

Zweite Abteilung.

Anorganische Chemie.

Einteilung der Elemente.

Gewöhnlich teilt man die Elemente in 2 Klassen, in die Metalle und die Nichtmetalle oder Metalloide.

Die Metalle besitzen das bekannte metallische Aussehen und sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität; die Metalloide zeigen diese Eigenschaften nicht.

Die Nichtmetalle oder Metalloide verbinden sich alle mit Wasserstoff zu flüchtigen, meist gasförmigen Verbindungen; ihre Sauerstoffverbindungen haben meist den Charakter von Säureanhydriden, d. h. sie bilden mit Wasser Säuren (S. 51); die Mehrzahl der Nichtmetalle ist in Lösungsmitteln unverändert löslich.

Die Metalle verbinden sich in der Minderzahl mit Wasserstoff und zwar zu nichtflüchtigen Verbindungen; ihre Sauerstoffverbindungen haben meist den Charakter von Basenanhydriden, d. h. sie bilden mit Wasser Basen (S. 53); die Metalle sind in keinem Lösungsmittel unverändert löslich.

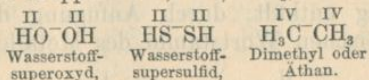
Eine strenge Einteilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle ist unmöglich, weil sie sich nicht auf chemische, sondern auf physikalische Eigenschaften stützt und deshalb oft Körper trennt, welche die größte Ähnlichkeit in allen ihren chemischen Eigenschaften besitzen. So nähert sich der gasförmige Wasserstoff in seinem chemischen Verhalten ganz den Metallen, während das Arsen und Antimon, dem Äußersten nach Metalle, sich chemisch wie Metalloide verhalten; ferner sind verschiedene Elemente, wie Kohlenstoff und Phosphor, im metalli-

schen und nichtmetallischen Zustände bekannt. Es ist daher unerlässlich, bei der Klassifikation auch die chemischen Eigenschaften zu berücksichtigen und die Elemente ihren chemischen Analogieen nach in einzelne natürliche Gruppen einzuteilen; dies geschieht am besten nach dem periodischen Systeme, welches auch im Nachfolgenden zur Richtschnur diene. Eine Trennung in Metalloide und Metalle ist nur soweit durchgeführt, als sie die Übersichtlichkeit erhöht und sie das periodische System erlaubt.

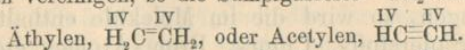
Nomenklatur.

1. Radikale oder Reste heißen solche ungesättigte Atomkomplexe, welche sich ähnlich den Elementen verhalten, d. h. den unverändert bleibenden Bestandteil einer Reihe von Verbindungen bilden und in diesen gegen gleichwertige Atome oder Atomgruppen ausgetauscht werden können. Gewöhnlich nennt man nur die entsprechenden kohlenstoffhaltigen Atomkomplexe Radikale, alle anderen aber Reste oder Gruppen. Der Rest OH heißt Hydroxyl-, NH_2 Amido-, SH Hydro-sulfuryl-, NO_2 Nitro-, CO Karbonyl-, CH_3 Methyl etc.

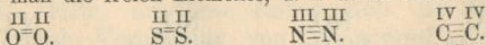
Da die Wertigkeit der Elemente gegen Wasserstoff konstant ist, so werden die Gruppen oder Reste, welche entstehen, wenn man den gesättigten Molekülen ein, event. mehrere Atome Wasserstoff entzieht, frei nicht existieren können. Im freien Zustande ausgeschieden, werden sich solche Gruppen ähnlich wie alle Atome mit ihren freien Affinitätseinheiten vereinigen und zu komplizierten Körpern zusammentreten; so entstehen z. B. aus den Molekülen des Wassers H_2O , des Schwefelwasserstoffs H_2S , des Sumpfgases CH_4 , durch Entziehung von einem Atom Wasserstoff die einwertigen Gruppen OH , SH , CH_3 , welche sich sofort vereinigen zu



Entzieht man den Verbindungen mehrwertiger Atome, z. B. dem Sumpfgase CH_4 , zwei oder mehrere Atome Wasserstoff, so werden sich die entstehenden Gruppen mit zwei oder mehreren Affinitäten vereinigen, so die Sumpfgasreste CH_2 oder CH zu



Entzieht man den erwähnten Verbindungen allen Wasserstoff, so erhält man die freien Elemente, d. h. deren Moleküle, z. B.



Weiteres über die Radikale der Kohlenstoffverbindungen siehe dritte Abteilung „Nomenklatur“.

2. Nomenklatur binärer, d. h. nur aus zwei Elementen bestehender Verbindungen.

Diese werden einfach durch Aneinandersetzen der Elementarbestandteile zu einem Wort benannt, z. B.

HCl.	SbCl ₃ .	As ₂ O ₅ .
Chlorwasserstoff. Wasserstoffchlorid.	Antimonchlorid.	Arsenpentoxyd.

Man bezeichnet die Verbindungen des Sauerstoffs, Schwefels, Chlors, Broms, Jods, Fluors als Oxyde, Sulfide, Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride.

Existieren 2 Verbindungen derselben Elemente, so läßt man die Verbindung, in welcher das salzbildende Metall höherwertig auftritt, auf „id“, die Verbindung, in welcher es niedrigerwertig auftritt, auf „ür“ endigen; bei den Oxyden nennt man die höhere Verbindungsstufe „Oxyd“, die niedere „Oxydul“. Z. B.

I HgCl.	II HgCl ₂ .	I Hg ₂ O.	II HgO.
Quecksilberchlorür.	Quecksilberchlorid.	Quecksilberoxydul.	Quecksilberoxyd.

Gegenwärtig läßt man aber alle binären Verbindungen auf „id“ endigen und bezeichnet — wenn nur zwei verschiedene Verbindungen derselben Elemente bekannt sind — diejenige, welche das Metall höherwertig enthält, durch Anfügung der Silbe „i“ an den lateinischen Wortstamm des Metalles, diejenige, welche das Metall niedrigerwertig enthält, durch Anfügung der Silbe „o“ an den lateinischen Wortstamm des Metalles, z. B.

I HgCl.	II HgCl ₂ .	I Hg ₂ O.	II HgO.
Merkurochlorid.	Mercurichlorid.	Merkurooxyd.	Mercurioxyd.

Kennt man von denselben Elementen mehr als zwei Verbindungen, so wird die im Moleküle enthaltene Anzahl von Sauerstoff-, Chlor-, Brom-Atomen etc. durch griechische oder lateinische Zahlwörter angedeutet, z. B.

N ₂ O.	NO.	NO ₂ .	N ₂ O ₃ .
Stickoxydul.	Stickoxyd.	Stickdioxyd.	Sticktrioxyd.

Verbindungen, wie N_2O_3 etc., heißen besser Sesquioxyde, zum Unterschied von den Trioxyden, wie CrO_3 etc.

Häufig werden die verschiedenen Oxydationsstufen als Suboxyde, Oxydule, Oxyde, Sesquioxyde und Super- oder Hyperoxyde unterschieden, z. B. Pb_2O Bleisuboxyd, PbO Bleioxyd, Pb_2O_3 Bleisesquioxyd, PbO_2 Bleisuperoxyd.

Entsprechend ist die lateinische Bezeichnung, z. B.

Manganoxydul, MnO , = Manganum oxydulatum.

Manganoxyd, Mn_2O_3 , = Manganum oxydatum.

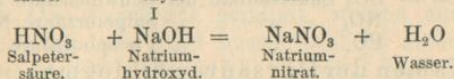
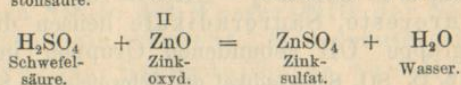
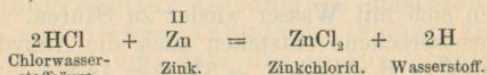
Mangansuperoxyd, MnO_2 = Manganum superoxydatum.

Bei den Halogenverbindungen wird die Atomzahl dieser Elemente angegeben, z. B. Hydrargyrum chloratum ($HgCl$), Hydrargyrum bichloratum ($HgCl_2$), Ferrum chloratum ($FeCl_2$), Ferrum trichloratum ($FeCl_3$).

3. Nomenklatur ternärer und höherer, d. h. aus 3 und mehr Elementen bestehender Verbindungen.

Die wichtigsten der hierher gehörenden Körper von gesetzmäßiger Nomenklatur sind die Säuren, Basen und Salze.

a. Säuren sind wasserstoffhaltige Verbindungen, welche, wenn sie löslich sind, den blauen Farbstoff des Lackmus rot färben, sauren Geschmack haben und die Eigenschaft besitzen, in Berührung mit einem Metalle oder dem Oxyde oder Hydroxyde eines Metalls Wasserstoff gegen Metall auszutauschen, wobei Salze entstehen. Z. B.

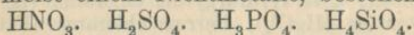


Man unterscheidet: α . Sauerstofffreie Säuren oder Wasserstoffsäuren, nämlich die der sogen. Haloide, Chlor, Brom, Jod, Fluor, welche letzteren sich direkt mit Wasserstoff zu sogenannten Haloidsäuren vereinigen, z. B. HCl , HBr ; an diese reihen sich die Säuren an, welche durch Verbindung von Wasserstoff mit einem

4*

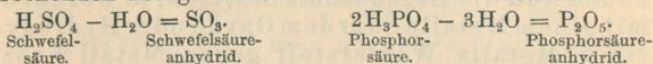
sauerstofffreien Radikale entstehen, wie z. B. HCN. Diese Säuren benennt man durch Anfügung des Wortes „Wasserstoffsäure“ an das charakteristische Element, z. B. HJ Jodwasserstoffsäure, HCN Cyanwasserstoffsäure. Ferner gehören hierher die Sulfosäuren, welche aus Wasserstoff, Schwefel und einem Nichtmetalle oder einem den Nichtmetallen nahestehenden Metalle bestehen, z. B. H_2CS_3 , Sulfokohlensäure, H_3AsS_3 , Sulfoarsensäure.

β. Sauerstoffhaltige Säuren oder Oxysäuren, welche aus Wasserstoff, Sauerstoff und einem dritten Elemente, meist einem Nichtmetalle, bestehen, z. B.



Mono-, di- etc. -hydrisch, ein-, zwei- etc. basisch heißen die Säuren, je nachdem sie 1, 2 etc. Atome Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle vertretbar sind; bei den anorgan. Säuren wird auch die Bezeichnung ein-, zwei- etc. wertig oder -atomig gebraucht.

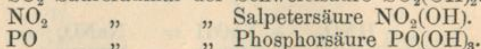
γ. Säureanhydride, säurebildende Oxyde, (fälschlich auch wasserfreie Säuren) nennt man Verbindungen, die entstehen, wenn aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxysäure der gesamte Wasserstoff mit der entsprechenden Menge Sauerstoff als Wasser austritt.



Diese Anhydride besitzen keine saure Reaktion und verbinden sich mit Wasser wieder zu Säuren.

Dementsprechend entstehen auch die Anhydride der Sulfosäuren, z. B. $2H_3AsS_3 - 3H_2S = As_2S_3$.

δ. Säurereste, Säureradikale heißen die an die Hydroxylgruppe OH gebundenen Gruppen im Säuremolekül; z. B. SO_2 Säureradikal der Schwefelsäure $SO_2(OH)_2$.



Die Namen der Oxysäuren bildet man, indem man dem Namen des die Säure charakterisierenden Elementes das Wort Säure anhängt, z. B. H_2SO_4 Schwefelsäure, $HClO_3$ Chlorsäure, H_3AsO_4 Arsensäure, $HCNO$ Cyansäure.

Unterscheiden sich 2 Säuren nur durch ihren Sauerstoffgehalt, so bezeichnet man die sauerstoffärmere als „ ige Säure“, z. B. H_2SO_3 schweflige Säure.

Kommt in einer Säurereihe der Sauerstoff in mehr als 2 Verhältnissen vor, so bezeichnet man weitere Abstufungen durch Vorsetzung von „Unter“ oder „Hypo“ und „Über“ oder „Hyper“ oder „Per“.

Z. B. HClO Unterchlorige Säure. HClO_3 Chlorsäure.
 HClO_2 Chlorige Säure. HClO_4 Überchlorsäure.

Wäre noch eine Säure HCl_2O_5 bekannt, so stände diese zwischen der Chlorigen- und Chlorsäure und hiesse Unterchlorsäure.

Die Stickstoffsäuren bezeichnet man stets als Salpetersäuren, z. B. HNO_2 Salpetrige Säure, HNO_3 Salpetersäure.

Im Lateinischen wird bei der Bezeichnung der Säuren das Wort Acidum als Substantivum vorgesetzt, während das Wort für die säurebildenden Bestandteile als Adjektivum steht. Kennt man von denselben Elementen mehrere Säuren, so endet die wichtigste Säure auf -icum, die entsprechenden sauerstoffärmeren Säuren erhalten für die Endung -ige die Endung -osum etc.; z. B.

Chlorsäure HClO_3	=	Acidum chloricum.
Chlorige Säure HClO_2	=	„ chlorosum.
Unterchlorige Säure HClO	=	„ hypochlorosum.
Überchlorsäure HClO_4	=	„ hyperchloricum.

Bei den Halogensäuren wird dem Adjektivum das Wort hydro— vorgesetzt, z. B. Chlorwasserstoffsäure = Acidum hydrochloricum, zum Unterschiede von der Chlorsäure = Acidum chloricum.

b. Basen sind wasserstoffhaltige Verbindungen, welche, falls sie löslich sind, den durch Säuren geröteten Farbstoff des Lackmus wieder bläuen oder gelben Kurkumafarbstoff bräunen und häufig einen laugenhaften Geschmack besitzen. Dieselben, sowie ihre Anhydride, setzen sich mit Säuren derart um, daß das in ihnen enthaltene Metall an Stelle des Wasserstoffs der Säure tritt und so ein Salz entsteht. Man unterscheidet:

α. Oxy- oder Sauerstoffbasen, auch Hydroxyde, Hydrate, Oxyhydrate genannt, welche aus Wasserstoff, Sauerstoff und (fast ausschließlich) einem Metalle bestehen, z. B. KOH , $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Sn}(\text{OH})_4$.

β. Sulfo- oder Schwefelbasen, auch Sulphydrate oder Hydrosulfide genannt, welche aus Wasserstoff, Schwefel und (fast ausschließlich) aus einem Metalle bestehen, z. B. KSH , $\text{Ca}(\text{SH})_2$.

Ein-, zwei- etc. -säurig, oder -atomig oder -wertig oder mono-, di- etc. -hydrisch heißen die Basen, je nach-

dem das Metall der Basen 1, 2, 3 etc. Atome Wasserstoff der Säuren ersetzen kann.

γ . Basenanhydride. Dieselben entstehen, indem aus einem oder mehreren Molekülen einer Base aller Wasserstoff mit der entsprechenden Menge Sauerstoff als Wasser austritt, z. B. $2\text{KOH} = \text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$.
 $\text{Zn}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{H}_2\text{O}$. $2\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Ebenso zerfallen die Sulfobasen durch Austritt allen Wasserstoffs in der Form von Schwefelwasserstoff in Anhydride: $2\text{KSH} = \text{K}_2\text{S} + \text{H}_2\text{S}$. $\text{Ca}(\text{SH})_2 = \text{CaS} + \text{H}_2\text{S}$. Diese Anhydride heißen dann Oxyde resp. Sulfide.

Die Bezeichnung der Basen leitet man von den Oxyden resp. Sulfiden ab, indem man hinter dem basenbildenden Element die Silbe „hydro“ einschiebt, z. B.

KOH Kaliumhydroxyd. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Ferrohydroxyd.
 KSH Kaliumhydrosulfid, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Ferrihydroxyd.

Früher setzte man hinter das Metall auch die Bezeichnung „Oxydulhydrat“ bei der weniger Hydroxyle, „Oxyhydrat“ bei der mehr Hydroxyle enthaltenden Verbindung, z. B. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ Eisenoxydulhydrat, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Eisenoxyhydrat.

Im Lateinischen setzt man für Hydroxyd das Adjektivum „hydricum“, und wenn dasselbe Element mehrere Hydroxyde bildet, entweder oxydatum hydratum oder oxydulatum hydratum etc., z. B.

Kaliumhydroxyd $\text{KOH} = \text{Kalium hydricum}$.
 Ferrohydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_2 = \text{Ferrum oxydulatum hydratum}$.
 Ferrihydroxyd $\text{Fe}(\text{OH})_3 = \text{Ferrum oxydatum hydratum}$.
 Kaliumhydrosulfid $\text{KSH} = \text{Kalium hydrosulfuratum}$.

c. Salze entstehen dadurch, daß der Wasserstoff einer Säure durch ein Metall ganz oder teilweise ersetzt wird.

Die Ersetzung kann folgendermaßen geschehen:

α . Das Metall ersetzt den Wasserstoff der Säuren direct, z. B. $\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H} + \text{ZnSO}_4$.

β . Die Säure tritt mit einer Base oder deren Anhydrid zusammen, wobei durch doppelte Zersetzung neben dem Salze Wasser gebildet wird, z. B.

$\text{KOH} + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HOH}$.
 $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2\text{HOH}$.
 $\text{CaO} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + \text{HOH}$.

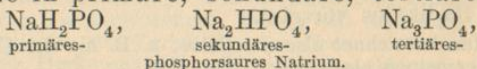
γ . Ein Säureanhydrid verbindet sich direkt mit einem Basenanhydrid, z. B.

$\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$. $\text{As}_2\text{S}_3 + 3\text{K}_2\text{S} = 2\text{K}_3\text{AsS}_3$.

Die Salze zerfallen in verschiedene Unterabteilungen:

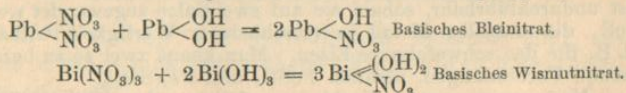
α. Normale oder neutrale Salze sind solche, in welchen aller vertretbare Wasserstoff der Säure durch ein Metall ersetzt ist. Normale Salze besitzen meist neutrale Reaktion, d. h. sie wirken weder auf Kurkuma- noch auf Lackmusfarbstoff verändernd; häufig jedoch reagieren normale oder selbst saure Salze (siehe *β.*) alkalisch, wenn die darin enthaltenen Metalle stark basische Hydroxyde bilden können, normale Salze reagieren sauer, wenn die darin enthaltenen Metalle nur schwach basische Hydroxyde bilden können.

β. Saure Salze entstehen, wenn der Wasserstoff einer zwei- oder mehrbasischen Säure nur zum Teil durch ein Metall vertreten wird. Gewöhnlich reagieren dieselben sauer, doch können sie bei Gegenwart der starken Basen bildenden Metalle auch neutral oder alkalisch reagieren. Nach der Zahl der in einer mehrbasischen Säure ersetzten Wasserstoffatome teilt man deren Salze in primäre, sekundäre, tertiäre etc. ein, z. B.



Häufig werden auch gewisse durch Vereinigung eines neutralen Salzes mit einem Säureanhydrid entstehende Verbindungen als saure Salze bezeichnet, z. B. das sog. saure chromsaure Kalium, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, welches sich aus $\text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{CrO}_3$ bildet und von der frei nicht bekannten Dichromsäure, $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, abzuleiten ist. Das sog. doppelt schwefelsaure Kalium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$, ist das normale Salz der frei bekannten Di- oder Pyroschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (siehe diese).

γ. Basische Salze können als Verbindungen neutraler Salze mit Basen oder Oxyden betrachtet werden und entstehen auch häufig durch solche Vereinigungen, z. B.

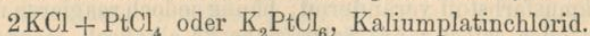


Manche basische Salze entstehen durch Einwirkung von Wasser auf normale Salze, z. B. $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{HOH} = \text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3) + 2 \text{HNO}_3$.

Basische Salze können auch als Metallverbindungen betrachtet werden, in welchen das Metallatom nur mit einem Teile seiner Valenzen den gesamten Wasserstoff der salzbildenden Säure ersetzt hat, während die übrigen Valenzen durch OH Gruppen oder zuweilen durch =O Atome gesättigt sind, z. B. BiOCl .

δ. Doppelsalze nennt man Salze, in denen der Wasserstoff der Säure durch verschiedene Metalle ersetzt ist, z. B. $(\text{NaMg})\text{PO}_4$, Natrium-Magnesiumphosphat.

Die Doppelsalze der Haloidsäuren entstehen, ohne dafs bestimmte Atome die Bindung vermitteln, z. B.



Bezeichnung der Halogensalze siehe bei den binären Verbindungen, S. 50. Bei der Bezeichnung sauerstoffhaltiger Salze giebt man allen Salzen, die dasselbe salzbildende Element enthalten, einen hierauf bezüglichen Gennamen, indem man die letzte Silbe des lateinischen Namens des säurebildenden Elementes durch die Endung „at“ für sauerstoffreichere, durch die Endung „it“ für eine etwa vorhandene sauerstoffärmere Verbindung ersetzt. Für die Bezeichnung „Über“ oder „Unter“ setzt man dann die griechische resp. lateinische Benennung vor. Der Speziesname wird gebildet, indem man dem Gennamen den Namen des wasserstoffvertretenden Metalles oder Radikales vorsetzt.

Man hezeichnet also die Salze, z. B. die der Chloroxydreihe, im allgemeinen als

MClO Hypochlorite statt unterchlorigsaure Salze.

MClO_2 Chlorite „ chlorigsaure „

MClO_3 Chlorate „ chlorsaure „

MClO_4 Hyper- od. Perchlorate statt überchlorsaure Salze.

Die Spezies der Salze bezeichnet man z. B. folgendermaßen:

KClO Kaliumhypochlorit statt unterchlorigsaures Kalium.

NaClO Natriumchlorit „ chlorigsaures Natrium.

Na_2ClO_3 Natriumchlorat „ chlorsaures Natrium.

AgClO_4 Silberperchlorat „ überchlorsaures Silber.

Die rechts stehende, noch häufig gebrauchte Speziesbezeichnung ist undurchführbar, sobald sie auf zwei Salze angewendet werden soll, die dasselbe Metall in verschiedener Wertigkeit enthalten, z. B. für das schwefelsaure Eisen. Man kennt zwei so zu bezeichnende Verbindungen, nämlich FeSO_4 und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$.

Man nannte erstere Verbindung früher schwefelsaures Eisenoxydul, letztere schwefelsaures Eisenoxyd; solche Bezeichnungen sind jedoch bei der jetzigen Anschauung über die Konstitution der Salze nicht zutreffend und müssen vermieden werden.

Den Speziesnamen zweier Salze, welche dasselbe Metall in verschiedener Wertigkeit enthalten, bildet man wie denjenigen der Oxyde, Basen etc. (S. 50), in-

dem man dem lateinischen Wortstamme des wasserstoffvertretenden höherwertigen Metalles die Silbe „i“, und wenn es als minderwertiges Metall eintritt, die Silbe „o“ anhängt.

II	Z. B. FeSO_4 , Ferrosulfat	III	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Ferrisulfat.
I	HgNO_3 , Merkuronitrat.	II	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Merkurinitrat.
I	CuCl , Cuprochlorid.	II	CuCl_2 , Cuprichlorid.

Im Lateinischen tritt für die Endsilbe -id die Bezeichnung -atum, für die Endsilbe -at die Bezeichnung -icum, für die Endsilbe -it die Bezeichnung -osum ein, z. B.

Kalium chloricum	statt Kaliumchlorat, KClO_3 .
Kalium chloratum	„ Kaliumchlorid, KCl .
Kalium chlorosum	„ Kaliumchlorit, KClO_2 .

Bei Salzen, welche das gleiche Metall in verschiedener Wertigkeit enthalten, muß meistens, um Verwechslungen zu vermeiden, die früher erwähnte, modernen Anschauungen nicht mehr entsprechende Bezeichnung oxydatum oder oxydulatum beibehalten werden, z. B. Ferrosulfat = Ferrum sulfuricum oxydulatum, Ferrisulfat = Ferrum sulfuricum oxydatum. In anderen Fällen setzt man z. B. Ferrochlorid, FeCl_2 , = Ferrum chloratum, Ferrichlorid, Fe_2Cl_6 , = Ferrum sesquichloratum. Häufig hat man auch empirische Bezeichnungen zur Verhütung von Verwechslungen beibehalten, z. B. für Merkuorchlorid = Hydrargyrum chloratum mite, für Merkurichlorid = Hydrargyrum bichloratum corrosivum.

Bei sauren Salzen wird dem säurebezeichnenden Worte bi- oder hydro- vorgesetzt, z. B. saures oder primäres Natriumkarbonat = Natrium bicarbonicum oder Natrium hydrocarbonicum.

Bei basischen Salzen wird dem säurebezeichnenden Worte sub- oder hydrico- vorgesetzt, z. B. Bismutum hydriconitricum, Plumbum subcarbonicum.

Bei Doppelsalzen vereinigt man beide Metalle zu einem Worte, z. B. Natrio-Kalium tartaricum.

I. Nichtmetalle oder Metalloide.

Auf Grundlage des periodischen Systems sind zunächst folgende sich nahestehende Elemente zu betrachten:

Wasserstoff.

Fluor.	Sauerstoff.	Stickstoff.	Bor.	Kohlenstoff.
Chlor.	Schwefel.	Phosphor.	—	Silicium.
Brom.	Selen.	Arsen.	—	Germanium.
Jod.	Tellur.	Antimon.	—	Zinn.
—	—	Wismut.	—	Blei.

1wertige

2wertige

3wertige

3wertige

4wertige

Elemente (gegen Wasserstoff).

Arsen und Antimon gehören ihren physikalischen Eigenschaften nach schon zu den Metallen, verhalten sich aber chemisch wie Nichtmetalle, verbinden sich mit Wasserstoff etc. Die keine Wasserstoffverbindungen mehr bildenden und auch sonst mehr metallischen Charakter zeigenden Elemente Wismut, Germanium, Zinn und Blei werden erst bei den Metallen besprochen.

Wasserstoff gehört eigentlich zu keiner der vorstehenden Gruppen, da er, den metalloiden und metallischen Charakter in sich vereinigend, gleichsam den Typus aller Elemente bildet.

Bor steht ebenfalls isoliert da und weicht in seinem chemischen Verhalten etwas von den übrigen Metalloiden ab.

Wasserstoff oder Hydrogenium.

Atomgewicht 1 = H.

Vorkommen. Frei in kleinen Mengen in den Vulkanasen, in einigen Steinölquellen, eingeschlossen in dem Steinsalz von Wieliczka und im Meteoreisen von Lenarto. Auch bei Zersetzungen organischer Stoffe bildet sich freier Wasserstoff, weshalb er in den Darmgasen der Menschen und einiger Tiere vorkommt. In großer Menge findet er sich (wie die Spektralanalyse zeigt) auf den Fixsternen und in den den glühenden Sonnenkern umgebenden Gasen. Die Hauptmenge auf unserem Planeten ist in Verbindung mit Sauerstoff als Wasser vorhanden; alle Pflanzen und Tiere enthalten als einen Hauptbestandteil gebundenen Wasserstoff.

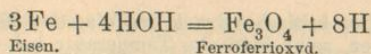
Darstellung. 1. Durch Elektrolyse des Wassers (H_2O). Am negativen Pol entwickeln sich 2 Vol. Wasserstoff, am positiven Pol 1 Vol. Sauerstoff: $H_2O = 2H + O$.

Infolge der Mitverdunstung von Wasser sind aus wässerigen Flüssigkeiten entwickelte Gase stets feucht; um solche zu trocknen, leitet man sie durch Röhren, welche mit Stoffen gefüllt sind, die den Wasserdampf binden (Alkalihydroxyde, Calciumchlorid, Schwefelsäure, Phosphorpentoxyd).

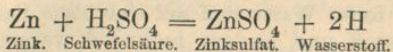
2. Durch Einwirkung von Natrium oder Kalium auf Wasser: $HOH + Na = NaOH + H$.

Wasser. Natrium. Natriumhydroxyd. Wasserstoff.

3. Durch Überleiten von Wasserdämpfen über glühendes Eisen. (Siehe Dissoziation S. 36):



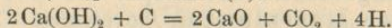
4. Gewöhnlich durch Einwirkung von Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure auf Zink oder Eisen:



Bei Benutzung starker Schwefelsäure hört die H-Entwicklung bald auf, indem das entstehende Zinksulfat, welches in starker Schwefelsäure nicht löslich ist, das metallische Zink mit einer schützenden Decke überzieht, welche sich erst auf Zusatz von Wasser löst. Reines Zink wird auch von verd. Säuren nur wenig angegriffen, weil sich eine schützende Wasserstoffsicht zwischen Metall und Flüssigkeit lagert.

5. Ganz rein durch Erhitzen von Zinkstaub mit Calciumhydrat: $\text{Zn} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{ZnO} + \text{CaO} + 2\text{H}$.

6. Im Großen zu technischen Zwecken durch Erhitzen von Calciumhydrat $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Kohle (C):



Wenn über die glühende Masse Wasserdampf geleitet wird, so geht das Calciumoxyd wieder in Calciumhydrat über, und der Prozess kann von neuem beginnen: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Das dem Wasserstoff beigemengte Kohlendioxydgas (CO_2) wird durch Leiten der Gase über Ätzkalk (CaO) von letzterem gebunden.

7. Gemengt mit Kohlenoxyd (siehe dieses) beim Leiten von Wasserdampf über glühende Kohlen: $\text{C} + \text{HOH} = \text{CO} + 2\text{H}$.

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas, in Wasser fast unlöslich, welches bei etwas unter -240° und bei einem gleichzeitigen Drucke von 13,5 Atmosphären sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. (Alle Temperaturangaben beziehen sich auf das 100teilige Thermometer.)

Die Verdichtung der Gase hat durch die Anwendung des LINDESCHEN Gegenstromapparates (siehe „Atmosph. Luft“) eine große Vereinfachung erhalten.

Gase können durch den größten Druck nicht verflüssigt werden, wenn sie nicht zugleich auf eine bestimmte Temperatur, „die kritische Temperatur“, welche für jedes Gas eine andere ist, abgekühlt werden. Der Druck, durch welchen ein Gas etwas unterhalb seiner kritischen Temperatur verdichtet wird, heißt „kritischer Druck“. Zur Verflüssigung muß demnach eine Temperatur dienen, welche etwas niedriger ist, als die kritische. Bei der kritischen Temperatur und dem kritischen Drucke ist das Volumen des Gases (das kritische Volumen) ebenso groß wie das Volumen der gleichen Gewichtsmenge des verflüssigten Gases, so daß also dann der Unterschied zwischen Gas und Flüssig-

keit aufhört. Der kritische Druck des Wasserstoffs liegt also bei 13,5 Atmosphären, seine kritische Temperatur bei -240° .

Läßt man verflüssigte Gase durch Aufheben des Druckes unter dem sie stehen, rasch verdunsten, so findet hierdurch eine solche Abkühlung eines Teiles der Flüssigkeit statt, daß dieselbe erstarrt; so erhaltener fester Wasserstoff soll eine blaue Farbe besitzen.

Wasserstoff und andere technisch verwendeten Gase, wie Sauerstoff, Chlor, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, kommen jetzt im flüssigen oder stark komprimierten Zustande in schmiedeeisernen Cylindern in den Handel.

1 Liter Wasserstoffgas wiegt bei 0° und bei 760 mm Druck 0,0896 Gramm oder 1 Krith.

Da das Molekulargewicht aller Körper im Gaszustande den doppelten Raum von 1 Volumen H erfüllt, so kann man mit Kenntniss des Krithwertes des Wasserstoffs aus den Molekulargewichten der Körper die absoluten Gewichte ihrer Gasvolumina berechnen. Z. B. (Mol.-Gew. des Chlorwasserstoffs HCl): (M.-G. des H) = 36,4 : 2; folglich wiegt ein Volumen HCl 18,20 mal soviel, wie ein gleiches Volumen H. Ein Liter H wiegt 0,0896 g, folglich ein Liter HCl $0,0896 \times 18,20 = 1,635$ g.

Gase werden gewöhnlich nicht gewogen, sondern, da es bequemer ist, gemessen und aus dem gefundenen Volumen ihr Gewicht berechnet. Da das Volumen der Gase abhängig ist von dem Luftdrucke und der Temperatur (S. 15), sowie von dem in ihnen enthaltenen Wasserdampfe (S. 76), so muß man jedes gemessene Gasvolumen (V) auf das Normalvolumen (V_0) reduzieren, als welches das Volumen des trockenen Gases bei 0° und 760 Mm. Barometerstand angenommen wird. Die Reduktion geschieht

$$\text{durch folgende Formel: } V_0 = \frac{V(B - W)}{760(1 + 0,003665 T)},$$

wobei 0,003665 der Ausdehnungskoeffizient der Gase (S. 15), T die beobachtete Temperatur, B der beobachtete Druck (Barometerstand) in Millimetern ist. Da die Entfernung des Wasserdampfes aus Gasen umständlich ist, so bringt man zu dem zu messenden Gase noch etwas Wasser, um es ganz mit Wasserdampf zu sättigen und zieht von dem beobachteten Drucke B die Anzahl von Millimetern (W) ab, welche der Tension des Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur entspricht (S. 76).

Da der Wasserstoff der leichteste aller Körper ist (0,0693 oder 14,43mal leichter als die Luft) und das kleinste Verbindungsgewicht von allen Elementen hat, so bedient man sich seiner als

Einheit für die Volumgewichtbestimmung der Gase und für die Atomgewichtbestimmung der Elemente.

Die spezif. Gewichte der Gase sind auf Wasserstoff als Einheit festgestellt; will man nun die spez. Gewichte der Gase in Bezug auf Luft wissen, so braucht man die ersteren spez. Gewichte nur durch 14,43 zu dividieren.

Spezif. Volumen eines Gases heisst das Volumen, welches 1 g des Gases bei 0° und 760 mm Druck einnimmt; das spez. Volumen des Wasserstoffs ist 11166 ccm ($0,0896 \text{ g} : 1000 \text{ ccm} = 1 : x$).

Wasserstoff verbrennt angezündet an der Luft mit nichtleuchtender bläulicher, aber sehr heisser Flamme zu Wasser (S. 72). Senkt man über eine kleine Wasserstoffflamme einen beiderseits offenen Cylinder, so entsteht durch die Schwingungen der erwärmten Luft ein Ton (Chemische Harmonika; giebt jedes brennende Gas).

Leitet man einen feinen Strahl Wasserstoff auf fein zerteiltes Platinmetall (Platinschwamm), so entzündet sich der Wasserstoff von selbst (DÖBEREINERSches Feuerzeug); Platinschwamm verdichtet nämlich an seiner Oberfläche große Mengen Luft, mit deren Sauerstoff der Wasserstoff sich unter Wärmeentwicklung zu Wasser verbindet, wobei der Platinschwamm erglüht und den überschüssigen Wasserstoff entzündet.

Mischt man 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff oder 5 Vol. Luft, so bildet sich Knallgas, welches in Berührung mit einer Flamme oder durch den elektr. Funken explodiert; man darf deshalb aus einer Flasche ausströmenden Wasserstoff erst entzünden, wenn keine Luft mehr in der Flasche ist.

Sehr viele Metalle binden Wasserstoff; so Palladium, Natrium, Kalium zu Pd_4H_2 , Na_4H_2 , K_4H_2 , welche sich wie Legierungen verhalten, während Calcium, Baryum, Strontium, Cerium, Lauthan, Thorium, Yttrium pulverförmige Verbindungen bilden; aus den Legierungen berechnet sich das spez. Gewicht des festen Wasserstoffs auf 0,62.

Nach diesem Verhalten dürfte Wasserstoff ein gasförmiges Metall sein, wie das Quecksilber ein flüssiges, welche Ansicht seine große Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität unterstützt. Er unterhält weder die gewöhnliche Verbrennung, noch die Atmung, kann aber kurze Zeit eingeatmet werden. Infolge seiner großen

Verwandtschaft zum Sauerstoff (S. 61) ist er ein starkes Reduktionsmittel (S. 64), indem er vielen Sauerstoffverbindungen in der Hitze oder im naszierenden Zustande unter Bildung von Wasser den Sauerstoff entzieht.

Infolge seiner Leichtigkeit diffundiert (S. 38) der Wasserstoff unschwer durch tierische oder pflanzliche Membranen sowie durch glühende Metallbleche aus Eisen, Platin, Palladium, welche letztere für andere Gase undurchdringlich sind.

Gruppe des Sauerstoffs.

Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.

Zweiwertige Elemente, von denen die drei letzteren auch vier- und sechswertig auftreten können und große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten zeigen. Mit der Zunahme des Atomgewichtes findet Abnahme der Flüchtigkeit, Zunahme des spez. Gewichtes, des Schmelz- und Siedepunktes, sowie der Übergang vom metalloiden Zustande in einen mehr metallischen statt. Alle 4 Elemente geben bei höherer Temperatur mit 2 Atomen Wasserstoff direkt Verbindungen, die mit Ausnahme des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von säureartigem Charakter sind und bei entsprechend hoher Temperatur wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Beziehungen der Elemente dieser Gruppe zu den Elementen der Chromgruppe siehe bei letzterer.

1. Sauerstoff oder Oxygenium.

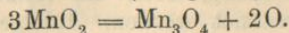
Atomgewicht 16 = O.

Vorkommen. Frei in der Luft (21 Vol.-Proz.); gebunden im Wasser, in den meisten Tier- und Pflanzenstoffen, sowie Mineralien, so daß er ungefähr die Hälfte des Gewichtes unseres Planeten ausmacht.

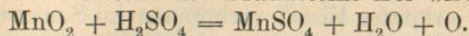
Darstellung. 1. Durch Elektrolyse des Wassers; am positiven Pol scheidet sich in derselben Zeit ein Volumen Sauerstoff ab, in welcher sich am negativen Pol zwei Volumina Wasserstoff entwickeln (S. 58).

2. Durch Glühen von Quecksilberoxyd (HgO), welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

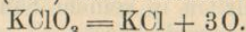
3. Durch Glühen von Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO₂), welcher unter Abgabe von Sauerstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe (Manganoxyduloxyd) übergeht:



4. Durch Erwärmen von Braunstein und Schwefelsäure, wobei sich Mangansulfat (MnSO_4) bildet und die Hälfte des Sauerstoffs des Braunsteins frei wird.



5. Durch Erhitzen von Kaliumchlorat (KClO_3), welches in Kaliumchlorid (KCl) und Sauerstoff zerfällt:



6. Durch Erwärmen von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure oder Kochen von Chlorkalklösung mit Kobaltsalz, oder durch Einwirkung kalter Salzsäure auf ein Gemenge von Baryumsuperoxyd und Mangansuperoxyd. (Siehe die betreffenden Verbindungen).

7. Baryumsuperoxyd (BaO_2) mit Ferricyankalium (siehe dieses) und Wasser zusammengebracht giebt schon in der Kälte einen gleichmäßigen Strom reinen Sauerstoffs.

Darstellungsmethoden zu technischen Zwecken:

1. Erhitzt man Mangansuperoxyd und Natriumhydroxyd (NaOH) im Luftstrom, so entsteht Natriummanganat (Na_2MnO_4):

$2\text{NaOH} + \text{MnO}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Dieses wird durch Überleiten von Wasserdampf wieder in Mangansuperoxyd, Natriumhydroxyd und Sauerstoff zerlegt: $\text{Na}_2\text{MnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{NaOH} + \text{MnO}_2 + \text{O}$, und der Prozess kann wiederum beginnen.

2. Leitet man den Dampf der Schwefelsäure (H_2SO_4) über rotglühenden Ziegelstein, so zerfällt dieselbe in Schwefeldioxyd (SO_2), Wasser und Sauerstoff: $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$. Durch Leiten der Gase durch Wasser wird das Schwefeldioxyd absorbiert und wieder zur Schwefelsäuredarstellung verwendet.

3. Erhitzt man Baryumoxyd (BaO) in einem Luftstrom, so verwandelt es sich durch Sauerstoffaufnahme in Baryumsuperoxyd (BaO_2), welches bei höherer Temperatur wieder in $\text{BaO} + \text{O}$ zerfällt; erniedrigt man dann die Temperatur und leitet Luft über das BaO , so entsteht wieder Baryumsuperoxyd, aus dem abermals wie oben Sauerstoff erhalten werden kann.

4. Mit Hilfe des LINDESCHEN Gegenstromapparates verflüssigte Luft (siehe diese) läßt man durch wiederholte Aufhebung des Druckes teilweise verdampfen; hierbei verflüchtigt sich der Stickstoff infolge seines niedrigeren Siedepunktes rascher wie der Sauerstoff und man erhält so schliesslich eine Flüssigkeit, welche bis 70% Sauerstoff enthält.

5. Durch Erhitzen von Calciumplumbat (CaPbO_4 , siehe dieses) in Kohlendioxydgas (KASSNER'S Methode).

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas, 1,106 mal schwerer als Luft, wenig in Wasser löslich, bei etwas unter -118° und einem gleichzeitigen Drucke von 50 Atmosphären sich zu einer hellblauen Flüssigkeit verdichtend. Ein glimmender Holzspan oder glühende Kohle verbrennen darin mit größtem Glanze, entzündeter Schwefel

mit hellem blauen Lichte zu Schwefeldioxyd, Phosphor mit blendend weißer Flamme zu festem Phosphorpentoxyd (P_2O_5) etc. Manche Stoffe, die in der Luft nicht brennen, wie z. B. erhitztes Eisen, verbrennen im Sauerstoff unter Funkensprühen zu Oxyden; da der Sauerstoff der Bestandteil der Luft ist, welcher die Verbrennung unterhält, so verbrennen natürlich in reinem Sauerstoff alle brennbaren Körper viel energischer.

Geschmolzenes Silber absorbiert das 22fache seines Volums an Sauerstoff, den es erkaltend wieder abgibt.

Oxydation. Alle Elemente, ausgenommen Fluor, verbinden sich mit Sauerstoff; dieser Vorgang heisst Oxydation und die entstandenen Verbindungen Oxyde.

Unter Oxydation versteht man aber auch die Entziehung von Wasserstoff durch Sauerstoff, sowie den Eintritt von Sauerstoff an Stelle von Wasserstoff unter Wasserabspaltung.

Die Oxyde der Metalloide sind fast stets Säureanhydride, die der Metalle fast stets Basenanhydride oder Oxyde im engeren Sinne. (Oxyde und Oxydule S. 51.)

Man unterscheidet ferner die sog. indifferenten Oxyde, welche sich sowohl von Metalloiden wie Metallen ableiten und weder Basen noch Säuren bilden können, noch sich direkt mit Säuren zu Salzen verbinden, so z. B. das Stickoxydul, das Mangansuperoxyd, das Bleisuboxyd etc.

Solche indifferente Oxyde sind namentlich die Suboxyde und Superoxyde genannten Verbindungen. Letztere geben leicht Sauerstoff ab und wirken daher stark oxydierend; mit Salzsäure geben sie entweder Wasserstoffsuperoxyd, oder es wird Chlor frei; sauerstoffhaltige Säuren machen aus Superoxyden Sauerstoff frei.

