspr. Säuren. **Komplexe Nickelosalze**, z. B.  $\text{K}_2\text{Ni}(\text{CN})_4$ , sind unbeständig (s. unten 5).

#### c. Verbindungen des dreiwertigen Nickels.

**Nickelioxyd**,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ , bildet den Überzug der pos. Eisenplatte des Eisensammlers (S. 133) u. ist ein schwarzes krist. Pulver, aus  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  erhaltbar.

**Nickelhydroxyd**,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  ist ein schwarzes Pulver, Darst. s.  $\text{Co}(\text{OH})_2$ .

**Nickelisalze** sind selbst nicht in Lös. bekannt, da  $\text{Ni}_2\text{O}_3$  u.  $\text{Ni}(\text{OH})_2$  sich schon in der Kälte gegen Säuren wie Dioxyde verhalten.

#### d. Erkennung der Nickelverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschnitten geben sie dunkelrote, beim Erkalten blaßgelbe, glasartige Massen.
2. Ammoniumsulfid fällt schwarzes, in verd.  $\text{HCl}$  unl. Nickelsulfid,  $\text{NiS}$ .
3. Alkalilauge fällt grünes Nickelhydroxyd,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , s. dieses.
4. Biuret-Amidin (Goßmannsches Reagenz) fällt gelöstes Ni als gelbe krist. Verb., Dimethylglyoxim (Tschugaeffsches Reagenz) fällt Ni als rote krist. Verb. (Trennung u. Nachweis neben Co).
5. Versetzt man eine Lös. von Kobalt- nebst Nickelverb. mit Kaliumcyanid ( $\text{KCN}$ ) bis zur Lös. der zuerst entstandenen Fällung u. schüttelt mit Luft, so entsteht in der Lös. Kobaltkaliumcyanid, während Nickelokaliumcyanid bestehen bleibt; versetzt man nun die Lös. mit Alkalilauge + Halogen, so wird nur die Nickelverb. oxydiert u. es fällt Ni als schwarzes  $\text{NiO}_2$  aus (Trennung u. Nachweis neben Co).

### Elemente u. Verbindungen der Platingruppe.

*Ruthenium. Rhodium. Palladium. Osmium. Iridium. Platin.*

Außer Ruthenium u. Osmium, die sich auch als Laurit,  $\text{RuS} + \text{OsS}$ , finden, kommen diese Elemente nur gediegen vor, u. zwar stets miteinander legiert als Platinerz, meist in Körnchen, selten in Klumpen im angeschwemmten Sand, namentlich im Ural; Platinerz enthält bis 87 Proz.

Platin, von keinem anderen Platinmetall (d. h. Metall der Platingruppe) über 1 Proz., sowie etwas Gold, Kupfer, Eisen.

Kompakt sind sie (außer Palladium) unl. in  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , u. (außer Rhodium u. Iridium) lösl. in Königsw.; fein gepulvert lösen sich auch Rhodium u. Iridium in Königsw. u. Osmium in  $\text{HNO}_3$  (S. 240).

Salze sind, außer Chloriden, nur beim Palladium u. Rhodium bekannt; Chloride bilden leicht komplexe Säuren u. Salze.

Miteinander legiert verhalten sie sich gegen Säuren verschieden; z. B. löst Königsw. Legierungen von Osmium mit Iridium sowie von Platin mit 30 Proz. Rhodium nicht, hingegen Legierungen von Platin mit wenig Rhodium oder Iridium (S. 241); Wasser zersetzen sie bei keiner Temperatur.

Platin, Iridium, Osmium, sind die schwerschmelzbarsten Stoffe u. dienen erstere, u. deren Legierungen miteinander, deshalb u. wegen ihrer Unlöslichkeit in Säuren, zu chem. Geräten, Stiften für künstl. Zähne usw.

Nur Ruthenium, Osmium u. Rhodium oxydieren sich beim starken Glühen an der Luft zu  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{OsO}_4$  u.  $\text{RhO}$ ; ihre Oxyde sind daher in der Hitze beständig, während die Oxyde der anderen Platinmetalle in Metalle u. O zerfallen, also Edelmetalle sind; die niederen Oxyde sind Basenanhydride, die höheren Oxyde meist Säureanhydride; die durch Alkalilauge aus den Chloriden fällbaren Hydroxyde sind wenig beständig.

Osmiumtetroxyd,  $\text{OsO}_4$ , findet Anw. als oxydierender Katalysator u. seine neutr., wäss. Lös. fälschlich als Überosmiumsäure in der Mikroskopie.

Feinverteiltes Platin, Palladium, Rhodium wirken durch ihre Fähigkeit Gase zu adsorbieren als energische Katalysatoren (S. 112) u. findet namentlich Platinmohr u. Platinschwamm entspr. Anw.

In Chlor erhitzt bilden sie nach dem Grad ihrer feineren Verteilung u. der Temp. versch., krist. gelbe oder braune Chloride, z. B.  $\text{PtCl}_4$ ,  $\text{PdCl}_2$ ,  $\text{RhCl}_3$ .

$\text{H}_2\text{S}$  fällt aus neutralen u. sauren Lös. die dunklen Sulfide, z. B.  $\text{PtS}$ ,  $\text{PdS}$ ,  $\text{Ir}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ , von denen die Sulfide des Platins u. Iridiums in Alkalisulfiden zu komplexen Sulfiden lösl. sind, z. B. zu  $\text{K}_2\text{PtS}_2$ .

Platinsulfide sind nur in Königsw., die anderen Sulfide in  $\text{HNO}_3$  löslich.