Reduktion nennt man im Gegensatze zur Oxydation die Überführung sauerstoffreicher in sauerstoffärmere oder sauerstofffreie Verbindungen. Man versteht darunter aber auch den Eintritt von Wasserstoff in Verbindungen, sowie den Ersatz von Sauerstoff durch Wasserstoff.

Verbrennung. Jede Oxydation ist als chemischer Vorgang mit Wärmeentwicklung verknüpft. Findet die Oxydation eines Körpers sehr rasch statt, so wird häufig eine so große Wärmemenge entwickelt, daß die chemische Vereinigung unter Lichterscheinung vor sich geht und der Körper, wie man sich populär ausdrückt, verbrennt. Man bezeichnet im gewöhnlichen Leben nur solche Körper

als brennbare, welche, weil sie sich mit Sauerstoff verbinden können, an der atmosphärischen Luft brennen (Verbrennung im engeren Sinne).

Findet die Oxydation eines Stoffes sehr langsam statt, so ist die Gesamtwärmeentwicklung dieselbe, wie bei einer raschen Oxydation; da aber die Wärmeentwicklung in diesem Falle nur langsam vor sich geht, so steigt die Temperatur nicht so hoch, daß Lichtentwicklung eintreten kann, ja häufig ist die Wärmeentwicklung wegen des Verlustes durch Strahlung und Leitung kaum nachweisbar, z. B. beim Rosten des Eisens.

Verwesung nennt man die langsame Oxydation organischer Körper, welche unter Mitwirkung von niederen Organismen stattfindet. Da bei diesem Prozesse die Endprodukte dieselben sind, wie bei der Verbrennung der organischen Körper, so kann man denselben auch als langsamen Verbrennungsprozefs betrachten.

Atmung ist gleichfalls ein langsamer Verbrennungsprozefs. Der ins Blut aufgenommene Sauerstoff verbindet sich mit einem Teile des Kohlenstoffes des Körpers zu Kohlendioxyd, welches durch die Lungen wieder ausgeatmet wird, während die anderen Oxydationsprodukte durch den Harn etc. ausgeschieden werden. Durch diese Oxydation wird die tierische Wärme erzeugt.

Sobald dieser chemische Vorgang aufhört, tritt der Tod ein, und die Körperwärme sinkt auf die Lufttemperatur. Die Pflanzen nehmen das bei der tierischen Atmung, Verbrennung, Verwesung etc. freigewordene Kohlendioxydgas mittelst der Spaltöffnungen der Blätter aus der Atmosphäre auf und zerlegen dasselbe im Lichte in Kohlenstoff, der zum Aufbau ihrer Organe dient, und in Sauerstoff, welcher wieder abgeschieden wird. Die Pflanzen atmen also gewissermaßen Kohlendioxyd ein und Sauerstoff aus und vollziehen demnach einen Reduktionsprozefs.

Verbrennung im weiteren Sinne nennt man jeden von Lichtentwicklung begleiteten chemischen Vorgang. Da das Brennen der Körper auf chemischen Vorgängen beruht, so kann Sauerstoff an der atmosphärischen Luft nicht brennen, da er hier keinen Körper vorfindet, mit dem er sich chemisch verbindet; hingegen brennt Sauerstoff in Wasserstoff, Ammoniak, Schwefeldampf etc., indem er sich mit diesen Stoffen unter starker Wärmeentwicklung verbindet, sobald die zur Einleitung der Verbindung nötige Temperatur, die Entzündungstemperatur vorhanden ist.

Chlorgas verbindet sich nicht direkt mit Sauerstoff, ist daher auch nicht in diesem, folglich auch nicht in der Luft brennbar; hingegen verbindet es sich mit Wasserstoff und brennt daher in diesem, aus denselben Gründen wie Wasserstoff im Chlor brennt; Leuchtgas brennt an der Luft, es brennt folglich auch Luft (d. h. deren Sauerstoff) in Leuchtgas. Es ergibt sich also, daß das Brennen oder die Brennbarkeit nur relative Erscheinungen sind.

Zur Einleitung einer Verbrennung ist eine bestimmte Entzündungstemperatur nötig; ein angezündeter Körper brennt gewöhnlich weiter, weil durch die bei Verbindung der aufeinander wirkenden Massenteilchen freiwerdende Wärme weitere Teilchen bis zur Entzündungstemperatur erhitzt werden.

Durch schnelles Abkühlen (z. B. indem man ein kaltes Metall in eine kleine Flamme hält) läßt sich jede Flamme auslöschen. Hält man über eine Röhre, aus welcher Leuchtgas ausströmt, ein Drahtnetz und zündet das Gas oberhalb des Drahtnetzes an, so kühlen die die Wärme gut leitenden Metalldrähte die Flamme so stark ab, daß die zwischen dem Netze und der Röhre befindlichen Gase sich nicht entzünden. Auf dieser Erscheinung beruht die Konstruktion der in den Kohlenbergwerken zum Schutze gegen schlagende Wetter benützten DAVYSchen Sicherheitslampe, einer ringsum mit Drahtnetz umgebenen Öllampe; bringt man dieselbe in ein explosives Gasgemenge, so entzündet sich dasselbe an der Flamme, die Entzündung kann sich aber nicht außerhalb des Drahtnetzes fortpflanzen, da die Gase durch dasselbe unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt werden.

Manche Körper verbrennen mit, manche ohne Flamme, indem sie nur erglühen. Die Flamme ist ein verbrennendes, zum Glühen erhitztes Gas, daher verbrennen nur solche Körper mit Flamme, welche entweder schon gasförmig sind, oder bei der Verbrennungstemperatur sich in Gase verwandeln resp. gasförmige Produkte entwickeln können.

Kohle und Eisen verbrennen z. B. nur unter Glühen, weil sie nicht flüchtig sind. Holz, Steinkohle, Talg etc. sind zwar auch nicht flüchtig, verbrennen aber mit Flamme, weil sie unter dem Einflusse der Hitze gasförmige Zersetzungsprodukte entwickeln.

Die Flammen sind leuchtend oder nichtleuchtend; die Helligkeit oder Leuchtkraft einer Flamme wird hauptsächlich durch in der Flamme vorhandene, nicht vergasbare Substanzen, aber auch durch Erhöhung der Temperatur und Dichte der entflammten Gase bedingt.

Eine lichtschwache Flamme kann leuchtend werden, wenn

man in dieselbe feste, nichtflüchtige Körper einführt (z. B. beim Gasglühlicht); daher leuchten alle Flammen, welche neben gasförmigen auch feste Verbrennungsprodukte geben. So verbrennen Zink und Magnesium mit leuchtender Flamme, da die beim Verbrennen sich bildenden Oxyde nicht vergasbar sind und in der Flamme fein verteilt zur Weißglut erhitzt werden. Wasserstoff und Sauerstoff zusammen komprimiert, verbrennen mit leuchtender Flamme, da die Dichte der Flammengase dann größer ist.

Kühlt man leuchtend brennende Gase ab, so verlieren sie an Leuchtkraft und umgekehrt können nichtleuchtende Gase zum Leuchten gebracht werden, wenn man sie vorher erhitzt. Läßt man z. B. zu leuchtend brennenden Gasen weder brennbare noch die Verbrennung unterhaltende Gase (Stickstoff, Kohlendioxyd) zuströmen, so wird die Flamme nichtleuchtend, und zwar einerseits infolge der Verdünnung des brennenden Gases, andererseits infolge der durch das Zuströmen des indifferenten Gases erzeugten Abkühlung.

Viele Körper, die in der Luft mit nichtleuchtender Flamme brennen, brennen z. B. in reinem Sauerstoff mit leuchtender Flamme, da dann die Flamme nicht durch den wärmebindenden Stickstoff der Luft verdünnt wird und daher eine höhere Temperatur annimmt, ferner da die Verbrennungsprodukte in Gefäßen nicht so rasch unter Wärmebindung verdampfen können, wie in freier Luft.

Das Leuchten der gewöhnlichen Leuchtmaterialien, ausgenommen das Glühlicht, beruht darauf, daß in ihnen fein verteilter Kohlenstoff sich ausscheidet, welcher zur Weißglut erhitzt wird; man kann sich leicht davon überzeugen, wenn man in die Flamme einen kalten Körper bringt, auf welchen sich dann der Kohlenstoff als Ruß absetzt.

Hieraus erklärt sich auch, weshalb die Flamme des Sumpfgases (CH_4) nicht, die Flamme des Äthylens (C_2H_4) hingegen hell leuchtet; das letztere Gas enthält zweimal soviel Kohlenstoff, als das erstere, und diese größere Menge Kohlenstoff kann, wenn nicht sehr viel Sauerstoff in die Flamme gelangt, nicht sofort verbrennen, sondern scheidet sich im feinverteilten Zustande aus und wird weißglühend.

Sumpfgas, Wasserstoffgas, Kohlenoxydgas verbrennen mit nichtleuchtender Flamme, weil ihre Verbrennungsprodukte gleichfalls nur gasförmiger Natur sind.

Beim Gasglühlicht wird ein aus Thorium- und etwas Ceriumoxyd bestehendes Gewebe erhitzt, wobei dasselbe mit intensivem, weißem Lichte leuchtet.

Struktur der Flamme. Flammen bestehen aus einem Mantel von glühendem Gase, während im Innern der Flamme (wegen Mangel desjenigen Gases, welches die Flamme umgibt und erhält) keine Verbrennung und

somit keine hohe Temperatur eintreten kann. Das Innere einer Flamme besteht aus unverbrannten Gasen.

Die gewöhnliche leuchtende Flamme besteht aus 3 Theilen; der innere dunkle Teil besteht aus den noch unverbrannten Gasen (Kohlenwasserstoffen, besonders Äthylen), die sich durch Zersetzung des Wachses oder Talges etc. durch die Wärme bilden; hierauf folgt ein leuchtender Mantel, in welchem eine unvollständige Verbrennung stattfindet. Das Äthylen (C_2H_4) zerfällt hier zu Sumpfgas (CH_4) und Kohle (C); ersteres verbrennt vollständig, während die ausgeschiedene Kohle zu Weißglut erhitzt wird, da zu ihrer Verbrennung nicht genug Sauerstoff vorhanden ist; dieser Teil heißt Reduktionsflamme, weil sauerstoffhaltige Körper in ihn eingeführt ihren Sauerstoff an den Kohlenstoff abgeben.

In der äußersten, nicht leuchtenden, bläulich gefärbten Hülle, welche ringsum von Luft umgeben ist, findet vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd statt. Die bläuliche Färbung rührt von dem entstandenen Kohlenoxyd her, welches hier zu Kohlendioxyd verbrennt; dieser Teil heißt Oxydationsflamme, weil in ihn eingeführte Körper sich dort oxydieren.

Die Temperatur verschiedener Flammen ist eine sehr verschiedene und hängt nicht vom Leuchtvermögen ab, wie die kaum sichtbare Knallgasflamme, in welcher Platin schmilzt, zeigt.

Leitet man in das Innere einer Leuchtgasflamme genügend Luft, so wird dieselbe infolge der vollkommenen Verbrennung des Kohlenstoffs, sowie der Verdünnung (S. 67) der Gase nichtleuchtend, die Temperatur der Flamme ist aber bedeutend höher geworden. Hierauf beruht die Konstruktion des in den Laboratorien gebrauchten BUNSENSchen Gasbrenners, in welchem ein Gemenge von Luft und Leuchtgas zur Verbrennung gelangt.

Ähnlich ist die Anwendung des Lötrohres, einer Metallröhre, durch welche man Luft in eine Leuchtgas- oder Spiritusflamme bläst und zugleich die Flamme seitwärts auf den zu erhaltenden Gegenstand ablenkt. Dieser wird oxydiert, wenn man ihn in den äußeren Teil der Flamme hält, da hier Sauerstoffüberschuss vorhanden ist; hingegen wird er reduziert, wenn man ihn in die innere leuchtende Flamme hält, da hier freier Kohlenstoff oder reduzierend wirkende Kohlenwasserstoffe vorhanden sind.

Ozon oder aktiver Sauerstoff. Sauerstoff ist noch in einer zweiten Modifikation bekannt, welche wegen ihrer kräftigeren oxydierenden Wirkung aktiver Sauerstoff und wegen ihres Geruches Ozon ($\acute{o}\zeta\epsilon\upsilon\nu$, riechen) heißt.

Vorkommen. In Wald- und Landluft, besonders reichlich in Seeluft, kaum in der Stadtluft; in der Luft bei Blitzschlägen (der sog. Schwefelgeruch); ferner entsteht es bei Oxydationsvorgängen und Verbrennungserscheinungen in reinem Sauerstoff. 50 000 Liter Luft enthalten im günstigsten Falle einige Milligramme Ozon.

Ozon bildet sich immer, wenn gröfsere Mengen Wasser rasch verdampfen, wodurch sich sein Vorkommen in der Luft erklärt; in der Nähe von Gradierhäusern (siehe Kochsalz) macht es sich häufig durch seinen Geruch bemerklich. Die meisten bisher dem Ozon der Luft zugeschriebenen Prozesse, so z. B. die Rasenbleiche, sind nach neueren Forschungen auf Wasserstoffsperoxyd zurückzuführen (siehe auch dieses).

Terpentinöl und verschiedene andere ätherische Öle absorbieren Sauerstoff und führen denselben in Ozon über, welches sie unverändert in Lösung halten.

Darstellung. Es wird nie reines Ozon, sondern nur (höchstens 5,6%) Ozon enthaltender Sauerstoff erhalten.

1. Man läfst elektrische Funken durch Sauerstoff schlagen. In gröfserer Menge erhält man Ozon bei der sog. dunklen Entladung des Induktionsstromes in besonderen Apparaten, indem man Sauerstoff starkgespannter Elektrizität ohne Funkenbildung aussetzt.

2. Bei der elektrolytischen Zersetzung des Wassers entwickelt es sich neben dem Sauerstoff am + Pole.

3. Man leitet Sauerstoff durch eine Glasröhre, welche mit Wasser befeuchtete Phosphorstangen enthält.

4. Durch Eintragen von Baryumdioxyd oder Kaliumpermanganat in kalte konz. Schwefelsäure.

5. Durch Leiten von Sauerstoff über erhitztes Mangan-speroxyd (MnO_2) oder Mennige (Pb_3O_4).

Eigenschaften. Farbloses, in längeren Schichten bläuliches Gas, eigentümlich chlorähnlich riechend, reichlich löslich in ätherischen und fetten Ölen, nur wenig in Wasser; von letzterem wird das meiste Ozon in gew. Sauerstoff verwandelt, ohne dafs Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 , gebildet wird. In nicht zu verdünntem Zustande greift es die Schleimhäute heftig an, bewirkt Entzündung derselben und selbst Blutspeien. Während sich der ge-

wöhnliche Sauerstoff meist erst bei höherer Temperatur mit anderen Körpern vereinigt, wirkt Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur (namentlich wenn es feucht ist) oxydierend; blankes Silber verwandelt es in schwarzes Silbersuperoxyd, weißes Bleihydroxyd in braunes Bleisuperoxyd, schwarzes Bleisulfid (PbS) in weißes Bleisulfat (PbSO₄) etc.; es zerstört alle Pflanzenfarbstoffe durch Oxydation und oxydiert alle organischen Substanzen, weshalb Kautschukschläuche bei der Darstellung vermieden werden müssen.

Unterwirft man Ozon oder ozonisierte Luft bei starker Abkühlung einem Drucke von 150 Atmosphären oder kühlt man auf -181° ab, so verdichtet sich das Ozon zu einer tiefblauen Flüssigkeit. Leitet man Ozon durch eine über 400° erhitze Glasröhre, so wird es wieder vollständig in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt, wobei das Volumen sich um die Hälfte vergrößert, ferner ist das spezifische Gewicht des Ozons um die Hälfte größer, als das des Sauerstoffs, also 24 statt 16, folglich das Molekulargewicht des Ozons 48; hieraus folgt, dass in einem Molekül Ozon 3 Atome Sauerstoff enthalten sind, weshalb auch 2 Vol. Ozon 3 Vol. gewöhnlichen Sauerstoff liefern.

Zur Bildung des Ozons bedarf es bedeutender Energiezufuhr in Form von Wärme, Elektrizität etc.; hieraus erklärt sich die größere chemische Aktivität desselben, da bei Oxydationen mit Ozon 32,4 Kalorien mehr frei werden als mit Sauerstoff. (S. 33.)

Erkennung. Ozon lässt sich durch seine Einwirkung auf Kaliumjodid (KJ) nachweisen; letzteres wird durch Sauerstoff nicht verändert, durch Ozon dagegen wird das Kalium oxydiert und das Jod in Freiheit gesetzt: $O_3 + 2KJ + H_2O = O_2 + 2KOH + J_2$; freies Jod lässt sich in geringster Menge nachweisen durch seine Eigenschaft, Stärkemehl tiefblau zu färben; man nimmt daher zum Nachweise von Ozon Papierstreifen, welche in Jodkaliumlösung und Stärkekleister getaucht sind; bei geringeren Ozonmengen färbt sich das Papier schwach rötlich oder bläulich, bei größeren tiefblau; ferner bläut Ozon Papier, das mit alkoholischer Guajakharzlösung befeuchtet ist.

Da aber Chlor, Brom und gewisse Oxyde des Stickstoffs gleichfalls sofort Jodkaliumstärke und Guajakharz bläuen, so hat man mit Thalliumhydroxyd getränktes Papier empfohlen, welches nur durch Ozon braun oder mit Tetramethylparaphenyldiamin getränktes Papier, welches nur durch Ozon violett werden soll. Zuverlässig ist die HOUZEAUSCHE Reaktion, die auf der Blaufärbung von, mit Jodkaliumlösung getränktem, violetten Lackmuspapier beruht, welche durch das aus dem Jodkalium durch Ozon entstehende Kaliumhydroxyd hervorgerufen wird (Prozess S. 70).

Wasserstoffsuperoxyd bringt alle erwähnten Reaktionen ebenfalls, aber langsamer, hervor, hingegen wird blankes Silber nur durch Ozon geschwärzt (S. 70).

Allotropie (ἀλλοτροπος, anders beschaffen) heisst die Eigenschaft mancher Elemente in Formen (allotropischen Modifikationen) aufzutreten, welche sich sowohl chemisch wie physikalisch ganz verschieden verhalten; die Allotropie kommt meistens dadurch zu Stande, daß (wie beim Ozon und Sauerstoff) die Anzahl der Atome im Moleküle bei den verschiedenen Modifikationen eine verschiedene ist.

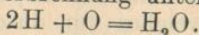
Isomerie (ἴσος, gleich, μέρος, Teil) heisst die Eigenschaft mancher chemisch gleichartig zusammengesetzter Körper, in Formen aufzutreten, welche verschiedene chemische und physikalische Eigenschaften besitzen; die Isomerie kommt durch eine verschiedene Anordnung der Atome im Moleküle zu Stande (siehe Abt. 3).

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Wasser, H_2O . Wasserstoffsuperoxyd, H_2O_2 .

Wasser, H_2O oder H^+O^-H . *Vorkommen.* Wasser gehört zu den verbreitetsten Stoffen auf der Erde. Es findet sich als Seewasser, Flusswasser, Quellwasser, in Gestalt von Wolken, Nebel, Regen, Eis, Schnee, Hagel, Reif, sowie stets als unsichtbarer Wasserdampf in der Luft, als Kristallwasser in den Mineralien und als allgemeiner Bestandteil aller Pflanzen und Tiere. Wasser ist ferner eines der Produkte der Verbrennung aller organischen Körper, des Atemprozesses der Tiere, der Vereinigung von Säuren mit Basen (S. 54 b.) etc.

Darstellung. 1. Durch Verbrennen von Wasserstoff an der Luft. Es ist natürlich der Sauerstoff der Luft, welcher die Verbrennung unterhält.



2. Durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff (Synthese des Wassers). Diese Mischung, welche aufbewahrt werden kann, ohne sich zu verbinden, heisst Knallgas, da sich die beiden Gase unter heftigem Knall und starker Explosion augenblicklich vereinigen, wenn man sie durch einen brennenden Körper oder den elektrischen Funken entzündet.

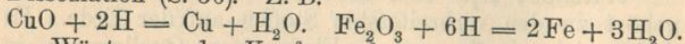
Verwandelt man das gebildete Wasser durch Erhitzen in Dampf, so ergiebt sich, dafs aus 3 Vol. Knallgas 2 Vol. Wasserdampf entstanden sind (S. 17).

In Glaskugeln eingeschmolzenes Knallgas explodiert nicht, wenn man dieselben in kochende Substanzen wirft, deren Siedepunkt unter 518° liegt. Die Explosionstemperatur des Knallgases liegt zwischen 518° und 606° .

Die dabei erzeugte Temperatur beträgt gegen 3000° , die entwickelte Wärmemenge 68 grofse Kalorien (S. 34).

Von dieser hohen Temperatur wird bei dem sog. Knallgasgebläse Gebrauch gemacht. Die beiden Gase sind hier getrennt in zwei Gefäfsen enthalten und treffen erst in dem Punkte, wo die Verbrennung stattfindet, zusammen, da andernfalls durch die hohe Temperatur das ganze Gemisch sich entzünden und explodieren würde. Viele schwerschmelzende Metalle, wie Platin, werden in diesem Gebläse zum Schmelzen gebracht, gebrannter Kalk (Calciumoxyd) oder Zirkondioxyd wird darin zur stärksten Weißglut erhitzt und strahlt ein höchst intensives Licht aus, welches zu Projektionen etc. benutzt wird (DRUMMONDS Kalklicht, Zirkonlicht).

3. Leitet man Wasserstoff über glühende Metalloxyde, z. B. Kupferoxyd (CuO), Eisenoxyd (Fe_2O_3), so werden diese unter Wasserbildung zu Metallen reduziert (siehe Dissoziation (S. 36). Z. B.



Wägt man das Kupferoxyd vor und nach dem Versuche, ferner das gebildete Wasser, so muß der Gewichtsverlust des Kupferoxyds die in dem entstandenen Wasser vorhandene Sauerstoffmenge ausdrücken.

4. Um im Grofsen chemisch reines Wasser (Aqua destillata*) darzustellen, destilliert man gewöhnliches

*) Die officinellen, d. h. in das „Arzneibuch f. d. Deutsche Reich“ aufgenommenen Körper sind mit * bezeichnet.

Wasser, d. h. man verwandelt es in einer Retorte durch Kochen in Dampf und verdichtet den Dampf wieder in einer abgekühlten Vorlage. Hierbei bleiben alle gelösten Salze etc. in der Retorte zurück, da sie mit den Wasserdämpfen nicht flüchtig sind, während mit dem zuerst entstandenen Dampfe die im Wasser gelösten Gase (Luft, Kohlendioxyd und Ammoniak) entweichen, weshalb der erste Teil des Destillates zu verwerfen ist.

Destillieren heißt eine Flüssigkeit durch Erhitzen in Dampf verwandeln und die Dämpfe durch Abkühlung wieder verflüssigen. Zweck der Destillation ist eine Trennung flüchtiger Flüssigkeiten von in ihnen gelösten, nicht flüchtigen Körpern.

Rektifikation heißt eine wiederholte Destillation einer Flüssigkeit behufs vollkommener Befreiung derselben von Beimengungen.

Fraktionierte Destillation heißt die Trennung eines Gemisches flüchtiger Flüssigkeiten von verschiedenem Siedepunkte durch Destillation, wobei die niedrig siedenden zuerst übergehen.

Trockene Destillation heißt die Zersetzung organischer, nichtflüchtiger Verbindungen durch Hitze bei Luftabschluß, wobei feste, flüssige und gasförmige Produkte erhalten werden.

Sublimation heißt die Trennung flüchtiger und nichtflüchtiger fester Substanzen voneinander durch Erhitzen. Sie unterscheidet sich von der Destillation dadurch, daß das Produkt der Abkühlung, das Sublimat, wieder fest ist.

Destillierte Wasser, *Aqua destillatae. Durch Destillation von Wasser mit Pflanzenteilen, welche mit Wasserdämpfen flüchtige Substanzen enthalten, erhält man wässerige Destillate, welche den Geruch und Geschmack der verwendeten Substanzen besitzen und in der Medizin Anwendung finden, z. B. Bittermandelwasser (*Aqua Amygdalarum amararum), Zimtwasser (*Aqua Cinnamomi), Fenchelwasser (*Aqua Foeniculi), Pfefferminzwasser (*Aqua Menthae piperitae), Rosenwasser (*Aqua Rosae).

Eigenschaften. Reines Wasser ist eine geschmack- und geruchlose Flüssigkeit, in dünnen Schichten farblos, in Schichten von 6—8 Meter aber deutlich von blauer Farbe; es ist kaum zusammendrückbar, ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektrizität; es ist ein neutraler Körper, d. h. es hat weder saure noch alkalische Eigenschaften, bildet aber mit basischen Oxyden Basen, mit säurebildenden Oxyden Säuren (S. 52 u. 54).

Bei 0° erstarrt es unter normalen Verhältnissen (siehe S. 74), bei 100° verwandelt es sich in Dampf, bei sehr hoher Temperatur kann es, analog vielen anderen Verbindungen, in seine Elemente zerlegt werden; diese Zer-

legung beginnt gegen 1000° und ist bei 2500° halb vollendet (siehe „Dissoziation“ S. 35).

Der Schmelzpunkt fester Körper ist bei konstantem Drucke (S. 75) konstant, hingegen fällt die Erstarrungstemperatur eines Körpers mit der Schmelztemperatur desselben nicht immer zusammen; bei manchen Körpern kann eine Abkühlung unter ihre normale Erstarrungstemperatur erreicht werden, ohne daß dieselben fest werden; man kann z. B. Wasser bei Vermeidung jeder Erschütterung weit unter 0° abkühlen ohne daß es gefriert; beim Erschüttern verwandelt es sich dann aber plötzlich in Eis, wobei seine Temperatur wieder bis auf den Schmelzpunkt steigt. Substanzen, welche unter gewissen Bedingungen auch unterhalb ihres Schmelzpunktes, der zugleich ihr normaler Erstarrungspunkt ist, geschmolzen bleiben, heißen unterkühlte oder überschmolzene (siehe S. 40).

Die Alkali- und Erdalkalimetalle zersetzen Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur, die übrigen unedlen Metalle (ausgenommen Blei, Wismut, Kupfer), ferner Kohle erst bei höherer Temperatur unter Abscheidung von Wasserstoff. Wasser dient als Einheit bei der Bestimmung des spezif. Gewichtes fester und flüssiger Körper, sowie bei der Bestimmung der spezif. Wärme aller Körper, da es die größte spezif. Wärme besitzt (S. 21).

Leitet man den galvanischen Strom durch angesäuertes Wasser, so entwickelt sich in derselben Zeit am negativen Pol doppelt soviel Wasserstoffgas, wie am positiven Pol Sauerstoffgas (Analyse des Wassers).

Eis ist erstarrtes Wasser. Wenn Wasser aus dem flüssigen in den starren Zustand übergeht, dehnt es sich aus; 1 Vol. Wasser von 0° giebt 1,07 Vol. Eis von 0° ; Eis hat also das spez. Gew. 0,93 und schwimmt auf Wasser. Eis ist kristallisierbar; die Eisblumen an den Fenstern und die Schneeflocken bestehen aus einer Anzahl regelmäsig gruppierter Kriställchen, welche dem hexagonalen Systeme angehören.

Die Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren bringt große mechanische Wirkungen in der Natur hervor, indem das zwischen Gesteine eindringende Wasser beim Gefrieren dieselben zersprengt. Durch Wiederholung dieses Prozesses zerfallen große Felsmassen nach und nach in kleine Bruchstücke und verwittern dann rascher.

Bomben, mit Wasser gefüllt und dicht verschlossen, werden beim Abkühlen unter 0° zersprengt.

Das Wasser besitzt seine größte Dichte bei 4° C.

Über und unter 4° dehnt es sich wieder aus; Wasser von 9° hat dieselbe Dichte wie Wasser von 0° .

Das Gewicht von 1 Kubikcentimeter Wasser bei 4° C. ist jetzt allgemein als Gewichtseinheit angenommen und heisst ein Gramm.

Die merkwürdige Ausnahme des Wassers vom Gesetze der Ausdehnung ist, so gering sie auch ist, von bedeutendem Einflusse auf den Haushalt der Natur. Wird nämlich die Oberfläche der Landseen und Flüsse abgekühlt, so wird das Wasser an deren Oberfläche schwerer und sinkt, während wärmeres leichteres Wasser an die Oberfläche kommt, bis nach und nach die Temperatur der ganzen Wassermasse 4° beträgt. Findet nun noch weitere Abkühlung statt, so bleibt das kältere Wasser an der Oberfläche, und nur diese erstarrt zu Eis. Nähme die Dichte des Wassers bis 0° fortwährend zu, so würde die ganze Wassermasse zum Gefrierpunkt abgekühlt und in Eis verwandelt; die Sommerwärme würde nicht genügen, diese Eismassen aufzutauen, und das Klima Europas würde dem der Polarregion ähnlich.

Wasser, welches Salze in Lösung hält, gefriert bei einer Temperatur, die unter 0° liegt, und hat sein Maximum der Dichte bei einer anderen Temperatur als 4° ; so liegt dieselbe z. B. beim Meerwasser unter 0° , aber die ungeheure Wassermasse des Ozeans wird nie bis zum Gefrierpunkt abgekühlt (s. S. 40).

Wenn Wasser aus dem festen in den flüssigen Zustand übergeht, so findet aufser der Volumverminderung auch ein Verschwinden von Wärme statt.

Mischt man 1 Kilo Wasser von 0° und 1 Kilo Wasser von 79° , so erhält man 2 Kilo Wasser von $39,5^{\circ}$. Mischt man aber 1 Kilo Eis von 0° und 1 Kilo Wasser von 79° , so erhält man 2 Kilo Wasser von 0° . Es ist also die Wärmemenge, welche in dem warmen Wasser enthalten war, für das Gefühl vollständig verschwunden. Die Schmelzwärme des Wassers ist also gleich 79 Wärmeeinheiten (S. 33).

Viele feste Körper gehen beim Erhitzen an der Luft direkt in Dampf über ohne zu schmelzen; bei solchen Körpern (z. B. dem Arsenmetall, dem Arsenioxyd und vielen Kohlenstoffverbindungen) ist die Tension der bei ihrer Schmelztemperatur entstehenden Dämpfe bereits grösser als der Luftdruck, weshalb sie nur unter vermehrtem Druck (z. B. in einem verschlossenen Rohr) geschmolzen werden können. Andererseits können durch Verminderung des Luftdruckes alle für gewöhnlich schmelzbaren Körper direkt in Dampfform gebracht werden; z. B. schmilzt Eis bei 0° und hat dabei eine Tension von 4,6 mm (S. 76), wird aber der äussere Druck vermindert (z. B. unter der Luftpumpe im Vakuum) so verdampft Eis direkt ohne zu schmelzen. Die Schmelz-

temperatur aller Körper ist bei einem bestimmten Drucke konstant. Der Druck unterhalb welchem feste Körper nicht mehr schmelzen, sondern direkt verdampfen heißt der kritische Druck fester Körper.

Wasserdampf. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet Wasser sowohl wie Eis, verwandelt sich also in Dampf. Dieser Übergang in Dampfform muß notwendigerweise von Wärmebindung begleitet sein, und die kühlere Temperatur der Küstländer rührt daher von der Verdunstung des Meerwassers her. Infolge der Mitverdunstung von Wasser sind die aus wässrigen Flüssigkeiten entwickelten Gase stets feucht (S. 58).

Gas und Dampf. Unter Dampf versteht man ein Gas bei jeglicher Temperatur unter seiner kritischen Temperatur (S. 59), d. h. ein Dampf kann durch Druckerhöhung allein verflüssigt werden, ein Gas aber nur durch Druckerhöhung unter Mitwirkung von Abkühlung.

Beim Übergange von Wasser von 100° in Dampf von 100° wird ebenso wie beim Übergange von Eis in Wasser von 0° eine bedeutende Wärmemenge gebunden. Diese wird beim Verflüssigen des Wasserdampfes wieder frei. 1 Kilo Wasserdampf von 100° erwärmt beim Übergange in Wasser von 100° 5,36 Kilo Wasser von 0° auf 100° oder 536 Kilo um 1° oder 1 Kilo um 536°. Die Verdampfungswärme des Wassers beträgt demnach 536 Wärmeeinheiten. 1 Vol. Wasser von 100° liefert 1696 Vol. Wasserdampf von 100°. Der Wasserdampf ist farblos und durchsichtig wie die sog. Gase, z. B. Sauerstoff, Luft; 1 Liter wiegt 0,806 g.

Tension, Spannkraft oder Dampfdruck nennt man den Druck, den ein gesättigter Dampf auf seine Umhüllung ausübt.

Die Spannkraft der Dämpfe wird durch die Höhe einer Quecksilbersäule gemessen, der sie das Gleichgewicht halten und beträgt beim Wasserdampf bei:

- 20°	0,93 mm	111,7°	1,5 Atmosph.
0°	4,60 "	120,6°	2,0 "
+ 20°	17,40 "	144,6°	4,0 "
40°	54,90 "	180,3°	10,0 "
90°	524,45 "	213,0°	20,0 "
100°	760 "	365,0°	194,6 "

Bei höheren Temperaturen bringt also die gleiche Wärmezufuhr eine weit größere Vermehrung der Spannkraft hervor, als bei niedrigen Temperaturen. Oberhalb 365° kann Wasserdampf durch keinen Druck mehr verflüssigt werden; 365° ist die kritische

Temperatur, 194,6 Atmosph. der kritische Druck des Wasserdampfes (S. 59). Da das Sieden einer Flüssigkeit erfolgt, wenn die Spannkraft ihrer Dämpfe so groß ist, wie der Druck, der auf ihr lastet, so siedet Wasser z. B. bei einem Drucke von 20 Atmosphären erst bei 213°.

Ungesättigte Dämpfe, also z. B. solche, welche nicht in Berührung mit dem flüssigen Teile derselben Substanz stehen, verhalten sich gegenüber Druck- und Temperaturänderungen wie Gase, vorausgesetzt, daß sie weit genug von ihrem Sättigungspunkte entfernt sind.

Löst man in einer Flüssigkeit einen festen Körper, so erweist sich die Dampftension kleiner als diejenige der reinen Flüssigkeit und dementsprechend besitzen diese Lösungen auch einen höheren Siedepunkt (Anwendung zur Molekulargewichtsbestimmung; siehe S. 18).

Kristallwasser heißt das in vielen krystallisierten Körpern enthaltene, chemisch gebundene Wasser, welches in bestimmter Beziehung zur Kristallform steht.

Die Menge Wasser, welche ein Salz aus derselben Flüssigkeit bei der gleichen Temperatur bei seiner Kristallisation aufnimmt, ist stets gleich groß; bei verschiedener Temperatur kann sich dasselbe Salz mit dementsprechend verschiedenen Wassermengen vereinigen und zeigt dann, nach seinem Wassergehalt, verschiedene Kristallformen; z. B. krystallisiert Mangansulfat über 20° als $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ in tetragonalen Krystallen, zwischen 7 und 20° als $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ in triklinen Krystallen, unter 6° als $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ in monoklinen Krystallen.

Konstitutionswasser oder Halhydratwasser heißt derjenige Teil des Kristallwassers, welcher fester gebunden ist, und der, wenn er abgegeben ist, die Eigenschaften der zugehörigen Substanz mehr zu ändern befähigt ist, als der übrige Teil (siehe Magnesiumsulfat).

Verwittern nennt man den Verlust an Kristallwasser, welchen manche Kristalle schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft erleiden; sie behalten dabei zuweilen ihre Form, werden aber glanzlos und undurchsichtig, meistens jedoch zerfallen sie zu Pulver.

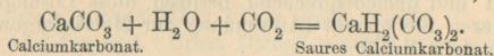
Hygroskopisch nennt man Salze, welche mit Be gierde Wasser aus der Luft anziehen, so daß sie häufig, wenn sie sehr löslich sind, darin zerfließen.

Natürliches Wasser. Das auf der Erde vorkommende Wasser ist nicht rein, sondern es löst von den Erdschichten, die es durchfließt, mehr oder weniger auf; außerdem enthält es Kohlendioxyd und Luft. Man unter-

scheidet hartes Wasser, d. h. solches, welches viele Calcium- und Magnesiumsalze in Lösung hält und weiches Wasser, welches wenig feste Bestandteile enthält.

1. Regen- und Schneewasser (Meteorwasser) ist fast reines Wasser; es enthält nur etwas Luft, Kohlendioxyd und Ammoniumnitrat.

2. Brunnen- oder Grundwasser ist meist hartes Wasser; es löst mit Hilfe des absorbierten Kohlendioxyds (CO_2) in reinem Wasser unlösliches Calcium- und Magnesiumkarbonat in Form von sauren Karbonaten, z. B.



Ferner enthält es meist Gips (Calciumsulfat) etc. Beim Kochen des Wassers entweicht Kohlendioxyd, wodurch die Karbonate wieder unlöslich werden und sich niederschlagen, während die Sulfate gelöst bleiben; die Härte ist also durch Kochen geringer geworden.

Absolute oder Gesamthärte ist die Härte des Wassers vor dem Kochen, permanente oder bleibende Härte diejenige nach dem Kochen, temporäre oder vorübergehende Härte die beim Kochen verschwindende. Man bestimmt die Härte eines Wassers durch Zusatz einer alkoholischen Seifenlösung, deren Wirkungswert mit einem Kalksalze festgestellt ist; es bildet sich unlösliche Kalkseife, und erst, wenn alle Calcium- und Magnesiumsalze gefällt sind, bildet sich ein bleibender feinblasiger Schaum. Man bemisst die Härte nach sog. Härtegraden. Ein deutscher Härtegrad entspricht 1 Gewtl. Calciumoxyd, CaO , in 100 000 Gewtl. Wasser.

Wegen der Bildung unlöslicher Kalkseifen ist hartes Wasser zum Waschen nicht brauchbar (siehe Seife); Hülsenfrüchte kochen in demselben nicht weich, da die Eiweißstoffe derselben mit den Kalksalzen unlösliche, harte Verbindungen bilden.

3. Flufswasser ist weich, obgleich es zum größten Teil aus hartem Wasser entstanden ist; letzteres verliert nämlich während des Fließens das Kohlendioxyd und folglich die Karbonate. Unterhalb von Städten enthält es viele organische Stoffe.

4. Mineralwässer nennt man natürliche Wässer, welche entweder größere Mengen fester oder gasförmiger Stoffe enthalten oder eine höhere Temperatur besitzen als gewöhnliches Wasser, und deshalb zu Heilzwecken dienen.

Man unterscheidet hauptsächlich:

- a. Thermen; dieselben haben, wo sie zu Tage treten, höhere Temperatur, als die sie umgebende Atmosphäre.
- b. Sauerlinge; dieselben enthalten besonders viel freie Kohlensäure; die alkalischen außerdem kohlensaures Natrium, die salinischen Kochsalz, die alkalisch-salinischen kohlensaures und schwefelsaures Natrium oder Kochsalz.
- c. Bitterwässer, viel Magnesiumsalze enthaltend.
- d. Schwefelwässer, Schwefelwasserstoff enthaltend.
- e. Solen, Kochsalz, auch Brom- und Jodsalze enthaltend.
- f. Stahlwässer, Eisensalze enthaltend.

5. Meerwasser unterscheidet sich von allen anderen natürlichen Wässern durch seinen hohen Kochsalzgehalt, der fast konstant für alle Weltmeere ist und durchschnittlich 2,7 Proz. beträgt; ferner enthält es Brom-, Jod-, Calcium-, Magnesiumverbindungen etc., so daß sein Gehalt an festen Stoffen etwa 3,5 Proz. ausmacht; infolge seines salzigen Geschmackes ist es ungenießbar.

6. Trinkwasser. Als solches wird nicht nur Quellwasser verwendet, sondern, wo es sich um die Versorgung ganzer Städte handelt, auch häufig Wasser aus Flüssen und Seen. Solches Wasser wird von den beigemengten unlöslichen Substanzen durch Filtration gereinigt, indem man es durch Behälter leitet, welche oben Sand, dann Kies, dann kleine und unten große Steine enthalten. Zur Reinigung des Trinkwassers für den häuslichen Gebrauch werden vielfach Filter von Kohle oder Eisenschwamm verwendet, wodurch das Wasser klarer und besserschmeckend wird; jedoch werden wirklich schädliche Stoffe bei allen Filtrationen kaum vernichtet.

Gutes Trinkwasser muß klar, farb- und geruchlos sein, einen (durch gelöstes Kohlendioxyd verursachten) frischen Geschmack besitzen, darf kein Ammoniak, keine salpetrige Säure und nur Spuren von Chlor-, Salpetersäure- und Schwefelsäureverbindungen, sowie organischen Substanzen enthalten und soll nicht zu hart sein; der Verdunstungsrückstand darf unter dem Mikroskop keine Pilzsporen, organisierte Partikelchen oder bewegliche Infusorien erkennen lassen.

Alles natürliche Wasser enthält organische Stoffe in Lösung, welche entweder Zersetzungsprodukte von pflanzlichen oder von tierischen Substanzen sind. Diese Zersetzungsprodukte sind vorwiegend die oben erwähnten Substanzen. Es ist ein Trinkwasser nicht deshalb zu verwerfen, weil obige Verbindungen in ihm enthalten sind, sondern weil das Vorhandensein dieser Stoffe eine Vermischung des Wassers mit tierischen Zersetzungsprodukten,

welche direkt kaum nachweisbar sind, vermuten läßt. Es ist zwar hierdurch nicht nachgewiesen, daß die Stoffe, welche epidemische Krankheiten, wie Cholera, Typhus etc., hervorrufen, in solchem Wasser enthalten sind, immerhin ist aber Wasser, das tierische Zersetzungsprodukte enthält, verdächtig.

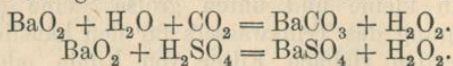
So ist z. B. alles Trinkwasser, welches mehr als 2 Teile Chlor (gebunden an Metalle) auf 100 000 Teile enthält, vorausgesetzt, daß es nicht aus salzführenden Schichten oder in der Nähe des Meeres entspringt, verdächtig. Das Kochsalz, NaCl, der Nahrung wird wieder durch den Urin und Kot entfernt, und deshalb liegt für Chlorverbindungen enthaltendes Wasser der Verdacht vor, daß es mit dem Inhalte von Senkgruben in Berührung kam.

Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 oder $H'O'O'H$.

Vorkommen. In sehr geringen Mengen in der Luft im Regen und Schnee; es bildet sich wohl bei den meisten Prozessen, bei denen Ozon entsteht, indem Sauerstoffmoleküle gespalten werden und die naszierenden Sauerstoffatome geringe Mengen Wasser zu Wasserstoffsperoxyd und Sauerstoffmoleküle zu Ozon oxydieren.

Darstellung. 1. In geringer Menge wird es erhalten bei der Ozondarstellung durch Phosphor sowie bei der Elektrolyse des Wassers.

2. Man leitet Kohlendioxyd zu in Wasser suspendiertem Baryumsperoxyd (BaO_2) oder trägt letzteres in verdünnte, kalt gehaltene Schwefelsäure ein (S. 69):



Man filtriert von dem ausgeschiedenen unlöslichen Baryumkarbonat oder Baryumsulfat ab, konzentriert die erhaltene verdünnte Lösung zuerst durch Verdampfen auf dem Wasserbade und dann im luftverdünnten Raume, bis sie 50% H_2O_2 enthält. Hierauf entzieht man mit Äther das H_2O_2 und destilliert nochmals im Vakuum.

3. Durch Auflösen von Natriumsperoxyd (NaO_2) in Weinsäurelösung erhält man eine verdünnte Lösung von H_2O_2 und weinsaurem Natrium.

Eigenschaften. Farb- und geruchlose, bittere, sauer reagierende, sirupöse, die Haut reizende, an der Luft verdunstende, in dicker Schicht blaue Flüssigkeit von 1,5 spez. Gewicht, die selbst bei -30° nicht erstarrt. Enthält Wasserstoffsperoxyd auch nur Spuren von festen Stoffen irgend welcher Art, so beginnt es auch im ver-

dünnten Zustände schon bei $+20^{\circ}$ sich langsam, bei stärkerem Erwärmen unter Aufbrausen, ja selbst Explosion, in Wasser und Sauerstoff zu zersetzen. Diesen Zerfall erzeugen auch manche gepulverte Metalle, wie Platin, Gold, Silber, sowie einige Superoxyde, indem sie augenblicklich stürmische Sauerstoffentwicklung hervorrufen, ohne dabei selbst verändert zu werden (Katalyse S. 8).

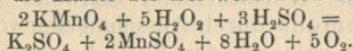
Es wirkt kräftig oxydierend, da infolge seiner leichten Zersetzbarkeit naszierender Sauerstoff auftritt, und bleicht daher viele pflanzliche und tierische Farbstoffe (z. B. Haare, Straußenfedern, und dient deshalb auch zum Blondfärben dunkler Haare), verwandelt schwarzes Bleisulfid in weißes Bleisulfat (Anwendung zum Regenerieren dunkel gewordener Ölgemälde), arsenige Säure in Arsensäure etc.; aus Bleiacetalösung fällt es braunes Bleisuperoxyd (PbO_2), welches durch überschüssiges H_2O_2 wieder in helles Bleioxyd übergeht (siehe unten). Die Wirkung der Rasenbleiche, früher dem Ozon zugeschrieben, beruht auf H_2O_2 .

Es wirkt aber auch kräftig reduzierend auf mehrere unbeständige Oxyde und Superoxyde, sowie auf die sauerstoffreichen Verbindungen mancher Metalle, indem sich die in diesen Körpern nur lose gebundenen O-Atome in Berührung mit H_2O_2 mit dessen einem lose gebundenen O-Atom zu freien O-Molekülen vereinigen.

So zersetzt es sich z. B. mit Ozon allmählich zu Wasser und gewöhnlichem Sauerstoff: $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Silberoxyd (Ag_2O) verwandelt es unter Sauerstoffentwicklung in metallisches Silber: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$.

Rotes Kaliumpermanganat (KMnO_4) führt es bei Gegenwart von Schwefelsäure (H_2SO_4) in farbloses Manganosulfat (MnSO_4) über, wobei es die Hälfte des frei werdenden Sauerstoffs liefert:



Diese Erscheinung, daß zwei sauerstoffreiche Verbindungen bei ihrem Zusammentreffen Sauerstoff entwickeln können, wurde erst durch die Molekulartheorie (S. 14) verständlich gemacht.

Hydrogenium peroxydatum ist eine 3,2–5 Proz. H_2O_2 enthaltende wässrige Lösung, welche wegen ihrer antiseptischen Eigenschaften Verwendung findet. Zusatz von etwas Mineralsäure macht die Lösung haltbarer.

Erkennung. 1. An der sofortigen Blaufärbung von Jodkaliumstärkekleister oder alkoholischer Guajakharz-

lösung, sowie der Entfärbung von Indigolösung nach Zusatz von Ferrosulfatlösung. (Ozon giebt diese Reaktionen schon ohne Ferrosulfatzusatz, siehe auch S. 70.)

2. Schüttelt man etwas Chromsäurelösung bei Gegenwart von H_2O_2 mit Äther, so wird der Äther blau. Die rote Chromsäure wird wahrscheinlich durch H_2O_2 zu blauer Überchromsäure, HCrO_4 , oxydiert, welche sich in Äther löst, bald aber wieder zerfällt.

2. Schwefel.

Atomgewicht 32 = S.

Vorkommen. 1. Frei, mitunter krystallisiert, meist aber mit erdigen Stoffen gemengt, in Kalk, Gips, Mergel eingelagert; ferner in der Nähe erloschener oder noch thätiger Vulkane, namentlich in Sizilien und Island. Vulkanische Gase enthalten immer Schwefeldioxyd (SO_2) und Schwefelwasserstoff (H_2S), welche sich beim Zusammenreffen unter Schwefelabscheidung zersetzen: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$. Wahrscheinlich ist aller in der Natur vorkommende gediegene Schwefel so entstanden.

2. Gebunden an Metalle in vielen Mineralien, welche nach ihren physikalischen Eigenschaften als Blenden, Glanze und Kiese unterschieden werden.

3. In Form schwefelsaurer Salze, namentlich als Calciumsulfat (Gips), welches mächtige Gebirgslager bildet.

4. Gebunden an andere Elemente im Tier- und Pflanzenreiche in geringer Menge, besonders in den Albuminstoffen, im leimgebenden Gewebe, den Muskeln, Haaren, Epidermoidalgebilden und der Galle.

Darstellung. 1. Natürlicher Schwefel wird am Orte des Vorkommens durch Ausschmelzen von den erdigen Beimengungen zum größten Teile befreit und kommt in unregelmäßigen Brocken als Rohschwefel in den Handel. Der Rohschwefel wird weiter in Fabriken durch Destillation gereinigt (raffiniert), indem er in eisernen Retorten erhitzt und der entweichende Schwefeldampf in gemauerten Kammern verdichtet wird.

Wird diese Destillation langsam geleitet, so steigt die Temperatur in den Kammern nicht bis zum

Schmelzpunkte des Schwefels, der eintretende Schwefeldampf wird verdichtet und fällt (ähnlich wie Wasserdampf unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt als Schnee niederfällt) als feines kristallinisches Pulver zu Boden und kommt als Schwefelblumen, Flores Sulfuris, *Sulfur sublimatum in den Handel.

Geschieht die Destillation rasch, oder wird das Einleiten des Schwefeldampfes längere Zeit fortgesetzt, so erwärmen sich die Kammern so stark, daß der verdichtete Schwefel schmilzt. Er wird dann in konische hölzerne Formen gegossen und kommt als Stängenschwefel, Sulfur citrinum, welcher auf dem Bruche ein kristallinisches Gefüge zeigt, in den Handel.

Die bei der Schwefelsublimation bleibenden Rückstände fanden früher als Sulfur griseum seu cabalinum in der Tiermedizin Verwendung.

2. Bei der Fabrikation der Soda nach LEBLANC erhält man etwa 30% Calciumsulfid als Nebenprodukt, woraus der Schwefel wiedergewonnen wird (siehe Natriumkarbonat); auch aus der Gasreinigungsmasse (siehe Kaliumferrocyanid), welche die Schwefelverbindungen des Leuchtgases enthält, wird Schwefel gewonnen, sowie durch Erhitzen von Schwefelkies unter Luftabschluß: $\text{FeS}_2 = \text{FeS} + \text{S}$.

Eigenschaften. Gelber, spröder, kristallinischer, geschmack- und geruchloser, durch Reiben elektrisch werdender Körper, unlöslich im Wasser, etwas löslich in Alkohol und Äther, leicht löslich in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, ziemlich löslich in fetten und ätherischen Ölen; die Lösung in Leinöl war als Oleum Lini sulfuratum officinell. Bei 114° schmilzt er zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, bei etwa 160° wird er braun und zähflüssig, bei 250° dunkelbraun und so dickflüssig, daß man das Gefäß umkehren kann, ohne daß er ausfließt; bei noch stärkerem Erhitzen wird er wieder dünnflüssiger, aber nicht heller, und bei 440° beginnt er zu sieden und verwandelt sich in einen bräunlichgelben Dampf. (Über die Dampfdichte siehe S. 36.)

Wird er an der Luft oder in Sauerstoff auf 260° erhitzt, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd (SO_2), einem eigentümlich stechend riechenden Gase. Schwefel hat nächst dem

Sauerstoff die größte Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich, wie dieser, oft in mehreren Verhältnissen mit allen Elementen, mit Ausnahme des Fluors; diese Verbindungen des Schwefels entsprechen meist in der Zusammensetzung denen des Sauerstoffs. Die Verbindungen des Schwefels mit Metallen heißen Sulfide, Sulfüre etc., analog den Oxyden, Oxydulen etc.

Sublimierter Schwefel enthält stets anhaftende schwefelige resp. Schwefelsäure, oft auch Schwefelarsen, welche durch Behandeln mit verd. Ammoniaklösung und nachherigem Auswaschen mit Wasser entfernt werden (*Sulfur depuratum, Flores Sulfuris loti).

Monokliner und rhombischer Schwefel. Läßt man bei 114° geschmolzenen Schwefel an der Luft langsam erkalten, so scheidet er sich in biegsamen, langen, dünnen bei 120° schmelzenden, monoklinen Prismen vom spez. Gewicht 1,98 ab, welche nach einiger Zeit, ohne ihre Gestalt zu ändern, trübe und spröde werden und nun aus kleinen rhombischen Oktaedern bestehen. Natürlich vorkommender Schwefel krystallisiert stets in rhombischen Oktaedern und hat dann das spez. Gewicht 2,07. Aus überschmolzenem Schwefel (S. 74) scheiden sich bei 90° rhombische Krystalle ab. Schwefel ist also dimorph. Beide Formen scheiden sich aus ihren Lösungen in Schwefelkohlenstoff, nach dem Verdunsten desselben, als rhombische Oktaeder ab.

Amorpher Schwefel. Kühlt man auf 200—400° erhitzten Schwefel durch Eingießen in kaltes Wasser rasch ab, so erstarrt er nicht sofort, sondern verwandelt sich in eine amorphe, braungelbe, durchsichtige, elastische Masse, den plastischen Schwefel, welcher das spez. Gew. 1,96 hat und allmählich erstarrt, indem er sich in rhombischen Schwefel verwandelt. Plastischer Schwefel ist ein Gemenge zweier amorpher Modifikationen, von denen die eine in Schwefelkohlenstoff löslich ist, während die anderen als gelbes, amorphes Pulver ungelöst zurückbleibt. Schwefelblumen (S. 83) sind ein Gemisch von solchem unlöslichen amorphen und von rhombischem Schwefel.

Schwefelmilch, Lac Sulfuris, *Sulfur prae-

cipitatum, eine weitere amorphe Modifikation des Schwefels, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist, bildet ein feines, schmutzig weißes Pulver, welches man erhält, wenn Schwefel aus wässerigen Lösungen der Metallpolysulfide durch Zusatz von Säuren freigemacht wird, z. B. $K_2S_5 + 2HCl = 2KCl + H_2S + 4S$; fügt man dagegen eine Metallpolysulfidlösung zu überschüssiger Säure, so scheidet sich Wasserstoffsupersulfid (S. 87) ab.

Die Existenz verschiedener Schwefelmodifikationen erklärt sich dadurch, daß die Moleküle derselben aus einer verschiedenen Anzahl von Atomen bestehen (siehe Dissoziation S. 36).

Erkennung des Schwefels und seiner Verbindungen. 1. Schwefel schmilzt beim Erhitzen z. B. auf Platinblech und verflüchtigt sich; er verbrennt dabei mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd, welches an seinem Geruche erkennbar ist.

2. Alle Schwefelverbindungen liefern mit Soda auf Kohle geglüht Schwefelnatrium (Hepar), erkennbar daran, daß die geglühte Masse mit Säuren Schwefelwasserstoff entwickelt, oder nach dem Befeuchten auf einer Silbermünze einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber verursacht. (Siehe auch Abt. 3. „Elementaranalyse“.)

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff, H_2S . Wasserstoffsupersulfid, H_2S_2 .

Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsulfid, H_2S .

Vorkommen. In geringer Menge in den Vulkangasen und in gewissen Mineralwässern, den sog. Schwefelquellen oder Schwefelwässern; ferner findet er sich überall, wo schwefelhaltige organische Stoffe faulen (als sog. giftiges Kloakengas), sowie in den Darmgasen der Fleischfresser und pathologisch im Harn.

Darstellung: 1. Durch Leiten von Wasserstoff durch kochenden Schwefel; durch Erhitzen von Schwefel oder Glühen mancher Schwefelmetalle im Wasserstoffstrom, z. B.



2. Schwefeldioxyd wird durch naszierenden Wasserstoff in H_2S verwandelt: $SO_2 + 6H = 2H_2O + H_2S$.

3. Gewöhnlich durch Einwirkung verdünnter Salz-

oder Schwefelsäure auf Ferrosulfid (FeS) oder Antimon-
sulfid (Sb_2S_3). $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$.



Eigenschaften. Farbloses, giftiges, unangenehm nach faulen Eiern riechendes Gas (es ist in denselben enthalten), 1,17mal schwerer als Luft, welches entzündlich ist und mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser verbrennt: $\text{H}_2\text{S} + 3\text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$; fehlt es hierbei an Sauerstoff, so findet Abscheidung von Schwefel statt: $2\text{H}_2\text{S} + 4\text{O} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{S}$.

Bei einem Drucke von 14 Atmosphären oder bei -74° unter gewöhnlichem Drucke verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche, auf -85° abgekühlt, zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. 1 Vol. Wasser von 0° löst 4,4 Vol. des Gases, die Lösung (Aqua hydrosulfurata) rötet Lackmus, hat den Geruch des Gases und wird bei Luftzutritt und ebenso durch manche sauerstoffhaltige Verbindungen, wie Chromsäure, Salpetersäure etc., unter Abscheidung von Schwefel zu Wasser oxydiert: $\text{H}_2\text{S} + \text{O} = \text{H}_2\text{O} + \text{S}$.

Starke Oxydationsmittel, z. B. rauchende Salpetersäure, können das Gas zur Entzündung bringen; gemischt mit Sauerstoff explodiert es beim Anzünden nur schwach.

Schwefelwasserstoff ist folglich ein kräftiges Reduktionsmittel. Chlor, Brom und Jod zersetzen denselben gleichfalls unter Schwefelabscheidung, indem sie sich mit demselben Wasserstoff verbinden: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{S}$.

Sulfide (S. 84). Die meisten Metalle zersetzen beim Erhitzen Schwefelwasserstoff unter Bildung von Sulfiden und Freiwerden von Wasserstoff, die Metalloxyde unter Bildung von Sulfiden und Wasser; bei einigen dieser Stoffe findet die Verbindung schon in der Kälte statt, weshalb sich Silber, Kupfer, Bleiweiß etc. schon an der Luft schwärzen, da diese häufig kleine Mengen H_2S enthält, z. B. $2\text{Ag} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2\text{H}$.

Schwefelwasserstoff verhält sich also analog den Wasserstoffsäuren der Chlorgruppe, und können die Sulfide als Salze der Schwefelwasserstoffsäure gelten.

Wegen seines Verhaltens zu Metallen und deren Ver-

bindungen ist H_2S , sowie dessen wässrige Lösung ein wichtiges Reagens und Scheidungsmittel für die Metalle.

Die mit H_2S entstehenden Metallsulfide lassen sich in folgende 3 Gruppen einteilen:

1. Sulfide, welche von verd. Säuren nicht angegriffen werden.
2. Sulfide, welche zwar in Wasser unlöslich sind, aber von Säuren zersetzt werden.
3. Sulfide, welche in Wasser löslich sind.

Man kann wegen dieses Verhaltens den Schwefelwasserstoff bei der chemischen Analyse zur Trennung der Metalle in diese 3 Gruppen benutzen, indem man in die vorher mit einer Säure versetzte Lösung eines Metallsalzes Schwefelwasserstoff einleitet, worauf die Metalle der ersten Gruppe ausfallen; trennt man nun die gefällten Sulfide durch Filtration und neutralisiert das Filtrat, so lassen sich hieraus die Sulfide der zweiten Gruppe fällen, während die der dritten Gruppe in Lösung bleiben.

Viele Sulfide besitzen eine charakteristische Färbung, so daß H_2S nicht bloß als Scheidungsmittel der Metalle in 3 Gruppen, sondern auch als Erkennungsmittel für einzelne Metalle dient. So fällt es aus Antimonverbindungen orangerotes Antimonsulfür, aus Arsenverbindungen gelbes Arsensulfür, aus Zinkverbindungen weißes Zinksulfid, aus Manganlösungen fleischfarbenedes Mangansulfür, aus Eisenlösungen schwarzes Eisensulfür, z. B.: $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Da aber Mangan- und Eisen- und Zinksulfür in Säuren löslich sind, so fällt der Schwefelwasserstoff dieselben erst, wenn die frei werdende Säure neutralisiert wird.

Erkennung. Sulfide entwickeln mit konz. Säuren Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen Geruch und die Schwärzung, welche mit Bleisalzlösung getränktes Papier in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre erleidet, erkannt wird. Auch Nitroprussidnatrium (siehe dieses) dient zum Nachweise.

Wasserstoffsupersulfid, H_2S_2 oder HS^-SH , entsteht, wenn man die wässrige Lösung eines Polysulfids, z. B. von Calciumdisulfid (CaS_2) in verd. überschüssige Salzsäure tropft: $\text{CaS}_2 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S}_2$. Ölige übelriechende Flüssigkeit, bleicht organische Farbstoffe, zerfällt allmählich, rascher beim Erhitzen, in $\text{H}_2\text{S} + \text{S}$. Wahrscheinlich hat Wasserstoffsupersulfid die Formel H_2S_6 , welcher Körper sich aus den zuerst entstehenden unbeständigen Wasserstoffpolysulfiden bildet, z. B. $4\text{H}_2\text{S}_4 = 3\text{H}_2\text{S}_6 + \text{H}_2\text{S}$. $4\text{H}_2\text{S}_2 = \text{H}_2\text{S}_6 + 3\text{H}_2\text{S}$. $4\text{H}_2\text{S}_3 = 2\text{H}_2\text{S}_6 + 2\text{H}_2\text{S}$.

6. Verbindungen mit den Halogenen.

Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , und **Schwefelchlorid**, SCl_2 , erhält man durch Einwirkung von Chlor auf erwärmten Schwefel als rotgelbe, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten. Ersteres löst gegen 70% Schwefel und dient zum Vulkanisieren des Kautschuks.

Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , ist nur unter 0° beständig.

c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Schwefeldioxyd, SO_2 .	Schweflige Säure, H_2SO_3 . (Monothionige Säure.)
Schwefeltrioxyd, SO_3 .	Schwefelsäure, H_2SO_4 . (Monothionsäure.)
Schwefelheptoxyd, S_2O_7 .	Überschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Außerdem kennt man nachfolgende 6 Säuren, entweder in wässriger Lösung oder in der Form ihrer Salze; die Anhydride derselben sind nicht bekannt; diejenigen Säuren des Schwefels, welche 2 oder mehr Atome Schwefel enthalten, heißen Polythionsäuren (von *ῥεῖον*, Schwefel):

Hydroschweflige Säure,	H_2SO_2 .
Thioschwefelsäure,	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
Dithionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$.
Trithionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_3\text{O}_6$.
Tetrathionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_8$.
Pentathionsäure,	$\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_{10}$.

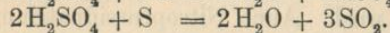
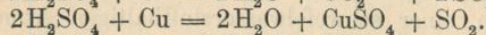
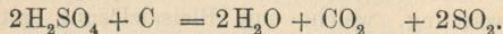
Die wässrigen Lösungen der Salze dieser Säuren werden nicht, wie die der Sulfate, durch Baryumsalzlösungen gefällt.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 .

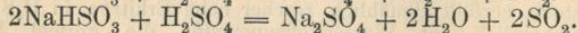
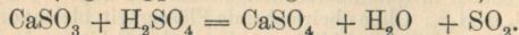
Vorkommen. In den Vulkangasen.

Darstellung. 1. Im großen durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Sulfiden (z. B. bei der Fabrikation der Schwefelsäure; siehe diese).

2. Gewöhnlich durch Erhitzen von konz. Schwefelsäure mit Kupfer oder Kohle oder Schwefel:



3. Im kleinen durch Einwirkung von Schwefelsäure auf in Würfel geformtes Calciumsulfit oder auf Natriumhydrosulfit (sog. doppelschwefligsaures Natrium):



4. Durch Erhitzen von Schwefel mit Metalloxyden.
Z. B.: $2\text{CuO} + 3\text{S} = 2\text{CuS} + \text{SO}_2$.

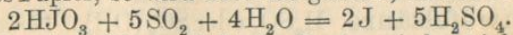
Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes Gas, 2,21 mal schwerer wie Luft, bei -10° oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von 2 Atmosph. zu einer farblosen, beweglichen Flüssigkeit verdichtbar, welche bei -76° zu weissen Flocken erstarrt. Es ist nicht brennbar und unterhält nicht die Verbrennung kohlenstoff-

haltiger Substanzen, aber verschiedene Metalloxyde verbinden sich damit beim Erhitzen unter Feuererscheinung; z. B. braunes Bleidioxyd vereinigt sich damit unter Erhitzen zu weißem Bleisulfat: $PbO_2 + SO_2 = PbSO_4$.

Schwefeldioxyd bleicht viele organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser; dieser Prozefs beruht nicht auf Oxydation wie die Chlorbleiche, sondern auf einer direkten Vereinigung der entstehenden schwefligen Säure, H_2SO_3 , mit den Farbstoffen; diese Verbindungen sind unbeständig und werden durch Erwärmen, stärkere Säuren etc. wieder zersetzt, so daß die Farbe unter Umständen wieder erscheint. (Anwendung brennenden Schwefels zum Bleichen von Stroh, Papier, Obstflecken etc.) Es besitzt ziemlich große Verwandtschaft zum Sauerstoff, weshalb es denselben vielen sauerstoffhaltigen Verbindungen, wie Chromsäure, Jodsäure (siehe unten) etc. entzieht, mit freiem Sauerstoff vereinigt es sich nur bei Gegenwart von Platinschwamm etc. (S. 90); durch Halogene wird es in wässriger Lösung in Schwefelsäure übergeführt: $SO_2 + 2H_2O + 2J = H_2SO_4 + 2HJ$; man benutzt es daher, um aus durch Chlor gebleichten Materialien einen Überschufs desselben, der zerstörend wirken würde, zu entfernen. Andererseits kann es durch stärkere Reduktionsmittel (Wasserstoff, Schwefelwasserstoff) wieder zu Schwefel reduziert werden (S. 82).

Schwefeldioxyd ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel; es verhindert auch Fäulnis und Gärung und dient daher zum Schwefeln von Weinfässern und Hopfen, Konservieren des Fleisches und als Desinfektionsmittel. Wasser absorbiert bei 15° das 50fache Volumen des Gases und entläßt es wieder beim Erwärmen (S. 39).

Erkennung. Hält man in eine Atmosphäre von SO_2 (das man aus den Sulfiten durch eine Säure freimacht) mit Kaliumjodat (oder Jodsäure) und Stärkekleister getränktes Papier, so wird dasselbe gebläut, da Jod frei wird:

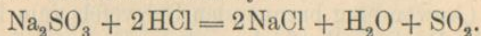


Überschüssiges SO_2 entfärbt das Papier wieder (siehe oben).

Schweflige Säure, H_2SO_3 oder $HO \cdot SO \cdot OH$. Die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds reagiert sauer und kann als gelöste schweflige Säure betrachtet werden, obwohl man diese Verbindung nicht isolieren kann, da sie

beim Abdampfen wieder in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt. Kühlt man die Lösung auf -5° ab, so scheiden sich Kristalle von der Formel $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ ab.

Schwefligsaure Salze oder Sulfit. Neutralisiert man die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds und dampft ab, so erhält man die Sulfit. Dieselben gehen, wie das Schwefeldioxyd, in wässriger Lösung beim Stehen an der Luft leicht in schwefelsaure Salze, resp. Schwefelsäure über. Säuren zersetzen die Sulfit leicht, die freiwerdende schweflige Säure zerfällt hierbei sofort zu Wasser und Schwefeldioxyd:



Erkennung. Siehe Schwefeldioxyd S. 89.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3 .

Darstellung. 1. Durch Leiten eines trockenen Gemisches von Schwefeldioxyd und Sauerstoff (oder Luft) über schwach glühendes, fein verteiltes Platin, sowie über glühendes Eisenoxyd, Chrom- oder Manganoxyd, welche alle als Kontaktsubstanzen wirken (S. 8).

2. Durch Destillation von rauchender Schwefelsäure (S. 94), indem man die hierbei entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung verdichtet.

3. Durch starkes Erhitzen von Ferrosulfat (S. 94) oder Natriumpyrosulfat (S. 94): $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$.

Eigenschaften. Lange farblose, wenn wasserfrei neutrale Prismen, die bei 15° schmelzen und durch geringe Wassermengen sich in seidenglänzende, erst bei 50° schmelzende, asbestartige Nadeln verwandeln, welche das käufliche Produkt bilden. An der Luft raucht es stark, indem es schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig ist und der Dampf aus der Luft Wasser anzieht, wodurch es in Schwefelsäure übergeht, die sich sofort zu kleinen sichtbaren Bläschen verdichtet.

Schwefelsäure. H_2SO_4 oder $\text{SO}_2(\text{OH})_2$. *Vorkommen:* Frei (bis zu $\frac{1}{10}$ Proz.) in einigen Flüssen (vulkanischen Quellen) Amerikas, in sehr geringer Menge im Speicheldrüsensekret mehrerer Gastropoden, in größter Menge in ihren Salzen, den Sulfaten, von denen Calciumsulfat als Gips ganze Gebirgsschichten bildet, ferner als Baryum-

sulfat (Schwerspat) und Strontiumsulfat (Cölestin). Auch die flüssigen Teile des Thier- und Pflanzenkörpers enthalten Sulfate, meistens der Alkalien.

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Schwefel mit Salpetersäure: $S + 2HNO_3 = H_2SO_4 + 2NO$.

2. Schwefeltrioxyd löst sich in Wasser unter starkem Zischen zu Schwefelsäure: $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$.

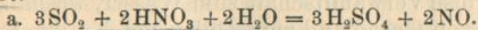
3. Fabrikmäfsig wird sie erhalten durch Oxydation von Schwefeldioxyd mit Salpetersäure oder deren Zersetzungsprodukten bei Gegenwart von Wasser und Luft in mit Bleiplatten bekleideten Räumen (Bleikammern). Eine wässerige Lösung von Schwefeldioxyd wird durch den atmosphärischen Sauerstoff nur langsam zu Schwefelsäure oxydiert; dies geschieht aber schneller, wenn eine Verbindung zugegen ist, welche leicht Sauerstoff abgibt. Solche Verbindungen sind Salpetersäure und Stickstoffdioxyd, welche dabei zu Stickstoffoxyd reduziert werden.

Das Schwefeldioxyd wird durch Verbrennen von Schwefel, meistens aber durch Rösten von Schwefelmetallen dargestellt, und zwar besonders aus Eisenkies (FeS_2), Kupferkies ($CuS + FeS$), Bleiglanz (PbS), Zinkblende (ZnS), welche dabei in Oxyde übergeführt werden, z. B. $2FeS_2 + 11O = Fe_2O_3 + 4SO_2$.

Die Salpetersäure (HNO_3) wird im Röstofen aus $2NaNO_3 + H_2SO_4$ entwickelt, indem diese Mischung in Tiegeln in den brennenden Schwefel oder in die Schwefelmetalle gestellt wird, und entweicht mit dem Schwefeldioxyd in die Bleikammern, in welche zugleich Wasserdämpfe und Luft eingeleitet werden.

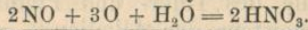
Die sich ansammelnde Säure (Kammersäure) enthält ca. 60 Proz. Schwefelsäure und wird durch Erhitzen zuerst in flachen Bleipfannen auf ca. 80 Proz. konzentriert (Pfannensäure), und da eine stärkere Säure beim Sieden Blei angreift, erfolgt die weitere Konzentration auf ca. 91—94 Proz. in Glas- oder Platingefäfsen (Rohe Schwefelsäure).

In den Bleikammern finden folgende Umsetzungen statt:

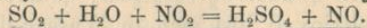


b. Das entstandene Stickstoffoxyd (NO) wird durch den Sauerstoff der Luft und durch den Wasserdampf zum Teil wieder in

Salpetersäure verwandelt, welche abermals eine neue Menge Schwefeldioxyd zu Schwefelsäure oxydiert:



c. Oder das Stickstoffoxyd verbindet sich mit dem Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd (NO_2), welches bei Gegenwart von Wasserdampf das Schwefeldioxyd ebenfalls zu Schwefelsäure oxydiert:

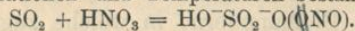


d. Das regenerierte Stickstoffoxyd unterliegt aufs neue denselben Umwandlungen wie in b und c.

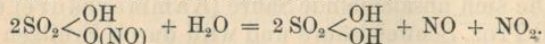
Könnte man bei diesem Kreislaufe jeden Verlust vermeiden, so würde man mit einer kleinen Menge Salpetersäure beliebige Mengen Schwefelsäure erzeugen können; da aber neben 1 Vol. Sauerstoff 4 Vol. Stickstoff eingeführt werden (durch Verwendung von Luft statt reinem Sauerstoff), so werden die Gase zu sehr verdünnt und müssen stets neu zugeführt werden; ferner muß der freie Stickstoff aus der Kammer entfernt werden, wobei derselbe einen Teil der Oxyde des Stickstoffs mit sich fortführt, welche jedoch wieder nutzbar gemacht werden, indem man die Gase (bevor sie in den hohen Schornstein gelangen, der den Luftzug unterhält) durch den sog. GAY-LUSSAC-Thurm strömen läßt; in diesen Thurm tropft über Koks starke Schwefelsäure, in der sich alle Oxyde des Stickstoffs lösen. Diese Lösung, die sog. nitrose Säure, läßt man in den sog. Gloverthurm, der ebenfalls mit Koks gefüllt ist und sich vor den Bleikammern befindet, herabtropfen; das einströmende Schwefeldioxyd entzieht der nitrosen Säure die Oxyde des Stickstoffs und führt sie wieder mit in die Bleikammern. Fehlt es bei diesem Vorgange an Wasser, so scheidet sich Nitrosylschwefelsäure, Nitrosulfonsäure $\text{HO}\text{SO}_2\text{O}(\text{NO})$, in der Form weißer Krystalle als sog. Bleikammerkrystalle ab, welche durch Wasser wieder in Schwefelsäure und $\text{NO}_2 + \text{NO}$ zerfallen (siehe unten).

Wahrscheinlicher erfolgt der Prozeß jedoch so:

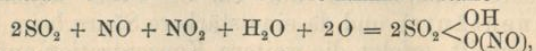
a. Zuerst entsteht Nitrosylschwefelsäure, welche nur bei gewissen Konzentrationen und Temperaturen beständig ist:



b. Die Nitrosylschwefelsäure wird in Berührung mit genügend Wasser oder verd. Schwefelsäure sofort zersetzt:



c. Hierauf entstehen wiederum Bleikammerkrystalle:



die wie bei b. wieder zerlegt werden.

Eigenschaften. Schwefelsäure, ist eine dicke farblose Flüssigkeit, welche durch Staub etc. sich leicht dunkler färbt; sie hat eine große Verwandtschaft zum Wasser, weshalb sie zum Trocknen von Gasen und zum Füllen von Exsikkatoren dient; sie mischt sich mit Wasser unter starker Wärme-

entwicklung, daher muß man beim Mischen stets die Schwefelsäure zum Wasser, und zwar in einem dünnen Strahle, gießen, da sonst förmliche Explosionen stattfinden. Infolge der großen Verwandtschaft zum Wasser entzieht die Schwefelsäure auch vielen organischen Verbindungen Sauerstoff und Wasserstoff im Verhältnisse des Wassers; hierauf beruht z. B. die Darstellung des Kohlenoxyds aus Oxalsäure, die des Äthylens aus Alkohol, die verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Zucker, Holz, Papier.

Leitet man die Dämpfe der Schwefelsäure über erhitzte Ziegelsteine, so zerfällt sie in Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff (siehe S. 63).

Die meisten Metalle lösen sich in kalter verd. Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff oder in heißer konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu schwefelsauren Salzen, nur Blei, Platin, Gold und einige seltene Metalle werden fast nicht angegriffen.

Schwefelsäure ist eine starke zweibasische Säure, bildet also zwei Reihen von Salzen und scheidet beim Erhitzen die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen ab.

Rohe oder englische Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum crudum, Vitriolöl, enthält 91—94 Proz. Schwefelsäure, bei 1,830—1,837 spez. Gew., und Verunreinigungen, wie Blei, Oxyde des Stickstoffs und, wenn die Rohmaterialien arsenhaltig waren, auch Arsen.

*Acidum sulfuricum dilutum besteht aus 1 Th. Schwefelsäure und 5 Th. Wasser.

Reine Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum, Acid. sulfuric. purum seu rectificatum wird durch Destillation roher Schwefelsäure erhalten; verdünnte Schwefelsäure destilliert zuerst, und wenn der Siedepunkt auf 330° gestiegen ist, destilliert reine Schwefelsäure, welche 1,5 Proz. Wasser enthält und ein spez. Gew. von 1,840 besitzt (siehe unten).

Wasserfreie Schwefelsäure erhält man beim Abkühlen reiner Schwefelsäure auf -25° oder indem man fertige Schwefelsäurekristalle in auf 0° bis -10° abgekühlte Schwefelsäure wirft. Sie bildet farblose Kristalle vom spez. Gew. 1,837, welche bei 10° schmelzen; sie läßt sich nicht unzersetzt destillieren; beim Erhitzen entweicht

erst Schwefeltrioxyd und bei 330° destilliert wieder eine 98,5 prozentige Schwefelsäure (Dissoziation, siehe S. 35).

Rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl (*Acidum sulfuricum fumans*). Diese Säure wird durch Erhitzen von geröstetem Eisenvitriol (Ferosulfat) erhalten. Beim Rösten geht Ferosulfat in Ferrisulfat über: $6\text{FeSO}_4 + 3\text{O} = 2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$, und Ferrisulfat zerfällt bei Weissglut: $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$.

Das abdestillierende Schwefeltrioxyd wird in geringen Mengen Wasser oder Schwefelsäure aufgefangen.

Das in den Retorten bleibende Eisenoxyd (Fe_2O_3) dient unter dem Namen Kolkothar, *Caput mortuum*, Englischrot, Pariserrot, als Farbe, Polierpulver etc.

Rauchende Schwefelsäure bildet eine dicke, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,85 bis 1,90; sie kann als eine Verbindung von Schwefelsäureanhydrid mit Schwefelsäurehydrat gelten und setzt auch beim Abkühlen farblose, bei 35° schmelzende Kristalle von

Pyro- oder Dischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$, ab, welche fabrikmäÙig durch Einleiten von SO_3 in konz. Schwefelsäure dargestellt wird. Beim Erhitzen zerfällt sie in H_2SO_4 und SO_3 (S. 90). Die Salze der Pyroschwefelsäure werden durch Erhitzen der primären schwefelsauren Salze erhalten, z. B. $2\text{KHSO}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Schwefelsaure Salze oder Sulfate erhält man entweder durch Lösen der betr. Metalle in Schwefelsäure oder durch Neutralisation einer Base mit Schwefelsäure, ferner auch durch Oxydation der Metallsulfide und Metallsulfite beim mäÙigen Glühen derselben an der Luft.

Auf diese Weise wird z. B. Kupfer- und Eisensulfat im GroÙen dargestellt: $\text{CuS} + 4\text{O} = \text{CuSO}_4$.

Die Sulfate der Alkalien, alkalischen Erden und des Bleis werden beim starken Erhitzen nicht verändert, die anderen zerfallen hierbei in Schwefeldioxyd oder Schwefeltrioxyd und Metall (oder Metalloxyd) und Sauerstoff.

Erkennung. 1. Schwefelsäure und die löslichen Sulfate geben mit Baryum- oder Bleisalzlösungen weiÙe Niederschläge von Baryumsulfat (BaSO_4) oder Bleisulfat (PbSO_4), welche in Säuren unlöslich sind.

2. Unlösliche Sulfate werden durch Schmelzen mit

Natriumkarbonat in lösliches Natriumsulfat übergeführt, in welchem man die Schwefelsäure wie vorerwähnt nachweist.

Schwefelheptoxyd, S_7O_7 , entsteht bei der Einwirkung der dunklen elektrischen Entladung (S. 69) auf ein trocknes Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff in der Form öliger, bei 0° erstarrender Tropfen, die beim Erwärmen in $2SO_3 + O$, mit Wasser in Schwefel und Sauerstoff zerfallen.

Überschwefelsäure, $H_2S_2O_8$ ist nur gelöst in Schwefelsäure und in ihren Salzen bekannt; sie entsteht bei der Elektrolyse 40-prozentiger Schwefelsäure, wobei diese in ihre Ionen (S. 19) $SO_4 + H_2$ zerfällt und sich dann die Gruppe SO_4 an ein Molekül H_2SO_4 anlagert; analog werden die Salze durch Elektrolyse gewonnen. Die Säure und ihre Salze, die Persulfate, zeigen die Eigenschaften des Wasserstoffsuperoxyds, indem sie oxydierend und auch reduzierend wirken; hingegen zersetzen sie Kaliumpermanaganat nicht.

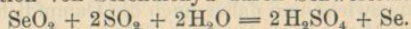
3. Selen.

Atomgewicht 78,9 = Se.

Findet sich nur selten, gebunden an einige Metalle, z. B. als Bleiselenid, $PbSe$; ferner in kleiner Menge, gebunden an Schwefel, als Selen Schwefel; es begleitet die meisten Schwefelmetalle in geringerer Menge und setzt sich bei der Schwefelsäurefabrikation im Schlamm der Bleikammern ab. Es ist wie der Schwefel in verschiedenen allotropischen Modifikationen bekannt, nämlich:

1. als amorphe, schwarze, glasige Masse, vom spez. Gew. 4,28, löslich in Schwefelkohlenstoff, erhalten durch rasches Abkühlen von geschmolzenem Selen;

2. als rotes amorphes Pulver, vom spez. Gew. 4,26, löslich in Schwefelkohlenstoff, Elektrizität nicht leitend, erhalten durch Reduktion von Selendioxyd durch Schwefeldioxyd:



3. in dunkelroten Kriställchen, erhalten durch Verdunsten der Schwefelkohlenstofflösung obiger Modifikationen;

4. als kristallinische, metallische, bleigraue Masse, vom spez. Gew. 4,8, leitet die Elektrizität, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff, wird erhalten durch Erhitzen von amorphem Selen auf 97° oder durch langsames Abkühlen von geschmolzenem Selen.

Selen schmilzt bei 217°, siedet bei 660°, verbrennt an der Luft mit rötlich-blauer Flamme zu weißem, kristallinischem Selendioxyd, SeO_2 , welches rettichähnlich riecht. In konz. Schwefelsäure löst sich Selen mit grüner Farbe unter teilweiser Bildung von seleniger Säure, H_2SeO_4 .

4. Tellur.

Atomgewicht 127,6 (?) = Te.

Findet sich nur selten, gediegen oder gebunden an Metalle, als Schrifitzerz, $(AuAg_3)Te_3$, als Tetradymit, Bi_2Te_3 , Tellursilber,

Ag_2Te , Tellurblei, PbTe , etc. Aus telluriger Säure, H_2TeO_3 , wird es durch Schwefeldioxyd als amorphes, schwarzes Pulver vom spez. Gew. 5,9 gefällt; geschmolzen erstarrt es zu silberglänzenden, metallähnlichen Rhomboedern vom spez. Gew. 6,4; es leitet Wärme und Elektrizität, schmilzt bei 450° , siedet bei etwa 1000° und verbrennt, an der Luft erhitzt, mit blaugrüner Flamme zu weißem, kristallinischem Telluroxyd, TeO_2 .

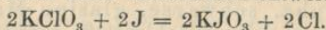
Natriumtellurat, Na_2TeO_4 , ein weißes kristallinisches, wasserlösliches Pulver, findet medizinische Anwendung.

Gruppe der Halogene.

Fluor. Chlor. Brom. Jod.

Diese einwertigen Elemente unterscheiden sich von allen anderen Elementen dadurch, daß ihre Verbindungen mit Wasserstoff starke Säuren und ihre Verbindungen mit Metallen die Salze dieser Säuren sind, weshalb man diese Elemente auch Halogene oder Salzbildner nennt (*άλς*, Salz, *γεννάω*, erzeugen).

Mit steigendem Atomgewicht nimmt die Verwandtschaft dieser Elemente zum Wasserstoff ab, zum Sauerstoff zu. Chlor verdrängt Brom und Jod, Brom das Jod aus seinen Wasserstoffverbindungen, während umgekehrt Jod das Brom und Chlor, Brom das Chlor aus seinen Sauerstoffverbindungen verdrängt. Z. B. erhält man Kaliumjodat, indem man Jod zu einer Lösung von Kaliumchlorat setzt, wobei das Chlor unter Aufbrausen entweicht:



Die Verwandtschaft des Fluors zum Wasserstoff ist so groß, daß die Trennung dieser Elemente lange nicht gelungen ist, während die Verwandtschaft zum Sauerstoff so gering ist, daß Oxyde und Oxysäuren des Fluors noch nicht erhalten wurden.

Das Atomgewicht und daher auch die Dampfdichte des Broms ist nahezu das Mittel von dem des Chlors + Jods, und in allen seinen Eigenschaften steht Brom zwischen beiden.

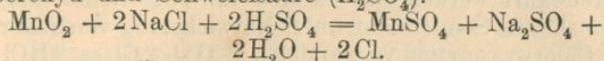
1. Chlor.

Atomgewicht 35,4 = Cl.

Vorkommen. Nur in Verbindung mit gewissen Metallen; namentlich mit Natrium als Kochsalz (Seesalz, Steinsalz) in größter Menge, ferner noch in bedeutender Menge mit Kalium und Magnesium (siehe diese).

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Chlorwasserstoffsäure (HCl) mit Mangansuperoxyd oder anderen Superoxyden: $\text{MnO}_2 + 4\text{HCl} = \text{MnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl}$. Das entstandene MnCl_2 wird in der Technik wieder in MnO_2 übergeführt (WELDON'S Prozess, s. Manganochlorid.)