Mit Soda u. Salpeter geschmolzen werden sie oxydiert, bzw. bilden Platin, Osmium, Ruthenium entspr. Alkalisalze, z. B.  $\text{K}_2\text{PtO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{OsO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ .

Ruthenium, Rhodium, Palladium haben das spezif. Gew. 11,9–12,3 u. heißen leichte Platinmetalle, Osmium, Iridium, Platin haben das spezif. Gew. 21,4–22,5 u. heißen schwere Platinmetalle.

Sie gehören nach dem period. System zur Eisengruppe, u. zwar zeigen die Verb. der untereinander stehenden Metalle chem. große Ähnlichkeit (S. 101); es bilden also je eine Gruppe Mn, Ru, Os, ferner Co, Rh, Ir, sowie Ni, Pd, Pt.

Alle Platinmetalle bilden wie die der Eisengruppe komplexe Salze, z. B.  $2\text{KCN} + \text{Pt}(\text{CN})_4 = \text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$  oder  $2\text{NaCl} + \text{PdCl}_4 = \text{Na}_2[\text{PdCl}_6]$ ; Rhodium u. Iridium, Palladium u. Platin bilden Chloride, welche wie die Salze des Kobalts u. Nickels als komplexe Ammine auftreten können.

Ruthenium u. Osmium treten zwei-, drei-, vier- u. sechswertig auf; außerdem treten sie sechswertig säurebildend auf in den Manganaten entspr. Salzen, z. B.  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{OsO}_4$ , u. Ruthenium bildet auch siebenwertig den Permanganaten entspr. Salze, z. B.  $\text{KRuO}_4$ .

Rhodium u. Iridium treten zwei-, drei- u. vierwertig auf.

Platin u. Palladium treten zwei- u. vierwertig als Oxyde, Chloride u. auch säurebildend auf; Platin auch dreiwertig als  $\text{PtCl}_3$  u. sechswertig als  $\text{PtO}_3$ .

## 1. Platin.

Atomgewicht 195,2 = Pt. Entdeckt von Watson 1750.

*Vork.* Stets gediegen, legiert mit den übrigen Platinmetallen (S. 321).

*Darst.* Man behandelt Platinerz mit verd. Königsw., welches Gold, Kupfer, Eisen löst; hierauf behandelt man mit starkem Königsw., welches die Platinmetalle (also auch das mit Platin legierte Iridium u. Rhodium (S. 322) löst, während die vorhandene Osmiumiridiumlegierung zurückbleibt.

Der Lös. setzt man Ammoniumchlorid zu, wodurch Pt als Ammoniumplatinchlorid,  $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ , gemengt mit Ammoniumiridichlorid  $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ , fällt; die Fällung wird gegläht, worauf iridiumhaltiges Pt als poröse Masse (Platinschwamm) zurückbleibt, die im Knallgasgebläse geschmolzen wird.

Die vom Ammoniumplatinchlorid abfiltrierte Lös. enthält noch die Chloride des Palladiums, Rhodiums, Rutheniums, Iridiums, welche daraus durch Eisen gefällt u. nach versch. Methoden getrennt werden.

Der beim Lösen der Platinerze erhaltene Rückstand von Osmium-Iridium wird in O gegläht, wobei sich  $\text{OsO}_4$  verflüchtigt u. Iridium zurückbleibt.

*Eigensch.* Weißes, weiches Metall vom spez. Gew. 21,5, bei 1750° schmelz., bei Weißglut schweißbar, nur in Königsw. zu  $\text{PtCl}_4$  lösl. u. durch kein Oxydationsmittel direkt oxydierbar, daher in der Chemie zu Gefäßen, Blechen, Drähten Anw. findend; da Pt den Ausdehnungskoeffiz. des Glases hat, dienen in dieses eingeschmolzene Platindrähte zur elekt. Verb. mit den Fäden in den Glühbirnen, werden aber jetzt durch billigeren Platin ersetzt (S. 314).

Von schmelzenden Hydroxyden, Sulfiden, Nitraten, Cyaniden der Alkalimetalle wird es unter Bild. von Platinaten (S. 324) angegriffen.

Als Platinfolie oder als poröser Platinschwamm, namentlich aber als feines Pulver oder als Platinasbest, d. h. mit feinverteiltem Platin überzogener Asbest, zeigt es katalytische Eigensch.; besonders die Vereinigung vieler Gase (S. 158) beschleunigt es enorm; dies kommt daher, daß Platin versch. Gase, z. B. O u. noch mehr H, auf sich verdichtet (adsorbiert, S. 74).

Feinverteiltes schwarzes Pt (Platinschwarz, Platinmohr) fällt aus Pt-Lös. durch Zink oder Eisen oder wenn man die Lös. mit Alkalilauge u. organ. reduz. Verb., z. B. mit Traubenzucker, erhitzt.

Kolloides Platin entsteht durch elekt. Zerstäubung von Pt (S. 89) u. wird aus der so erhaltenen tiefschwarzen Lös. durch anorg. Salze gefällt.

Zweiwertig bildet es die Platino- oder Platinoxydulverb., von denen die O-Verb. das Charakter haben, vierwertig bildet es die Platini- oder Platinoxydverb., von denen die O-Verb. Säureanhydride sind.

## a. Legierungen des Platins.

Mit dem Knallgasgebläse kann man direkt aus den Platinerzen eine Legier. von Platin mit Iridium u. Rhodium ausschmelzen, welche härter u. gegen Chemikalien beständiger ist wie Platin u. daher vorwiegend Anw. findet.

Mit Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Si u. den meisten Metallen bildet es leichtschm. Legierungen, so daß man diese Metalle u. deren leicht reduzierbare Verb. nicht in Platingefäßen glühen darf; beim Glühen mit Kohle oder Kieselerde nimmt Platin Kohle u. Si auf, wird dadurch spröde u. rissig, weshalb man Platingefäße nicht auf rußender Flamme glühen darf.

Legierungen mit Ag oder Cu dienen als Fassung für Edelsteine, mit Gold in der Zahntechnik, mit Rhodium oder Iridium zu elekt. Pyrometern.

## b. Verbindungen des zweiwertigen Platins.

**Platinooxyd**,  $\text{PtO}$ , entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von  $\text{Pt}(\text{OH})_2$  als graues Pulver, lösl. in Säuren zu Platinosalzen; stärker erhitzt zerfällt es in  $\text{Pt} + \text{O}$ .

**Platinhydroxyd**,  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ , entsteht beim Erwärmen von  $\text{PtCl}_2$  mit Alkalilauge als schwarzes Pulver,  $\text{Pt}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$ , lösl. in Säuren zu Platinosalzen.

**Platinchlorid**,  $\text{PtCl}_2$ , entsteht beim Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  (S. 324) als braunes, unl. Pulver, stärker erhitzt zerfallend in  $\text{Pt} + \text{Cl}_2$ .

**Platinochlorwasserstoffsäure**,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , entsteht beim Verdunsten der Lös. von  $\text{PtCl}_2$  in HCl in gelben Krist.; bildet mit CO krist. Verb., z. B.  $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$ .

Platinchlorwasserstoffsäure Salze oder Platinchloride entstehen aus  $\text{PtCl}_2$  mit Alkalichloriden, z. B. Kaliumplatinchlorid,  $\text{K}_2(\text{PtCl}_4)$ , in der Photographie zum Tönen u. Platindruck (s. Oxalsäure) dienend.

**Komplexe Platinosalze.** Außer Platinchloriden, z. B.  $\text{Na}_2(\text{PtCl}_4)$ , u. Sulfplatiniten (s. unten) sind Platinocyanide, z. B.  $\text{K}_2(\text{PtC}_4\text{N}_4)$  u. Platinammine, z. B.  $4\text{NH}_3 + \text{PtCl}_2 = [\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ , bekannt (S. 33).

#### c. Verbindungen des vierwertigen Platins.

**Platinioxyd**,  $\text{PtO}_2$ , entsteht als schwarzes Pulver, nur lösl. in Königsw., beim Erwärmen von  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ ; stärker erhitzt zerfällt es in  $\text{Pt} + \text{O}_2$ .

**Platinhydroxyd**,  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , Platinsäure. Beim Erhitzen von Platinchloridlös. mit Alkalilauge u. folgendem Ansäuern mit Essigsäure fällt weißes  $\text{Pt}(\text{OH})_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das beim Trocknen in gelbes  $\text{Pt}(\text{OH})_4 + \text{H}_2\text{O}$ , dann in braunes  $\text{Pt}(\text{OH})_4$  u. in schwarze Metaplatinsäure,  $\text{H}_2\text{PtO}_3$ , übergeht.

Diese Hydroxyde lösen sich in Säuren zu den entspr. Platinisalzen, von denen die sauerstoffhaltigen noch nicht isoliert wurden, in Basen lösen sie sich zu Platinsäuren Salzen oder Platinaten, sich von der Metaplatinsäure ableitend, z. B.  $\text{Pt}(\text{OH})_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{PtO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ .

**Platinichlorid**,  $\text{PtCl}_4$ , entsteht aus P mit Cl bei sehr hoher Temp. u. wird gewonnen durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in rotbraunen, kristallin. Massen; beim Abdampfen scheidet die wäss. Lös. gelbes  $\text{PtCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$  ab.

**Platinichlorwasserstoffsäure**,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ , Platinchlorid des Handels, erhält man beim Abdampfen der Lös. von Platin in Königsw. oder  $\text{PtCl}_4$  in HCl in roten, zerfließlichen Krist., bei  $250^\circ$  in  $\text{PtCl}_4$ , bei  $450^\circ$  in  $\text{PtCl}_2$ , bei  $580^\circ$  in  $\text{PtCl}_2$ , u. weiter erhitzt in  $\text{Pt} + \text{Cl}_2$  zerfallend.

Platinichlorwasserstoffsäure Salze oder Platinichloride (Chloroplatinate). Die des Kaliums, Ammoniums, Caesiums, Rubidium, sowie zahlreicher org. Basen, sind schwerlösl. in W., worauf die Anw. von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  in der qual. u. quant. chem. Analyse beruht.

**Komplexe Platinisalze.** Außer Platinichloriden, z. B.  $\text{K}_2(\text{PtCl}_6)$  u. Sulfplatinaten (s. unten) kennt man Platiniammine, z. B.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_4$  (S. 33).

#### d. Erkennung der Platinverbindungen.

1.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus Lös. der Platinverb. braunschwarzes Platinosulfid,  $\text{PtS}$ , oder Platinisulfid,  $\text{PtS}_2$ , beide nur lösl. in Königsw., ferner lösl. in Alkalisulfiden zu Alkalisulfplatiniten, z. B.  $\text{K}_2(\text{PtS}_2)$  oder Alkalisulfplatinaten, z. B. zu  $\text{K}_2(\text{PtS}_2)$ .

2. Aus Lös. der Platinverb. in Königsw. fallen Kalium- oder Ammoniumsalze gelbe, platinichlorwasserstoffsäure Salze (S. 246,2); aus neutralen Lös. fällt Zink oder Ferrosulfat schwarzes feinverteiltes Pt.

## 2. Palladium.

Atomgewicht 106,7 = Pd. Entdeckt von Wollaston 1803.