2. Durch Erhitzen von Natriumchlorid (NaCl), Mangan-superoxyd und Schwefelsäure (H_2SO_4):



3. Durch Übergießen von Chlorkalk mit Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure (Prozess bei Chlorkalk).

Man benutzt dieses Verfahren in der Bleicherei und zur Entwickelung kleiner Mengen von Chlor, welche als Desinfektionsmittel dienen sollen, für Leichenzimmer etc.

Wie Chlorkalk verhalten sich auch alle anderen unterchlorigsauren, ferner alle chlorig- und chlorsauren, sowie viele andere leicht Sauerstoff abgebende Salze (z. B. Kaliumdichromat, Baryum-superoxyd) gegen Salzsäure, und es lassen sich diese Methoden oft mit Vorteil zur Darstellung des Chlors im kleinen benutzen.

Darstellungsmethoden zu technischen Zwecken:

1. Chlorwasserstoffsäure wird mit Luft gemengt über erhitzte Ziegelsteine geleitet (DEACONS Prozess): $2HCl + O = H_2O + 2Cl$.

Diese Zersetzung findet noch leichter statt, wenn die Ziegelsteine mit einer Cuprisulfatlösung getränkt werden. Das Cuprisalz bleibt unverändert und kann lange benutzt werden (S. 8).

2. Das vielfach als Nebenprodukt erhaltene Magnesiumchlorid zerfällt beim Abdampfen seiner wässrigen Lösung zum Teil in Chlorwasserstoffsäure und Magnesiumoxyd: $MgCl_2 + H_2O = MgO + 2HCl$; die zurückbleibende Verbindung von Magnesiumoxychlorid, $MgCl_2 + MgO$, zerfällt beim Erhitzen im Luftstrom in Magnesiumoxyd und Chlor. Ersteres wird in der erhaltenen HCl gelöst und wieder in den Kreislauf der Chlorfabrikation zurückgeführt.

3. Durch Elektrolyse von Natriumchloridlösung (siehe Natriumcarbonat 3.).

Eigenschaften. Grünlich-gelbes giftiges Gas (*κλωρός*, grünlich-gelb), $2\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft, von ersticken-dem Geruche, die Respirationsorgane heftig angreifend. Bei 0° und einem Drucke von 6 Atmosphären, oder bei -35° unter gewöhnlichem Luftdrucke, verdichtet es sich zu einer gelblichen Flüssigkeit, schwerer als Wasser und nicht damit mischbar; bei -102° erstarrt es; flüssiges Chlor greift Eisen nicht an und kommt daher in schmiedeeisernen Zylindern in den Handel. 1 Vol. Wasser löst bei 8° 3 Vol. Chlorgas auf; in folgedessen, und da es sich mit Quecksilber verbindet, fängt man es bei seiner Darstellung über heißem Wasser auf, in dem es nur wenig löslich ist (S. 39).

Chlorwasser (*Aqua chlorata, Aqua Chlori) ist eine Lösung des Chlors in Wasser, welche mindestens

0,4 Gewichtsprocente enthält; es muß unter Lichtabschlufs aufbewahrt werden, da es sich im Tageslichte langsam, schneller im Sonnenlicht, unter Entwicklung von Sauerstoff in Chlorwasserstoff verwandelt: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$. Kühlt man gesättigtes Chlorwasser auf 0° ab, so scheiden sich gelbliche Schuppen von der Zusammensetzung $\text{Cl}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ ab, welche Chlorhydrat heißen.

Chlor ist an der Luft nicht brennbar, unterhält aber das Brennen von Kerzen unter Kohlenstoff- (Ruß-) abscheidung. Zu den Metallen und vielen Metalloiden, namentlich aber zu Wasserstoff besitzt es eine sehr starke Verwandtschaft; ein Gemenge von gleichen Teilen Chlor und Wasserstoff verbindet sich im zerstreuten Tageslicht allmählich, im Sonnenlichte unter Explosion sofort zu Chlorwasserstoff. Eine Wasserstoffflamme brennt in Chlorgas weiter, und umgekehrt brennt Chlorgas in Wasserstoff weiter (S. 65). Vielen organischen Verbindungen, welche neben Kohlenstoff Wasserstoff und auch wohl Sauerstoff enthalten, entzieht es Wasserstoff unter Chlorwasserstoffbildung; so entzündet sich mit Terpentinöl (einer Verbindung von Kohlenstoff mit Wasserstoff) getränktes Papier, wenn man es in eine mit Chlor gefüllte Flasche wirft, unter Ausstoßen von Ruß (Kohlenstoff).

Diese Erscheinungen erklären sich aus der bei der Vereinigung des Wasserstoffs der betr. Verbindungen mit Chlor freiwerdenden Wärmemenge, welche das Gas zum Glühen erhitzt, während anwesender Kohlenstoff als Ruß abgeschieden wird. Phosphor, dünne Kupferblättchen, gepulvertes Arsen- oder Antimonmetall etc. entzünden sich, in Chlorgas gebracht, von selbst und verbrennen zu den entsprechenden Chlorverbindungen.

Chlor zerstört alle Pflanzenfarbstoffe und zwar in einigen Fällen, weil es sich mit denselben verbindet, meistens aber infolge seiner großen Verwandtschaft zum Wasserstoff, indem es bei Anwesenheit von Wasser sich mit dem Wasserstoff desselben verbindet und naszierenden Sauerstoff abscheidet: $\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} = 2\text{HCl} + \text{O}$.

Hierauf beruht auch die desinfizierende Wirkung, d. h. die Zerstörung ansteckender und übelriechender Substanzen durch Chlor. Bringt man trockene, gefärbte

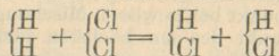
Baumwolle in trockenes Chlor, so bleibt die Farbe unverändert, verschwindet aber rasch, wenn die Wolle befeuchtet wird.

Erkennung. Freies Chlor macht aus Jodkalium Jod frei, weshalb es Jodkaliumstärkekleister bläut; ferner entfärbt es Indigolösung und feuchtes Lackmuspapier.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

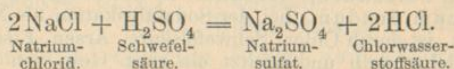
Chlorwasserstoffsäure, HCl. *Vorkommen.* Frei in den Vulkangasen; in geringer Menge im Magensaft, wo sie eine wichtige Rolle bei der Verdauung spielt.

Darstellung. 1. Ein Gemisch gleicher Volumina Wasserstoff und Chlor (Chlorknallgas) kann im Dunkeln unverändert aufbewahrt werden; im zerstreuten Tageslichte vereinigen sich beide Gase allmählich, im direkten Sonnenlichte hingegen sofort unter Explosion, zu Chlorwasserstoff. Das Volumen der Gase bleibt dabei unverändert.



2. Durch Einwirkung von Chlor auf Wasser und viele organische Verbindungen. (Siehe bei Chlor.)

3. Die Darstellung im Großen geschieht durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Natriumchlorid:



Die Chlorwasserstoffsäure des Handels (die Salzsäure S. 100) wird fast nur nach diesem Prozesse als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach **LEBLANC** gewonnen.

4. Aus roher Salzsäure durch Kochen (siehe unten).

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, sauer schmeckendes, blaues Lackmuspapier rötendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, $1\frac{1}{4}$ mal schwerer als Luft, an der Luft rauchend (weil es aus derselben Wasser anzieht und damit eine weniger flüchtige Verbindung gibt, die sich deshalb als Dampf ausscheidet), durch einen Druck von 40 Atmosphären bei 15° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar.

1 Vol. Wasser löst bei 15° das 450fache Volumen des Gases und bildet damit eine rauchende, farblose,

stark saure Flüssigkeit von 1,21 spez. Gew., welche 43 Gewichtsprocente HCl enthält.

Die wässrige Lösung der Chlorwasserstoffsäure wird gewöhnlich Salzsäure genannt.

Jede konzentrierte Salzsäure läßt beim Erhitzen so lange Chlorwasserstoffgas entweichen, bis der Rückstand nur noch 20 Prozent HCl enthält; diese 20prozentige Salzsäure hat das spez. Gew. 1,10 und destilliert bei 110° ohne Zersetzung; aus verdünnter Salzsäure hingegen entweicht beim Erhitzen zuerst so lange Wasser, bis der Rückstand 20 Proz. Salzsäure enthält (S. 39).

Solche unverändert destillierenden Gemische sind keine chemischen Verbindungen, denn die Zusammensetzung des Destillates ändert sich mit dem Drucke, unter welchem die Destillation stattfindet, was bei wirklich chem. Verbindungen nicht geschieht.

Bei der Destillation homogener Flüssigkeitsgemische findet ein fortwährendes Steigen des Siedepunktes statt, indem die niedriger siedenden Bestandteile zuerst übergehen; tritt nun z. B. der Fall ein, daß der Siedepunkt bei gewissen Mischungsverhältnissen höher ist, als der Siedepunkt des am höchsten siedenden Bestandteiles, so wird bei der Destillation der eine oder andere Bestandteil vorwiegend abdestillieren bis schliesslich eine Mischung bleibt, welche den höchsten Siedepunkt besitzt und daher unverändert überdestillieren muß, da ja der Siedepunkt während dieser Destillation nicht sinken kann.

Rohe Salzsäure, *Acidum hydrochloricum*, *Acidum muriaticum crudum*, bei der Sodafabrikation als Nebenprodukt gewonnen, ist durch Chlor, Schwefelsäure, Arsen, Eisen etc. verunreinigt, daher gelb und besitzt ein spez. Gew. von 1,158—1,170, entsprechend einem Gehalte von 22—33 Proz. HCl.

Reine Salzsäure, **Acidum hydrochloricum*, durch wiederholte Destillation roher Salzsäure erhalten, ist eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,124, 25 Proz. HCl enthaltend.

Verdünnte Salzsäure, **Acid. hydrochloric. dilutum*, besteht aus gleichen Teilen Wasser und reiner Salzsäure.

Leitet man einen galvanischen Strom, dessen Polen aus Kohle bestehen, da Metalle vom freiwerdenden Chlor angegriffen werden, durch eine wässrige Lösung des Chlorwasserstoffs, so entwickeln sich am - Pol ebenso viele Raumteile Wasserstoff wie am + Pol Chlor.

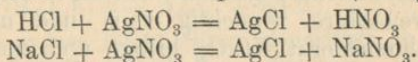
Leitet man über erhitztes metallisches Kalium oder Natrium Chlorwasserstoffsäuregas, so entweicht die Hälfte des angewandten Volumens als Wasserstoff:



Chlorwasserstoffsäure löst die meisten Metalle unter Bildung von Chloriden und Entwicklung von Wasserstoff auf, z. B. $2\text{HCl} + \text{Zn} = \text{ZnCl}_2 + 2\text{H}$; Quecksilber, Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Antimon, Wismut, Blei und die Platinmetalle werden nicht oder kaum angegriffen.

Chlorwasserstoffsäure Salze oder Chloride werden durch direkte Vereinigung der Elemente, gewöhnlich aber durch Einwirkung der Chlorwasserstoffsäure auf Metalle, Metalloxyde oder Metallhydroxyde erhalten.

Erkennung. Mit Superoxyden erhitzt, gibt HCl neben Chloriden freies Chlor (S. 96). Chlorwasserstoffsäure und alle löslichen Chloride geben mit Silbernitrat (AgNO_3) einen weissen, käsigen, am Lichte dunkler werdenden Niederschlag von Silberchlorid (AgCl), welches sich in Ammoniak, aber nicht in Salpetersäure (HNO_3) löst:

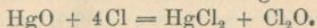


b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Chlormonoxyd, Cl_2O .	Unterchlorige Säure, HClO .
(Chlortrioxyd, Cl_2O_3 .)	(Chlorige Säure, HClO_2 .)
Chlordioxyd, Cl_2O_2 .	—
Chlortetroxyd, Cl_2O_4 .	—
(Chlorpentoxyd, Cl_2O_5 .)	Chlorsäure, HClO_3 .
—	Überchlorsäure, HClO_4 .

Chlortrioxyd, chlorige Säure und Chlorpentoxyd sind frei nicht bekannt, hingegen ist Chlortetroxyd als gemischtes Chlortrioxyd und Chlorpentoxyd zu betrachten.

Chlormonoxyd, Cl_2O . Man leitet kaltes, trockenes Chlorgas über kaltes, trockenes Quecksilberoxyd und verdichtet die entweichenden Dämpfe in einer Kältemischung:



Rote, bei $+5^\circ$ siedende und dann ein gelbrotes, giftiges, stark oxydierendes, unangenehm riechendes Gas bildende Flüssigkeit, welche bald in ihre Bestandteile zerfällt, was oft, besonders beim Erschüttern, Erhitzen oder bei Berührung mit Schwefel, Phosphor, organischen Substanzen, unter Explosion geschieht.

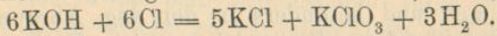
Unterchlorige Säure, HClO . Wasser löst Chlormonoxyd reichlich auf zu einer gelben Flüssigkeit: $\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}$, welche doppelt so oxydierend als Chlor wirkt: $2\text{HClO} = 2\text{HCl} + 2\text{O}$.

Unterchlorige Säure ist nur in wässriger Lösung bekannt; verdünnt kann diese destilliert werden (siehe S. 102), konzentriert zersetzt sie sich beim Erhitzen und im Sonnenlicht; mit Salzsäure

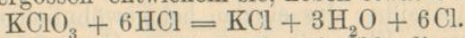
Chlorsäure, HClO_3 , ist nur in wässriger Lösung bekannt, welche man durch Zersetzen von chlorsaurem Baryum mit verdünnter Schwefelsäure erhält; es entsteht unlösliches Baryumsulfat (BaSO_4) und die Lösung enthält Chlorsäure: $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{HClO}_3$.

Durch Abdampfen unter der Luftpumpe erhält man eine etwa 40% HClO_3 enthaltende, farblose, saure Flüssigkeit, welche sich am Lichte oder bei 40° zu Überchlorsäure zersetzt (S. 102) und so stark oxydierend wirkt, daß sie Alkohol, Phosphor, Papier etc. beim Übergießen entzündet. Mit Salzsäure entwickelt sie Chlor: $\text{HClO}_3 + 5\text{HCl} = 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cl}$.

Chlorsaure Salze oder Chlorate erhält man, gemengt mit Chloriden, wenn man Chlor in heisse und konzentrierte Lösungen von Basen leitet (S. 102):



Chlorate geben leicht ihren Sauerstoff ab und zersetzen sich deshalb unter heftiger Explosion, wenn sie mit entzündlichen oder explodierbaren Körpern, wie Phosphor, Schwefel, Schwefelantimon, Zucker etc., zerrieben oder erhitzt werden. Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzer besteht aus Schwefelantimon und Kaliumchlorat und entzündet sich beim Reiben an der roten Phosphor enthaltenden Reibfläche. Durch Silbernitrat werden die Chlorate aus ihren Lösungen nicht gefällt; für sich erhitzt, zerfallen sie ohne Explosion in Perchlorate (siehe unten) und dann in Chloride und Sauerstoff. Mit Salzsäure übergossen entwickeln sie, neben etwas ClO_2 , Chlor:



Mit Schwefelsäure erhitzt geben sie Chlordioxyd (S. 102).

Überchlorsäure, HClO_4 , entsteht aus Chlorsäure durch Licht oder Wärme: $3\text{HClO}_3 = \text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cl} + 4\text{O}$.

Gewöhnlich gewinnt man sie durch Destillation von überchlorsaurem Kalium mit Schwefelsäure. Sie ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, welche heftig oxydiert und deshalb Kohle, Papier, Holz und andere organische Stoffe unter Explosion entzündet, auf die Haut gebracht schmerzliche Wunden erzeugt und nach einigen Tagen selbst im Dunkeln unter Explosion zerfällt. Dagegen ist die wässrige Lösung beständig, nicht oxydierend und durch Salzsäure oder Schwefelsäure nicht zersetzbar.

Überchlorsaure Salze oder Hyperchlorate erhält man, indem man z. B. Kaliumchlorat etwas über seinen Schmelzpunkt

Verwandtschaft zum Sauerstoff (S. 61) ist er ein starkes Reduktionsmittel (S. 64), indem er vielen Sauerstoffverbindungen in der Hitze oder im naszierenden Zustande unter Bildung von Wasser den Sauerstoff entzieht.

Infolge seiner Leichtigkeit diffundiert (S. 38) der Wasserstoff unschwer durch tierische oder pflanzliche Membranen sowie durch glühende Metallbleche aus Eisen, Platin, Palladium, welche letztere für andere Gase undurchdringlich sind.

Gruppe des Sauerstoffs.

Sauerstoff. Schwefel. Selen. Tellur.

Zweiwertige Elemente, von denen die drei letzteren auch vier- und sechswertig auftreten können und große Ähnlichkeit in ihrem Verhalten zeigen. Mit der Zunahme des Atomgewichtes findet Abnahme der Flüchtigkeit, Zunahme des spez. Gewichtes, des Schmelz- und Siedepunktes, sowie der Übergang vom metalloiden Zustande in einen mehr metallischen statt. Alle 4 Elemente geben bei höherer Temperatur mit 2 Atomen Wasserstoff direkt Verbindungen, die mit Ausnahme des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig und von säureartigem Charakter sind und bei entsprechend hoher Temperatur wieder in ihre Bestandteile zerfallen. Beziehungen der Elemente dieser Gruppe zu den Elementen der Chromgruppe siehe bei letzterer.

1. Sauerstoff oder Oxygenium.

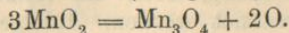
Atomgewicht 16 = O.

Vorkommen. Frei in der Luft (21 Vol.-Proz.); gebunden im Wasser, in den meisten Tier- und Pflanzenstoffen, sowie Mineralien, so daß er ungefähr die Hälfte des Gewichtes unseres Planeten ausmacht.

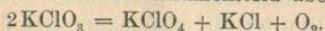
Darstellung. 1. Durch Elektrolyse des Wassers; am positiven Pol scheidet sich in derselben Zeit ein Volumen Sauerstoff ab, in welcher sich am negativen Pol zwei Volumina Wasserstoff entwickeln (S. 58).

2. Durch Glühen von Quecksilberoxyd (HgO), welches dabei in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

3. Durch Glühen von Braunstein (Mangansuperoxyd, MnO₂), welcher unter Abgabe von Sauerstoff in eine niedrigere Oxydationsstufe (Manganoxyduloxyd) übergeht:



erhitzt, wobei es zunächst einen Teil seines Sauerstoffes abgibt und in Kaliumperchlorat und Kaliumchlorid übergeht:



Erst bei höherer Temperatur wird dann das Kaliumperchlorat vollständig in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt.

Die Hyperchlorate unterscheiden sich von den Chloraten dadurch, daß sie durch HCl nicht angegriffen werden, mit Schwefelsäure kein explosives Chlordioxyd entwickeln, sowie durch ihre Schwerlöslichkeit in Wasser.

2. Brom.

Atomgewicht 79,8 = Br.

Vorkommen. Nur gebunden, hauptsächlich an Natrium und Magnesium neben deren Chloriden, im Meerwasser und in den darin lebenden Pflanzen und Tieren, dann in vielen Solquellen (Kreuznach, Kissingen) und Salzablagerungen und besonders in den sog. Abraumsalzen, welche das Stafsfurter Steinsalzlager (siehe Kaliumchlorid) überdecken.

Silberbromid findet sich als das seltene Mineral Bromit.

Darstellung. Beim Abdampfen des Meerwassers scheiden sich zuerst die schwerer löslichen Chloride ab und die leicht löslichen Bromsalze bleiben in Lösung, aus welcher man das Brom abscheidet durch Destillation mit Mangansuperoxyd und Schwefelsäure (analog dem Chlor) oder durch Einleiten von Chlor (Prozess unten); ebenso gewinnt man es aus den Mutterlaugen (S. 40) der Stafsfurter Chlorkaliumfabriken.

Eigenschaften. Dunkelbraunrote, giftige Flüssigkeit (neben Quecksilber das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Element), vom spez. Gew. 3,18 bei 0°, bei 63° siedend, schon bei gewöhnlicher Temperatur stark flüchtig. Bei -7,3° erstarrt es zu einer kristallinischen rotbraunen Masse. Es besitzt einen unangenehmen Geruch (*βρωμος*, Gestank), zerstört die Haut, und seine Dämpfe greifen die Schleimhäute heftig an. Es löst sich in 30 Teilen Wasser zu einer roten Flüssigkeit (Bromwasser); leicht löst es sich in Äther, Schwefelkohlenstoff und Chloroform mit braunroter Farbe. Mit Wasser bildet es bei 0° kristallisiertes Bromhydrat $\text{Br}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Es hat chemisch die größte Ähnlichkeit mit Chlor, aber ge-

ringere Verwandtschaft zu den Metallen, als dieses, weshalb die Bromide durch Chlor zersetzt werden, z. B.



Wasser zersetzt es nur sehr langsam, oxydiert aber viele Stoffe bei Gegenwart von Wasser; mit Wasserstoff vereinigt es sich erst beim Erwärmen, nicht im Sonnenlichte. Mit Brom getränkte Kieselguhrstangen bilden das feste Brom (*Bromum solidificatum*) des Handels.

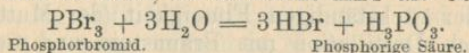
Erkennung. Brom färbt Stärkekleister orange, in Schwefelkohlenstoff oder Chloroform löst es sich braunrot.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Bromwasserstoffsäure, HBr. *Darstellung.* 1. Wasserstoff und Brom vereinigen sich nicht im Sonnenlichte, sondern erst, wenn man ihre Dämpfe durch eine rotglühende Röhre, welche fein verteiltes Platin enthält, leitet.

2. Durch Destillation von Bromkalium mit Schwefelsäure erhält man, analog dem Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, aber zugleich wird ein Teil desselben zersetzt, so daß auch freies Brom und Schwefeldioxyd entsteht: $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br} + \text{SO}_2$. Diese Zersetzung wird bei Gegenwart von Phosphor oder bei Anwendung von Phosphorsäure statt Schwefelsäure vermieden.

3. Erwärmt man Phosphortribromid mit Wasser, oder läßt man zu amorphem Phosphor unter Wasser Brom fließen und erwärmt, so entweicht HBr als Gas:



Phosphorbromid.

Phosphorige Säure.

4. Eine wässrige Lösung von HBr erhält man durch Einleiten von H_2S in, in Wasser verteiltes, Brom und Verjagen des überschüssigen H_2S durch vorsichtiges Erwärmen: $\text{H}_2\text{S} + 2\text{Br} = 2\text{HBr} + \text{S}$.

Eigenschaften. Farbloses Gas, stechend riechend, an der Luft rauchend, erst bei 800° teilweise zerfallend, durch starken Druck flüssig werdend, in Wasser leicht löslich. Die wässrige Lösung siedet konstant bei 125° und enthält dann 48 Proz. HBr (S. 100). *Acidum hydrobromicum enthält 25 Proz. HBr und 75 Proz. Wasser.

Erkennung. Mit Silbernitrat giebt sie und ihre Salze, die Bromide, einen gelblich-weißen Niederschlag von

Silberbromid, AgBr, unlöslich in Salpetersäure, löslich in Ammoniak. Versetzt man die Lösung eines Bromids mit Chlorwasser, so wird Brom frei, das sich in zugesetztem Schwefelkohlenstoff mit braunroter Farbe löst.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Man kennt bis jetzt noch kein Oxyd des Broms, sondern nur folgende Oxysäuren, und zwar nur in wässriger Lösung. Dieselben werden wie die betr. Chlorverbindungen dargestellt.

Unterbromige Säure, HBrO .

Bromsäure, HBrO_2 .

Überbromsäure, HBrO_3 .

Unterbromigsäure Salze (Hypobromite) und bromsaure Salze (Bromate) werden wie die analogen Chlorverbindungen erhalten und haben mit diesen die größte Ähnlichkeit.

3. Jod.

Atomgewicht 126,5 = J.

Vorkommen. Nur gebunden an Metalle in manchen Salzquellen (Tölz), sowie in geringer Menge im Meerwasser, aus welchem es viele Seetiere, und namentlich alle im Meere lebenden Algen, in sich aufnehmen; ferner in der Schilddrüse, im Chilisalpeter und Steinsalz; gebunden an Silber und Blei als seltenes Mineral.

Darstellung. Meertange (Algen der Gattung Fucus) werden verbrannt und die Asche (Kelp oder Varec genannt) mit Wasser ausgelaugt; hierauf werden durch Abdampfen die schwerer löslichen Chloride abgeschieden und aus der rückständigen Flüssigkeit (der Mutterlauge S. 40) durch Destillation mit Braunstein und Schwefelsäure (Prozess wie beim Chlor) oder Einleiten von Chlor (S. 107) das Jod erhalten: $\text{KJ} + \text{Cl} = \text{KCl} + \text{J}$.

In der Mutterlauge des Chilisalpeters findet sich Natriumjodat, aus welchem durch Einleiten von Schwefeldioxyd das Jod frei gemacht und gewonnen wird (Prozess S. 89).

Eigenschaften. Graue, giftige, metallisch glänzende Blättchen vom spez. Gew. 4,95, bei 113° schmelzend, bei 180° sich in prachtvoll veilchenblaue (*ιώδης*, veilchenblau) Dämpfe verwandelnd. Jod verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur, besitzt einen chlorähnlichen, doch nicht so stickenden Geruch, verbindet sich nur beim vorsichtigen Erwärmen direkt mit Wasserstoff, zersetzt

Wasser nicht, oxydiert aber viele Stoffe bei Gegenwart von Wasser, färbt die Haut braun; in Wasser ist es kaum löslich, aber leicht in Alkohol (*Tinctura Jodi), Äther und wässriger Kaliumjodidlösung mit brauner Farbe, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe.

Mit Chlor verbindet es sich zu flüssigem Jodmonochlorid, JCl , oder zu Jodtrichlorid, JCl_3 (Jodum trichloratum), pomeranzengelben, leichtlöslichen Nadeln.

Erkennung. Mit Stärkekleister bildet freies Jod eine tiefblaue, beim Erwärmen unter Entfärbung sich zersetzende Verbindung; hierdurch können die geringsten Mengen nachgewiesen werden.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Jodwasserstoffsäure, HJ . *Darstellung.* Ähnlich wie HBr aus Wasserstoff und Joddämpfen, Phosphorjodid (PJ_3) und Wasser, Einleiten von H_2S in Jod, das in Wasser fein verteilt ist.

Eigenschaften. Farbloses Gas, leicht zersetzlich, an der Luft rauchend, bei 0° und 4 Atmosph. Druck flüssig werdend, in Wasser leicht löslich; die wässrige Lösung zeigt bei 126° konstanten Siedepunkt und enthält dann 57 Proz. HJ (S. 100). Bei 518° beginnt HJ zu zerfallen, durch Sauerstoff oder oxydierende Substanzen wird sie zersetzt: $2HJ + O = H_2O + 2J$, weshalb sie ein starkes Reduktionsmittel ist.

Erkennung. Mit Silbernitrat giebt HJ und ihre Salze, die Jodide, einen hellgelben Niederschlag von Silberjodid (AgJ), unlöslich in Ammoniak (Unterschied von $AgCl$ und $AgBr$) und in Salpetersäure. Chlor und Brom setzen aus der freien Säure und den Jodiden Jod in Freiheit ($HJ + Cl = HCl + J$), welches an der violetten Lösung in zugesetztem Schwefelkohlenstoff oder durch die Blaufärbung von Stärkekleister zu erkennen ist.

b. Verbindungen mit Sauerstoff.

Es sind nur folgende Verbindungen bis jetzt bekannt:

Jodpentoxyd, J_2O_5 .

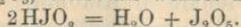
Jodsäure, HJO_3 .

Überjodsäure, HJO_4 .

Jodsäure, HJO_3 , Acidum jodicum, erhält man durch Erhitzen von Jod mit rauchender Salpetersäure: $6J + 10HNO_3$

$= 6\text{HJO}_3 + 10\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Verdampft man die Lösung zur Trockne, so entweicht Wasser und

Jodpentoxyd, J_2O_5 , bleibt als weißes Pulver zurück:



Löst man dasselbe in Wasser und konzentriert die Lösung, so scheidet sich die Jodsäure in weißen Tafeln ab.

Jodsaure Salze oder **Jodate**, z. B. Natriumjodat, erhält man durch Lösen von Jod in Natriumhydrat und Abdampfen zur Trockne; hierbei entsteht stets neben dem Jodid ein Jodat und nicht, analog wie beim Chlor und Brom, ein unterjodigsaures Salz: $6\text{J} + 6\text{KOH} = 5\text{KJ} + \text{KJO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Schwefeldioxyd und andere Reduktionsmittel machen aus den Jodaten Jod frei (S. 89).

Überjodsäure, HJO_4 , bildet mit $2\text{H}_2\text{O}$ farblose Kristalle und entsteht durch Einwirkung von Jod auf Überchlorsäure:



4. Fluor.

Atomgewicht 19 = F.

Vorkommen. Nur an Metalle gebunden in vielen Mineralien, von denen die wichtigsten Flußspat, CaF_2 , und Kryolith, $3\text{NaF} + \text{AlF}_3$, sind, ferner im Phosphorit und Apatit (siehe Phosphor), in geringer Menge in Mineralquellen, Pflanzenaschen, den Knochen und Zähnen. Flußspat von Wölsendorf soll Spuren freien Fluors enthalten.

Darstellung. Wasserfreier Fluorwasserstoff in einem Platinapparate (da sich freies Fluor mit dem Materiale anderer zur Darstellung verwendeter Gefäße verbindet) bei sehr starker Abkühlung dem galvanischen Strome ausgesetzt, zerfällt in seine Bestandteile, wobei sich nur ein Teil des freien Fluors mit dem Platin zu PtF_4 verbindet.

Eigenschaften. Schwach grünlichgelbes, schwer verdichtbares, die Atmungsorgane heftig reizendes Gas, 1,26 mal schwerer als Luft, mit welchem sich Jod, Schwefel, Silicium, Arsen, Antimon, Bor, Phosphor, Kohlenstoff und alle Metalle (nur Gold und Platin werden schwer angegriffen) schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Flammerscheinung verbinden. Weingeist, Äther, Terpentinöl, Benzol und viele andere organische Verbindungen entzünden sich im Fluorgase, da sich deren Wasserstoff mit dem Fluor verbindet. Mit Wasserstoff verbindet es sich schon im Dunkeln bei -25^0 ; mit Wasser giebt es HF und ozonisierten Sauerstoff. Es zersetzt die Verbindungen

des Chlors, Broms, Jods, und besitzt von allen Elementen die grösste chemische Affinität; nur mit Sauerstoff verbindet es sich nicht.

a. Verbindungen des Fluors.

Fluorwasserstoffsäure oder Flufssäure, HF.

Vorkommen. Nur in ihren Salzen, den Fluoriden.

Darstellung. Man erhitzt eine Fluorverbindung mit konz. Schwefelsäure in einer Platin- oder Bleiretorte:



Eigenschaften. Farbloses, an der Luft stark rauchendes Gas, sich in Kältemischung zu einer farblosen, sehr flüchtigen Flüssigkeit verdichtend, die bei 19° siedet und bei -102,5° erstarrt, und höchst ätzend ist, infolgedessen ihre Dämpfe beim Einatmen tödlich wirken können. Sie löst fast alle Metalle unter Wasserstoffentwicklung auf, nur Gold und Platin werden nicht, Blei wenig angegriffen; wasserfrei greift sie Glas nicht an, dies geschieht aber, sobald eine Spur Feuchtigkeit vorhanden ist; die sehr beständige Lösung in Wasser kann deshalb nur in Platin- oder Guttaperchaflaschen aufbewahrt werden; dieselbe siedet konstant bei 120° und enthält dann 35 Proz. HF. Ihre wichtigste Eigenschaft besteht darin, mit Silicium (dem Hauptbestandteile des Glases) die gasförmige Verbindung SiF₄ einzugehen, weshalb sie zum Ätzen von Glas und Porzellan und zum Lösen von Kieselsäureverbindungen, welche von anderen Säuren nicht angegriffen werden, dient: $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Fluorwasserstoffsäure Salze oder Fluoride des Silbers und vieler anderer Metalle sind in Wasser löslich, die der Calcium- und Aluminiumgruppe unlöslich.

Erkennung. Freie Fluorwasserstoffsäure wirkt direkt glasätzend, ihre Salze, die Fluoride, werden im Blei- oder Platintiegel mit Schwefelsäure erhitzt, worauf man die sich dann entwickelnden Flufssäuredämpfe auf eine Glasplatte einwirken läßt, die mit Wachs überstrichen ist, in das man Buchstaben eingeritzt hat; nach dem Abwischen des Wachses zeigt sich die Schrift im Glase eingeeätzt.

Gruppe des Stickstoffs.

**Stickstoff. Phosphor. Arsen. Antimon.
Wismut. Vanadin. Tantal. Niob.**

Diese Elemente bilden gleichartig konstituierte Verbindungen, in welchen sie drei- und fünfwertig auftreten. Wie bei der Chlor- und Sauerstoffgruppe findet auch hier mit zunehmendem Atomgewicht Abnahme der Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, Zunahme der Dichte und Hervortreten des metallischen Charakters statt.

Die Elemente der zweiten Reihe (Wismut etc.) besitzen schon vollständig metallischen Charakter; sie verbinden sich nicht mehr mit Wasserstoff, während die Elemente der ersten Reihe mit 3 Atomen Wasserstoff gasförmige Verbindungen bilden. Der basische Charakter dieser Wasserstoffverbindungen, sowie der säurebildende der Oxyde nimmt mit der Zunahme der metallischen Eigenschaften immer mehr ab. Ammoniak (NH_3) hat stark basische Eigenschaften und vereinigt sich mit allen Säuren zu Salzen; Phosphorwasserstoff (PH_3) verbindet sich nur mit HBr und HJ , Arsenwasserstoff (AsH_3) und Antimonwasserstoff (SbH_3) zeigen keine basischen Eigenschaften mehr; N_3H ist eine Säure.

Während die Oxyde des Stickstoffs, Phosphors und Arsens ausgeprägt säurebildenden Charakter haben, zeigt das Antimontrioxyd bereits neben den Eigenschaften eines schwachen Säureanhydrids auch schon die eines Basenanhydrids, während Wismuttrioxyd nur noch basische Eigenschaften zeigt.

Die Pentoxyde sind sämtliche Säureanhydride; die vom Wismut-pentoxyd sich ableitende Säure ist, entsprechend dem metallischen Charakter des Wismuts, sehr unbeständig.

Wegen des überwiegend metallischen Charakters wird das Wismut und seine Verbindungen bei den Metallen besprochen, und ebenso die seltenen, sich ihm anschließenden Elemente.

Argonium. Helium.

Diese beiden neuerdings entdeckten Stoffe sind in ihrem chemischen Verhalten dem Stickstoff sehr ähnlich, jedoch noch indifferent; sie sind durch ihre Spektren charakterisiert; ob sie Elemente oder nur allotropische Modifikationen (S. 71) bekannter Elemente sind, ist noch nicht festgestellt.

Argonium findet sich in der Luft (0,9 Volumproz.), in den Gasen vieler Mineralquellen, sowie in den Gasen, welche die Mineralien Cleveit, Bröggerit und Uraninit beim Erhitzen entwickeln. Es ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, löslich in 25 Thn. Wasser, 20mal schwerer wie H , bei -121° und 50 Atmosph. Druck eine farblose Flüssigkeit bildend. Es wird erhalten, indem man Luftstickstoff über glühendes Magnesium oder Lithium leitet, wobei der Stickstoff gebunden wird.

Helium findet sich in Spuren in der Luft, in den Gasen einiger Mineralquellen, in den Gasen, welche Cleveit etc. (siehe oben) entwickeln, sowie in enormer Menge neben Wasserstoff in der

Atmosphäre der Fixsterne und der Sonne (daher sein Name). Es ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, dessen Verflüssigung noch nicht gelungen ist, in Wasser fast unlöslich, zweimal schwerer wie H. Es wird erhalten, indem man die beim Erhitzen von Cleveit etc. (siehe S. 110) gewonnenen, aus Argonium und Helium bestehenden Gase in einer GEISLERSCHEN Röhre mit Magnesiumfaden einem starken elektrischen Strome aussetzt, wobei das Argonium vom Magnesium gebunden wird (S. 110).

1. Stickstoff oder Nitrogenium.

Atomgewicht 14 = N.

Vorkommen. Frei, gemengt mit Sauerstoff, in der Luft, von der er 78,1 Vol.-Proz. ausmacht; gebunden hauptsächlich als Kaliumnitrat, KNO_3 , und Natriumnitrat, NaNO_3 , von denen sich letzteres in großen Mengen in Südamerika als Chilispeter vorfindet, ferner in den für das Leben der Pflanzen und Tiere wichtigsten Bestandteilen derselben (Eiweiß, Blut, Muskeln, Nervensubstanz etc.), sowie in fossilen Pflanzen (Steinkohlen).

Darstellung. 1. Indem man der Luft den Sauerstoff entzieht: a. Durch Verbrennen von Phosphor unter einer mit Luft gefüllten, durch Wasser abgeschlossenen Glasglocke; der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft zu Phosphorpentoxyd (P_2O_5), welches sich in Wasser löst, und Stickstoff bleibt übrig.

b. Durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer, wobei sich Kupferoxyd bildet und Stickstoff entweicht.

2. Durch Zersetzung verschiedener Verbindungen des Stickstoffs, z. B. a. Durch Erhitzen von Ammoniumnitrit, welches hierbei in Wasser und Stickstoff zerfällt: $\text{NH}_4\text{NO}_2 = 2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O}$; oder durch Kochen einer Lösung von Kaliumnitrit (KNO_2) mit Ammoniumchlorid (NH_4Cl), wobei zuerst Ammoniumnitrit entsteht, welches dann, wie angegeben, zerfällt: $\text{KNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} = \text{KCl} + \text{NH}_4\text{NO}_2$.

b. Durch Einleiten von Chlor in stets überschüssige Ammoniaklösung (S. 116): $2\text{NH}_3 + 6\text{Cl} = 2\text{N} + 6\text{HCl}$.

HCl bildet dabei mit dem unzersetzten Ammoniak weisse Dämpfe von Ammoniumchlorid, NH_4Cl , welche sich im Wasser lösen: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ (S. 115).

Der nach 1. gewonnene Stickstoff enthält stets Argonium (S. 110).

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses Gas, wenig löslich in Wasser, 0,97mal leichter als Luft, bei etwas unter -146° und gleichzeitigem Drucke von 35 Atmosph. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar, weder brennbar noch die Verbrennung unterhaltend; brennende Körper erlöschen sofort darin; es wirkt erstickend, nicht weil es giftig ist, sondern durch den Mangel an Sauerstoff. Trotzdem der Stickstoff chemisch sehr indifferent ist, bildet er doch indirekt eine Anzahl scharf charakterisierter Verbindungen. Direkt vereinigt er sich in der Kälte mit Lithium, bei Rotglut mit Bor, Titan, Silicium, Magnesium, Calcium, Baryum, Strontium, unter dem Einflusse des elektrischen Funkens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Erkennung. Nur an der Abwesenheit aller Kennzeichen, die andere Gase charakterisieren.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Azoimid, N_3H . Hydrazin, N_2H_4 .
Ammoniak NH_3 . Hydroxylamin $NH_2(OH)$.

Azoimid, Stickstoffwasserstoffsäure, $HN \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown N \end{matrix}$.

Darstellung. Man erhitzt Ammoniak, NH_3 , mit Natriummetall, wodurch Natriumamid NH_2Na entsteht, welches bei Gegenwart von Stickoxydul, N_2O , das Natriumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure liefert: $2NH_2Na + N_2O = NaN_3 + NaOH + NH_3$; durch Destillation des Salzes mit verd. Schwefelsäure erhält man verd. Azoimid; ferner wird es aus Benzoylazoimid (siehe dieses) erhalten.

Eigenschaften. Eine bei 37° unzersetzt siedende, ätzende, saure, wasserhelle Flüssigkeit, unerträglich riechend, mischbar mit Alkohol und Wasser; mit glühenden Körpern, häufig sogar von selbst, unter glänzender Lichterscheinung explodierend, eingeatmet, selbst verdünnt, Kopfschmerz und Entzündung der Nasenschleimhaut erzeugend.

Durch Auflösen von Metallen in der wässrigen Säure oder durch Neutralisieren derselben mit Basen entstehen die Stickstoffmetalle, den Chlormetallen in jeder Beziehung vergleichbar. Silbernitrat und Mercuronitrat fallen aus der Stickstoffwasserstoffsäure Stickstoffsilber, N_3Ag , resp. Stickstoffkalomel, N_3Hg . Von den Halogenwasserstoffsäuren unterscheidet sich die Stickstoffwasserstoffsäure durch ihre höchst

explosiven Eigenschaften, welche ein Operieren mit der wasserfreien Säure unmöglich machen; ihre Verbindungen mit den Alkali- und Erdalkalimetallen explodieren weniger energisch.

Hydrazin, Diamid, $H_2N NH_2$, wird aus seinen Salzen durch Erwärmen mit Alkalien als eine eigentümlich riechende, in Wasser leicht lösliche, Lackmus bläuende Flüssigkeit erhalten, welche bei $113,5^\circ$ siedet, bei 1° erstarrt und selbst bei 300° noch beständig ist. Dasselbe wirkt stark reduzierend und gibt mit den Aldehyden und Ketonen (siehe diese) schwerlösliche, kristallinische Verbindungen.

Hydrazinsalze, z. B. $N_2H_4(HCl)_2$, entstehen durch Zersetzung eines Diazofettsäureesters (siehe Amidosäuren). Hydrazin verbindet sich direkt mit Säuren, weshalb man seine Salze entstanden annehmen kann, indem das zweiwertige, metallähnliche Radikal Diammonium ($H_3N^+ NH_3$) je 2H einer Säure ersetzt.

Ammoniak, NH_3 . *Vorkommen*. Gebunden an Säuren in geringer Menge in der Luft, dem Regenwasser und im Erdboden, und folglich auch in vielen Quellwässern, geringe Mengen finden sich auch in den meisten nordischen Urgesteinen. Ammoniumnitrat entsteht bei der Einwirkung des elektrischen Funkens auf feuchte Luft: $2H_2O + 2N + O = NH_4^+ NO_3^-$, Ammoniumnitrit entsteht beim Verdunsten des Wassers, bei jeder Verbrennung an der Luft und bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers: $2H_2O + 2N = NH_4^+ NO_2^-$, Ammoniumkarbonat bei der Fäulnis organischer Substanzen und ist daher in der Ackererde enthalten. Fast alle stickstoffhaltigen organischen Körper geben beim Kochen mit konz. Schwefelsäure Ammoniumsulfat, $(NH_4)_2SO_4$.