Vork. u. Darst. s. S. 323. Weißes Metall, vom spezif. Gew. 11,9, bei  $1540^\circ$  schm., nur feinverteilt lösl. in konz. HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu braunen, krist. Palladosalzen, z. B. zu Palladosulfat,  $\text{Pd}(\text{SO}_4)$ .

Als Blech oder Draht auf  $100^\circ$  in H erhitzt nimmt es beim Abkühlen etwa das 600fache Volumen H auf u. ebenso als Kathode, an der sich H entwickelt; es bildet so, ohne sein Aussehen zu ändern, mit dem H eine feste Lös.

Als Palladiumschwarz (Palladiummohr S. 323) oder porös als Palladiumschwamm, nimmt es bei gew. Temp. etwa das 400fache, bei  $100^\circ$  etwa das 900fache, in kolloider Lös. etwa das 3000fache seines Volums Wasserstoff auf; dieser sog. Palladiumwasserstoff ist so wirksam wie nasz. H u. dient zur Reduktion organ. Verb. im kleinen (s. Nickel S. 320). Feinverteiltes Pd wirkt auch als Katalysator bei Oxydationen (s. Wasser S. 158).

Legierungen mit Ag dienen als Zahnplombe, mit Rhodium als Glanzsilber zu Metallspiegeln (s. Rhodium), reines Pd dient zu glänzend bleibenden Metallskalen.

Zweiwertig tritt es in den beständigen Palladoverb., vierwertig in den wenig beständigen Palladiverb. auf.

## a. Verbindungen des Palladiums.

**Palladooxyd**, PdO, ein schwarzes Pulver, unl. in Basen, lösl. in Säuren zu Palladosalzen, entsteht beim Erwärmen von Pd(OH)<sub>2</sub>.

**Palladohydroxyd**, Pd(OH)<sub>2</sub>, fällt durch Alkalilauge aus PdCl<sub>2</sub> als schwarzes Pulver, das in Fetten kolloid gelöst als Leptynol med. Anw. findet.

**Palladojodid**, PdJ<sub>2</sub>, fällt durch Palladosalze aus Jodidlös. als schwarzes Pulver (Nachweis u. quant. Best. von Jodiden neben Bromiden u. Chloriden).

**Palladochlorid**, PdCl<sub>2</sub>, entsteht beim Abdampfen der Lös. von Pd in Königsw. u. bildet mit 2H<sub>2</sub>O braunrote Krist., die bei 100° wasserfreie, braunschwarze Massen geben. Es dient zum Nachweis von CO (S. 230,1); mit Alkalichloriden bildet es komplexe Salze, z. B. Kaliumpalladochlorid, K<sub>2</sub>(PdCl<sub>4</sub>), die abzuleiten sind von der

**Palladochlorwasserstoffsäure**, H<sub>2</sub>PdCl<sub>4</sub>, die frei unbekannt ist.

**Palladioxyd**, PdO<sub>2</sub>, ein schwarzes Pulver, sich wie Mangandioxyd verhaltend, entsteht beim Erwärmen von

**Palladihydroxyd**, Pd(OH)<sub>2</sub>, das aus Lös. von PdCl<sub>2</sub> durch Alkalilauge als rotbraunes Pulver ausfällt.

**Palladichlorid**, PdCl<sub>4</sub>, ist nur in Lös. bekannt, durch Königsw. aus Pd entstehend; aus der Lös. scheiden Alkalichloride schwerl. komplexe Verb. ab, z. B. Kaliumpalladichlorid, K<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>, die zu betrachten sind als Salze der

**Palladichlorwasserstoffsäure**, H<sub>2</sub>PdCl<sub>6</sub>, die frei unbekannt ist.

## b. Erkennung der Palladiumverbindungen.

H<sub>2</sub>S fällt braunschwarzes Palladosulfid, PdS; aus dessen Lös. in HCl wird durch Alkalijodide schwarzes Palladojodid, PdJ<sub>2</sub>, gefällt (S. 230,1).

## 3. Iridium.

Atomgewicht 193,1 = Ir. Entdeckt von Tennant 1804.

Vork. u. Darst. s. S. 323. Silberweißes Metall, hart, vom spezif. Gew. 22,4, bei 2350° schm., unl. in Säuren u. in Königsw.; s. ferner S. 322.

Iridiumgefäße sind schwerer schmelzbar u. widerständiger wie Platingefäße; feinverteiltes Ir dient zum Schwarzbrennen von Glas u. Porzellan.

Legierungen mit Os dienen zu Spitzen von Goldschreibfedern.

**Iridiumhydroxyde** Ir(OH)<sub>3</sub>, Ir(OH)<sub>4</sub> fallen als in Königsw. lösl. grüne und blaue Pulver aus den entspr. Chloriden durch Alkalilauge.

**Iridiumoxyde**, IrO, Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, IrO<sub>2</sub>, entstehen beim vorsichtigen Erhitzen ihrer Hydroxyde als dunkle Kristallpulver, erstere bilden dabei zuerst IrO<sub>2</sub> u. dieses schließlich Ir + O<sub>2</sub>.

**Iridiumchloride**, IrCl<sub>3</sub>, IrCl<sub>4</sub>, IrCl<sub>5</sub> (Darst. S. 322), sind dunkle Kristallpulver, die komplexe Salze bilden, z. B. Na<sub>2</sub>IrCl<sub>5</sub> (2NaCl + IrCl<sub>4</sub>), K<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub> (3KCl + IrCl<sub>3</sub>), (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub> (2NH<sub>4</sub>Cl + IrCl<sub>4</sub>), die rötlich, grün, braun gefärbt sind (wegen dieses Farbenwechsels der Name Iridium).

**Iridiumchlorwasserstoffsäure**, H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>, entsteht beim Lösen der Ir-Oxyde in Königsw. u. Abdampfen der Lös. als schwarzes Kristallpulver, lösl. in W., mit Basen komplexe Salze bildend.

**Iridiumsulfid**, Ir<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, fällt durch H<sub>2</sub>S aus neutralen u. sauren Lös. der Ir-Verb. als braunes Pulver, lösl. in HNO<sub>3</sub>.

## 4. Rhodium.

Atomgewicht 102,9 = Rh. Entdeckt von Wollaston 1804.

Vork. u. Darst. s. S. 233. Silberglänzendes, dehnbares Metall vom spezif. Gew. 12,6, bei 2000° schm., unl. in Säuren u. Königsw.; es adsorbiert H u. kann auch als Katalysator wirken; s. ferner S. 322.

Legierungen mit Pt sind lösl. in Königsw., bei mehr wie 30 Proz. Rh. hingegen darin unl. (S. 322); Legier. mit Au dienen als Glanzgold, Poliergold, mit Pt oder Pd als Glanzsilber zur Darst. von Metallspiegeln, d. h. von beim Einbrennen glänzend bleibenden Metallbelägen auf Porzellan u. Glas; Drähte aus Platin oder Platinrhodium bilden als Thermosäulen das Pyrometer von Le Chatelier.

**Rhodiumoxyd**,  $\text{RhO}$ , entsteht beim Glühen von Rh an der Luft u. ist wie  $\text{RhO}_2$  unl. in Säuren u. Basen;  $\text{Rh}_2\text{O}_3$  bildet mit Säuren Salze; sie sind dunkle Kristallpulver, deren entspr. Hydroxyde nicht bekannt sind.

**Rhodiumchlorid**,  $\text{RhCl}_3$ , die einzige Verb. mit Chlor, entsteht aus Rh. mit Chlor als braunes Kristallpulver, unl. in Säuren u. Königsw.; es wird von Alkalilauge nicht zersetzt u. bildet mit Alkalichloriden rote komplexe Salze, z. B.  $\text{K}_2\text{RhCl}_5$  (rodos Rose, daher der Name Rhodium).

**Rhodiumsulfid**,  $\text{Rh}_2\text{S}_3$ , fällt durch  $\text{H}_2\text{S}$  als schwarzes Pulver aus neutralen u. sauren Lös. der Rh-Verb. u. ist lösl. in  $\text{HNO}_3$ .

### 5. Ruthenium.

Atomgewicht 101,7 = Ru. Entdeckt von Claus 1845.

Vork. u. Darst. S. 323. Stahlgraues, hartes u. sprödes Metall vom spezif. Gew. 12,3, bei etwa 2400° schm. u. sich dabei oxydierend (s. unten), ist unl. in Säuren, lösl. in Königsw. zu  $\text{RuCl}_3$ ; s. ferner S. 322.

**Rutheniumhydroxyde**. Braunes  $\text{Ru(OH)}_3$  u. blaues  $\text{Ru(OH)}_4$ , fallen aus den betr. Chloriden durch Alkalilauge, sind lösl. in Königsw., geben erhitzt die entspr. schwarzen Oxyde  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  u.  $\text{RuO}_2$ , welche nebst  $\text{RuO}$  nur lösl. in Königsw. sind;  $\text{RuO}$  entsteht durch Reduktion der anderen Oxyde mit H.

**Rutheniumtetroxyd**,  $\text{RuO}_4$ , entsteht durch starkes Glühen von Ru in O; es verflüchtigt sich beim Leiten von Cl in eine erwärmte Lös. von Kaliumruthenat in goldgelben, ozonartig riechenden Krist., in W. neutral lösl., in Basen lösl. zu Ruthenaten oder Perruthenaten z. B.  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  oder  $\text{KRuO}_4$ ; diese leiten sich ab von den unbekanntenen Oxyden,  $\text{RuO}_3$  u.  $\text{Ru}_2\text{O}_7$  (bzw. von deren unbek. Säuren  $\text{H}_2\text{RuO}_4$  u.  $\text{HRuO}_4$ ) u. werden wie die entspr. Mn-Verb. erhalten.

**Rutheniumchloride**.  $\text{RuCl}_2$  bildet schwarzbraune,  $\text{RuCl}_3$  gelbe Kristallmassen; letzteres bildet mit Alkalichloriden komplexe Salze, z. B.  $\text{K}_2\text{RuCl}_5$ ; Rutheniumtetrachlorid ist nur als komplexe Verb.  $\text{K}_2\text{RuCl}_6$  bekannt, die durch Erhitzen von Ru mit KCl in Chlor entsteht.

**Rutheniumsulfid**,  $\text{RuS}$ , fällt durch  $\text{H}_2\text{S}$  als schwarzes Pulver aus neutralen u. sauren Lös. der Ru-Verb. u. ist lösl. in  $\text{HNO}_3$ .

### 6. Osmium.

Atomgewicht 190,9 = Os. Entdeckt von Tennant 1803.

Vork. u. Darst. S. 323. Stahlgraues, sehr hartes Metall, vom spezif. Gew. 22,5 (der schwerste aller Stoffe), bei 2700° schm. u. sich bei Luftzutritt zu  $\text{OsO}_4$  oxydierend; feingepulvert lösl. in  $\text{HNO}_3$  oder Königsw. zu  $\text{OsO}_4$ .

Es findet Anw. legiert mit Ir (S. 325); s. ferner S. 322.

**Osmiumhydroxyd**,  $\text{Os(OH)}_4$ , die einzige HO-Verb., fällt bei Reduktion der Lös. von  $\text{OsO}_4$  in Alkalilauge als schwarzes Pulver, das bei 100° in sein blauschwarzes Anhydrid  $\text{OsO}_2$  übergeht.