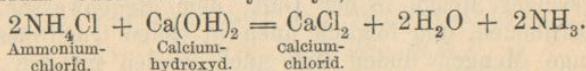
Darstellung. Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich im freien Zustande nur unter dem Einflusse der dunklen elektrischen Entladung (S. 69) zu Ammoniak, hingegen verbinden sie sich in statu nascendi, z. B. wenn man Zink in 5—6prozentiger Salpetersäure löst (S. 126); es findet dann keine Wasserstoffentwicklung statt, sondern die freigemachten Wasserstoffatome wirken auf die überschüssige Salpetersäure und reduzieren sie zu Stickstoff, welcher sich sofort mit dem Wasserstoff zu Ammoniak verbindet: $3Zn + 6HNO_3 = 3Zn(NO_3)_2 + 6H$.
 $2HNO_3 + 10H = 6H_2O + 2N$. $2N + 6H = 2NH_3$;

das gebildete Ammoniak wird von der noch unzersetzten Salpetersäure in Ammoniumnitrat übergeführt: $\text{NH}_3 + \text{HNO}_3 = \text{NH}_4\text{NO}_3$; noch leichter findet diese Reduktion durch feinverteiltes metallisches Aluminium, Zink, Eisen bei Gegenwart starker Basen statt.

Unter ähnlichen Umständen bildet sich Ammoniak bei der Fäulnis organischer stickstoffhaltiger Substanzen oder beim Erhitzen derselben unter Luftabschluss (also bei deren trockener Destillation) oder beim Erhitzen derselben mit starken Basen, da auch dann naszierender Stickstoff und Wasserstoff zusammentreffen.

Früher wurde ein Salz des Ammoniaks, das Ammoniumchlorid, durch trockene Destillation von Kamelmist in der Oase des Jupiter Ammon gewonnen, daher es Salmiak, Sal Ammoniacum, heißt.

Man bereitet Ammoniak im Großen ausschliesslich durch Erhitzen seiner Salze mit einer starken Base, wie Natrium- oder Calciumhydroxyd, z. B.:



Jetzt wird alles Ammoniak bei der trockenen Destillation der Steinkohlen (Koks- und Leuchtgasfabrikation) als Nebenprodukt gewonnen.

Steinkohle enthält gegen 1,5 Proz. Stickstoff, welcher beim Erhitzen größtenteils mit dem ebenfalls vorhandenen Wasserstoff Ammoniak bildet. Beim Leiten des Leuchtgases durch Wasser wird das Ammoniak absorbiert, die Lösung (Gaswasser) wird mit Salzsäure neutralisiert (Prozess S. 115) und zur Trockne verdampft, das zurückbleibende Ammoniumchlorid wird durch Sublimation gereinigt und durch Erhitzen mit Calciumhydroxyd zerlegt.

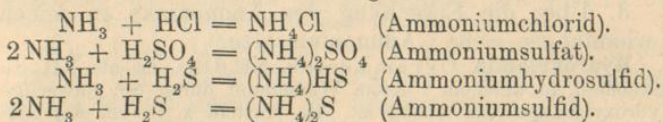
Eigenschaften. Farbloses Gas, dessen eigentümlicher, stechender Geruch die kleinsten Mengen erkennen läßt. Es ist 0,59mal leichter als Luft und muß über Quecksilber aufgefangen werden, da 1 Vol. Wasser bei 0° 1050 Vol. des Gases löst. Bei -40° oder bei einem Drucke von 7 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei -80° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Flüssiges Ammoniak absorbiert beim Verdunsten viel Wärme und hierauf beruht die Darstellung von Eis im Apparate von CARRÉ.

Ammoniak unterhält die Verbrennung nicht und ist an der Luft nicht brennbar, hingegen verbrennt es in reinem Sauerstoff mit gelblicher Flamme zu Wasser und Stickstoff und daher umgekehrt auch Sauerstoff in Ammoniak (S. 65): $2\text{NH}_3 + 3\text{O} = 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{N}$.

Chlorgas entzündet sich in Ammoniakgas unter Bildung weißer Dämpfe von Ammoniumchlorid. (S. 116).

Glühhitze oder andauernde, kräftige, elektrische Funken zerlegen 2 Vol. Ammoniakgas in 1 Vol. N und 3 Vol. H, woraus sich die Molekularformel NH_3 ergibt.

Ammoniak besitzt sowohl gasförmig wie auch in Lösung stark basische Eigenschaften und verbindet sich mit Säuren durch direkte Addition zu Salzen, welche die größte Ähnlichkeit mit den Alkalisalzen haben, weshalb Ammoniak früher flüchtiges Alkali hieß.



In den Ammoniakverbindungen verhält sich also die Gruppe NH_4 wie ein einwertiges Metall, indem sie den Wasserstoff der Säuren unter Salzbildung ersetzt; man nennt daher die Gruppe NH_4 Ammonium, und die Verbindungen des Ammoniaks Ammoniumsalze; diese Salze werden wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Salzen der Alkalimetalle im Anschlusse an diese beschrieben.

Salmiakgeist, Ätzammoniak heißt die wässrige Lösung des Ammoniaks, deren spez. Gewicht um so kleiner ist, je größer der Ammoniakgehalt; sie enthält bei 16° gesättigt etwa 37 Gewichtsproz. NH_3 , hat den Geruch des Ammoniaks, färbt Lackmus blau, verhält sich wie eine starke Base und kann als eine wässrige Lösung von NH_4OH , entsprechend KOH , betrachtet werden. Diese Verbindung ist zwar frei nicht bekannt, aber organische Derivate derselben, die sog. Ammoniumbasen (siehe Abt. III), welche sich wie wässrige Lösungen von KOH oder NaOH verhalten. *Liquor Ammonii caustici, Ammonia, spez. Gew. 0,96, enthält 10 Gewichts-

proz. NH_3 und wird gewöhnlich durch Verdünnen des käuflichen konz. Salmiakgeistes erhalten.

*Liquor Ammonii anisatus ist eine Mischung von Liquor Ammonii caust., Alkohol und Anisöl.

Erkennung. 1. Freies Ammoniak ist leicht an seinem Geruch zu erkennen, sowie an der Braunfärbung, die befeuchtetes Kurkumapapier und an der Blaufärbung, die befeuchtetes rotes Lackmuspapier erleidet, wenn es in eine ammoniakhaltige Atmosphäre kommt. Nach längerem Liegen nehmen die Papiere infolge der Verdunstung des Ammoniaks wieder ihre ursprüngliche Farbe an.

2. In wässriger Lösung erkennt man die geringsten Ammoniakmengen, durch die Braunfärbung oder braune Fällung, die NESSLERSches Reagenz (siehe dieses) hervorbringt.

3. Über die Erkennung des Ammoniaks in seinen Verbindungen siehe „Ammoniumsalze.“

Hydroxylamin, Oxyammoniak, $\text{NH}_2(\text{OH})$, ist als NH_3 zu betrachten, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch die einwertige Hydroxylgruppe OH ersetzt ist. Es entsteht z. B. bei der Einwirkung von Zinn auf verd. Salpetersäure (s. S. 126): $\text{HNO}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_2(\text{OH}) + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet explosive, farblose, bei 33° schmelzende, zerfließliche Kristalle, ist geruchlos, reagiert alkalisch, wirkt stark reduzierend und verbindet sich wie Ammoniak direkt mit Säuren zu Salzen. Hydroxylaminchlorid, $\text{NH}_2(\text{OH})\text{HCl}$, bildet farblose, leichtlösliche, giftige Kristalle.

b. Verbindungen mit den Halogenen.

Chlorstickstoff, NCl_3 . Leitet man Chlor in überschüssige Ammoniaklösung, so bildet sich Ammoniumchlorid und Stickstoff entweicht (S. 111). Ist hingegen Chlor im Überschusse, so wird das Ammoniumchlorid noch weiter zersetzt unter Bildung von Chlorstickstoff:



Chlorstickstoff bildet eine schwere, ölige, stechend riechende Flüssigkeit und ist die gefährlichste aller chemischen Verbindungen, da sie sich beim Erwärmen oder bei der leisesten Berührung mit vielen Stoffen, häufig auch von selbst, unter äußerst heftiger Explosion zersetzt.

Bromstickstoff, NBr_3 , ist obigem ganz ähnlich.

Jodstickstoff, NJ_2 , bildet sich neben Dijodstickstoff, NHJ_2 , bei der Einwirkung von viel Jod auf Ammo-

niaklösung als braunschwarzer Körper, der feucht ziemlich beständig ist, trocken aber wie NCl_3 explodiert.

c. Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff.

Die atmosphärische Luft besteht aus 78,10 Vol.-Proz. Stickstoff, 0,9 Vol.-Proz. Argonium und 21,0 Vol.-Proz. Sauerstoff oder aus 75,5 Gew.-Proz. Stickstoff, 1,3 Gew.-Proz. Argonium (S. 110) und 23,2 Gew.-Proz. Sauerstoff.

Ferner enthält die Luft stets noch Spuren von Helium (S. 110) und Ammoniak, sowie von Wasserdampf, Kohlensäure; ihre durchschnittliche volumetrische Zusammensetzung ist daher:

77,45 Proz. Stickstoff.	0,84 Proz. Wasserdampf.
20,77 „ Sauerstoff.	0,04 „ Kohlendioxyd.
0,90 „ Argonium.	0,0001 „ Ammoniak.

Außerdem sind zahlreiche Mikroorganismen, die Ursache der Gärung, Fäulnis und verschiedener Krankheiten, vorhanden.

Ein Liter Luft wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,293 g; die Luft ist also 773,4 mal leichter als Wasser und 14,33 mal schwerer als Wasserstoff (S. 61).

Bei -140° und gleichzeitigem Druck von 39 Atmosph. wird die Luft zu einer schwachbläulichen Flüssigkeit verdichtet, welche unter dem Druck einer Atmosph. bei -190° siedet.

Die Verflüssigung der Luft und anderer Gase wird durch die Anwendung des LINDE'schen Gegenstromapparates sehr erleichtert.

Derselbe besteht im wesentlichen aus einem Kompressor, vermittlest dessen Luft angesaugt und unter einen Druck von ca. 175 Atmosphären gebracht wird. Aus dem Kompressor gelangt dann die verdichtete Luft in eine Röhre, welche mit Kühlwasser umgeben ist. Diese Röhre mündet in der Mitte des Deckels eines zylinderförmigen Gegenstrom-Apparates, der in seinem Inneren 2 ineinander gewundene Spiralen aus Kupfer besitzt, durch deren eine die aus dem Kompressor kommende Luft unter dem ursprünglichen Druck von 175 Atmosphären nach unten hin strömt und durch ein geöffnetes Regulierventil in ein doppelwandiges Glasgefäß gelangt, wo sie sich ausdehnen kann. Infolge dieser Ausdehnung kühlt sie sich ab und wird nun in die zweite der Kupferspiralen des Gegenstrom-Apparates geprefst, kühlt hier die direkt vom Kompressor herkommende und durch die erste Spirale niederströmende neue Luft ab und wird dann durch ein zweites äußeres Rohr, welches den Gegenstrom-Apparat mit dem Kompressor verbindet, nach dem letzteren geleitet, von wo aus sie ihren Kreislauf von neuem beginnt, bis schließlich nach mehrmaliger Ausdehnung und Abkühlung sowohl im Glasgefäße als auch im Gegen-

strom-Apparat die kritische Temperatur von -140° erreicht ist. In dem Momente beginnt die Verflüssigung; die flüssige Luft wird in einem Sammelgefäß aufgefangen und kann von hier aus vermittelst eines Hahnes abgezapft werden.

Das Verhältnis zwischen dem Stickstoff und dem Sauerstoff der Luft ist an allen Punkten der Erdoberfläche fast unveränderlich; trotzdem ist die Luft aus folgenden Gründen als ein Gemenge dieser Gase zu betrachten:

1. In der Luft finden sich die Eigenschaften des Stickstoffs und Sauerstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart etwas modifiziert, während ja bei chemischer Vereinigung der Elemente neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Bei einer chemischen Vereinigung wird stets Wärme frei oder gebunden; wenn man aber Sauerstoff und Stickstoff in dem Verhältnisse wie sie die Luft bilden mischt und den elektrischen Funken durchschlagen läßt, so findet weder Temperatur- noch Volumveränderung statt, und das Gemenge zeigt, wie auch vorher, alle Eigenschaften der gewöhnlichen Luft.

3. Das Gewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Stickstoff in der Luft weicht von dem ihrer Atomgewichte ab. Ferner geschieht die chemische Vereinigung der Gase nach einfachen Raumverhältnissen (S. 10), was bei der Luft gleichfalls nicht der Fall ist.

4. Schüttelt man Luft mit Wasser, so löst sich eine bestimmte Menge derselben auf; treibt man dieselbe durch Kochen wieder aus und bestimmt ihre Zusammensetzung, so findet man, daß sie jetzt aus 34,9 Vol.-Proz. Sauerstoff und 65,1 Vol.-Proz. Stickstoff besteht. Wäre die Luft eine chemische Verbindung, so müßte sie in Wasser gelöst die gewöhnliche Zusammensetzung haben; statt dessen hat das Wasser im Verhältnis mehr Sauerstoff als Stickstoff aufgenommen, da ersterer in Wasser löslicher ist (wichtig für Wassertiere).

5. Läßt man Luft durch eine dünne Kautschukmembran in ein luftleeres Gefäß treten, so erhält man ein Gemisch von 2 Vol. Sauerstoff und 3 Vol. Stickstoff, in welchem sich ein glühender Span wieder entzündet.

Die Zusammensetzung der Luft ist infolge der Diffusion der Gase (S. 37) überall nahezu dieselbe.

Durch Atmung, Verbrennung, Fäulnis, Verwesung werden der Luft zwar fortwährend bedeutende Mengen Sauerstoff entzogen und Kohlendioxyd und Ammoniak zugeführt, aber die grünen Pflanzenteile nehmen das Kohlendioxyd auf und zersetzen es unter Abscheidung von Sauerstoff, indem sie den Kohlenstoff zu ihrem Aufbau verwenden; ebenso nehmen sie das Ammoniak auf, um den zur Bildung ihrer wichtigsten Bestandteile nötigen Stickstoff zu erhalten, da der Stickstoff im freien Zustande meistens nicht von der Pflanze als Nahrungsmittel verwendet werden kann.

Der Kohlendioxydgehalt der Luft beträgt im Freien durchschnittlich 0,04 Vol.-Proz., kann aber in Räumen bei Anwesenheit vieler Menschen oder beim Brennen vieler Gasflammen auf einige Prozente steigen.

Gleichzeitig mit dem Kohlendioxyd werden flüchtige, unangenehm riechende, organische Substanzen ausgeschieden, welche den mit vielen Menschen erfüllten Räumen den eigentümlichen, unangenehmen Geruch erteilen und höchst schädlich auf den Organismus wirken. Es wird demnach mit dem Gehalt an Kohlendioxyd auch der Gehalt der Luft an diesen schädlichen Stoffen zunehmen, und man kann daher in bewohnten Räumen aus dem Kohlendioxydgehalt der Luft auf deren Güte schließen, da eine direkte Bestimmung der erwähnten giftigen Stoffe noch nicht gelungen ist. Der Kohlendioxydgehalt der Luft in von Menschen bewohnten Räumen soll $1\frac{0}{100}$ nicht überschreiten.

Der Wasserdampf der Luft hängt von deren Temperatur ab und ist der Spannkraft der Wasserdämpfe (S. 76) entsprechend; gewöhnlich beträgt er 50—70 Proz. der Wassermenge, welche zur vollständigen Sättigung der Luft erforderlich ist. Ist die Menge größer, so scheint die Luft unangenehm schwül und feucht, wenn kleiner, unangenehm trocken.

Der Ammoniakgehalt der Luft ist sehr gering und beträgt ca. 1 Teil in 1 000 000 Teilen Luft.

1. Bestimmung des Stickstoffs und Sauerstoffs.
a. Dem Volumen nach, indem man ein bestimmtes Volumen Luft in einer an einem Ende geschlossenen und mit Millimeterteilung versehenen Glasröhre (Eudiometer) über Quecksilber absperrt und dann genügend Wasserstoff zuführt. Läßt man zwischen zwei ins Innere der Röhre führenden Platinspitzen einen elektrischen Funken überspringen, so entsteht unter Explosion Wasser, und das Volumen der Gase vermindert sich nach dem Erkalten dementsprechend. Z. B. 100 Vol. Luft + 50 Vol. Wasserstoff hinterlassen nach der Explosion 87 Vol. Gas. Es sind demnach 63 Vol.

des Gases zu Wasser verdichtet worden, und der dritte Teil hiervon = 21 Vol. ist die in 100 Vol. Luft enthaltene Menge Stickstoff.

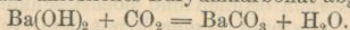
b. Man leitet ein gemessenes Volumen Luft über gewogenes, glühendes Kupfer, ermittelt dessen Gewichtszunahme (= dem Sauerstoff) und mißt das Volumen des übrig bleibenden Stickstoffs.

2. Bestimmung des Wasserdampfes. a. Nach physikalischen Methoden mittelst des DANIELSchen Hygrometers oder des AUGUSTSchen Psychrometers.

b. Auf chemischem Wege zugleich mit dem Kohlendioxyd, indem man aus einem kalibrierten Gefäße ein bestimmtes Volumen Wasser auslaufen und dafür gleichviel Luft nachströmen läßt, welche vorher durch mehrere mit Calciumchlorid und dann durch mit Kaliumhydrat gefüllte Röhren geleitet wurde. Die Gewichtszunahme der Calciumchloridröhren ergibt den Gehalt des Luftvolumens an Wasser, der Kaliumhydratröhren an Kohlendioxyd.

3. Bestimmung des Kohlendioxyds. a. Siehe oben 2 b.

b. Man füllt einen großen, ca. 10 Liter haltenden Glasballon, dessen Rauminhalt genau bestimmt ist, mittelst eines Blasebalges mit der zu prüfenden Luft, setzt eine gemessene Menge Baryumhydratlösung zu, verschließt und schüttelt, wobei alles Kohlendioxyd absorbiert und als unlösliches Baryumkarbonat abgeschieden wird:



Der Gehalt der Baryumhydratlösung an Baryumhydrat ist folglich nach dem Versuche geringer als vorher, und indem man denselben in beiden Fällen mit Hilfe einer Oxalsäurelösung von bestimmtem Gehalte ermittelt, kann man aus der Differenz die Menge des absorbierten Kohlendioxyds berechnen.

d. Verbindungen mit Sauerstoff.

Stickstoffoxydul	N_2O .	Untersalpetrige Säure HNO .
Stickstoffoxyd	NO .	—
Stickstofftrioxyd	N_2O_3 .	Salpetrige Säure HNO_2 .
Stickstoffdioxyd	NO_2 .	—
Stickstofftetroxyd	N_2O_4 .	—
Stickstoffpentoxyd	N_2O_5 .	Salpetersäure HNO_3 .

Sauerstoff verbindet sich direkt mit Stickstoff weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur; nur wenn man elektrische Funken längere Zeit durch ein trockenes Gemenge dieser Gase schlagen läßt, vereinigen sich beide teilweise zu roten Dämpfen von Stickstoffdioxyd, NO_2 .

Stickstoffoxydul, Stickoxydul, N_2O oder $\text{O} < \begin{matrix} \text{N} \\ \text{N} \end{matrix} >$

Darstellung. Es bildet sich neben Stickoxyd, NO , bei der Einwirkung von etwa 12 proz. Salpetersäure auf Zink oder Zinn (siehe S. 126): $4\text{Zn} + 10\text{HNO}_3 = 4\text{Zn(NO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}$; gewöhnlich stellt man es dar durch Erhitzen von Ammoniumnitrat: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses, neutrales Gas, 1,52 mal schwerer wie die Luft, von süßlichem Geschmacke, bei 0° unter einem Drucke von 30 Atmosphären oder unter gewöhnlichem Drucke bei -88° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar, welche bei -100° zu einer eisähnlichen Masse erstarrt. Glimmende Kohle und entzündeter Phosphor verbrennen darin wie im Sauerstoffgas; schwachbrennender Schwefel erlischt, da derselbe nicht die zur Zerlegung des Gases in $N_2 + O$ nötige Wärme entwickelt, während starkbrennender Schwefel oder eine Kerze lebhaft fortbrennen. Mit dem gleichen Volumen Wasserstoff gemischt, explodiert es beim Entzünden: $N_2O + 2H = H_2O + 2N$; mit Sauerstoff verbindet es sich nicht. 1 Vol. Wasser löst bei 0° 1,30 Vol. des Gases; hierdurch und weil es mit Stickoxyd keine roten Dämpfe von Stickdioxyd bildet, unterscheidet es sich leicht vom Sauerstoff. Stickoxydul bringt eingeatmet kurze Betäubung hervor, und wegen des eigentümlichen Zustandes, den es hierbei erzeugt, heißt es auch Lach- oder Lustgas.

Erhitzt man Natriummetall in einem abgesperrten Volumen Stickoxydul, so verbrennt es zu Natriumoxyd, und es bleibt ein dem angewandten Volumen N_2O gleiches Volumen reiner Stickstoff zurück. Da nun 2 Vol. Stickoxydul 44 Gewichtseinheiten wiegen und 2 Vol. Stickstoff = 28 Gewichtseinheiten, so muß der gebundene Sauerstoff 16 Gewichtsteile = 1 Vol. betragen, und es ergibt sich hieraus die Formel N_2O .

Untersalpetrige Säure, Nitrosylsäure, HNO , richtiger $H_2N_2O_2$ oder $HO-N-N-OH$, bildet sich nicht aus $N_2O + H_2O$, hingegen zerfällt sie in diese (s. unten).

Sie entsteht beim Behandeln von Silberhyponitrit, $Ag_2(NO)_2$, (siehe unten) mit einer Lösung von HCl in Äther, wobei $Ag_2(NO)_2$ in $AgCl$ und freie $H_2N_2O_2$ zerfällt, die nach dem Verdampfen des Äthers in weißen, leicht explodierenden Kristallen erhalten wird.

Untersalpetrigsaure Salze oder Hyponitrite entstehen durch Einwirkung von Kaliumamalgam auf die wässrige Lösung der Nitrate oder Nitrite; durch Fällen der Alkalisalze mit Silbernitrat erhält man hellgelbes Silberhyponitrit. Beim Zersetzen der Salze mit Schwefelsäure zerfällt die freiwerdende untersalpetrige Säure sofort zum Teil in $H_2O + N_2O$, zum Teil nach der Gleichung $3H_2N_2O_2 = 2N_2O_3 + 2NH_3$.

Stickstoffoxyd, Stickoxyd, NO . *Darstellung.*
Durch Einwirkung etwa 25 proz. Salpetersäure (siehe

S. 126), auf Kupfer, Quecksilber, Silber und viele andere Metalle, z. B.: $3\text{Cu} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$.

Das so erhaltene Gas enthält noch Stickstoff und Stickoxydul beigemischt. Leitet man es in eine kalte Lösung von Ferrosulfat, so wird nur das NO absorbiert, wobei eine schwarzbraun gefärbte Verbindung beider entsteht. Erwärmt man diese Lösung bei Luftabschluss, so entweicht reines Stickoxyd.

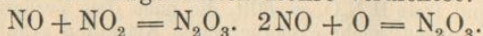
Eigenschaften. Farbloses, neutrales Gas, 1,04 mal schwerer als Luft, etwas unter -93° bei gleichzeitigem Drucke von 71 Atmosph. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. Durch brennende Körper wird es in Stickstoff und Sauerstoff zerlegt, erfordert aber hierzu eine höhere Temperatur als Stickoxydul; deshalb erlischt brennender Schwefel, eine Kerze oder glühende Kohle darin, während ein stark brennender Holzspahn oder entzündeter Phosphor mit grossem Glanze fortbrennen. Mit Wasserstoff gemischt verbrennt es beim Anzünden ohne Explosion: $\text{NO} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{N}$. 20 Vol. Wasser lösen bei 0° 1 Vol. Stickoxyd.

Es unterscheidet sich von allen anderen Gasen dadurch, dafs es sich bei Luft- oder Sauerstoffzutritt durch Bildung von NO_2 braungelb färbt, weshalb man vermittelst Stickstoffoxyd Spuren von freiem Sauerstoff in Gasgemengen erkennen kann.

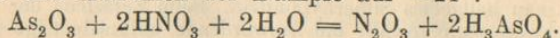
Beim Erhitzen von Natrium in einem abgesperrten Volumen NO bleibt die Hälfte des angewandten Volumens als Stickstoff übrig, woraus sich die Formel ähnlich wie bei N_2O feststellen läfst.

Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 .

Darstellung. Indem man gleiche Volume Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd oder eine Mischung von 4 Volumina Stickstoffoxyd und 1 Vol. Sauerstoff in einer auf unter -21° abgekühlten Röhre verdichtet:



Gemengt mit etwas Stickstoffdioxyd erhält man es durch Destillation von Arsen-trioxyd (As_2O_3) mit Salpetersäure und Abkühlen der Dämpfe auf -21° :



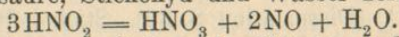
Eigenschaften. Tiefblaue Flüssigkeit, welche bei -30° noch nicht erstarrt und über -21° allmählich, bei ihrem Siedepunkt ($3,5^\circ$) aber vollständig zerfällt in ein Gemenge von $\text{NO}_2 + \text{NO}$, welche sich beim Abkühlen wieder zu

N_2O_3 vereinigen; demnach existiert letzteres nur im flüssigen Zustande; Schwefelsäure absorbiert N_2O_3 , resp. $NO_2 + NO$, unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, (S. 92):

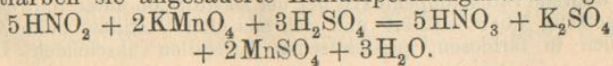
$2SO_2 < \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + N_2O_3 = 2SO_2 < \begin{matrix} OH \\ O(NO) \end{matrix} + H_2O$; diese Lösung heißt nitrose Säure (S. 92) und ist im unverdünnten Zustande sehr beständig.

Salpetrige Säure, HNO_2 oder $ON(OH)$. *Vorkommen.* Gebunden an Ammoniak in geringer Menge in der Luft, im Regenwasser, in vielen Quellwässern. Ammoniumnitrit bildet sich in kleiner Menge beim Verdunsten von Wasser an der Luft: $2N + 2H_2O = NH_4NO_2$, bei allen Verbrennungsprozessen bei Gegenwart von Luft, bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft, beim Rosten des Eisens, bei der Elektrolyse lufthaltigen Wassers. In manchen Pflanzensäften und tierischen Flüssigkeiten, z. B. im Nasenschleim und Speichel, finden sich Nitrite.

Darstellung und Eigenschaften. Flüssiges Stickstofftrioxyd löst sich in eiskaltem Wasser zu einer blauen Flüssigkeit, welche als HNO_2 betrachtet werden kann, aber schon bei Zimmertemperatur oder durch viel Wasser in Salpetersäure, Stickoxyd und Wasser zerfällt:



Salpetrigsaure Salze oder Nitrite sind beständiger; dieselben entstehen beim Sättigen von HNO_2 mit Basen, mehrere auch beim Erhitzen der betreffenden Nitrate. Auf Zusatz von Schwefelsäure entwickeln sie rotbraune Dämpfe von Stickstoffdioxyd gemengt mit Stickstoffoxyd, indem die Schwefelsäure der freigemachten salpetrigen Säure das Wasser entzieht: $2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$. Salpetrige Säure und ihre Zersetzungsprodukte wirken oxydierend und machen daher aus Jodsalzen Jod frei, weshalb die wässrige Lösung der Nitrite, mit Schwefelsäure und Jodkaliumstärkekleister versetzt, sich bläut. (Nachweis im Brunnenwasser.) Andererseits wirken die Nitrite, durch ihr Bestreben, in Nitrate überzugehen, reduzierend, z. B. entfärben sie angesäuerte Kaliumpermanganatlösung:



Stickstoffdioxid, NO_2 . *Darstellung.* Indem man 2 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff mischt; gewöhnlich durch Erhitzen von Bleinitrat und Abkühlen der entweichenden Dämpfe: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = \text{PbO} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$.

Es bildet sich auch in geringer Menge, wenn starke elektrische Funken durch ganz trockne Luft schlagen; ist dabei Wasserdampf zugegen, so entsteht Salpetersäure und salpetrige Säure. (Siehe unten.)

Eigenschaften. Rotbraunes, erstickend riechendes, stark oxydierendes Gas, daher aus Jodmetallen Jod frei machend und die Verbrennung vieler Körper unterhaltend. Mit Wasser zerfällt es in Salpetersäure und Stickoxyd (siehe unten c), weshalb man es früher für eine Säure hielt und Untersalpetersäure nannte. Mit abnehmender Temperatur färbt es sich immer heller, wobei das Volumgewicht stetig zunimmt, indem immer mehr Moleküle NO_2 in N_2O_4 übergehen. Durch starkes Abkühlen verdichten sich die Dämpfe zu

Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , welches bei 0° eine fast farblose Flüssigkeit bildet, die bei -10° zu farblosen Kristallen erstarrt; über 0° wird die Flüssigkeit, infolge mit der Temperatur zunehmender Entstehung von NO_2 , immer gelber und bei 26° siedet sie und enthält dann schon 20 Proz. NO_2 (Dissoziation S. 35). Stickstofftetroxyd ist das gemischte Anhydrid der Salpetersäure und salpetrigen Säure ($\text{N}_2\text{O}_5 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2\text{N}_2\text{O}_4$), wie sein Verhalten gegen Wasser zeigt.

- a. mit wenig eiskaltem Wasser bildet es Stickstofftrioxyd und Salpetersäure: $2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_3 + 2\text{HNO}_3$;
- b. mit überschüssigem eiskaltem Wasser (oder mit Basen) bildet es Salpetersäure und salpetrige Säure (oder deren Salze): $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_3 + \text{HNO}_2$;
- c. mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur bildet es Salpetersäure und Stickoxyd, da dann N_2O_4 zuerst in 2NO_2 gespalten wird: $3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$.

Stickstoffpentoxyd, Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 , erhält man durch Destillation von Phosphorpentoxyd (P_2O_5) mit Salpetersäure: $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = \text{N}_2\text{O}_5 + 2\text{HPO}_3$. Phosphorpentoxyd entzieht der Salpetersäure die Elemente des Wassers und verbindet sich damit zu Metaphosphorsäure (HPO_3), welche nicht flüchtig ist, während Stickstoffpentoxyd bei der Destillation unter teilweiser Zersetzung überdestilliert und sich aus dem Destillate beim Abkühlen in farblosen, prismatischen Kristallen abscheidet. Die

Kristalle schmelzen bei 30° zu einer gelben Flüssigkeit und zersetzen sich bei etwas höherer Temperatur langsam, bei schnellem Erhitzen sowie beim längeren Aufbewahren unter Explosion zu Stickstoffdioxid und Sauerstoff. Mit Wasser bildet es Salpetersäure.

Salpetersäure, HNO_3 oder $\text{O}_2\text{N}(\text{OH})$. *Vorkommen.*
Nur in ihren Salzen, den Nitraten, besonders als Natriumnitrat (Chilisalpeter, NaNO_3) in Peru in großen Mengen; sehr verbreitet, doch nicht in großer Menge in den oberen Erdschichten, namentlich in Ägypten und Ostindien, als Kaliumnitrat, als Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, sog. Mauersalpeter, an kalkhaltigen Wänden von Ställen und Aborten.

In geringer Menge entsteht sie neben HNO_2 und Ammoniumnitrat, wenn elektrische Funken durch feuchte Luft schlagen (Vorkommen im Gewitterregenwasser): $2\text{N} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$; ferner bilden sich Nitrate neben Nitriten bei allen Verwesungsprozessen. (Siehe „Nitrate“.) Auch manche Pflanzen enthalten Nitrate.

Darstellung. Durch Destillation der Alkalinitrate, meist des Chilisalpeters, mit überschüssiger Schwefelsäure (S. 126): $\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HNO}_3$.

Natriumnitrat.

Natriumhydrogensulfat.

Die so erhaltene rohe Salpetersäure (*Acidum nitricum crudum) enthält 60–70% HNO_3 , aus ihr wird durch nochmalige Destillation die 68% HNO_3 enthaltende reine Salpetersäure des Handels erhalten.

Wasserfreie Salpetersäure erhält man durch Destillation der reinen Salpetersäure mit konz. Schwefelsäure, worauf durch Durchleiten von Luft etwa entstandene Oxyde des Stickstoffs ausgetrieben werden.

*Acidum nitricum hat das spez. Gew. 1,153 und enthält 25% HNO_3 .

Eigenschaften. Wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose, rauchende, stechend riechende Flüssigkeit von 1,54 spez. Gew., bei -40° kristallinisch erstarrend, bei 86° unter teilweisem Zerfall in $\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$ zu sieden beginnend. Unterwirft man verdünnte Salpetersäure der Destillation, so steigt der Siedepunkt allmählich bis auf 121° (S. 100), worauf eine Salpetersäure von konstantem Wassergehalt destilliert, welche 68% HNO_3

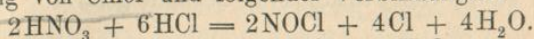
enthält und das spez. Gew. 1,41 hat; anderseits geben stärkere Salpetersäuren beim Erhitzen so lange HNO_3 ab, bis vorerwähnte Zusammensetzung eingetreten ist.

Ihr Dampf, durch glühende Röhren geleitet, zerfällt vollkommen in Stickdioxyd, Wasser und Sauerstoff: $2\text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}_2 + \text{O}$; dieselbe Zersetzung erleidet sie teilweise, aufer beim Erhitzen, auch beim Stehen am Lichte, weshalb sie sich allmählich gelb färbt. Sie enthält 76,1 Proz. Sauerstoff, der zum Teil leicht an oxydierbare Körper abgegeben wird, weshalb sie eines der stärksten Oxydationsmittel ist und organische Farbstoffe (z. B. Indigolösung) zerstört. Sie löst oder oxydiert alle Metalle, ausgenommen Gold, Platin, Rhodium, Iridium, Ruthenium, und oxydiert alle Metalloide aufer Fluor, Chlor und Stickstoff. In allen diesen Fällen wird sie teilweise zu niederen Oxyden des Stickstoffs reduziert, und zwar sind die entstehenden Oxyde um so sauerstoffreicher, je konzentrierter die Säure ist; durch einige Metalle wird sehr verdünnte HNO_3 sogar zu NH_3 reduziert (S. 113), durch Zinn zu $\text{NH}_2(\text{OH})$ (S. 117); diese durch naszierenden Wasserstoff bewirkte Reduktion geschieht noch leichter in alkalischer Lösung (S. 114). Da Salpetersäure zum Trennen des Silbers vom Gold dient, heißt sie auch Scheidewasser.

Rauchende Salpetersäure (**Acidum nitricum fumans*). Destilliert man Alkalinitrate nur mit so viel Schwefelsäure, dafs normale Sulfate zurückbleiben ($2\text{NaNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3$), so ist zur Vollendung der Reaktion eine höhere Temperatur nötig, und es wird hierdurch ein Teil der gebildeten Salpetersäure zersetzt: $2\text{HNO}_3 = 2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$.

Man erhält so eine rotbraune, an der Luft rote Dämpfe ausstofsende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,45—1,50, aus einer Lösung von etwa 8% Stickstoffdioxyd in Salpetersäure bestehend. Sie wirkt noch stärker oxydierend, als farblose Salpetersäure; mit Wasser gemischt wird sie erst blau, dann grün, dann farblos, weil aus dem Stickstoffdioxyd zuerst salpetrige Säure, dann Salpetersäure entsteht (S. 124). Ihre Einwirkung auf brennbare Stoffe kann leicht zur Entzündung der letzteren führen.

Königswasser, Salpetersalzsäure, Aqua Regis, Acidum chloro-nitrosum, heist ein Gemenge von 3 Th. Salzsäure mit 1 Th. Salpetersäure, weil es neben allen anderen Metallen auch Platin und Gold (den König der Metalle) löst. Diese Wirkung tritt namentlich beim Erhitzen der Mischung hervor und beruht auf der Entstehung von Chlor und folgender Verbindungen:



Diese beiden Chlorverbindungen können als die Chloranhydride der Salpeter- und salpetrigen Säure betrachtet werden. (Chloranhydride nennt man Verbindungen, in welchen die Hydroxylgruppen durch Chlor ersetzt sind.)

Salpetersaure Salze oder Nitrats bilden sich überall, wo stickstoffhaltige organische Substanzen in Gegenwart starker Basen und Luft verwesen, wobei das bei der Verwesung entstehende Ammoniak zu Salpetersäure oxydiert wird: $\text{KOH} + \text{NH}_3 + 4\text{O} = \text{KNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Diese Bedingungen der Salpetersäurebildung sind fast in jeder Ackererde vorhanden, weshalb sich lösliche Nitrats im Quellwasser und den oberen Bodenschichten finden, namentlich in der Nähe von Ställen und Aborten. Der Gehalt eines Wassers an Nitrats deutet auf in Zersetzung begriffene organische Stoffe, und ist solches Wasser als Trinkwasser nicht verwendbar.

Nitrats sind fast alle in Wasser löslich; beim starken Erhitzen zersetzen sich die Alkalinitrats unter Freiwerden von Sauerstoff zu Nitriten, die übrigen Nitrats unter Entwicklung von $\text{NO}_2 + \text{O}$ in Oxyde oder Metalle; auf glühende Kohle geworfen verpuffen sie alle. Durch naszierenden Wasserstoff werden die löslichen Nitrats zu Nitriten oder Ammoniak (S. 113) reduziert.

Erkennung. 1. Kupferspäne mit Salpetersäure übergossen werden zu blauem Kupfernitrats unter Entwicklung roter Dämpfe von Stickstoffdioxid gelöst. Aus Nitrats setzt man durch Zusatz von Schwefelsäure die Salpetersäure zuerst in Freiheit.

2. Mischt man eine Lösung von Salpetersäure oder Nitrats mit einem gleichen Volumen konz. Schwefelsäure und schichtet nach dem Erkalten auf diese Mischung eine Ferrosulfatlösung, so bildet sich an der Berührungsstelle ein dunkler Ring.

Die freier werdende Salpetersäure oxydiert hierbei einen Teil des Ferrosulfats zu Ferrisulfat und wird zu Stickoxyd reduziert, welches mit dem noch unzersetzten Ferrosulfat eine braun gefärbte Verbindung bildet (S. 122); $6\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$.

3. Eine farblose Lösung von Diphenylamin (Abt. 3) in Schwefelsäure wird selbst durch Spuren von Salpetersäure, sowie von Stickdioxyd, tiefblau gefärbt.

2. Phosphor.

Atomgewicht 31 = P.

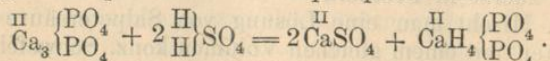
Vorkommen. Im Mineralreiche nur in Form von Phosphaten, d. h. Salzen der Phosphorsäure, H_3PO_4 , hauptsächlich kristallisiert als Phosphorit und amorph als Apatit, beide $3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + \text{CaClF}$, ferner als Redondaphosphat, Wavellit, Osteolith etc.; im Pflanzenreiche finden sich Phosphorverbindungen als Begleiter der Eiweißstoffe, namentlich in den Samen; im Tierreiche bildet Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\frac{2}{3}$ des Knochengerüsts; außerdem finden sich Phosphorverbindungen in der Milch, Nervensubstanz, im Eidotter, Harn, Gehirn und Blute. Phosphorreiche Exkremeute finden sich fossil als Guano und als Koprolithe.

Darstellung. Zuerst (1669) durch Glühen von eingedampftem Harn, jetzt nur aus Knochen.

Getrocknete Knochen enthalten im Durchschnitt 58 Proz. Calciumphosphat, 4 Proz. Magnesiumphosphat und Calciumchlorid, 6 Proz. Calciumkarbonat und Calciumfluorid, und 32 Proz. organische Substanz (Leim und Fett).

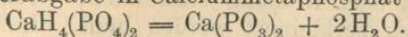
a. Die Knochen, welchen zuvor der Leim und das Fett entzogen wurde, werden gebrannt, wobei die organischen Substanzen zerstört werden und die anorganischen Bestandteile als Knochenasche zurückbleiben.

b. Die Knochenasche wird mit $\frac{2}{3}$ ihres Gewichtes Schwefelsäure behandelt, wobei unlösliches Calciumsulfat und gelöstes primäres Calciumphosphat entsteht:

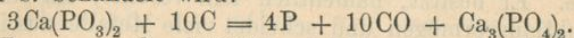


c. Das vom Niederschlag abgessene primäre Calciumphosphat wird zur Sirupdicke eingedampft, mit Kohlenpulver gemengt, getrocknet und bis zur schwachen Rot-

glut erhitzt; hierbei wird das primäre Calciumphosphat unter Wasserabgabe in Calciummetaphosphat verwandelt:



d. Der Glührückstand wird sodann in Thonretorten bis zur Weißglut erhitzt; die Kohle reduziert das Calciummetaphosphat teilweise zu Phosphor, indem sie mit dessen Sauerstoff Kohlenoxydgas (CO) bildet, während ein Drittel des Phosphors als Calciumphosphat hinterbleibt und wieder nach b. behandelt wird:



Bei Zusatz von Sand (SiO_2) wird hingegen aller Phosphor frei: $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + \text{SiO}_2 + 5\text{C} = \text{CaSiO}_3 + \text{P}_2 + 5\text{CO}$.

Der gebildete Phosphor entweicht als Dampf, welcher durch Einleiten in Wasser verdichtet wird; durch nochmalige Destillation wird er gereinigt, dann unter Wasser geschmolzen und in Glasröhren gegossen, weshalb er fast stets in Stangenform in den Handel kommt.

Eigenschaften. Phosphor (*Phosphorus) ist ein zwar durchscheinender, aber dennoch kristallinischer, schwach gelblicher Körper, in der Kälte spröde, bei Zimmertemperatur wachweich. Er hat das spez. Gew. 1,83, schmilzt bei 44° , siedet bei 288° und bildet dann einen farblosen Dampf, dessen Dampfdichte = 62 ist, woraus sich das Molekulargewicht 124 berechnet (S. 20). Da sein Atomgewicht nur 31 ist, so besteht demnach das Phosphormolekül im Dampfzustande aus 4 Atomen.

In Wasser ist Phosphor unlöslich; er wird im Dunkeln (S. 130) sowie, wegen seiner leichten Entzündlichkeit, unter Wasser aufbewahrt; er ist wenig löslich in Äther und Alkohol, leicht löslich in fetten Ölen (Oleum phosphoratum der Apotheken) und Schwefelkohlenstoff; aus letzterer Lösung kristallisiert er beim Verdunsten derselben in Rhombendodekaëdern aus (bei Luftabschluss, da er sich sonst entzündet). An der Luft raucht er unter Verbreitung von Ozongeruch, im Dunkeln leuchtet er ($\varphi\omega\gamma$, Licht und $\varphi\phi\phi\phi$, Träger); hierbei oxydiert er sich zu phosphoriger Säure (H_2PO_3), zugleich bildet sich Ammoniumnitrit, Ozon und Wasserstoffsperoxyd. Wenig über seinem Schmelzpunkt (bei 60°) entzündet er sich und verbrennt mit blendend weißer Flamme zu Phos-

phorpentoxyd. Die Entzündung kann schon durch Liegen an der Luft oder Reibung stattfinden, weshalb er stets unter Wasser zerkleinert werden muß. Innerlich wirkt er sehr giftig; von ihm erzeugte Brandwunden gehen in bösertige Eiterung über.