**Osmiumoxyde**,  $\text{OsO}$ ,  $\text{Os}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OsO}_2$ , geben mit  $\text{HNO}_3$  oder Königsw. oder beim starken Glühen an der Luft  $\text{OsO}_4$  u. können aus diesem durch Reduktion erhalten werden. Sie bilden dunkle, kristallin. Pulver.

Osmiumsaurer Salze oder Osmate (Darst. S. 323) leiten sich ab vom unbekanntenen  $\text{OsO}_3$ , bzw.  $\text{H}_2\text{OsO}_4$ , u. sind dunkelviolette, krist. Pulver.

**Osmiumtetroxyd**,  $\text{OsO}_4$ , fälschlich Osmium- oder Überosmiumsäure genannt, entsteht beim Glühen von Os, bzw. dessen niederen Oxyden, an der Luft u. bildet chlorähnlich riechende Prismen (osme Geruch), deren Dämpfe schwer schädigen; es ist in Basen ohne Salzbild., in W. neutral lösl.; letztere Lös. dient in der Mikroskopie zum Härten u. Färben, da org. Stoffe (namentlich Fette) u. andere reduz. Stoffe schwarzes  $\text{Os(OH)}_4$  abscheiden.

Es ist ein hervorragender Sauerstoffüberträger, wobei es vorübergehend in  $\text{OsO}_2$  übergeht u. dient daher als Katalysator bei Oxydationen.

**Osmiumchloride**,  $\text{OsCl}_2$ ,  $\text{OsCl}_3$ ,  $\text{OsCl}_4$  (Darst. S. 323), sind braune Kristallmassen, verhalten sich wie die Chloride des Ru u. bilden auch entspr. komplexe Salze.

**Osmiumsulfid**,  $\text{OsS}$ , fällt durch  $\text{H}_2\text{S}$  als schwarzes Pulver aus neutralen u. sauren Lös. der Os-Verb. u. ist lösl. in  $\text{HNO}_3$ .

*Das Element Gold und seine Verbindungen.*

Gold gehört im period. System zur Silbergruppe, tritt aber nur einwertig in den Auroverb. u. dreiwertig in den Auriverb. auf.

Von seinen unbeständigen einwertigen Verb. sind nur die Halide denen des Silbers ähnlich, in seinen beständigen dreiwertigen Verb. schließt es sich ganz den Elementen der Platingruppe an, wie auch in seiner Ordnungsnummer 79 an die des Platins 78 (S. 101).

Es wird wie Pt beim Glühen an der Luft nicht oxydiert, zersetzt W. auch bei hoher Temp. nicht, ist nur in Königsw., fein verteilt auch in Chlorw. löslich zu Aurichlorid,  $\text{AuCl}_3$ , in Kaliumcyanidlös. bei Luftzutritt zu Kaliumaurocyanid,  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , u. bildet außer diesem komplexen Salz noch andere.

Seine Oxyde zerfallen beim starken Erhitzen in Gold u. Sauerstoff; die Oxyde, bzw. Hydroxyde des dreiwertigen Golds sind Säureanhydride, bzw. Säuren; die des zweiwert. Golds sind indifferent Verb.

$\text{H}_2\text{S}$  fällt schwarze Sulfide  $\text{AuS}$  u.  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , lösl. in Königsw. u. Sulfiden.

**Gold oder Aurum.**

Atomgewicht 197,2 = Au. Schon im Altertum bekannt.

*Vork.* Gediegen, eingesprengt in den Quarzgängen kristallinischer Gesteine (Berggold), selten in Krist., meist sehr fein verteilt; in dem durch Verwitterung der betr. Gesteine gebildeten Sande (Seifen- oder Waschgoldsand), daher in jedem Flußsand u. im Meerwasser.

*Darst. von Rohgold.* 1. Das zerstampfte Gestein, bzw. der Goldsand, werden mit W. geschlämmt, wobei das Gold zurückbleibt (Goldwäscherei); dieses Verfahren wird wegen großer Goldverluste jetzt fast stets mit dem Amalgamverfahren verbunden.

2. Man entzieht das Gold durch Reiben mit Quecksilber, mit dem es sich amalgamiert, u. entfernt letzteres durch Destillation.

3. Feinverteiltes Au enthaltende oder goldarme, bzw. schon vorher der Amalgamierung unterworfen Gesteine werden mit wäss. Kaliumcyanidlös. bei Luftzutritt ausgezogen (Cyanidlaugerei), wodurch das Au als Kaliumaurocyanid,  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , in Lös. geht (s. oben) u. daraus durch Zn oder den elekt. Strom abgeschieden wird.

4. Die gerösteten Gesteine werden mit Chlorw. behandelt u. aus der entstehenden Lös. von Aurichlorid,  $\text{AuCl}_3$ , das Gold durch Holzkohle oder Ferrosulfat abgeschieden:  $\text{AuCl}_3 + 3\text{FeSO}_4 = \text{Au} + \text{FeCl}_3 + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ .

*Darst. von Reingold* (Feingold). Rohgold enthält noch Ag, Cu usw. u. wird davon getrennt nach folgenden Methoden (sog. Goldscheidung).

a. Durch Schmelzen mit 3 T. Silber u. Kochen dieser Legierung mit  $\text{HNO}_3$  (Quartation, s. S. 241) oder mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Affination).

Auch der Anodenschlamm der elektrolyt. Cu- u. Ag-Reinigung, sowie goldhaltiges Blicksilber werden ähnlich auf Gold verarbeitet.

b. Analog dem Reinkupfer, durch Elektrolyse von Anodenplatten aus Rohgold in einer Lös. von  $\text{AuCl}_3 + \text{HCl}$ . c. Man löst Rohgold in Königsw., fällt mit Ferrosulfat, worauf das als braunes Kristallpulver abgeschiedene Gold durch Schmelzen mit Borax u. Salpeter in Stücke übergeht.

*Eigensch.* Gelbes, glänzendes, weiches, kristallin. Metall, vom spezif. Gew. 19,3, bei  $1060^\circ$  zu einer grünlichen Flüss. schm. u. dabei etwas flüchtig; es ist neben Ag u. Cu der beste Leiter für Elekt. u. Wärme u. kann zu sehr dünnen Blättchen (Blattgold, Aurum foliatum) ausgehämmer werden, die mit grünlicher Farbe durchsichtig sind. Chem. Eigensch. s. S. 332.

Kolloides Gold, welches mit W. blaue bis purpurrote Lös. gibt, wird durch Einw. einiger org. Reduktionsmittel auf Aurichloridlös. erhalten, sowie durch elekt. Zerstäubung von Gold (Elektroauriol).

Auch viele org. Stoffe fallen aus Goldlös. dunkles kolloides Au (Vergolden oder Tönen fotogr. Papiere, Purpurfärbung der Haut durch Goldlös.). Goldpurpur (S. 329) u. Rubinglas (S. 261) sind feste Lös. von kolloidem Gold.

#### a. Legierungen des Golds.

Gold legiert man für Schmucksachen u. Münzen usw. mit Silber oder Kupfer, wodurch es härter u. schmelzbarer wird, ohne daß die Farbe leidet.

Legier. mit Rhodium S. 325, mit Platin S. 323, Quartation S. 241.

Den Goldgehalt der Legierungen (Feingehalt S. 275) gab man früher in Karaten an (Reines Gold = 24 Karat); zu guten Goldwaren gebrauchte Legierung ist 14 karätig, d. h. besteht aus 14 T. Gold u. 10 T. Kupfer.

Jetzt bezeichnet man den Goldgehalt durch Tausendstel; Reichsgoldmünzen haben einen Feingehalt von  $\frac{900}{1000}$ , d. h. enthalten  $\frac{1}{10}$  Kupfer.

Audere Metalle vergoldet man galvanisch oder mit Goldamalgam (s. Silber) oder durch Aufwalzen von Gold (Plattieren), nichtmetallische Gegenstände überzieht man mit Klebstoffen u. dann mit Blattgold.

Der Feingehalt gew. Goldwaren ist durch die Strichprobe annähernd feststellbar, d. h. beim Reiben derselben auf dem Probierstein (einem schwarzen Kieselschiefer) entstehen Striche mit einer dem Goldgehalt entspr. Farbe, die dann mit Strichen von bekannten Goldlegierungen (Probiernadeln) verglichen werden, meist unter gleichzeitigem Behandeln der Striche mit Königsw.

#### b. Verbindungen des einwertigen Golds.

**Aurooxyd**,  $Au_2O$ , entsteht durch Alkalilauge aus  $AuCl$  u. Erwärmen von  $Au(OH)$  als dunkelviolettes Pulver, bei  $250^\circ$  in  $Au_2 + O$ , durch  $HCl$  in  $Au$  u.  $AuCl_3$  (bzw.  $HAuCl_4$ ) zerfallend, mit Säuren u. Basen sich nicht verbindend.

**Aurohydroxyd**,  $Au(OH)$ , fällt aus durch  $SO_2$  reduzierten, komplexen Aurisalzlös. durch Alkalilauge als violettes Pulver, in reinem W. mit blauer Farbe kolloid lösl., gegen Säuren u. Basen sich wie  $Au_2O$  verhaltend.

**Aurochlorid**,  $AuCl$ , entsteht beim Erhitzen von Aurichlorid,  $AuCl_3$ , auf  $180^\circ$  als weißes Pulver, unl. in W., sich beim Glühen in  $Au + Cl$ , beim Kochen mit W. in lösl.  $AuCl_3 + 2Au$  spaltend; mit Alkalihaliden bildet es komplexe Salze.

**Komplexe Aurosalze**. Außer Aurohaliden, z. B.  $K(AuBr_2)$  u. Sulfoauriten (s. S. 329<sub>2</sub>), Auroamminen (s. unten) u. Auroammoniumchlorid  $(NH_3Au)Cl$ , sind auch komplexe Aurocyanide, z. B.  $K(AuC_2N_2)$  bekannt.

#### c. Verbindungen des dreiwertigen Golds.

**Aurioxyd**,  $Au_2O_3$ , Goldsäureanhydrid, entsteht beim Erwärmen von  $Au(OH)_3$  u. durch Einw. konz.  $HNO_3$  auf Magnesiumaurat (s. unten):  $Mg(AuO_2)_2 + 2HNO_3 = Mg(NO_3)_2 + H_2O + Au_2O_3$ , als braunes Pulver, das sich gegen Säuren u. Basen wie  $Au(OH)_3$  verhält, u. bei  $250^\circ$  in  $Au_2 + 3O$  zerfällt.

**Aurihydroxyd**,  $Au(OH)_3$ , Goldsäure, entsteht durch verd.  $HNO_3$  aus Magnesiumaurat:  $Mg(AuO_2)_2 + 2HNO_3 + 2H_2O = Mg(NO_3)_2 + 2Au(OH)_3$ , als rötbraunes Pulver, das sich am Lichte unter O-Entw. zersetzt; es ist lösl. in Säuren zu unbeständigen Aurisalzen, in Alkalilauge zu Alkaliauraten.