Mit den Halogenen verbindet er sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Flammenercheinung, mit den meisten Metallen bildet er beim Erwärmen sog. Phosphide. Er besitzt, namentlich fein verteilt, ein starkes Reduktionsvermögen und scheidet viele Metalle aus ihren Salzlösungen aus, weshalb mit Silbernitrat getränktes Papier in einer Phosphorspuren enthaltenden Atmosphäre geschwärzt wird. Leitet man über schwach erwärmten Phosphor Wasserstoff, so brennt derselbe infolge seines Phosphorgehaltes mit hellgrüner Flamme.

Erkennung. Man bringt die auf gelben Phosphor zu prüfende Substanz in einen Kolben, welcher durch eine lange, von kaltem Wasser umspülte Röhre mit einer Vorlage verbunden ist. Wird der Kolbeninhalt zum Sieden erhitzt, so verflüchtigt sich der Phosphor mit dem Wasserdampf, und man sieht im Dunkeln da, wo der Dampf verdichtet wird, deutliches, meist ringförmiges Leuchten; ist die Phosphormenge nicht zu klein, so findet man auch Phosphorkügelchen in der Vorlage.

Roter Phosphor. *Darstellung.* Erhitzt man gelben Phosphor in einem verschlossenen Gefäße, das luftleer ist, oder ein Gas enthält, das nicht auf ihn einwirkt (z. B. in Kohlendioxyd oder Stickstoff) auf 300° , so verwandelt er sich in wenigen Minuten in eine dunkelrote Modifikation, welche genau so viel wiegt, wie der angewandte Phosphor. Durch Behandeln mit Schwefelkohlenstoff oder Natronlauge wird etwa unverändert gebliebener gelber Phosphor entfernt. Wird gelber Phosphor längere Zeit unter Wasser dem Lichte ausgesetzt, so gehen seine äußeren Schichten gleichfalls in die rote Modifikation über.

Eigenschaften. Rotbraunes, geruch- und geschmackloses, nicht giftiges Pulver vom spez. Gew. 2,19, unlöslich in Schwefelkohlenstoff, leuchtet nicht, verändert sich nicht an der Luft und entzündet sich nicht durch Druck oder Reibung, sondern erst beim Erwärmen auf 260° .

Bei 100° verdampft er sehr langsam, ohne dafs die Dämpfe in gelben Phosphor übergehen; in einer nicht chemisch auf ihn einwirkenden Atmosphäre über 260° erhitzt, verdampft er, ohne vorher zu schmelzen; kann sich der Dampf hierbei ausdehnen, so geht er wieder in gelben Phosphor über.

Roter Phosphor tritt nicht, wie bisher angenommen, nur amorph, sondern auch hexagonal kristallinisch auf. Die kristallinische Struktur entzieht sich der mikro- und makroskopischen Beobachtung, und läfst sich nur durch das Verhalten gegen das polarisierte Licht feststellen.

Die geringere chem. Energie des roten Phosphors scheint auf der verminderten Beweglichkeit seiner Atome zu beruhen; bei seiner Bildung aus gelbem Phosphor findet bedeutende Wärmeentwicklung statt, der rote Phosphor enthält daher weniger Energie.

Schwarzer Phosphor entsteht beim Erhitzen gewöhnlichen oder roten Phosphors mit Blei in zugeschmolzenen Glasröhren bis zur Rotglut. Der Phosphor löst sich im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten in metallglänzenden, dunklen Rhomboedern aus, welche das spez. Gew. 2,34 haben und noch weniger aktiv sind, als roter Phosphor. Er ist wahrscheinlich nur eine besser kristallisierende rote Modifikation.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, PH_3 .

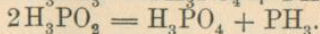
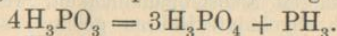
Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 .

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 .

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Phosphin, PH_3 .

Darstellung. 1. Analog dem Arsenwasserstoff, AsH_3 , aus verd. Schwefelsäure, Zink und Phosphor. $\text{Ph}_2\text{Zn} + 6\text{HCl} =$

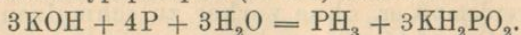
2. Durch Erhitzen phosphoriger Säure (H_3PO_3) oder unterphosphoriger Säure (H_3PO_2), welche in Phosphorsäure (H_3PO_4) und Phosphorwasserstoffgas zerfallen: $2\text{P}_2\text{H}_3 + 3\text{Zn}$



3. Durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit Wasser oder Salzsäure: $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl} = 3\text{CaCl}_2 + 2\text{PH}_3$.

4. Aus den Phosphoniumverbindungen (S. 131) durch Erhitzen mit Basen, analog wie NH_3 aus den Ammoniumverbindungen: $\text{PH}_4\text{J} + \text{KOH} = \text{PH}_3 + \text{KJ} + \text{HOH}$.

5. Gewöhnlich stellt man PH_3 durch Kochen von Phosphor mit Kalihydratlösung dar, wobei außerdem noch Kaliumhypophosphit (S. 133) entsteht:



Eigenschaften. Das so erhaltene Gas enthält stets kleine Mengen des flüssigen, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffs, P_2H_4 , welcher sich abscheidet, wenn man das Gas durch eine von Kältemischung umgebene Röhre leitet. Reiner PH_3 ist ein farbloses, in Wasser unlösliches, giftiges, knoblauchartig riechendes, neutrales Gas, nicht selbstentzündlich, aber in Chlor- und Bromdampf sich entzündend und mit Oxydationsmitteln selbstentzündlichen P_2H_4 gebend. Angezündet verbrennt PH_3 zu Wasser und Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5), welches als weißer Rauch, der Ringe bildet, in die Höhe steigt. Im Gegensatze zu NH_3 ist PH_3 nur schwach basisch, indem er sich direkt nur mit HBr und HJ zu sog. Phosphoniumverbindungen, analog den Ammoniumverbindungen, vereinigt, z. B. zu Jodphosphonium, PH_4J , mit HCl vereinigt er sich erst bei -35° .

PH_3 wirkt reduzierend und scheidet daher aus vielen Metallsalzlösungen die betreffenden Metalle rein oder gemengt mit Phosphor ab.

Läßt man den elektrischen Funken durch eine mit PH_3 gefüllte Röhre schlagen, so scheidet sich amorpher Phosphor ab, und das Volumen des Gases nimmt um die Hälfte zu und besteht aus reinem Wasserstoff: 2 Vol. $\text{PH}_3 = 34$ Gewtle. geben 3 Vol. $\text{H} = 3$ Gewtle., der ausgeschiedene Phosphor wiegt 31 Gewtle.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 . durch Abkühlen des selbstentzündlichen PH_3 darzustellen, ist eine farblose, das Licht brechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche bei 57° siedet, sich an der Luft von selbst entzündet und wie PH_3 verbrennt. Seine Gegenwart in brennbaren Gasen, wie Wasserstoff, Sumpfgas etc. erteilt diesen Selbstentzündlichkeit, weshalb sich PH_3 , wenn nicht durch abgekühlte Röhren geleitet, an der Luft von selbst entzündet.

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 . In Berührung mit Kohle, Schwefel oder durch Einwirkung des Sonnenlichtes zerfällt flüssiger Phosphorwasserstoff in gasförmigen und festen: $5\text{P}_2\text{H}_4 = 6\text{PH}_3 + \text{P}_4\text{H}_2$. Letzterer bildet sich auch in geringer Menge bei der Darstellung von PH_3 aus $\text{Ca}_3\text{P}_2 + 6\text{HCl}$ und ist ein gelbes, geruch- und geschmackloses Pulver, welches sich bei 160° oder durch Stoß entzündet.

b. Verbindungen mit den Halogenen.

Phosphortrichlorid, Phosphorchlorür, PCl_3 . Beim Leiten von trockenem Chlor über schwach erwärmten Phosphor entzündet sich dieser und bildet PCl_3 , welches in einer Vorlage aufgefangen wird. Es ist eine farblose Flüssigkeit, an der Luft rauchend, indem es sich mit deren Wasser zu phosphoriger Säure und Salzsäure zersetzt: $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_3 + 3\text{HCl}$.

Phosphorpentachlorid, Phosphorchlorid, PCl_5 , entsteht durch Einwirkungen von Chlor auf PCl_3 . Es ist ein kristallinischer gelblicher Körper, der sich mit viel Wasser zu Phosphorsäure und Salzsäure zersetzt: $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{PO}_4 + 5\text{HCl}$.

Mit wenig Wasser zerfällt es in Salzsäure und

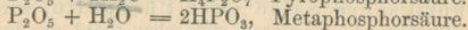
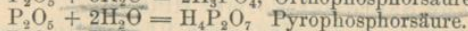
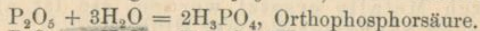
Phosphoroxychlorid, POCl_3 , einer farblosen rauchenden Flüssigkeit. $\text{PCl}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{POCl}_3 + 2\text{HCl}$.

Phosphorbromide und -jodide sind den Chlorverbindungen ganz ähnlich. Man erhält sie durch Zusammenbringen der Bestandteile in den durch die Formeln ausgedrückten Gewichtsmengen.

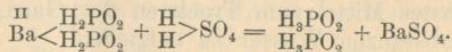
c. Verbindungen mit Sauerstoff.

—	Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 .
Phosphortrioxyd, P_2O_3 .	Phosphorige Säure, H_3PO_3 .
	Orthophosphorsäure, H_3PO_4 .
Phosphorpentoxyd, P_2O_5 .	Metaphosphorsäure, HPO_3 .
	Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$.
Phosphortetroxyd, P_2O_4 .	Unterphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$.

Die drei Phosphorsäuren, welche sich durch ihre Zusammensetzung und Eigenschaften scharf unterscheiden, können betrachtet werden als Verbindungen von P_2O_5 mit 3, 2 und 1 Molekül Wasser:



Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 . Die Salze derselben erhält man neben PH_3 beim Erwärmen von Basen mit Phosphor (S. 132). Nimmt man Baryumhydrat, so entsteht Baryumhypophosphit, aus welchem sich mit Schwefelsäure unlösliches Baryumsulfat ausscheidet und freie unterphosphorige Säure in Lösung bleibt, welche durch vorsichtiges Abdampfen unter der Luftpumpe konzentriert wird und eine farblose, sirupdicke Flüssigkeit darstellt, die unter 0° zu großen, weißen Blättern erstarrt.



Beim Erwärmen zerfällt sie in Phosphorsäure und PH_3 (S. 131). Sie geht durch Sauerstoffaufnahme leicht in Phosphorsäure über und ist daher ein starkes Reduktionsmittel; sie reduziert Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd, ja selbst zu Schwefel, und fällt aus Gold- und Silbersalzlösungen etc. die Metalle.

Von den drei Atomen Wasserstoff läßt sich nur eins durch Metalle ersetzen; die unterphosphorige Säure ist also eine einbasische Säure der Formel $H_2PO(OH)$.

Unterphosphorigsaure Salze oder Hypophosphite haben reduzierende Eigenschaften wie die freie Säure und gehen an der Luft leicht in Phosphate über.

Phosphortrioxyd, P_2O_3 , (früher Phosphorigsäureanhydrid genannt). Leitet man einen sehr langsamen, trockenen Luftstrom über schwach erhitzten Phosphor, so verbrennt er mit fahler Flamme zu einem flüchtigen, weißen, amorphen, sich leicht zu P_2O_5 oxydierenden Pulver von Phosphortrioxyd, welches aber kein Anhydrid ist, sondern sich in Wasser mit neutraler Reaktion löst, unter Abscheidung eines gelben, amorphen Körpers (vielleicht P_2O). Nach seiner Dampfdichte kommt dem Phosphortrioxyd die Formel P_4O_6 zu. In geschlossener Röhre auf etwa 500° erhitzt, zerfällt es in gewöhnlichen Phosphor und

Phosphortetroxyd, P_2O_4 , das Anhydrid der Unterphosphorsäure, welches farblose Nadeln bildet.

Phosphorige Säure, H_3PO_3 , bildet sich neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft, sowie beim Zersetzen von Phosphortrichlorid mit Wasser: $PCl_3 + 3H_2O = H_3PO_3 + 3HCl$.

Verdampft man die so erhaltenen Lösungen unter der Luftpumpe, so scheidet sich die phosphorige Säure in farblosen, zerfließlichen, nach Knoblauch riechenden Kristallen aus, welche bei 70° schmelzen und bei weiterem Erhitzen in Phosphorsäure und PH_3 zerfallen (S. 131). Sie geht durch Sauerstoffaufnahme, analog der H_3PO_2 , leicht in Phosphorsäure über und wirkt daher sehr stark reduzierend. Von den 3 Wasserstoffatomen können nur 2 durch Metalle ersetzt werden, sie ist also eine zweibasische Säure der Formel $HPO(OH)_2$.

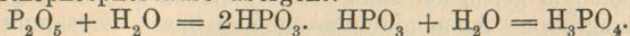
Phosphorigsaure Salze oder Phosphite, wirken ebenfalls stark reduzierend, oxydieren sich aber nicht an der Luft.

Phosphorpentoxyd, Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 , entsteht, wenn Phosphor in einem überschüssigen, trockenen Sauerstoff- oder Luftstrom verbrannt wird. Es ist eine weiße, flockige Masse, an der Luft Feuchtigkeit anziehend und zu Metaphosphorsäure zerfließend. Wegen seiner Verwandtschaft zum Wasser dient es als energischstes Mittel zum Trocknen der Gase, sowie um vielen Substanzen Wasser zu entziehen.

Orthophosphorsäure, Phosphorsäure, H_3PO_4 oder $OP(OH)_3$. *Vorkommen.* Siehe Phosphor.

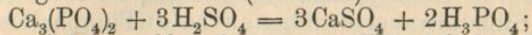
Darstellung. 1. Löst man Phosphorsäure-Anhydrid in kaltem Wasser, so bildet sich Metaphosphorsäure (HPO_3),

welche, wenn man die Lösung zum Sieden erhitzt, in Orthophosphorsäure übergeht:



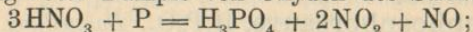
Gewöhnliche Darstellungsmethoden sind folgende:

2. Man behandelt Knochenasche mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure (S. 428 b.):



die vom Calciumsulfat abgegossene Flüssigkeit wird zur Sirupdicke abgedampft, worauf sich beim Erkalten die Phosphorsäure in Kristallform abscheidet.

3. Man erhitzt Phosphor, am besten amorph, mit Salpetersäure; derselbe löst sich allmählich unter Entwicklung roter Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs:



kocht man die Lösung, so entweicht die überschüssige Salpetersäure, und eine farblose wässrige Lösung von Phosphorsäure bleibt zurück; beim weiteren Abdampfen scheidet sich die Phosphorsäure in Kristallen ab.

Eigenschaften. Farblose, rhombische Kristalle, bei 38° schmelzend; an der Luft zu einem farblosen Sirup zerfließend, in Wasser sehr leicht löslich.

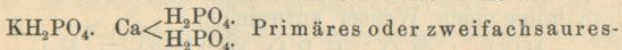
*Acidum phosphoricum ist eine wässrige, 25 proz. Lösung der Orthophosphorsäure, vom spez. Gew. 1,154.

Phosphorsaure Salze oder Phosphate. Orthophosphorsäure bildet 3 Reihen von Salzen, je nachdem 1, 2 oder 3 Atome Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden.

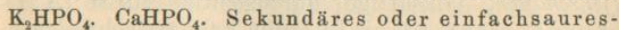
Man hat dieselben früher wegen ihres eigentümlichen Verhaltens gegen Lackmus als saure Salze MH_2PO_4 , neutrale Salze M_2HPO_4 und basische Salze M_3PO_4 , unterschieden. Nach der jetzigen Ansicht über Salze sind sowohl Verbindungen der Formel MH_2PO_4 wie M_2HPO_4 saure Salze (S. 55).

Man bezeichnet daher am besten diese Salze folgendermaßen, wobei die Kalium- und Calciumsalze als Beispiel dienen mögen:

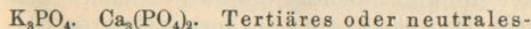
a. Ein Wasserstoffatom im Säuremolekül ist ersetzt:



b. Zwei Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzt:



c. alle drei Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzt:



} Kalium- resp. Calciumphosphat.

Erkennung. 1. Orthophosphorsäure und ihre Salze erzeugen in geringster Menge einen schönen gelben Niederschlag von Ammoniumphosphomolybdat, Zusammensetzung annähernd $11\text{MoO}_3 + (\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, wenn man ihre Lösungen mit Salpetersäure und einem Überschusse von Ammoniummolybdatlösung mischt. $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$

2. Silbernitrat erzeugt in neutralen Phosphatlösungen einen gelben Niederschlag von Silberphosphat, Ag_3PO_4 .

3. Mit Ammoniumsalzen und freiem Ammoniak versetzte Magnesiumsalzlösung (sog. Magnesiainmischung, siehe Erkennung der Magnesiumverbindungen) giebt mit Phosphatlösungen weisse, kristallinische Fällung von Ammonium-Magnesiumphosphat, $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Pyrophosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$. *Darstellung.* Bei andauerndem Erhitzen der Orthophosphorsäure auf 200 bis 300°, wodurch sich diese unter Wasserabgabe in Pyrophosphorsäure verwandelt: $2\text{H}_3\text{PO}_4 = \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

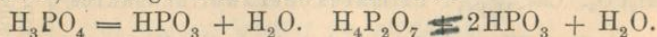
Eigenschaften. Weisse, kristallinische Masse, in Wasser leicht löslich und dann langsam beim Stehen, rasch beim Erhitzen, unter Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure übergehend. Alle 4 Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar, sie ist demnach vierbasisch.

Erkennung. Ammoniummolybdat und Ammoniummagnesiummischung geben erst Fällung, wenn in wässriger Lösung Umwandlung in H_3PO_4 stattgefunden hat.

Pyrophosphate oder Salze der Pyrophosphorsäure erhält man auch durch Glühen der secundären Phosphate. Z. B. $2\text{K}_2\text{HPO}_4 = \text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Sie sind bei Kochen ihrer wässrigen Lösung beständig, beim Kochen mit verd. Säuren gehen sie in Orthophosphate über, mit Silbernitrat geben sie weisse Fällung von Silberpyrophosphat, $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Das Natriumsalz löst Eisensalze leicht auf. (Entfernung von Eisenflecken und Tinte aus Leinwand.)

Metaphosphorsäure, HPO_3 . *Darstellung.* 1. Durch Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem Wasser.

2. Durch Erhitzen von Ortho- oder Pyrophosphorsäure, so lange noch Wasser entweicht:



Eigenschaften. Glasartige, durchsichtige Masse (Acidum phosphoricum glaciale), beim Erhitzen schmelzend und bei starker Rotglut flüchtig. (Man verwendet deshalb nicht freie Phosphorsäure, sondern primäres Cal-

ciumphosphat zur Phosphordarstellung.) Sie zerfließt an feuchter Luft, löst sich in Wasser und geht dann bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, rascher beim Sieden, in Orthophosphorsäure über.

Erkennung. Von der Ortho- und Pyrophosphorsäure unterscheidet sie sich durch ihre Eigenschaft, Eiweißlösungen zu koagulieren, weshalb eine frische Metaphosphorsäurelösung zum Nachweis von Eiweiß im Harn dient. Ammoniummagnesiummischung und Ammoniummolybdat geben erst Fällung, wenn in wässriger Lösung Umwandlung in Orthophosphorsäure stattgefunden hat.

Metaphosphate oder Salze der Metaphosphorsäure werden durch Glühen der primären Phosphate dargestellt, z. B. $\text{KH}_2\text{PO}_4 = \text{KPO}_3 + \text{H}_2\text{O}$; beim Kochen ihrer wässrigen Lösung gehen sie in Orthophosphate über; mit Silbernitrat geben sie weißse Fällung von Silbermetaphosphat, AgPO_3 .

Unterphosphorsäure, $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, nur in wässriger Lösung bekannt, entsteht, wenn man feuchten Phosphor länger der Luft aussetzt. Sie ist durch ihr schwer lösliches saures Natriumsalz, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$, ausgezeichnet, welches zur Trennung von der mit entstehenden phosphorigen Säure (S. 134) und Phosphorsäure dient.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Phosphortrisulfid, P_2S_3 , und **Phosphorpentasulfid**, P_2S_5 , sind gelbliche, kristallinische Körper, durch Wasser zersetzlich, durch vorsichtiges Zusammenschmelzen der entsprechenden Gewichtsmengen von Schwefel und amorphem Phosphor entstehend.

3. Arsen.

Atomgewicht 74,9 = As.

Vorkommen. Gediegen in kristallinischen Massen, Arsenik, Cobaltum, Scherbenkobalt oder Fliegenstein genannt. Verbunden mit Schwefel als Auripigment, As_2S_3 , und Realgar, As_2S_2 , sowie in den Rotgüldig- und Fahlerzen (S. 149), mit Metallen als Arsenkies FeS.As , Glanzkobalt CoS.As , Speiskobalt CoAs_2 , Nickelglanz NiS.As , Kupfernichel NiAs , Arseneisen FeAs , ferner als Arsenblüte As_2O_3 . In kleinen Mengen in vielen Erzen, Kohlen, Schiefen, im Schwefel, Phosphor etc., so daß aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig werden. Auch arsenhaltige Mineralquellen (Wiesbaden, Karlsbad, Rippoldsau) sind bekannt. Viele Metallegie-

(siehe FeAs₂ + FeS₂)

rungen, wie Spiegelmetall, Bleischrot, enthalten Arsen; auch Messing ist oft arsenhaltig.

*Feldspat + FeS₂ =
2 FeS + As₂*

Darstellung. 1. Durch Erhitzen von Arsenkies in irdenen Röhren, wobei derselbe in Schwefeleisen und Arsen zerfällt; Arsen verdampft und wird in Blechröhren geleitet, wo es sich in Kristalldrusen verdichtet.

2. Nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Metalle aus ihren Oxyden, indem man Arsenrioxyd (Arsenblüte) mit Kohle erhitzt: $As_2O_3 + 3C = 2As + 3CO$.

Eigenschaften. In seinen physikalischen Eigenschaften dem Phosphor. Eigentümlicherweise sind die Verbindungen des Arsens mit Metallen den Metallsulfiden analog zusammengesetzt und isomorph und können sich in ihnen Schwefel und Arsen in atomistischen Verhältnissen gegenseitig ersetzen. Arsen tritt in zwei Formen auf:

1. Als schwarze, glasglänzende, leichtvergasbare Masse vom spez. Gew. 4,7 (sog. amorphes Arsen, wahrscheinlich aber reguläre Kristalle), beim Sublimieren von Arsen im Wasserstoffstrom, sowie durch Zersetzen von Arsenwasserstoff beim Erhitzen erhalten, geht auf 360° erhitzt in die rhomboedrische Form über.

2. Als grauweiße, metallglänzende, kristallinische, spröde, schwer vergasbare Masse, seltener in stahlgrauen Rhomboedern, vom spez. Gew. 5,7, beim Erhitzen amorphes Arsen auf 360°, sowie bei den gewöhnlichen Darstellungsmethoden entstehend.

Bei Luftabschluss erhitzt, verflüchtigt sich Arsen, ohne zu schmelzen, und bildet einen zitronengelben, knoblauchartig riechenden Dampf, dessen Molekulargewicht 299,6 beträgt. Da sein Atomgewicht = 74,9 ist, so folgt, daß das Molekül des Arsens, analog dem des Phosphors, aus 4 Atomen besteht. Arsen ist unlöslich in Salzsäure und verd. Schwefelsäure; von Salpetersäure wird es nach der Dauer der Einwirkung zu Arsenrioxyd, As_2O_3 , oder Arsensäure, H_3AsO_4 , oxydiert (S. 142), durch Königswasser wird es stets in Arsensäure übergeführt, durch konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Arsenrioxyd: $2As + 3H_2SO_4 = As_2O_3 + 3H_2O + 3SO_2$. Mit Schwefel, Chlor, Brom, Jod und den meisten Metallen

verbindet es sich direkt beim Erwärmen, feingepulvert entzündet es sich im Chlorgas und bildet Arsentrichlorid. Außer den Haloidverbindungen sind keine Arsen-salze bekannt.

An trockener Luft verändert sich Arsen nicht, bei Gegenwart von Wasser aber oxydiert es sich allmählich zu Arsentrioxyd, welches sich in Wasser löst. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit blaßblauer Flamme unter knoblauchartigem Geruche zu Arsentrioxyd.

Arsen und seine Verbindungen sind heftige Gifte.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Gasförmiger Arsenwasserstoff, AsH_3 .

Fester Arsenwasserstoff, As_4H_2 .

Flüssiger Arsenwasserstoff, As_2H_4 .

analog P_2H_4 , ist frei nicht bekannt, wohl aber Derivate desselben, welche an Stelle von Wasserstoff Kohlenwasserstoffgruppen enthalten, wie z. B. das Kakodyl, $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$. (Siehe Abt. 3.)

Gasförmiger Arsenwasserstoff, Arsin, AsH_3 .

Darstellung. 1. Rein durch Einwirkung verd. Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure auf eine Legierung von Arsen und Zink: $\text{As}_2\text{Zn}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{AsH}_3 + 3\text{ZnCl}_2$.

2. Vermischt mit Wasserstoff erhält man AsH_3 , wenn naszierender Wasserstoff mit einer löslichen Verbindung des Arsens zusammentrifft.

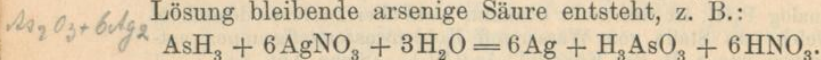
Man bringt die arsenhaltige Flüssigkeit in eine Gasentwickelflasche, in welcher sich Zink und verd. Schwefelsäure befindet, und trocknet das entweichende Gas, indem man es durch eine mit Calciumchlorid gefüllte Röhre leitet (Apparat zur MARSHSchen Arsenprobe).

Eigenschaften. Farbloses, sehr giftiges Gas von knoblauchartigem Geruche, bei -40° flüssig werdend, welches keine basischen Eigenschaften mehr hat und angezündet mit bläulichweißer Flamme zu Arsentrioxyd und Wasser verbrennt: $2\text{AsH}_3 + 6\text{O} = \text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Hält man eine kalte Porzellanschale in die Flamme, so wird die Flamme unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt, und dieses verbrennt nicht mehr zu Oxyd, sondern scheidet sich als amorphes Arsen in der Form metallisch glänzender Flecken aus.

Durch den elektrischen Funken oder durch schwache Glühhitze wird AsH_3 in Arsen und Wasserstoff zerlegt; leitet man daher das Gas durch eine an einer Stelle erhitzte Glasröhre, so setzt sich nach dem Passieren dieser Stelle amorphes Arsen als schwarzbrauner, metallisch glänzender Beschlag, sog. Arsenspiegel, ab.

Diese Arsenspiegel lösen sich leicht in Natriumhypochloritlösung; mit Salpetersäure betupft lösen sie sich zu Arsensäure oder arseniger Säure; neutralisiert man diese Lösung mit Ammoniak und setzt Silbernitratlösung zu, so entsteht braunrotes Silberarsenat oder gelbes Silberarsenit. (Unterschied von den auf gleiche Weise aus SbH_3 sich bildenden Antimonflecken.)

AsH_3 besitzt reduzierende Eigenschaften und fällt verschiedene Metalle aus ihren Salzlösungen, wobei in Lösung bleibende arsenige Säure entsteht, z. B.:



Läßt man daher AsH_3 über mit schwacher Silbernitrat- oder Mercurichloridlösung getränktes Papier streichen, so wird dieses durch Silber- oder Quecksilbermetallabscheidung dunkel gefärbt (Abschluss gegen Tageslicht und Abwesenheit anderer reduzierender Gase vorausgesetzt).

Fester Arsenwasserstoff, As_2H_2 entsteht, wenn naszierender Wasserstoff auf Arsenverbindungen bei Gegenwart von Salpetersäure einwirkt, als rotbraunes Pulver. (Daher ist die Abwesenheit von Salpetersäure bei der MARSH'schen Arsenprobe, S. 144, nötig.)

b. Verbindungen mit den Halogenen.

Dieselben werden durch direkte Vereinigung der betr. Elemente erhalten und besitzen mit den betr. Phosphorverbindungen übereinstimmende Eigenschaften.

$\text{As}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} =$ **Arsenrichlorid**, AsCl_3 , entsteht auch durch Erwärmen von Salzsäure mit As_2O_3 oder As_2O_5 (siehe diese).

Arsenpentajodid, AsJ_5 , ist die einzige bekannte Pentaverbindung.

c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Arsentrioxyd, As_2O_3 .	{(Arsenige Säure, H_3AsO_3).
	{(Metarsenige Säure, HAsO_2).
Arsenpentoxyd, As_2O_5 .	{Orthoarsensäure, H_3AsO_4 .
	{Metarsensäure, HAsO_3 .
Arsentetroxyd, As_2O_4 .	{Pyroarsensäure, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$.

Arsentrioxyd, Arsenigsäureanhydrid, As_2O_3 , Arsenicum album, *Acidum arsenicosum der Apotheken. Nach seiner Dampfdichte kommt diesem Körper die Formel As_4O_6 zu.

Vorkommen. Im Mineralreiche als Arsenikblüte. *4203*

Darstellung. Durch Verbrennung arsenhaltiger Erze (beim Rösten der Erze als Nebenprodukt) oder von Arsen an der Luft. Das sich hierbei bildende Arsentrioxyd verdampft und wird durch gemauerte Gänge geleitet, in denen es sich als weißes, kristallinisches Pulver (Giftmehl, weißer Arsenik) verdichtet. Zur Reinigung wird das kristallinische Arsentrioxyd nochmals sublimiert und dann als durchsichtige, glasartige Masse (Arsenikglas, amorphes Arsentrioxyd) erhalten.

Beim Aufbewahren wird amorphes Arsentrioxyd allmählich undurchsichtig, weiß, porzellanartig, indem es wieder kristallinische Struktur annimmt.

Eigenschaften. Amorph hat es das spez. Gew. 3,74, kristallisiert das spez. Gew. 3,69. In heißer Chlorwasserstoffsäure löst sich Arsentrioxyd als solches auf und scheidet sich beim Erkalten in farblosen, glänzenden, regulären Oktaedern aus; in gleicher Form wird es beim raschen Abkühlen seiner Dämpfe erhalten, während es sich beim langsamen Abkühlen in rhombischen Prismen abscheidet; Arsentrioxyd ist also dimorph.

Kocht man die Lösung von As_2O_3 in heißer konz. Salzsäure, so entsteht AsCl_3 , welches sich verflüchtigt; durch dieses Verhalten des Oxydes giebt sich schon der metallische Charakter des Arsens zu erkennen. Bei 220° verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, als farbloser Dampf. In Wasser ist es schwer löslich, amorphes etwas leichter als kristallisiertes, die Lösung reagiert schwach sauer und kann betrachtet werden als gelöste

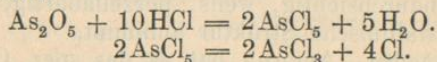
Arsenige Säure, H_3AsO_3 . ($\text{As}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_3\text{AsO}_3$). Diese ist im freien Zustande nicht bekannt; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich wieder As_2O_3 aus.

Arsenite oder Salze der arsenigen Säure sind mit Ausnahme der Alkalisalze in Wasser unlöslich, weshalb frisch bereitetes Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen gegeben wird (Antidotum

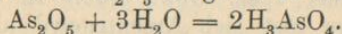
Arsenici der Apotheken), indem dasselbe unlösliches Ferriarsenit, $\text{Fe}(\text{AsO}_3)$, bildet und zugleich die Säuren des Magensaftes, welche das Eisenarsenit teilweise lösen würden, neutralisiert. Die löslichen Arsenite geben mit Silbernitrat eine Fällung von gelbem Silberarsenit, Ag_3AsO_3 , mit Cuprisalzen eine grüne Fällung von Cupriarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, beide löslich in Salpetersäure und Ammoniak.

Metarsenige Säure, HAsO_2 (verhält sich zur arsenigen Säure wie die Metaphosphorsäure zur Phosphorsäure $\text{H}_3\text{AsO}_3 = \text{HAsO}_2 + \text{H}_2\text{O}$), ist frei nicht bekannt, wohl aber Salze derselben.

Arsenpentoxyd, Arsensäureanhydrid, As_2O_5 , erhält man durch schwaches Glühen der Arsensäure als eine weißfe poröse Masse; beim Kochen von As_2O_5 mit konz. Salzsäure bildet sich flüchtiges Arsenrichlorid und freies Chlor, indem das entstandene Arsenpentachlorid sofort zerfällt:



In Wasser löst sich As_2O_5 langsam zu Orthoarsensäure:



Bei starkem Erhitzen schmilzt As_2O_5 unter Sauerstoffabgabe zu einer zähen gelben Flüssigkeit, die aus

Arsentetroxyd, As_2O_4 , besteht und beim Erkalten eine amorphe, glasartige Masse bildet, die bei noch stärkerem Erhitzen in $\text{As}_2\text{O}_3 + \text{O}$ zerfällt.

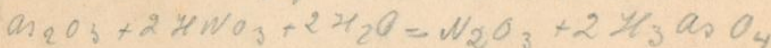
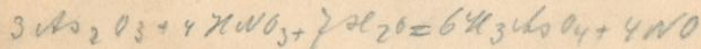
Orthoarsensäure, H_3AsO_4 , Arsensäure, Acidum arsenicum der Apotheken, stellt man dar durch Erwärmen von Arsen oder Arsenitoxyd mit Königswasser oder mit Salpetersäure (S. 122), wobei Stickstofftrioxyd entweicht und sich eine Lösung von Arsensäure bildet, aus welcher sich beim Verdunsten farblose, rhombische Kristalle der Zusammensetzung $2\text{H}_3\text{AsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ abscheiden.

Pyroarsensäure, $\text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7$, erhält man durch Erhitzen der Arsensäure auf 180° : $2\text{H}_3\text{AsO}_4 = \text{H}_4\text{As}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man noch weiter bis 200° , so entsteht

Metarsensäure, HAsO_3 . Beim Lösen in Wasser geben beide Säuren wieder Orthoarsensäure. Die Salze beider Säuren entstehen aus den betr. Arsenaten analog den betr. Phosphaten (S. 136).

Arsenate oder Salze der Orthoarsensäure sind den Salzen der Orthophosphorsäure ganz ähnlich und haben die gleiche Kristallform wie diese. Silbernitrat



fällt aus den löslichen Salzen rotbraunes Silberarsenat, Ag_3AsO_4 , löslich in Ammoniak und Salpetersäure; mit Ammoniummolybdat, sowie ammoniakalischer Magnesiumsalzlösung, entstehen analog zusammengesetzte Fällungen wie bei den Phosphaten.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Man kennt nachstehende drei Verbindungen, welche wie die Sulfide des Phosphors auch durch Zusammenschmelzen der entsprechenden Gewichtsmengen Arsen und Schwefel erhalten werden.

Arsendisulfid, As_2S_2 , findet sich als das Mineral Realgar in schönen rubinroten Kristallen.

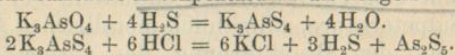
Arsentrisulfid, Arsensulfür, As_2S_3 , findet sich als Auirpigment oder Rauschgold in glänzend blätterig kristallinischen Massen von gelber Farbe; als gelbes Pulver erhält man es beim Einleiten von H_2S in eine mit Salzsäure versetzte Lösung der arsenigen Säure, der Arsenite oder der Arsensäure (siehe unten).



Durch diese nach der allgemeinen Bildungsweise der Metallsulfide mögliche Darstellungsmethode giebt sich der metallische Charakter des Arsens zu erkennen.

Es ist in Wasser und Säuren unlöslich, löslich in Ammoniak, ätzenden und kohlen-sauren Alkalien.

Arsenpentasulfid, Arsensulfid, As_2S_5 , kommt in der Natur nicht vor. Man erhält es durch Einleiten von H_2S in Kaliumarsenatlösung, wobei Kaliumsulfarsenat, K_3AsS_4 (siehe unten), entsteht, woraus Salzsäure Arsenpentasulfid als hellgelbes Pulver fällt:



Leitet man H_2S in eine freie Arsensäure haltende Lösung, so fällt zunächst Schwefel aus und nach längerem Einleiten Arsentrisulfid, indem H_2S zuerst die Arsensäure zu arseniger Säure reduziert: $\text{As}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{S}$.

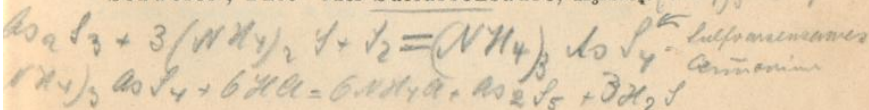


Leitet man H_2S in eine erwärmte, salzsaure Lösung von Arsensäure in raschem Strome, so fällt hingegen As_2S_5 aus.

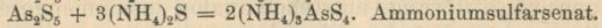
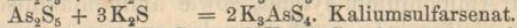
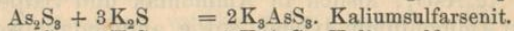
Sulfosäuren und Sulfosalze des Arsens. Ebenso wie den Oxyden analoge Sulfide des Arsens, existieren auch den sauerstoffhaltigen Arsenalsen entsprechende schwefelhaltige Arsenalsen, welche sich von folgenden unbekanntenen Säuren ableiten:

Schwefel-, Thio- oder Sulfarsenige Säure, H_3AsS_3 .

Schwefel-, Thio- oder Sulfarsensäure, H_3AsS_4 .



Die Salze dieser Säuren erhält man durch Lösen der entsprechenden Sulfide in Kalium- oder Ammoniumsulfidlösung, Abdampfen etc. Z. B.



Ähnliche Sulfosalze bilden Antimon, Zinn, Gold, Platin. (S. 148.)

e. Erkennung der Arsenverbindungen.

1. Charakteristisch ist der knoblauchartige Geruch des Arsens beim Verbrennen, den auch alle seine Verbindungen beim Glühen mit Soda und Kohle geben.

2. Aus seinen Lösungen wird Arsen durch Schwefelwasserstoff als gelbes Arsentrisulfid gefällt, welches sich durch seine Unlöslichkeit in heißer Salzsäure und seine Löslichkeit in Ammoniak von allen anderen gelben Sulfiden (Sb_2S_3 , SnS_2 , CdS) unterscheidet.

3. Die getrockneten Arsensulfide, sowie alle anderen Arsenverbindungen geben, in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen mit Natriumkarbonat und Kaliumcyanid erhitzt, Arsenmetall, welches sich in dem oberen kälteren Teile der Röhre als Arsenspiegel (S. 140) absetzt.

4. Selbst Spuren von Arsen und Arsenverbindungen (ausgenommen die Sulfide) lassen sich durch den aus Arsenwasserstoff erhaltbaren Arsenspiegel nachweisen (MARSHsche Arsenprobe).

5. Stannochlorid, in konz. Salzsäure gelöst, scheidet aus der salzsauren Lösung vieler Verbindungen, wenn sie auch nur Spuren von Arsen enthalten, bei Abwesenheit von Salpetersäure, allmählich metallisches Arsen ab, kenntlich an der Braunfärbung der vorher farblosen Lösung. (BETTENDORFsche Arsenprobe des Arzneibuches.)

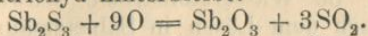
4. Antimon oder Stibium.

Atomgewicht 119,6 = Sb.

Vorkommen. Selten gediegen, meist als Antimonglanz oder Grauspiefsglanz, Sb_2S_3 , ferner in Nickel-, Kupfer-, Blei- und Silbererzen ebenfalls mit Schwefel verbunden (siehe Sulfosalze des Antimons), als Weißspiefsglanzerz und Senarmontit, Sb_2O_3 , als Rotspiefsglanz, $\text{Sb}_2\text{O}_2\text{S}$.

Darstellung. Aus den Schwefelverbindungen durch

Erhitzen derselben mit Eisen, z. B.: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{Fe} = 3\text{FeS} + 2\text{Sb}$, oder durch Rösten derselben bei Luftzutritt, wobei der Schwefel als Schwefeldioxyd entweicht und Antimontrioxyd hinterbleibt:



Das Antimontrioxyd wird durch Glühen mit Kohle zu Metall reduziert: $\text{Sb}_2\text{O}_3 + 3\text{C} = 2\text{Sb} + 3\text{CO}$.

Eigenschaften. Bläulichweißes, glänzendes, sehr sprödes Metall vom spez. Gew. 6,7, welches wie Arsen in Rhomboedern kristallisiert. Es schmilzt bei 430° , destilliert bei Weisgluthitze, verändert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt beim Erhitzen mit bläulicher Flamme unter Bildung eines weißlichen, geruchlosen Rauches zu Antimontrioxyd, Sb_2O_3 . Wie Phosphor und Arsen verbindet es sich direkt beim Erwärmen mit den Halogenen, gepulvert entzündet es sich im Chlorgase. In Salzsäure und verd. Schwefelsäure ist es nahezu unlöslich, in heißer konz. Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Antimonsulfat: $2\text{Sb} + 6\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{SO}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; Salpetersäure oxydiert es je nach ihrer Konzentration zu Antimontrioxyd oder Metantimonsäure, ohne es zu lösen, Königswasser löst es je nach der Dauer der Einwirkung zu Antimontrichlorid oder Antimonpentachlorid.

Das durch Erhitzen des Antimonwasserstoffs (siehe unten) abgeschiedene Antimonmetall dürfte analog dem so erhaltenen Arsenmetall amorph sein oder aus regulären Kristallen bestehen. Das Molekül des Antimondampfes besteht im Gegensatz zu dem des Arsen- und Phosphordampfes nur aus 2 Atomen.

Von den Legierungen ist besonders das Letternmetall (1 Tl. Antimon und 4 Tle. Blei), sowie das Britanniametall (1 Tl. Antimon und 6 Tle. Zinn) wichtig.

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3 , die einzige Verbindung mit Wasserstoff, wird wie die analoge Arsenverbindung erhalten. Derselbe ist ein farbloses Gas, welches keine basischen Eigenschaften mehr zeigt, entzündet mit bläulicher Flamme zu Wasser und Antimontrioxyd verbrennt, und aus welchem, analog wie aus AsH_3 metallisches Arsen, das Antimonmetall in

Flecken oder als Spiegel erhalten werden kann. Antimonflecken sind im Gegensatz zu den Arsenflecken wenig glänzend, fast schwarz, unlöslich in Natriumhypochloritlösung, im Wasserstoffstrome schwerer flüchtig, und geben nach dem Lösen in Salpetersäure, Versetzen mit Silbernitratlösung und Neutralisieren mit Ammoniak schwarze Flecke von Antimonsilber, SbAg_3 . Beim Einleiten von SbH_3 in Silbernitratlösung fällt alles Antimon als SbAg_3 aus.

b. Verbindungen mit den Halogenen werden wie die entsprechenden Phosphorverbindungen dargestellt.

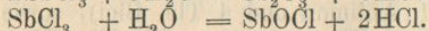
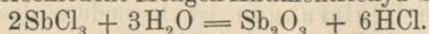
Antimonchlorür, Antimontrichlorid, SbCl_3 , wird durch Lösen von Antimonoxyd oder Antimonsulfid in Salzsäure erhalten: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$.

Beim Erhitzen verflüchtigt sich zuerst H_2S , dann der Überschuss an Salzsäure, und zuletzt destilliert das Antimontrichlorid als farblose, rauchende, kristallinische, weiche Masse (deshalb früher Antimonbutter genannt), welche bei 73° schmilzt und bei 223° siedet; an der Luft zieht sie Wasser an und zerfließt.

In Salzsäure ist Antimonchlorür löslich, und eine solche Lösung war als *Liquor Stibii chlorati* officinell.

Behandelt man diese Lösung oder das feste Antimonchlorür mit viel Wasser, so wird es zersetzt, indem ein voluminöser weißer Niederschlag von

Antimonoxychlorid, SbOCl , früher *Algarotpulver* genannt, entsteht. Dasselbe enthält je nach der Darstellung verschiedene Mengen Antimontrioxyd beigemischt:



Antimonchlorid, Antimonpentachlorid, SbCl_5 , ist eine gelbliche, rauchende, bei -6° kristallisierende Flüssigkeit, welche durch Wasser in Salzsäure und Pyroantimonsäure, $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$, zerlegt wird (S. 147).

c. Verbindungen mit Sauerstoff.

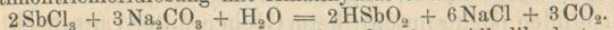
Antimontrioxyd,	Sb_2O_3 .	{ Antimonige Säure,	H_3SbO_3 .
		{ Metantimonige Säure,	HSbO_2 .
Antimonpentoxyd,	Sb_2O_5 .	{ Orthoantimonsäure,	H_5SbO_4 .
		{ Metantimonsäure,	HSbO_3 .
Antimontetroxyd,	Sb_2O_4 .	{ Pyroantimonsäure,	$\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$.
		—	—

SbO - Antimonoxyl-gruppe

Antimontrioxyd, Antimonigsäureanhydrid, Sb_2O_3 , findet sich als Weißspießglanzerz oder Antimonblüte in rhombischen Prismen, als Senarmontit in regulären Oktaedern (Isomorphie mit beiden Formen des Arsentríoxyds). Es bildet sich beim Verbrennen des Antimons oder beim Behandeln desselben mit verd. Salpetersäure, ferner beim vorsichtigen Erhitzen der antimonigen- und metantimonigen Säure als weißes, kristallinisches Pulver, bei Luftabschluss schmelzbar und sublimierbar (siehe Antimontetroxyd), gegen Säuren und Alkalien sich wie metantimonige Säure verhaltend.

Antimonige Säure, H_3SbO_3 , wird als weißer Niederschlag durch verd. Schwefelsäure aus Brechweinstein (unten) abgeschieden. *L. 7. 2. 2. 1160/06 + H₂O*

Metantimonige Säure, HSbO_3 , entsteht aus H_3SbO_3 durch Wasseraustritt, sowie als weißer Niederschlag beim Versetzen von Antimontrichloridlösung mit Alkalihydrat oder Alkalikarbonat:



Beide Säuren lösen sich in überschüssigen Alkalihydraten zu metantimonigsäuren Salzen, z. B. NaSbO_3 , auf; die Lösungen zerfallen aber beim Abdampfen unter Abscheidung von Sb_2O_3 . Gegen Säuren verhalten sie sich andererseits wie Basen; sie lösen sich in Salzsäure zu Antimontrichlorid, in Schwefelsäure zu Antimonulfat, $\text{Sb}_3(\text{SO}_4)_3$, in Salpetersäure sind sie unlöslich.

Die in der metantimonigen Säure, $\text{SbO}(\text{OH})$, enthaltene einwertige Gruppe SbO , Antimonyl genannt, kann gleichfalls den Wasserstoff von Säuren unter Salzbildung ersetzen, z. B. im Brechweinstein, $\text{C}_4\text{H}_4\text{K}(\text{SbO})\text{O}_6$. (Siehe Abt. 3.)

Antimonpentoxyd, Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5 , erhält man beim vorsichtigen Erhitzen der Antimonsäuren als unschmelzbares, amorphes, gelbes Pulver, unlöslich in Wasser und Salpetersäure, löslich in Salzsäure und in Ätzalkalien.

Orthoantimonsäure, H_3SbO_4 , bildet sich beim Erwärmen von Ammonium mit konz. Salpetersäure und ist ein weißes, in Wasser, Ammoniak, Salpetersäure unlösliches Pulver, löslich in Salzsäure zu SbCl_5 , in Ätzalkalien zu antimonsäuren Salzen.

Pyroantimonsäure, $\text{H}_7\text{Sb}_2\text{O}_7$, entsteht aus H_3SbO_4 bei 100° sowie beim Vermischen von Antimonpentachlorid mit Wasser als weißes Pulver, löslich in viel reinem Wasser, in Ätzalkalien, Ammoniak, Salzsäure. $2\text{SbCl}_5 + 7\text{H}_2\text{O} = \text{H}_7\text{Sb}_2\text{O}_7 + 10\text{HCl}$.

Von den bekannten Salzen dieser Säuren ist das sekundäre Natriumpyroantimonat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$, wichtig, da es das einzige in Wasser unlösliche Salz des Natriums darstellt.

Metantimonsäure, HSbO_3 , entsteht aus Ortho- oder Pyroantimonsäure beim Erhitzen auf 200° als weißes Pulver.

Antimontetroxyd, Sb_2O_4 , auch antimonsaures Antimonoxyd genannt, entsteht, wenn irgend ein Oxyd des Antimons an der Luft geglüht wird, und ist ein weißes, in der Hitze gelb

werdendes, weder schmelzbares, noch flüchtiges, amorphes Pulver, unlöslich in Wasser, löslich in Ätzalkalien und Salzsäure.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , kommt in Menge in grauen, strahlig kristallinischen Massen als Antimonglanz oder Grauspiefsglanz vor und bildet, von der Gangart durch gelindes Ausschmelzen (sog. Aus-saigern) gereinigt, das *Stibium sulfuratum nigrum seu Antimonium crudum. Es ist ferner ein Bestandteil vieler Mineralien, so der Fahlerze, Rotguldigerze, Bournonite etc. (siehe unten), ist leicht schmelzbar und bei hoher Temperatur flüchtig.

Amorph erhält man es durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Antimontrichloridlösung: $2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 + 6HCl$ als orangerotes Pulver, löslich in Alkalisulfiden (siehe unten); beim Glühen unter Luftabschluss wird dieses ebenfalls grau und kristallinisch.

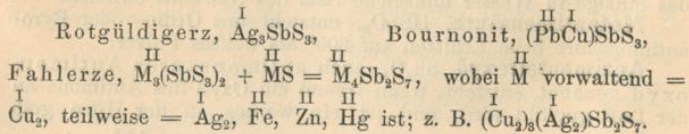
Antimonoxysulfid, Sb_2O_3S , findet sich als Rotspiefsglanzerz und entsteht auch beim Rösten von Grauspiefsglanz bei ungenügendem Luftzutritt als eine braunrote, glasartige Masse (Spiefsglanzglas). Ein Gemenge von Antimontrisulfid und Antimontrioxyd war als *Kermes minerale officinell*.

Antimonpentasulfid, Goldschwefel, Sb_2S_5 (*Stibium sulfuratum aurantiacum, Sulfur auratum Antimonii), wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Lösung des Antimonpentachlorids erhalten: $2SbCl_5 + 5H_2S = Sb_2S_5 + 10HCl$, oder durch Zersetzen von Natriumsulfantimonat, Na_3SbS_4 , (siehe dieses) mit Säuren. Es ist ein orangerotes Pulver, löslich in Alkalisulfiden (siehe unten), beim Erhitzen in $Sb_2S_3 + S_2$ zerfallend.

Sulfosäuren und Sulfosalze des Antimons. Wie die Sulfide des Arsens bilden die Sulfide des Antimons mit Metallsulfiden Verbindungen, welche sich ableiten von der

Thio- oder Sulfantimonigen Säure, H_3SbS_3 , und der

Thio- oder Sulfantimonsäure, H_3SbS_4 , beide frei nicht bekannt. Salze dieser Säuren erhält man wie die entsprechenden des Arsens. Nachstehende Mineralien sind ebenfalls als Antimon-sulfosalze zu betrachten:



e. Erkennung der Antimonverbindungen.

1. Durch den beim Verbrennen des Antimonwasserstoffgases entstehenden Antimonspiegel (S. 146).

2. Die löslichen Salze geben mit Wasser weisse Niederschläge von basischen Antimonsalzen, welche in Weinsäure (Unterschied von den Wismutsalzen) löslich sind. e4x606

3. Aus den Lösungen der Antimonverbindungen wird, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, durch Schwefelwasserstoff orangefarbenes Antimontrisulfid gefällt, welches sich in Ammoniumsulfid löst und aus dieser Lösung durch Säuren als orangefarbenes Antimonpentasulfid ausgeschieden wird.

4. Bringt man die zu prüfende gelöste Substanz auf Platinblech mit einem Zinkstückchen und etwas Salzsäure zusammen, so entsteht auf dem Platinblech ein schwarzer Fleck von Antimonmetall, welcher so fest haftet, dass er sich durch Wasser nicht abspülen lässt.

Bor.

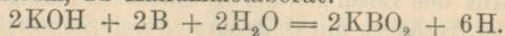
Atomgewicht 10,9 = B.

Bor zeigt frei in seinen Eigenschaften Ähnlichkeit mit Kohlenstoff, in vielen seiner Verbindungen hingegen große Ähnlichkeit mit den entsprechenden Verbindungen des Siliciums; der Konstitution seiner Verbindungen nach gehört es zu der Stickstoffgruppe, andererseits schließt es sich, nach seiner Stellung im periodischen Systeme und dem Verhalten einiger seiner Verbindungen, dem Aluminium an. Es tritt ausschließlich dreiwertig auf.

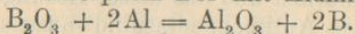
Vorkommen. Nur als Borsäure, H_3BO_3 (siehe diese), und in Form tetraboraurer Salze, wie Tinkal oder Borax, $Na_2B_4O_7 + 10H_2O$ in Ostindien, Boracit, $4MgB_4O_7 + 2MgO + MgCl_2$, und Borocalcit, $CaB_4O_7 + 6H_2O$ in Stafsfurt, ferner in geringer Menge in vielen Pflanzen.

Darstellung und Eigenschaften. 1. Amorphes Bor entsteht durch Glühen von Bortrioxyd mit Natriummetall bei Luftabschluss, wobei sich Natriumtetraborat und freies Bor bildet: $6Na + 7B_2O_3 = 3Na_2B_4O_7 + 2B$, oder durch Glühen von Bortrioxyd mit Magnesiumpulver: $B_2O_3 + 3Mg = 3MgO + 2B$. Durch Auskochen mit Wasser wird das Natriumborat, durch Kochen mit Salzsäure das Magnesiumoxyd entfernt, und Bor hinterbleibt als braunes, amorphes Pulver vom spez. Gew. 2,45. Es verbrennt beim Erhitzen an der Luft mit starkem Glanze

zu Bortrioxyd, verbindet sich bei höherer Temperatur mit Chlor, Brom, Schwefel, Stickstoff, ferner mit Platin und Silber zu sog. Boriden; es wirkt stärker reduzierend als Kohlenstoff; durch kochende Salpeter- oder Schwefelsäure wird es zu Borsäure oxydiert, beim Kochen mit Ätzalkalilösungen löst es sich, ähnlich dem Aluminium und Silicium, zu Kaliummetaborat:



2. Kristallisiertes Bor entsteht durch Glühen von Bortrioxyd oder amorphem Bor mit Aluminium:



Das ausgeschiedene Bor löst sich in überschüssigem Aluminium und kristallisiert daraus beim Erkalten; löst man dann das Aluminium in Salzsäure, so hinterbleibt das Bor in glänzenden, durchsichtigen, quadratischen Kristallen von 2,63 spez. Gew., welche ihrem Glanze, Lichtbrechungsvermögen und ihrer Härte nach dem Diamant gleichen, sich nicht beim Glühen oxydieren und von Säuren und Ätzalkalilösungen nicht angegriffen werden. Mit Kaliumhydroxyd geschmolzen, gehen beide Modifikationen in Kaliummetaborat, KBO_2 , über.

Verbindungen des Bors.

Gasförmiger Borwasserstoff, BH_3 , entsteht beim Zersetzen einer Schmelze von Bor und Magnesium mit Chlorwasserstoffsäure, ist farblos, übelriechend, entzündet mit grüner Flamme zu B_2O_3 verbrennend; aus Silbersalzen fällt er schwarzes Silberborid, Ag_3B , beim Erhitzen zerfällt er in seine Bestandtheile.

Fester Borwasserstoff hat vielleicht die Formel B_4H_2 .

Bortrichlorid, BCl_3 , sowie **Bortrifluorid**, BF_3 , erhält man wie die entsprechenden Siliciumverbindungen, denen sie in ihren Eigenschaften ganz gleich kommen.

Borstickstoff, BN , entsteht durch Erhitzen amorphen Bors in Stickstoff als weißes, amorphes, unlösliches und unschmelzbares Pulver. Leitet man über dasselbe bei 200° Wasserdampf, so bildet sich Borsäure und Ammoniak: $\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{BO}_3 + \text{NH}_3$.

Borkarbid, B_3C , durch Erhitzen von Bor mit Kohlenstoff im elektrischen Ofen entstehend, bildet schwarze, äußerst beständige Kristalle (S. 169), an Härte nur vom Diamant übertroffen.

Bortrioxyd, Borsäureanhydrid, B_2O_3 , erhält man durch Glühen der Borsäuren als farblose, schmelzbare, glasartige Masse, die selbst in hoher Gluthitze nur wenig flüchtig ist und sich im Wasser wieder zu Borsäure löst.

Orthoborsäure, H_3BO_3 (*Acidum boricum seu boracicum). *Vorkommen.* Gebunden in einigen Salzen

(siehe Bor) und in verschiedenen Pflanzen; frei als das Mineral Sassolin, in geringer Menge in manchen Mineralwässern (Wiesbaden, Aachen) und in den Wasserdämpfen, welche in einigen vulkanischen Gegenden, wie in den Maremmen von Toskana, in Kalifornien und auf der liparischen Insel Volcano, aus der Erde strömen.

Darstellung. In Toskana leitet man die Dämpfe (dort Fumaroli oder Suffioni genannt) in gemauerte, mit Wasser gefüllte Bassins, in denen sie sich dann kondensieren. Diese wässrigen Lösungen werden in flachen Pfannen, welche durch die heißen Dämpfe erhitzt werden, so lange eingedampft, bis die Borsäure auskristallisiert, welche durch Umkristallisieren gereinigt wird.

In Stafsfurt zersetzt man Boracit oder Borocalcit mit Salzsäure: $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{CaCl}_2 + 4\text{H}_3\text{BO}_3$.

Chemisch reine Borsäure erhält man durch Versetzen einer heißen gesättigten Boraxlösung mit Chlorwasserstoffsäure: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2\text{HCl} + 5\text{H}_2\text{O} = 2\text{NaCl} + 4\text{H}_3\text{BO}_3$; die aus der erkalteten Lösung abgeschiedene Borsäure wird durch Umkristallisieren gereinigt.

Eigenschaften. Farblose, glänzende Schuppen, welche sich fettig anfühlen, in 3 Tln. kochendem und 25 Tln. kaltem Wasser, sowie in Alkohol löslich sind.

Die entzündete alkoholische Lösung brennt mit grüner Flamme. Beim Kochen der wässrigen Lösung verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen Borsäure. Ihre Lösung färbt blaues Lackmuspapier schwachrot, Kurkumapapier nach dem Austrocknen rotbraun. (Alkalien bräunen sofort Kurkumapapier, und Säuren führen diese Bräunung wieder in gelb über; Borsäure erzeugt erst nach dem Eintrocknen Bräunung, welche durch Säuren nicht verändert und beim Befeuchten mit Alkalien blauschwarz wird). Borsäure ist eine sehr schwache Säure, aber infolge der Schwerflüchtigkeit ihres Anhydrids verdrängt sie beim Schmelzen die meisten Säuren aus deren Salzen.

Auf 100° erhitzt, verliert sie 1 Mol. Wasser und geht in **Metaborsäure**, HBO_2 über: $\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Beim weiteren Erhitzen auf 140° entsteht

Pyro- oder Tetraborsäure, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$. ($4\text{H}_3\text{BO}_3 = \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5\text{H}_2\text{O}$.) ($4\text{HBO}_2 = \text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.)

Borsäure Salze oder Borate. Von der Orthoborsäure sind nur organische Salze bekannt; die Salze der Metaborsäure sind sehr unbeständig; die gewöhnlichen borsäuren Salze, wie Borax etc., leiten sich alle von der Tetraborsäure ab.

Erkennung der Borsäure und der Borate. Die Borate geben die bei Borsäure erwähnten Reaktionen erst dann, wenn man sie mit Salzsäure vor Anstellung der Kurkuma-reaktion, mit Schwefelsäure vor Anstellung der Flammenreaktion versetzt.

Gruppe des Kohlenstoffs.

Kohlenstoff. Silicium.

Zinn. Zirkonium. Titan. Thorium. Germanium. Blei.

Germanium, Zinn und Blei stehen zum Kohlenstoff und Silicium in derselben Beziehung wie das Arsen, Antimon und Wismut zum Stickstoff und Phosphor:

	+ 17		+ 44		+ 45		+ 90
N = 14.		P = 31.		As = 75.		Sb = 120.	Bi = 210.
	+ 16		+ 44		+ 46		+ 88
C = 12.		Si = 28.		Ge = 72.		Sn = 118.	Pb = 206.

Mit zunehmendem Atomgewicht zeigt sich der Übergang vom metalloiden zum metallischen Charakter.

Germanium und Zinn zeigen noch ausgeprägteren metallischen Charakter als Arsen und Antimon, indem sie sich nicht mehr mit Wasserstoff verbinden; hingegen vereinigen sie sich gleichfalls mit den Halogenen zu flüchtigen Tetraverbindungen; wie Kohlenstoff und Silicium sind sie vierwertig und bilden diesen ganz analog konstituierte Verbindungen, außerdem jedoch noch nebst dem Blei Monoxyde völlig basischen Charakters.

Blei tritt meistens zweiwertig auf, nur in einigen Verbindungen vierwertig.

Germanium, Blei, Zinn und die sich letzterem anschließenden Elemente werden bei den Metallen betrachtet.

1. Kohlenstoff oder Carboneum.

Atomgewicht 12 = C.

Vorkommen. Frei als ¹⁾Diamant, ²⁾Graphit und ³⁾amorphe Kohle, gebunden als Hauptbestandteil aller Tier- und Pflanzenstoffe und in den durch langsame Zersetzung derselben entstandenen Produkten, so im Torf, in der Braun- und Steinkohle und im Anthracit; in Verbindung

mit Wasserstoff als Erdöl (Petroleum) und Asphalt; als Kohlendioxyd, CO_2 , in der Luft, in der Form von kohlsauren Salzen, z. B. als Marmor, Kalkstein, Kreide, Dolomit, ganze Gebirgsformationen bildend.

Eigenschaften. Kohlenstoff ist ein fester, nicht schmelzbarer, erst bei etwa 3500° im elektrischen Flammenbogen flüchtiger Körper, bei gewöhnlicher Temperatur unveränderlich, bei höherer Temperatur unter Licht- und Wärmentwicklung zu Kohlendioxyd verbrennend, wobei etwa beigemengte anorganische Substanzen als sog. Asche zurückbleiben; in der Glühhitze entzieht amorphe Kohle den meisten Körpern den Sauerstoff und ist daher eines der kräftigsten Reduktionsmittel.

Kohlenstoff vereinigt sich direkt leicht nur mit Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel; mit Bor, Silicium und den meisten Metallen hingegen erst bei der hohen Temperatur des elektrischen Ofens (S. 168); die letzteren Verbindungen heißen Karbide, Karburete oder Karbüre und sind durch ihre Beständigkeit selbst bei den höchsten, bis jetzt erreichten Temperaturen ausgezeichnet (Allgemeines über die Verbindungen des Kohlenstoffs S. 3). Die drei allotropen Modifikationen Diamant, Graphit und amorphe Kohle zeigen in ihren Eigenschaften so große Verschiedenheiten, wie kein anderes Element, und stimmen nur darin überein, daß sie alle bei der Verbrennung Kohlendioxyd liefern.

1. Diamant findet sich in Indien, Brasilien und Südafrika im angeschwemmten Boden, seltener im Glimmerschiefer, in regulären Kristallen (Rhombendodekaedern, selten Oktaedern), vom spez. Gew. 3,5. Er ist durchsichtig, meist farblos, bisweilen durch Beimengungen rot, grün, blau, schwarz gefärbt, leicht pulverisierbar, Nichtleiter der Elektrizität, besitzt großen Glanz und von allen Körpern das stärkste Lichtbrechungsvermögen, sowie die größte Härte, so daß er nur mit seinem eigenen Pulver geschliffen werden kann. In Sauerstoffgas erhitzt, verbrennt er zu Kohlendioxyd; bei Sauerstoffabschluss sehr stark erhitzt, verwandelt er sich in eine graphitähnliche Masse; selbst die stärksten Oxydationsmittel greifen ihn nicht an. In mikroskopischen Kristallen wurde Diamant durch Auflösen von Kohle in geschmolzenem

Eisen und Abkühlen des Gemenges unter hohem Druck erhalten.

2. Graphit, Plumbago, Schreibblei findet sich in Sibirien, Ceylon, Böhmen etc. meist als amorphe, grauschwarze, glänzende Masse, welche auf Papier abfärbt und zur Bleistiftfabrikation dient, seltener kristallisiert in grauen, hexagonalen Blättchen. Er hat das spez. Gew. 2,25, leitet die Wärme und Elektrizität gut, ist im Sauerstoffstrom noch schwieriger verbrennbar als Diamant, wird aber durch starke Oxydationsmittel zu Graphitsäure, $C_{11}H_4O_5$, oder Mellithsäure $C_{12}H_6O_{12}$, oxydiert.

Er wird künstlich erhalten durch Schmelzen amorpher Kohle mit Eisen, wobei sich der Kohlenstoff auflöst und beim Erkalten des Eisens in schwarzen Blättchen abscheidet.

3. Amorphe Kohle wird durch Erhitzen vieler organischer Substanzen (S. 3) bei Luftabschluss erhalten, wobei flüchtige Kohlenstoffverbindungen entweichen und ein Teil des Kohlenstoffs gemengt mit den anorganischen Bestandteilen zurückbleibt.

a. *Kien- oder Lampenrufs*, durch Verbrennen sehr kohlenstoffreicher Substanzen, wie Terpentinöl, Harze etc., bei beschränktem Luftzutritt erhalten, ist der reinste amorphe Kohlenstoff und dient zur Bereitung der Tusche und Druckerschwärze.

b. *Holzkohle* (gepulvert *Carbo Ligni pulveratus) durch Verkohlen von Holz in Meilern oder geschlossenen Gefäßen (Rückstand der trockenen Destillation des Holzes) erhalten, zeigt noch die Struktur des Holzes. Sie ist sehr porös, weshalb sie Wärme und Elektrizität schlecht leitet, Gase und Farbstoffe absorbiert. 1 Raumteil frisch geblühte Holzkohle absorbiert z. B. 90 Raumteile Ammoniakgas und 9 Raumteile Sauerstoff. Man benutzt sie wegen dieser Eigenschaften zum Filtrieren von Wasser, als Desinfiziermittel (besonders zur Absorption übelriechender Fäulnisgase), zum Entfäulen des Alkohols. An der Luft entzündet sich frisch ausgeglühte Holzkohle mitunter von selbst, da bei der Absorption und Verdichtung des Sauerstoffs Wärme frei wird.

c. *Tierkohle* (Carbo animalis), auch Beinschwarz und gebranntes Elfenbein genannt, wird durch Verkohlung tierischer Stoffe (Blutkohle, Knochenkohle = Spodium) erhalten, absorbiert Gase, Farbstoffe und Salze in noch größerer Mase als die Holzkohle, da der Kohlenstoff mit sehr viel Mineralbestandteilen innig gemischt und also sehr fein verteilt ist. Sie dient daher zum Entfärben dunkler Flüssigkeiten.

d. *Gaskohle*, Retortengraphit, setzt sich bei der Leuchtgasfabrikation an den Wänden der Retorten ab, ist sehr hart, besitzt

metallischen Glanz und leitet die Elektrizität gut, weshalb sie zu galvanischen Batterien benutzt wird.

e. *Koks*. Die bei der Leuchtgasfabrikation hinterbleibenden ausgeglühten Steinkohlen bilden eine zusammengesinterte Masse, welche Wärme und Elektrizität gut leitet.

f. *Die fossilen Kohlen* sind aus vorweltlichen Pflanzen im Laufe langer Zeiträume durch eine Art Vermoderung entstanden, indem wie bei der Verkohlung Wasserstoff und Sauerstoff zum größten Teil als Wasser austraten und je nach Länge des Prozesses sich der Kohlenstoffgehalt erhöhte, wobei zuletzt alle organische Struktur verschwand (Anthracit).

	enthält ca.	53	Proz. Kohlenstoff
Holz	„	60	„
Torf	„	70	„
Braunkohle	„	75—90	„
Steinkohle	„	95—98	„

a. Verbindungen mit Wasserstoff.

Kohlenstoff und Wasserstoff vereinigen sich direkt (unter dem Einflusse des elektrischen Flammenbogens) nur zu Acetylen, C_2H_2 . Die Zahl der bekannten Kohlenwasserstoffe ist aber dennoch, aus später zu erörternden Gründen, eine außerordentlich große. Alle Verbindungen des Kohlenstoffs können von den Kohlenwasserstoffen abgeleitet werden, indem deren Wasserstoff ganz oder teilweise durch andere Atome oder durch Atomgruppen vertreten wird. Aus diesen Gründen wird die Chemie der Kohlenwasserstoffe und ihrer Derivate in einer besonderen Abteilung abgehandelt, und man hat für sie die früher in anderem Sinne gebrauchte Bezeichnung „Organische Chemie“ beibehalten.

b. Verbindungen mit den Halogenen

entstehen durch Einwirkung der Halogene auf die Kohlenwasserstoffe und werden bei diesen betrachtet.

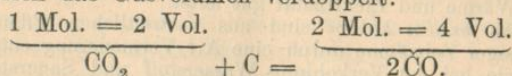
c. Verbindungen mit Sauerstoff.

Kohlenoxyd, CO .	—
Kohlendixyd, CO_2 .	Kohlensäure, H_2CO_3 .

Kohlenoxd, CO . *Bildung und Darstellung*. 1. Bei der unvollständigen Verbrennung von Kohle unter ungenügendem Luftzutritt, also z. B. in Öfen bei mangelhafter Luftzufuhr (verschlossenen Ofenklappen), beim Heizen mit Kohlenpfannen, ferner in den sog. Generatorgasen, welche zu technischen Heizzwecken in besonderen Öfen (Generatoren) durch ungenügende Verbrennung von hohen Kohlenschichten mit Luft erzeugt werden und fast ausschließlich aus Kohlenoxyd und Stickstoff

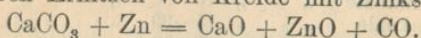
bestehen, Das sog. Dowsongas ist ein Gemenge von Generatorgas und Wassergas (unten 3.).

2. Wenn Kohlendioxyd über glühende Kohlen streicht, wobei sich das Gasvolumen verdoppelt:



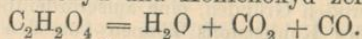
3. Leitet man Wasserdampf über glühende Kohlen, so entsteht ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 2\text{H}$. Dieses Gemenge dient unter dem Namen Wassergas zu technischen Heizzwecken.

4. Durch Erhitzen von Kreide mit Zinkstaub:



5. Durch Glühen von überschüssiger Kohle mit verschiedenen Metalloxyden. Z. B. $\text{CuO} + \text{C} = \text{Cu} + \text{CO}$.

6. Gewöhnlich stellt man es dar durch Erhitzen von Oxalsäure ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) mit Schwefelsäure, wobei erstere in Wasser, Kohlendioxyd und Kohlenoxyd zerfällt:



Das entwickelte Gasgemisch leitet man durch eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd, welche alles CO_2 absorbiert, während CO unverändert hindurchgeht.

7. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Ameisensäure oder auf Kaliumferrocyanid. (Siehe diese).

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, bei -141° und gleichzeitigem Drucke von 35 Atmosph. zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. In Wasser ist es fast unlöslich, von einer ammoniakalischen oder salzsauren Lösung des Kupferchlorürs wird es rasch absorbiert. Angezündet verbrennt es an der Luft mit blauer Flamme (charakteristisch) zu Kohlendioxyd. Es unterhält die Verbrennung der Körper nicht; durch sein Bestreben CO_2 zu bilden, ist es ein starkes Reduktionsmittel, und schon in geringer Menge eingeatmet, verursacht es schwere Vergiftung, indem es das Oxyhämoglobin des Blutes unter Freimachung des Sauerstoffs in beständiges Kohlenoxydhämoglobin überführt. Mit Sauerstoff gemischt explodiert es beim Entzünden. Feinverteiltes metallisches Eisen und Nickel verbinden sich bei $30-40^\circ$ mit CO zu Eisen- resp. Nickelkohlenoxyd, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ resp. $\text{Ni}(\text{CO})_4$, beides farblose,

lichtbrechende Flüssigkeiten, welche beim Erhitzen explodieren; Kalium bildet mit CO explodierendes, festes Kohlenoxydkalium (COK)₆, siehe S. 172.

Erkennung. Infolge seiner reduzierenden Eigenschaften schwärzt CO mit Palladiumchlorür befeuchtetes Papier, indem metallisches Palladium abgeschieden wird; um Luft auf CO zu prüfen, leitet man dieselbe durch Palladiumchlorürlösung. Kohlenoxydhämoglobin besitzt ein charakteristisches Absorptionsspektrum, aus 2 dunklen Streifen bestehend, welche durch Reduktionsmittel nicht verändert werden (Unterschied vom Oxyhämoglobinspektrum); man kann daher die geringsten Mengen von Kohlenoxyd erkennen, wenn man das zu prüfende Gas durch verdünntes Blut leitet und dieses dann im Spektralapparat untersucht. Mischt man CO haltiges Blut mit einer 20 proz. Ferrocyanalkaliumlösung und etwas verd. Essigsäure, so entsteht ein intensiv kirschrotes Koagulum, während dasselbe bei normalem Blute schwarzbraun ist.

Kohlenoxychlorid. Karbonylchlorid, Phosgen gas, COCl₂, erhält man als farbloses, nach H₂S riechendes Gas durch Zusammenleiten gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlor im Sonnenlichte. Wasser zerlegt es in Chlorwasserstoff und Kohlendioxyd:

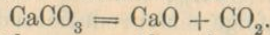
$$\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}.$$

Kohlendioxyd, Kohlensäureanhydrid, CO₂.

Vorkommen. Es entsteht bei der vollständigen Oxydation aller Kohlenstoffverbindungen, also bei deren Verbrennung, beim Atmen, bei der Verwesung, und findet sich daher in geringer Menge in der Luft (2—5 Tln. in 10 000 Tln.) und in jedem natürlich vorkommenden Wasser (S. 79), in größerer Menge in vielen Mineralquellen (Sauerbrunnen). In vulkanischen Gegenden strömt es aus der Erde in großer Menge hervor, z. B. im Giffthale auf Java, in der Hundsgrotte zu Neapel, Dunsthöhle zu Pyrmont, in den alten Kraterbecken der Eifel; häufig findet es sich auch in tiefen Brunnen und in Bergwerken (stickende oder schwere Wetter). Es bildet sich bei der Alkoholgärung (Unglücksfälle in Gäräumen). Gebunden findet es sich in den Karbonaten, z. B. als Kalkstein, CaCO₃, und als Dolomit, CaCO₃ + MgCO₃, ganze Gebirge bildend. Flüssig kommt es eingeschlossen in einigen Mineralien vor.

Darstellung. 1. Durch Verbrennung von Kohle mit Luft oder Sauerstoff im Überschusse: $C + 2O = CO_2$.

2. Durch Glühen von Kalkstein:



3. Durch Glühen von überschüssigen Metalloxyden mit Kohle: $2CuO + C = 2Cu + CO_2$.

4. Gewöhnlich durch Übergießen eines Karbonats mit Säure. Meist nimmt man Marmor und Chlorwasserstoffsäure: $CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, von schwach säuerlichem Geschmacke, 1,5 mal schwerer als die Luft; es ist als Produkt der vollkommenen Verbrennung nicht brennbar, noch unterhält es die Verbrennung. Die Beimischung einiger Prozente Kohlendioxyd zur Luft wirkt erstickend, weil hierdurch die Ausscheidung von Kohlendioxyd aus der Lunge infolge verminderter Diffusion sehr verlangsamt wird. Wird Kalium oder Magnesium in Kohlendioxyd erhitzt, so oxydieren sie sich, und der Kohlenstoff scheidet sich als Ruß ab. Bei 0° und einem Drucke von 39 Atmosphären verwandelt es sich in eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche in eisernen Zylindern in den Handel kommt; seine kritische Temperatur liegt bei + 31°, der kritische Druck beträgt hierbei 77 Atmosphären (S. 59).

Läßt man flüssiges Kohlendioxyd aus dem Kondensationscyliner in dünnem Strahle ausfließen, so nimmt ein Teil sofort wieder Gasform an, und dabei wird so viel Wärme gebunden, daß ein anderer Teil zu schneeartigen Flocken erstarrt, welche bei - 65° unter einem Drucke von 3,5 Atmosph. schmelzen (siehe S. 75).

Festes Kohlendioxyd ist ein schlechter Wärmeleiter und verflüchtigt sich nur langsam beim Liegen an der Luft, wobei seine Temperatur auf etwa - 80° sinkt. Eine Mischung desselben mit etwas Äther erzeugt beim Verdunsten eine Temperatur etwa von - 90°; verdampft man die Mischung unter der Luftpumpe, so sinkt ihre Temperatur bis auf - 140°.

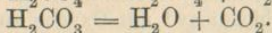
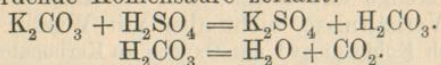
1 Vol. Wasser löst bei 15° 1 Vol. Kohlendioxyd; beim Kochen der Lösung entweicht es wieder vollständig. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, das trockne

Gas selbst neutral; von Kali- oder Natronlauge wird CO_2 leicht, unter Bildung von Karbonaten, absorbiert.

Seine Zusammensetzung läßt sich feststellen, indem man in einem bestimmten Volumen Sauerstoff reinen Kohlenstoff verbrennt, wobei nach dem Erkalten an Stelle des angewandten Sauerstoffs das gleiche Volumen Kohlendioxyd erhalten wird. 2 Vol. Kohlendioxyd, welche 44 Gewtle. wiegen, enthalten 2 Vol. oder 32 Gewtle. Sauerstoff und folglich $44 - 32 = 12$ Gewtle. Kohlenstoff.

Kohlensäure, H_2CO_3 , ist frei nicht bekannt, man kann aber die wässrige Lösung des Kohlendioxyds als eine Lösung der wirklichen Kohlensäure betrachten: $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{CO}_3$. Kohlensäure ist zweibasisch und bildet saure oder primäre und neutrale oder sekundäre Salze. Da sie eine sehr schwache Säure ist, so besitzen ihre mit starken Basen gebildeten neutralen Salze noch basische Reaktion.

Kohlensäure Salze oder Karbonate kann man durch Sättigen von Basen mit Kohlendioxyd erhalten, z. B. $2\text{KOH} + \text{CO}_2 = \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$. Sie werden von jeder stärkeren Säure unter Aufbrausen zersetzt, indem die freiwerdende Kohlensäure zerfällt:



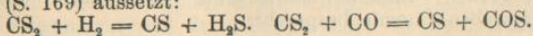
Erkennung des Kohlendioxyds und der Karbonate. Bringt man in einen Raum, der Kohlendioxyd enthält, einen mit klarer Baryum- oder Calciumhydratlösung befeuchteten Glasstab, so trübt sich die Lösung durch Bildung von unlöslichem Baryum- oder Calciumkarbonat. Aus den Karbonaten macht man durch Zusatz einer Säure das Kohlendioxyd frei und hält über die Flüssigkeit den befeuchteten Glasstab. Geringe Mengen erkennt man durch die Trübung, die obige Lösungen erleiden, wenn man das zu prüfende Gas längere Zeit einleitet.

d. Verbindungen mit Schwefel.

Kohlenmonosulfid, CS . —

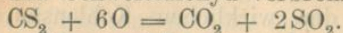
Kohlendisulfid, CS_2 . Sulfokohlensäure, H_2CS_3 .

Kohlenmonosulfid, CS , entsteht in dunkelgelben Massen, wenn man ein Gemenge von Kohlendisulfid und Wasserstoff oder von Kohlendisulfid und Kohlenoxyd der dunklen elektrischen Entladung (S. 169) aussetzt:



Kohlendisulfid, Schwefelkohlenstoff, CS_2 Carboneum sulfuratum. *Darstellung.* Analog dem Kohlendioxyd durch direkte Vereinigung der Elemente, indem man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet und die entweichenden Dämpfe abkühlt.

Eigenschaften. Farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit von 1,27 spez. Gew., welche bei 46° siedet, sehr leicht entzündlich ist und mit bläulicher Flamme zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd verbrennt:



Rein riecht es eigentümlich ätherisch, einen unangenehmen Geruch besitzt meistens käufliches Kohlendisulfid. Bläst man einen kräftigen Luftstrom über dasselbe, so wird durch rasches Verdunsten so viel Wärme gebunden, daß ein Teil zu einer weißen kristallinischen Masse erstarrt. Der eingeatmete Dampf erzeugt Vergiftungserscheinungen. Der mit Sauerstoff gemengte Dampf explodiert beim Anzünden. Es löst Schwefel, Phosphor, Brom, Jod, Harze, Kautschuk und fette Ole leicht und in großer Menge und mischt sich mit Alkohol und Äther in jedem Verhältnisse, nicht aber mit Wasser.

Wie sich Kohlendioxyd mit Oxyden zu Karbonaten vereinigt, so vereinigt sich Kohlendisulfid mit Sulfiden zu

Sulfokarbonaten oder Salzen der Sulfokohlensäure; z. B. entsteht Natriumsulfokarbonat beim Auflösen von Schwefelkohlenstoff in Natriumsulfidlösung: $\text{CS}_2 + \text{Na}_2\text{S} = \text{Na}_2\text{CS}_3$. Setzt man zu dieser Lösung Chlorwasserstoffsäure, so scheidet sich

Sulfokohlensäure, H_2CS_3 , als braunes, widerlich riechendes, leicht zersetzbares Öl aus.

Kohlenoxysulfid, COS , findet sich in einigen Mineralquellen, entsteht durch Leiten von Schwefeldämpfen und Kohlendioxyd durch eine glühende Röhre, besser durch Übergießen von Schwefelcyankalium (KCNS) mit Schwefelsäure, wobei Schwefelcyanwasserstoffsäure frei wird, welche unter Wasseraufnahme in Kohlenoxysulfid und Ammoniak zerfällt: $\text{HCNS} + \text{H}_2\text{O} = \text{COS} + \text{NH}_3$. Farbloses, schwefelwasserstoffähnlich riechendes Gas, leicht entzündlich und zu Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd verbrennend.

e. Verbindungen mit Stickstoff.

Es ist eine Verbindung, das Cyan, $\text{NC}\equiv\text{CN}$, bekannt, von welcher sich zahlreiche andere Verbindungen ableiten. Cyan kann nicht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff und Stickstoff erhalten werden; dasselbe, sowie seine Verbindungen werden in der organischen Chemie besprochen.

2. Kiesel oder Silicium.

Atomgewicht 28,3 = Si.

Vorkommen. Silicium, nächst dem Sauerstoff das verbreitetste Element, kommt nicht frei vor. In Verbindung mit Sauerstoff findet es sich als Siliciumdioxid, und in Form kieselsaurer Salze bildet es viele Mineralien und fast alle kristallinen Gebirgsarten. (Siehe Siliciumdioxid und Silikate).

Darstellung. Man erhitzt Kieselfluornatrium mit metallischem Natrium: $\text{Na}_2\text{SiF}_6 + 4\text{Na} = 6\text{NaF} + \text{Si}$.

Die Masse wird nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, welches das Natriumfluorid auflöst und amorphes Silicium zurückläßt. Legiert mit etwas Magnesium, erhält man es durch einfaches Zusammenschmelzen von Sand und Magnesiumpulver.

Setzt man bei diesen Darstellungsmethoden Zink zu, so löst sich das ausgeschiedene Silicium in dem geschmolzenen Zink auf und scheidet sich nach dem Erkalten als kristallisiertes Silicium ab, welches beim Lösen des Zinks in Salzsäure zurückbleibt.

Eigenschaften. Kristallisiertes Silicium bildet schwarze Oktaeder vom spez. Gew. 2,4, welche Glas ritzen und beim Glühen an der Luft nicht oxydiert werden. Amorphes Silicium ist ein rotbraunes Pulver vom spez. Gew. 2,35, an der Luft erhitzt zu Siliciumdioxid verbrennend. Beide Modifikationen sind in Säuren unlöslich; beim Erhitzen in Chlorgas verbrennen sie zu Siliciumchlorid, beim Kochen mit Ätzalkalilösungen lösen sie sich auf: $\text{Si} + 4\text{KOH} = \text{K}_4\text{SiO}_4 + 4\text{H}$.

a. Verbindungen des Siliciums.

Siliciumwasserstoff, SiH_4 , wird ähnlich dem Arsenwasserstoff durch Auflösen einer Legierung von Silicium und Magnesium in verd. Salzsäure dargestellt: $\text{SiMg}_2 + 4\text{HCl} = \text{SiH}_4 + 2\text{MgCl}_2$.

Farbloses Gas, bei -5° und 70 Atm. Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbar. Schon bei gelindem Erwärmen entzündet es sich und verbrennt mit weißer Flamme zu Wasser und Siliciumdioxid, wobei letzteres sich in ringförmigen Nebeln abscheidet. Verdünnt man das Gas durch Wasserstoff, so wird es selbstentzündlich.

Siliciumchlorid, SiCl_4 , entsteht beim Erhitzen von Silicium oder Siliciummagnesium in Chlorgas oder beim Überleiten von

trockenem Chlorgas über ein glühendes Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle: $\text{SiO}_2 + 2\text{C} + 4\text{Cl} = \text{SiCl}_4 + 2\text{CO}$. Farblose, rauchende, stechend riechende Flüssigkeit, welche bei 75° siedet und sich mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff umsetzt: $\text{SiCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{H}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl}$.