Durch Einw. von  $NH_3$ -Lös. auf  $Au(OH)_3$  oder auf  $AuCl_3$  entsteht Knallgold,  $NH^+Au^-NH_2$ , als braungrünes, leicht explodierendes Pulver.

Goldsaure Salze oder Aurate leiten sich von der frei nicht bekannten Metagoldsäure,  $HAuO_3$ , ab. Erwärmt man Aurichloridlös. gelinde mit Magnesiumoxyd, so erhält man eine gelbe Fällung von Magnesiumaurat,  $Mg(AuO_2)_2$ ; wird Aurichloridlös. mit Alkalilauge versetzt, so fällt Aurihydroxyd, das sich im Überschuße der Alkalilauge zu Kaliumaurat,  $KAuO_2$ , löst, u. beim vorsichtigen Abdampfen in gelben Nadeln erhalten wird.

**Aurichlorid**,  $AuCl_3$ , braunes Goldchlorid, entsteht beim Erhitzen von Goldpulver in Chlorgas als braune, kristallin., zerfließliche Masse, lösl. in

W., Wg., Ac., trocken erhitzt in  $\text{Cl}_2 + \text{AuCl}$  (s. dieses) zerfallend; beim Verdunsten seiner wäss. Lös. scheidet es sich als  $\text{AuCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$  in gelben Nadeln ab, beim Kochen der Lös. zerfällt es teilweise in  $\text{AuCl} + \text{Cl}_2$ .

**Aurichlorwasserstoffsäure**,  $\text{HAuCl}_4$ , gelbes Goldchlorid, scheidet sich mit 4 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  in gelben Krist. ab beim Verdampfen der Lös. von Gold in Königsw., oder von  $\text{AuCl}_3$  mit überschüssiger  $\text{HCl}$ .

Aurichlorwasserstoffsäure Salze oder Chloraurate (fälschlich Aurichloride) entstehen beim Abdampfen der Lös. von Aurichlorid u. den entspr. Metallchloriden in gelben Krist., z. B. Natriumaurichlorid,  $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ , das Goldsalz der Photographen, aus  $\text{AuCl}_3 + \text{NaCl}$ .

**Komplexe Aurisalze**. Außer Chlorauraten kennt man komplexe Auricyanide, z. B. Kaliumauricyanid,  $\text{K}(\text{AuC}_4\text{N}_4)$  u. Auriammine, z. B. Auritriamminohydroxyd  $\text{Au}[\text{Au}(\text{OH})_3(\text{NH}_3)_2]$  (S. 33) u. Sulfaurite (s. unten).

#### d. Erkennung der Goldverbindungen.

1. Zink, Eisen, Kupfer, Silber u. wie auch viele reduz. Stoffe, z. B.  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{As}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ , Oxalsäure, fällen aus neutraler oder saurer Goldlös. Au als braunes, glanzloses Pulver, welches beim Reiben Metallglanz annimmt.

2.  $\text{H}_2\text{S}$  fällt aus den neutralen u. sauren kalten Lös. der Goldverb. schwarzes Aurisulfid,  $\text{Au}_2\text{S}_3$ , nebst Aurosulfid,  $\text{Au}_2\text{S}$ , beide nur lösl. in Königsw zu  $\text{AuCl}_3$  u. in Alkali- u. Ammoniumsulfid zu Sulfauriten u. Sulfauraten, z. B.  $\text{KAuS}$  u.  $\text{KAuS}_2$ ; aus heißen Lös. fällt  $\text{H}_2\text{S}$  feinverteiltes Au nebst S.

3. Stannochloridlös. fällt aus Goldlös. eine purpurrote Adsorptionsverb. von Zinnhydroxyden u. kolloidem Gold, als Cassiusscher Goldpurpur zur Porzellanmalerei u. Goldrubinglasdarst. dienend.

## Dritte Abteilung: Organische Chemie.

### Konstitution.

Die Zahl der bekannten Verb. des Kohlenstoffs ist viel größer (etwa 190 000) als die der Verb. aller anderen Elemente zusammen (etwa 40 000), so daß man dieselben gesondert als organ. Chemie betrachtet.

Nur etwa ein Fünfzigstel dieser Verb. kommt in der Natur vor, die anderen sind synth. Produkte u. täglich werden neue dargestellt.

Die organische Chemie betrachtete früher nur die verbrennbaren Verb. des Pflanzen- u. Tierreiches, von denen man glaubte, allein der Lebensprozeß könne sie erzeugen; nachdem aber Wöhler 1828 den Harnstoff, ein Lebensprodukt, aufbauen lehrte, kam man zur Einsicht, daß für die Produkte der belebten und unbelebten Natur gleiche Gesetze gelten.

Am Aufbau org. Verb. beteiligen sich selten mehr wie 4—5 Elemente u. tausende bestehen nur aus C u. H u. heißen Kohlenwasserstoffen (= K. W.).

Hingegen ist die Zahl der Atome, welche die Mol. bildet, im Gegensatz zu anorg. Verb. oft sehr groß; z. B. enthält Stearin  $\text{C}_{57}\text{H}_{115}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_3$ , 173 Atome, das synth. erhaltene Depsid  $(\text{C}_{26}\text{H}_{17}\text{O}_7)_7\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{O}_{11}$  sogar 402 Atome.

Hauptursache der großen Anzahl von C-Verb. ist die Eigenschaft der C-Atome, im Gegensatz zu den Atomen anderer Elemente, sich miteinander in fast unbegrenzter Anzahl verketten zu können. Diese Verb. sind fast alle beständig, während die wenigen anorg. Verb. mit einer größeren Zahl gleicher Atome in der Mol. unbeständig sind (s.  $\text{Cl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_8$  usw.).