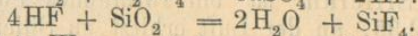
Siliciumchloroform, SiHCl_3 , so genannt, weil es eine dem Chloroform, CHCl_3 , gleiche Konstitution besitzt, erhält man neben Siliciumchlorid, wenn man Silicium in trockenem Chlorwasserstoffgas erhitzt. Es ist eine farblose, rauchende, schon bei 36° siedende Flüssigkeit, welche sehr leicht entzündlich ist.

Außer dieser Verbindung sind noch verschiedene den betreffenden Kohlenstoffverbindungen analog konstituierte Siliciumverbindungen bekannt. (Siehe Verbindungen der Alkoholradikale mit Metalloiden bei Abt. 3.)

Siliciumkarbid, Siliciumkohlenstoff, SiC , an Härte nur vom Borkarbid und Diamant übertroffen, wird von keiner Säure angegriffen und ist im Feuer beständiger als Diamant. Es bildet farblose Nadeln und wird als Karborund für die Schleiftechnik als Ersatz von Smirgel und Diamantpulver durch Reduktion von Sand (SiO_2) mit Kohle im elektrischen Ofen hergestellt.

Siliciumfluorid, SiF_4 . *Darstellung.* Durch Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Siliciumdioxyd oder ein Silikat, weshalb auch die Flußsäure Glas ätzt (S. 109).

Man erwärmt ein Gemenge von Calciumfluorid und gestofsenem Sand (SiO_2) oder Glas mit Schwefelsäure; es bildet sich zuerst Fluorwasserstoff, welcher dann auf das Siliciumdioxyd einwirkt:



Das gebildete Wasser wird von der Schwefelsäure gebunden, und das Siliciumfluorid entweicht.

Eigenschaften. Farbloses, stechend riechendes, stark rauchendes Gas, weder brennbar, noch die Verbrennung unterhaltend, durch starken Druck oder Abkühlung sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtend. Wasser zerlegt es zu Kieselsäure, H_4SiO_4 , und Siliciumfluorwasserstoffsäure: $3\text{SiF}_4 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SiF}_6 + \text{H}_4\text{SiO}_4$. Man trennt die ausgeschiedene gallertartige Kieselsäure durch Filtration und erhält eine wässrige Lösung der

Siliciumfluorwasserstoffsäure, H_2SiF_6 , als saure, rauchende, farblose Flüssigkeit. Beim Verdampfen im Platingefäße hinterläßt sie keinen Rückstand, da sie zu flüchtigem $\text{SiF}_4 + 2\text{HF}$ zerfällt. Mit Basen bildet sie Salze, welche Silikofluoride genannt werden. Siliko-

fluorkalium, K_2SiF_6 , ist in Wasser unlöslich, weshalb es zur quantitativen Bestimmung des Kaliums dient.

Siliciumsulfid, SiS_2 , durch Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel erhalten, bildet seidenglänzende, durch Wasser zersetzliche Prismen.

Siliciumdioxyd, Kieselerde, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 . *Vorkommen.* Bildet in der Form kieselsaurer Salze den Hauptbestandteil der Erdrinde und findet sich frei sowohl kristallisiert als Quarz, wie amorph als Opal; selten, meist in Drillingskristallen, findet es sich als Tridymit.

1. Kristallisiertes Siliciumdioxyd bildet hexagonale Säulen und tritt in vielen Abänderungen auf. Es heißt:

Bergkristall, wenn durchsichtig und farblos,	
Citrin, " " "	hellgelb,
Amethyst, " " "	durch Mangan violett,
Rauchtopas, " " "	durch bituminöse Stoffe braunbisschwarzgefärbt

Gemeiner Quarz, wenn undurchsichtig grau oder gelblich,	
Milchquarz, " "	milchweiß,
Rosenquarz, " "	rosa.
Achat, Chalcedon, Feuerstein, Hornstein, Jaspis	

sind Gemenge von amorphem und kristallisiertem Siliciumdioxyd. Quarzfels ist ein körnig kristallinischer Quarz. Derselbe bildet ganze Lager und Bergmassen und ist ein Hauptbestandteil des Granits, Syenits und Gneißes. In Geschieben und Körnern (Sand) bedeckt der Quarz große Teile der Erdoberfläche, den Boden der Meere, Seen und Flüsse.

Sandstein besteht aus einzelnen Quarzkörnern, die durch ein Bindemittel verkittet sind, und bildet ganze Gebirge.

2. Amorphes Siliciumdioxyd findet sich als das Mineral Opal in farblosen oder gefärbten glasigen Massen von muscheligen Brüche, oft durchscheinend und irisierend. Im Pflanzenreiche kommt es namentlich in vielen Gräsern, Schachtelhalmen und dem spanischen Rohre vor, im Tierreiche besonders in den Federn, Stacheln, Haaren, Panzern der Infusorien; der Rückstand der Verwesung letzterer Tiere findet sich in großen Lagern und heißt Infusorienerde oder Kieselgur. Auch viele Versteinerungen bestehen aus Quarz oder Opal.

Darstellung. Durch Verbrennen amorphen Siliciums oder Glühen der Kieselsäuren erhält man SiO_2 als weißes amorphes Pulver. Kristallisiert wird es durch langes Erhitzen von dialysierter Kieselsäure (S. 164) unter Druck

oder durch langes, starkes Glühen von amorphem SiO_2 erhalten.

Eigenschaften. In Wasser und allen Säuren ist SiO_2 unlöslich, nur durch Flußsäure wird es zersetzt (siehe SiF_4). Mit Natrium- oder Kaliumhydratlösung gekocht, löst sich amorphes SiO_2 zu den entsprechenden Silikaten (S. 166) auf, während kristallisiertes nicht angegriffen wird. Amorph hat es das spez. Gew. 2,2, kristallisiert 2,6. Bei hoher Temperatur schmilzt es zu einer glasartigen Masse.

Erkennung. Nach der S. 166 bei den kiesel-sauren Salzen besprochenen Methode.

Kieselsäuren. In der Natur kommt gelöste Kiesel-säure in manchen Quellwässern vor, namentlich in den heißen Springquellen von Island und Neuseeland, aus denen sie sich bei Luftzutritt als lockere Masse (Kiesel-sinter, Kiesel-tuff) absetzt. Rein sind die Kieselsäuren kaum bekannt, da sie schon beim gelinden Erwärmen unter Abgabe von Wasser in kondensiertere Formen (siehe unten) übergehen.

1. Orthokieselsäure, H_4SiO_4 . Erhitzt man feingepulverten Sand mit Natriumkarbonat zum heftigen Glühen, so schmelzen sie unter Entweichen von Kohlen-dioxyd zu einer glasartigen, in heißem Wasser löslichen Masse von kiesel-saurem Natrium (Natriumwasserglas): $2\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{Na}_4\text{SiO}_4 + 2\text{CO}_2$. Fügt man zur Lösung Chlorwasserstoffsäure, so wird Orthokieselsäure frei: $\text{Na}_4\text{SiO}_4 + 4\text{HCl} = 4\text{NaCl} + \text{H}_4\text{SiO}_4$, welche sich zum Teil gallertartig, wasserhaltig ausscheidet, zum Teil in Lösung bleibt, da sie etwas in Wasser, leichter in verdünnter HCl löslich ist. Aus der noch HCl und NaCl enthaltenden Lösung kann vermittelst Dialyse reine Kieselsäurelösung erhalten werden.

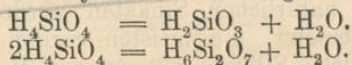
Dialyse heißt die Trennung von Körpern mit Hilfe der Osmose, d. h. der Diffusion von Flüssigkeiten durch eine poröse Scheidewand (S. 38).

Man gießt die Kieselsäurelösung in ein Gefäß, dessen Boden aus einer tierischen oder pflanzlichen Membran (Pergamentpapier, Tierblase) besteht (sogen. Dialysator), und setzt dasselbe in ein anderes mit reinem Wasser gefülltes Gefäß, worauf die Kochsalz- und Salzsäureteilchen durch die Membran in das äußere Wasser

dringen, während umgekehrt Wasserteilchen aus dem äußeren Gefäße in den Dialysator übergehen; für die Kieselsäure ist die pflanzliche und tierische Membran undurchdringlich. Die wechselseitige Diffusion der verschiedenen Teilchen findet so lange statt, bis die innere und äußere Flüssigkeit denselben Gehalt an diffundierbaren Substanzen besitzt. Bringt man hierauf den Dialysator wieder in reines Wasser, so beginnt der Prozeß aufs neue, und nach mehrmaliger Erneuerung des äußeren Wassers enthält schließlich der Dialysator eine reine, salz- und säurefreie Kieselsäurelösung.

Durch Dialyse erhaltene Kieselsäurelösung ist farblos, geschmacklos, schwach sauer; durch Eindampfen kann dieselbe noch konzentriert werden, erstarrt aber nach einiger Zeit von selbst zu einer durchsichtigen Gallerte.

Orthokieselsäure ist noch nicht rein erhalten worden, weil sie beim Trocknen Wasser abgibt und dann Metakieselsäure oder Polykieselsäuren beigemischt enthält.

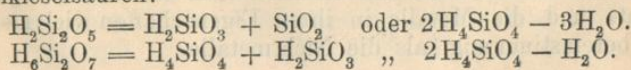


Verdampft man die Gallerte zur Trockne, so erhält man ein feines, weißes Pulver von der schwankenden Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SiO}_3 + x\text{SiO}_2$.

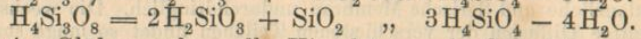
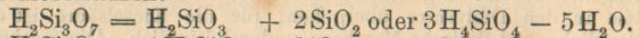
2. Metakieselsäure, H_2SiO_3 , erhält man annähernd rein, wenn man Orthokieselsäurelösung bei 15° unter der Luftpumpe verdunstet und den glasartigen Rückstand über Schwefelsäure trocknet.

3. Polykieselsäuren. Ebenso wie die mehrbasische Schwefelsäure, Phosphorsäure und Arsensäure durch Zusammentreten mehrerer Moleküle unter Wasseraustritt Anhydro- oder Polysäuren bilden können, ist dies bei der Kieselsäure, jedoch in viel größerem Maße, der Fall. Dieselbe bildet eine große Anzahl von Polykieselsäuren, welche aber im freien Zustande nicht rein, sondern nur miteinander gemischt bekannt sind. Nach der Anzahl der im Molekül enthaltenen Siliciumatome nennt man die betreffenden Säuren Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Kieselsäuren etc., und die entsprechenden Salze Di-, Tri-, Tetra-, Pentasilikate etc., z. B.

Dikieselsäuren:



Triokieselsäuren:



Beim Glühen gehen alle Kieselsäuren in SiO_2 über.

Kieselsaure Salze oder Silikate. Die in der Natur vorkommenden Silikate leiten sich meistens von den Polykieselsäuren und nur in geringer Anzahl von der Ortho- oder Metakieselsäure ab; dieselben bilden den Hauptbestandteil vieler Felsarten, namentlich der kristallinen Gesteine.

Künstlich werden Silikate durch Zusammenschmelzen der Basen oder Karbonate mit Kieselsäureanhydrid als amorphe glasartige, Massen erhalten, die mit Ausnahme der Alkalisilikate in Wasser unlöslich sind und von Säuren unter Kieselsäureabscheidung zersetzt werden.

Von den natürlichen Silikaten werden nur wenige von Säuren zersetzt, die meisten werden gar nicht angegriffen. Solche Silikate müssen zur Bestimmung der in ihnen enthaltenen Metalle aufgeschlossen, d. h. durch Säuren zersetzbar gemacht werden, was durch Schmelzen der äußerst feingepulverten Substanz mit trockenem Natriumkarbonat geschieht, z. B.

Erkennung der Kieselsäure und der Silikate. Schmilzt man ein Silikat am Öhre eines Platindrahtes mit Phosphorsalz (s. dieses) zusammen, so lösen sich die Basen in dem entstandenen Metaphosphat auf, während die Kieselsäure ausgeschieden wird und als undurchsichtige Masse, als sogen. Kieselskelett, in der sonst klaren Perle umherschwimmt. Die gleiche Reaktion giebt auch die reie Kieselsäure und Kieselsäureanhydrid.

Na(NH₄)₂SO₄
+ 4H₂O

II. Metalle.

Obwohl sich keine strenge Grenze zwischen Nichtmetallen und Metallen ziehen läßt, so zeigen beide Körperklassen in ihrem Gesamtverhalten doch deutlichen Gegensatz und die Metalle in ihren Eigenschaften viel mehr Übereinstimmung, als die Nichtmetalle.

Physikalische Eigenschaften. Die Metalle sind undurchsichtig, nur einige lassen in ganz dünnen Schichten Licht durch.

Im zusammenhängenden Zustande, besonders wenn die Oberfläche poliert ist, haben sie einen eigentümlichen Glanz, welchen man Metallglanz nennt, im feinverteilten Zustande bilden sie dunkle Pulver.

Sie sind gute Leiter der Wärme und Elektrizität, und mit Ausnahme des Quecksilbers, bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Die Farbe der meisten Metalle ist sehr gleichartig und schwankt vom reinen Weiß des Silbers bis zum bläulichen Grau des Bleis; Kupfer hat eine rote, Gold, Calcium und Strontium haben eine gelbe Farbe.

Die meisten Metalle kristallisieren im regulären Systeme; nur einige, die schon metalloiden Charakter besitzen, sind nicht regulär; so kristallisiert das Antimon, Arsen und Wismut im hexagonalen, das Zinn im quadratischen Systeme.

Das spezifische Gewicht der Metalle ist sehr verschieden und schwankt von 0,59, dem spez. Gew. des Lithiums, bis 22,5, dem spez. Gew. des Osmiums. Die Metalle, deren spez. Gew. unter 5 ist, werden leichte Metalle, die übrigen schwere Metalle genannt.

Die meisten Metalle sind geschmeidig und zähe und können daher in dünne Blättchen ausgeschlagen und in Drähte ausgezogen werden; nur wenige, wie Arsen, Antimon, Wismut, Zinn, welche zugleich einen metalloiden Charakter haben, sind spröde und lassen sich pulvern.

Alle Metalle sind schmelzbar, einige allerdings erst bei der hohen Temperatur des Knallgasgebläses (S. 72) Quecksilber hat den niedrigsten Schmelzpunkt, nämlich bei -40° , Zink schmilzt bei 423° , Platin bei 1770° , Iridium bei 1950° , Chrom erst bei einer Temperatur, bei welcher Platin verdampft.

Alle Metalle lassen sich in Dampfform überführen; ihre Flüchtigkeit entspricht ihrer Schmelzbarkeit; so verdampft Quecksilber bei 360° , Zink bei ca. 1000° ,

Platin und die übrigen schwerschmelzbaren Metalle lassen sich im elektrischen Ofen verdampfen.

Der elektrische Ofen besteht aus einem Kalkblock mit einer Vertiefung, welche mit 10 mm dicken Magnesia- und dann mit ebenso dicken Kohlenplatten ringsum geschlossen ist; durch den Kalkblock gehen 2 Kohlenstäbe, durch die der elektrische Strom geleitet wird, wodurch der Innenraum auf 3000° und höher erhitzt werden kann, ohne dass die in demselben befindlichen Stoffe der Wirkung der Elektrizität ausgesetzt werden.

Kein Metall ist als solches löslich; wenn sich ein Metall in Säuren, Alkalien etc. auflöst, so findet stets eine chemische Vereinigung desselben mit einem Bestandteil des Lösungsmittels statt, und in der Lösung ist ein Oxyd oder Salz, nicht aber mehr das Metall als solches enthalten.

Chemische Eigenschaften. Die Metalle können sich sowohl unter sich als mit den Nichtmetallen verbinden.

Die Verbindungen der Metalle unter sich heißen Legierungen und zeigen den Metallglanz und andere physikalische Eigenschaften der einfachen Metalle. Die Legierungen der Metalle mit Quecksilber heißen Amalgame; ihr Schmelzpunkt liegt immer über dem des Quecksilbers.

Die Metalle verbinden sich unter einander in geschmolzenem Zustande in beliebigen Verhältnissen, bilden also physikalische Gemische (S. 38) und besitzen dann im allgemeinen die mittleren Eigenschaften der Metalle, die sie zusammensetzen.

Die Farbe der Legierungen ist verschieden, je nach dem Verhältnisse der Mischungsbestandteile; die Härte und Zähigkeit ist meist größer als die der einzelnen Metalle, der Schmelzpunkt dagegen niedriger, ja oft sogar niedriger als der Schmelzpunkt des am leichtesten schmelzenden, in der Legierung enthaltenen Metalles; so schmilzt z. B. eine Legierung von 2 Tln. Wismut, 1 Tl. Zinn und 1 Tl. Blei (sog. Wood'sches Metall) schon bei 95°, während reines Wismut bei 270°, Zinn bei 235°, Blei bei 334° schmilzt. Das spez. Gew. ist meist größer als das mittlere spez. Gew. der einzelnen Metalle; es erfolgt demnach bei der Vereinigung eine Verdichtung, was nebst der Schmelzpunktserniedrigung auf chemische Vorgänge bei der Bildung der Legierungen schließen lässt.

In den Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen (den Metalloxyden-, sulfiden-, -chloriden etc.) sind die Eigenschaften der Metalle verschwunden. Während die Oxyde der Nichtmetalle fast alle zu den säurebildenden gehören, bilden bei den Metallen nur

einige höhere Oxyde Säuren, während die meisten Metall-oxyde basischen Charakter zeigen. Die Verbindungen der Metalloide mit Wasserstoff sind gasförmig, die der Metalle sind pulverförmig, mit Ausnahme von Palladium-, Natrium-, und Kaliumwasserstoff, welche sich wie Legierungen verhalten.

Die Verbindungen mit Bor, Silicium und Kohlenstoff (die Boride, Silicide und Karbide) sind selbst bei den Temperaturen des elektrischen Schmelzofens nicht flüchtig.

Nach dem chemischen Verhalten zerfallen die Metalle in zwei Abteilungen:

1. Unedle Metalle. Einige derselben oxydieren sich schon beim Liegen an trockener oder feuchter Luft, alle aber beim Erhitzen an der Luft, sie zersetzen das Wasser entweder bei gewöhnlicher Temperatur (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle), oder bei höherer Temperatur (Ausnahme Blei, Wismut und Kupfer).

2. Edle Metalle. Dieselben zeigen eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff, verändern sich weder an feuchter noch an trockener Luft, zersetzen das Wasser weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, und ihre indirekt erhaltenen Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Hierher gehören Silber, Gold, Platin; auch Quecksilber und einige seltene Platinmetalle, die sich zwar beim Erhitzen an der Luft oxydieren, aber beim Glühen wieder in Sauerstoff und Metall zerfallen, zählt man meist dazu.

Vorkommen. 1. Frei (gediegen oder regulinisch) finden sich jene Metalle, welche eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigen und sich durch atmosphärische Einflüsse nicht oder nur wenig verändern. Gediegen finden sich Gold, die Platinmetalle, Quecksilber, Silber, Kupfer, Arsen, Antimon, Wismut, Blei und sehr selten das Eisen.

2. Die meisten Schwermetalle finden sich als Erze, d. h. mit Sauerstoff, Schwefel, Tellur, Arsen, Antimon verbunden. Auch die gediegen vorkommenden Metalle finden sich außerdem als Erze, nur Gold und die Platinmetalle kommen fast ausschließlich gediegen vor. Die Schwermetalle und ihre Erze finden sich besonders in Rissen oder Spalten der älteren Gesteinschichten.

3. Die Alkali-, Erdalkali- und Erdmetalle (nächster Abschnitt) finden sich gleichfalls nicht gediegen; meist finden sie sich als Silikate, und diese bilden die Hauptmasse der Gesteine, aus welchen die feste Erdrinde zusammengesetzt ist. Diese besteht hauptsächlich aus Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium, verbunden mit Silicium und Sauerstoff (S. 4); da sich aus diesen Silikaten die Metalle nur sehr schwierig darstellen lassen, so benutzt man dieselben nicht zur Gewinnung der Metalle, sondern andere, allerdings nur in kleinerer Menge vorkommende Verbindungen.

Darstellung. 1. Die Alkali-, Erd- und Erdalkalimetalle lassen sich durch Elektrolyse einiger ihrer Verbindungen, eventuell durch Erhitzen ihrer Chlorverbindungen mit Natriummetall erhalten.

2. Gewinnung der Metalle aus ihren Erzen.

Metalloxyde werden meist durch Erhitzen mit Kohle reduziert; bei den Oxyden der seltenen Metalle gelingt dies unter Mitwirkung des elektrischen Flammenbogens.

Metallsulfide werden entweder durch Erhitzen an der Luft in Sauerstoffverbindungen übergeführt (Röstarbeit) und dann mit Kohle reduziert oder durch Erhitzen mit anderen Metallen zersetzt (Niederschlagsarbeit). Manche Metalle gewinnt man durch Ausschmelzen (Wismut) oder Destillation (Quecksilber) oder Auflösen der Erze und Fällern mit anderen Metallen; so fällt z. B. aus einer Kupfersulfatauflösung Eisen metallisches Kupfer, während das Eisen als Eisensulfat gelöst wird.

Einteilung. Die Metalle zerfallen in verschiedene Gruppen, deren einzelne Glieder unter sich grose Übereinstimmung in ihrem chemischen Verhalten und den physikalischen Eigenschaften zeigen; jedoch ist hier ebensowenig eine scharfe Gruppierung möglich, wie bei der Einteilung in Metalle und Nichtmetalle. Bei der folgenden Einteilung ist im allgemeinen die Stellung der Metalle im periodischen System als Grundlage genommen (vgl. S. 43).

1. Gruppe der Alkalimetalle: Kalium, Natrium, Caesium, Rubidium, Lithium (Ammonium).
2. Gruppe der Erdalkalimetalle: Calcium, Baryum, Strontium.

3. Gruppe des Magnesiums: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.
4. Gruppe des Silbers: Kupfer, Silber, Quecksilber.
5. Gruppe der Erdmetalle.
 - a. Die seltenen Erdmetalle: Skandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym, Ytterbium, Erbium, Terbium, Samarium.
 - b. Die Aluminiumgruppe: Aluminium, Gallium, Indium, Thallium.
6. Gruppe des Zinns: Zinn, Titan, Zirkon, Thorium, Germanium, Blei.
7. Gruppe des Wismuts: Wismut, Vanadin, Niob, Tantal.
8. Gruppe des Chroms: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
9. Gruppe des Eisens: Mangan, Eisen, Kobalt Nickel.
10. Gruppe der Gold- und der Platinmetalle: Platin, Osmium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium.

Gruppe der Alkalimetalle.

Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Caesium.
(Ammonium.)

Einwertige Metalle, bei gewöhnlicher Temperatur weich, bei ziemlich niedriger Temperatur schmelzbar, bei starkem Erhitzen flüchtig. Sie oxydieren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzen Wasser heftig schon in der Kälte und bilden dann Hydroxyde (die Alkalien), welche in Wasser sehr löslich, bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig und die stärksten Basen sind.

Ihre Karbonate, Sulfate, Phosphate und Sulfide sind in Wasser löslich, während die Karbonate und Phosphate aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind. Das spez. Gewicht, die Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und chemische Energie wächst mit steigendem Atomgewichte, also vom Lithium zum Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium.

1. Kalium.

Atomgewicht 39 = K.

Vorkommen. Nur in Form von Salzen. Das Chlorid und Sulfat findet sich im Meerwasser, außerdem bilden sie mächtige Lager, meist über Steinsalz, in Stafsfurt und Galizien. Die sog. Stafsfurter Abraumsalze enthalten namentlich Karnallit (S. 174) und Kainit (S. 176), welche besonders als wertvolle Düngemittel (Kalidünger) dienen. Am häufigsten findet es sich als Kaliumsilikat in Verbindung mit Aluminiumsilikat, namentlich als Feldspat und Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume,

gehen dann aus dieser in die Pflanze über und bleiben beim Verbrennen derselben in deren Asche zurück. Durch die Pflanzen gelangen die Kaliumverbindungen in den tierischen Organismus und finden sich namentlich im Fleische, den Blutkörperchen, Eiern und der Milch.

Darstellung. Im kleinen durch Elektrolyse von Kaliumchlorid oder Kaliumcyanid, im großen durch Glühen eines innigen Gemenges von Kaliumkarbonat mit Kohle in eisernen Gefäßen: $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$; das Kalium verflüchtigt sich, und man verdichtet dessen Dampf in flachen, eisernen Büchsen, welche, wenn sie gefüllt sind, in Petroleum gekühlt werden. Hierbei muß Luftzutritt vermieden werden, indem sich der Kaliumdampf sonst entzündet, auch alle Feuchtigkeit entfernt sein, da sonst das Kalium zersetzt wird.

Früher verdichtete man den Kaliumdampf durch direktes Einleiten in Petroleum; dabei vereinigt sich aber ein Teil des Kaliums mit dem Kohlenoxyd zu einer schwarzen, sehr explosiven Verbindung, $(COK)_6$, (S. 157), von der sich um so weniger bildet, je rascher der Dampf abgekühlt wird.

Eigenschaften. Glänzend silberweißes Metall, weich wie Wachs, bei 0° spröde werdend, spez. Gew. 0,86, bei 62,5° schmelzend und gegen 670° als grünblauer Dampf destillierend. An der Luft verliert es rasch seinen Metallglanz, indem es in Kaliumoxyd übergeht, weshalb es unter Petroleum aufbewahrt werden muß. An der Luft geschmolzen, entzündet es sich und verbrennt mit violetter Flamme. Auf Wasser schwimmt es und zersetzt dasselbe unter Bildung von Kaliumhydroxyd und Freiwerden von Wasserstoff, wobei sich so viel Wärme entwickelt, daß sich derselbe entzündet und infolge des hierbei sich verflüchtigenden Kaliums mit violetter Flamme verbrennt: $2K + 2H_2O = 2KOH + 2H$.

Mit den Halogenen, Schwefel und Phosphor verbindet es sich direkt unter Licht- und Wärmeentwicklung; mit Wasserstoff auf 400° erhitzt, bildet es silberglänzendes, sprödes Wasserstoffkalium, K_4H_2 , das sich an der Luft selbst entzündet und bei etwa 420° wieder zerlegt wird. Wegen seiner großen Verwandtschaft zu Sauerstoff und Chlor wird Kalium benützt, um aus deren Metallverbindungen die Metalle freizumachen.

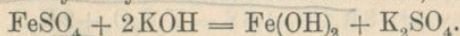
a. Verbindungen des Kaliums.

Kaliumoxyd, K_2O , bildet sich beim Liegen von Kalium an völlig trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur und ist ein weißes Pulver, welches bei Rotglut schmilzt, beim Erkalten zu einer grauweißen Masse erstarrt. Mit Wasser bildet es Kaliumhydroxyd.

Kaliumhydroxyd, Ätzkali, KOH , entsteht bei der Einwirkung von Kalium auf Wasser, sowie durch Lösen von K_2O in Wasser. Man stellt es dar durch Kochen einer Lösung von Kaliumkarbonat mit gelöschem Kalk (Calciumhydroxyd); unlösliches Calciumkarbonat setzt sich ab, und die Lösung enthält Kaliumhydroxyd:

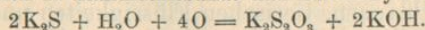


Die klar abgeessene Flüssigkeit wird in Silberschalen zur Trockne verdampft (da die konzentrierte Lösung Eisen- und Porzellanschalen angreift) und zum Schmelzen erhitzt. In Stangen gegossen kommt es als *Kalium causticum fusum, Kal. hydrooxydatum, Kal. hydricum fusum, Lapis causticus Chirurgorum, Ätzstein in den Handel. Es ist eine weiße, kristallinische Substanz, bei hoher Temperatur unzerstört flüchtig, an der Luft Feuchtigkeit anziehend und zerfließend, wobei es Kohlendioxyd absorbiert. Es zerstört die meisten Pflanzen- und Tierstoffe und dient deshalb als Ätzmittel. In Wasser und Alkohol ist es sehr löslich. Die alkoholische Lösung heißt *Tinctura kalina*. Die wässrige Lösung, Kalilauge genannt, reagiert stark alkalisch und scheidet, weil eine der stärksten Basen enthaltend, die meisten Metalle als Hydroxyde aus ihren Salzen ab, z. B.



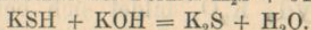
*Liquor Kalii caustici enthält 15% KOH .

Kaliumsulfid, Kaliumsulfuret, Schwefelkalium, K_2S , erhält man durch Glühen von Kaliumsulfat mit Kohle als eine wasserfreie, dunkelrote, kristallinische Masse. $K_2SO_4 + 2C = K_2S + 2CO_2$. Dieselbe ist sehr hygroskopisch, reagiert alkalisch, nimmt beim Liegen an der Luft Sauerstoff und Wasser auf und verwandelt sich in Kaliumthiosulfat und Kaliumhydroxyd:

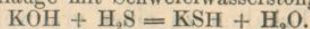


Durch Vermischen einer wässrigen Lösung von Kaliumsulfhydrat mit einer solchen von Kaliumhydrat erhält man es in

Lösung, aus welcher sich beim Verdunsten im luftverdünnten Raume farblose Kristalle der Formel $K_2S + 5H_2O$ abscheiden:

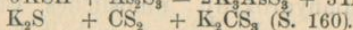


Kaliumsulfhydrat, Kaliumhydrosulfid, KSH, wird durch Sättigen von Kalilauge mit Schwefelwasserstoffgas in Lösung erhalten:



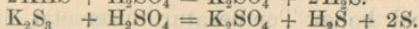
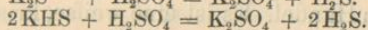
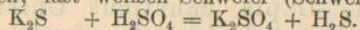
Beim vorsichtigen Verdunsten dieser Lösung erhält man es in farblosen, wasserhaltigen Kristallen der Formel $2KSH + H_2O$ von alkalischer Reaktion, die beim Erhitzen das Wasser abgeben, worauf man das wasserfreie KSH als eine gelbliche Masse erhält.

Es ist die stärkste Sulfobase und vereinigt sich (ebenso wie sein Anhydrid K_2S) mit Sulfosäuren oder deren Anhydriden zu Sulfosalzen, z. B. $6KSH + As_2S_3 = 2K_3AsS_3 + 3H_2S$.



Kaliumpolysulfide. Außer den den Oxyden entsprechenden Sulfiden K_2S und KSH ist noch eine Reihe von Schwefelverbindungen, die Polysulfide oder Polysulfurete, K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 , bekannt, welche man durch Zusammenschmelzen von Kaliummonosulfid, K_2S , mit der entsprechenden Menge S erhält.

Sämtliche Sulfide sind rot oder gelb gefärbte Massen, in Wasser leicht löslich und werden durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die Polysulfide äußerst fein verteilten, fast weißen Schwefel (Schwefelmilch S. 84) abscheiden.

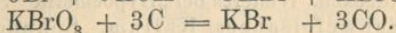
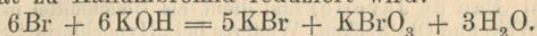


Schwefelleber, Hepar Sulfuris, heißen Gemenge der Kaliumpolysulfide mit Kaliumthiosulfat oder Kaliumsulfat, welche man durch Erhitzen von Kaliumkarbonat und Schwefel erhält. Es sind an feuchter Luft zerfließliche, in Wasser lösliche, leberbraune Massen (daher der Name). Offizinelle Schwefelleber, *Kalium sulfurat, ist ein Gemenge von Kaliumtrisulfid mit Kaliumthiosulfat, da sie nur durch Erhitzen bis zum Schmelzen dargestellt wird: $3K_2CO_3 + 8S = K_2S_2O_3 + 2K_2S_3 + 3CO_2$. Wird die Hitze gesteigert, so wird das Kaliumthiosulfat teilweise oder ganz in Kaliumsulfat verwandelt.

Kaliumchlorid, Chlorkalium, KCl (Kalium chloratum). Findet sich als Sylvin, sowie mit Chlormagnesium als Karnallit ($MgCl_2 + KCl + 6H_2O$) in Stafsfurt, ferner im Meerwasser, in den Salzsolen, in der Asche der Pflanzen, tierischen Flüssigkeiten und Gewebe. Es bildet sich bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Kaliumhydroxyd oder Kaliumkarbonat. Farb-

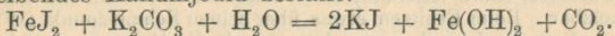
lose, glänzende Würfel, bei Rotglut schmelzend, bei Weißglut flüchtig, löslich in 3 Tln. Wasser.

Kaliumbromid. Bromkalium, KBr (*Kalium bromatum), erhält man durch Auflösen von Brom in Kalilauge, wobei Kaliumbromid neben Kaliumbromat entsteht. Man dampft zur Trockne ein und erhitzt mit Kohle, wodurch das gleichzeitig entstandene Kaliumbromat zu Kaliumbromid reduziert wird:



Man löst dann in Wasser, filtriert und dampft zur Kristallisation ein. Farblose glänzende Würfel, wie KCl schmelzbar und flüchtig, löslich in 3 Tln. Wasser.

Kaliumjodid, Jodkalium, KJ , *Kaliumjodatum, wird analog dem Kaliumbromid aus Jod und Kalilauge erhalten, gewöhnlich aber durch Verreiben von Jod und Eisenpulver unter Wasser, wobei Ferrojodidlösung entsteht, welche auf Zusatz von Kaliumkarbonat in sich abscheidendes Ferrohydroxyd, Kohlendioxyd und gelöst bleibendes Kaliumjodid zerfällt:



Beim Abdampfen erhält man dieses in weißen, selten durchsichtigen Würfeln, schmelzbar und flüchtig, löslich in 0,75 Tln. Wasser.

Wässrige Jodkaliumlösung löst leicht Jod und viele in Wasser unlösliche Jodverbindungen, z. B. HgJ_2 , auf.

Kaliumchlorat, chlorsaurss Kalium, KClO_3 , *Kalium chloricum, entsteht neben Kaliumchlorid beim Einleiten von Chlor in heisse, konz. Kalilauge und Eindampfen bis zur Kristallisation, wobei sich das schwerlösliche Kaliumchlorat zuerst abscheidet (Prozess S. 103). Fabrikmäsig wird es erhalten, indem man warme Kalkmilch, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, mit Chlor sättigt und das gebildete Calciumchlorat mit Kaliumchlorid zersetzt: $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2 + 2\text{KCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{KClO}_3$. Glänzende Blättchen oder Tafeln von charakteristischem, kühlenden Geschmacke, löslich in 16 Tln. kaltem Wasser. Bei 334° schmilzt es und bei etwas höherer Temperatur zerfällt es in Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat unter Sauerstoffentwicklung (S. 104); bei noch stärkerem Erhitzen giebt es allen

67-6KOH-
 5KBr-KBrO₃-H₂O
 139, 40=KBr-3C

Sauerstoff ab und geht in Kaliumchlorid über. Weitere Eigenschaften bei „Chlorate“ (S. 103).

Kaliumchlorat, überchlorsaures Kalium, KClO_4 . Darstellung bei „Perchlorate“ S. 103. Kleine, farblose Kristalle, welche in Wasser sehr schwer löslich sind und deshalb durch Waschen mit Wasser von dem bei der Darstellung mitgebildeten Kaliumchlorid befreit werden können.

Kaliumhypochlorit, Unterchlorigsaures Kalium, KClO , ist nur in wässriger Lösung bekannt (Liquor Kalii hypochlorosi, Eau de Javelle) und dient als Bleichmittel namentlich bei Wein und Obstflecken. Weiteres bei „Hypochlorite“ S. 102.

Kaliumsulfat, Schwefelsaures Kalium, Sekundäres Kaliumsulfat, K_2SO_4 (*Kalium sulfuricum), findet sich in der Lava des Vesuvus und im Kainit ($\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MgSO}_4 + \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$) in Stassfurt, ferner in den meisten Pflanzen und im Harn und Blute in geringer Menge. Entsteht durch Erhitzen von Kaliumchlorid mit Schwefelsäure: $2\text{KCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{HCl} + \text{K}_2\text{SO}_4$. Weiße, harte Kristalle oder kristallinische Krusten, bei Rotglut ohne Zersetzung schmelzbar, löslich in 10 Tln. kaltem Wasser.

Kaliumhydrosulfat, Saures Kaliumsulfat, Primäres Kaliumsulfat, KHSO_4 , wird als Nebenprodukt in der chemischen Großindustrie erhalten oder durch Auflösen von Kaliumsulfat in Schwefelsäure: $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{KHSO}_4$.

Farblose, saure Kristalle, in Wasser leicht löslich und leicht schmelzbar. Beim Erhitzen etwas über seinen Schmelzpunkt (197°) gibt es Wasser ab und verwandelt sich in Kaliumpyrosulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (S. 55 und S. 94): $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$; bei fortgesetztem Erhitzen zerfällt dieses in neutrales Kaliumsulfat und Schwefelsäureanhydrid: $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3$.

Da diese Zersetzung erst bei ca. 600° vor sich geht, so benützt man das saure Kaliumsulfat in der Analyse zur Zersetzung einiger Mineralien, die von Schwefelsäure bei deren Siedepunkt (338°) noch nicht angegriffen werden.

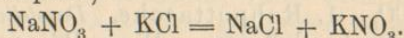
Kaliumpersulfat, überschwefelsaures Kalium, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$, wird durch Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumhydrosulfat an der Anode als weißes, kristallinisches Pulver erhalten. Eigenschaften S. 95.

Kaliumnitrat, Salpetersaures Kalium, Salpeter, KNO_3 (*Kalium nitricum). *Vorkommen*. In warmen Ländern, namentlich in Bengalen und Ägypten. Seine Bildung beruht darauf, daß der Stickstoff organischer Stoffe, wenn diese beim Verwesens mit Luft und starken Basen zusammenkommen, unter Mitwirkung von Mikroorganismen zu Salpetersäure oxydiert wird (S. 127). Der sog. Mauersalpeter, welcher an den Wänden von Viehställen und Aborten auswittert, ist Calciumnitrat.

Darstellung. 1. Früher hat man vorstehenden Prozeß zur künstlichen Darstellung des Salpeters benützt, indem man tierische Abfälle mit Bauschutt, Holzasche oder anderen kaliumhaltigen Stoffen aufschichtete und mit Harn und Mistjauche befeuchtete (Salpeterplantagen). Nach 2 bis 3 Jahren witterte der Salpeter aus, wurde abgekratzt, in Wasser gelöst, zur Umsetzung des mit-entstandenen Calciumnitrats mit Kaliumkarbonat versetzt und durch wiederholte Kristallisation rein erhalten.

2. Durch Reinigen des natürlich vorkommenden Kaliumnitrats durch wiederholtes Umkristallisieren.

3. Jetzt wird fast alles Kaliumnitrat erhalten, indem man heiße konz. Lösungen des in Chile vorkommenden Natriumnitrats (S. 183) mit heißen konz. Lösungen des in Stafsurt gewonnenen Kaliumchlorids mischt (sog. Konversionssalpeter):



Da Natriumchlorid in kaltem Wasser fast ebenso löslich ist, wie in warmem, so bleibt es beim Abkühlen der Flüssigkeit in Lösung, während das in kaltem Wasser schwerer lösliche Kaliumnitrat sich abscheidet.

Eigenschaften. Wasserfreie, farblose, durchsichtige Prismen oder ein kristallinisches Pulver, löslich in 4 Tln. kaltem, in weniger als dem halben Gewichte heißem Wasser, fast nicht in Weingeist. Mit Kaliumnitrat getränktes Filtrierpapier ist als *Charta nitrata officinell. Salpeter schmilzt bei 340°, bei weiterem Erhitzen wirkt er als kräftiges Oxydationsmittel (siehe Nitrate S. 127), da er dann unter Sauerstoffabgabe übergeht in

Kaliumnitrit, KNO_2 , Kal. nitrosum; bei weiterem Erhitzen zerfällt dieses in Kaliumoxyd, Stickstoff und Sauerstoff.

Schießpulver ist ein inniges Gemenge von ca. 75 Proz. Salpeter und je 12,5 Proz. Schwefel und Holzkohle, welches in Körnerform gebracht ist. Je dichter und feinkörniger es ist, desto größer ist seine Wirkung. Die Wirkung beim Entzünden beruht darauf, daß die vorher festen Körper zum Teil in gasförmige übergehen und dann ein viel größeres Volumen einnehmen, welches durch die zugleich freiwerdende Wärme (etwa 2200°) noch viel mehr ausgedehnt wird. (Solche mächtige und plötzliche Gasent-

wickelungen, welche von mehr oder minder großen mechanischen Wirkungen begleitet sind, nennt man Explosionen). 1 Vol. Pulver liefert 280 Volumina an Gasen, diese bei 0° und 760 mm gemessen. Die Zersetzung des Schießpulvers läßt sich theoretisch durch folgende Gleichung ausdrücken: $2\text{KNO}_3 + \text{S} + 3\text{C} = \text{K}_2\text{S} + 2\text{N} + 3\text{CO}_2$, wonach die gasförmigen Produkte Stickstoff und Kohlendioxyd, der feste Rückstand (welcher zum Teil in dem Geschütz bleibt, zum Teil als Rauch hinausgeschleudert wird) Kaliumsulfid wären. In der That ist die Zersetzung viel verwickelter; die Gase enthalten noch Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff und freien Wasserstoff (da die verwendete Kohle ziemliche Mengen von Wasserstoff enthält). Der feste Rückstand enthält außer Kaliumsulfid und Kaliumsulfat auch noch Kaliumkarbonat, Kaliumsulfid und Kaliumthiosulfat.

Kaliumarsenit, K_3AsO_3 , wird durch Neutralisieren von arseniger Säure mit Kaliumkarbonat erhalten; eine wässrige Lösung, welche 1% As_2O_3 als K_3AsO_3 enthält, ist als *Liquor Kalii arsenicosi seu Solutio arsenicalis Fowleri officinell.

Kaliumkarbonat, Kohlensaures Kalium, Pottasche, K_2CO_3 . 1. Rohpottasche. *Darstellung*. a. Aus der Asche der Landpflanzen. Diese Pflanzen enthalten besonders Kalium, Natrium, Calcium und Magnesium, welche an organische Säuren, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Chlor gebunden sind. Beim Verbrennen werden die organischen Salze in kohlensaure verwandelt.

Die Asche wird mit Wasser ausgelaugt, die filtrierte Lösung zur Trockne verdampft, der braun gefärbte Rückstand in Töpfen (Pott) weiß gebrannt.

b. Aus dem Wollschweiß der Schafe, indem man die entfetteten Waschwässer der Schaffliefse verdampft, den Rückstand verascht, mit Wasser auslaugt etc., wie bei 1.

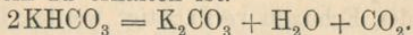
c. Aus der Rübenmelasse, dem Nebenprodukte der Rübenzuckerfabrikation. Die Melasse läßt man zuerst, mit Wasser vermischt, gären, wobei Weingeist erhalten wird, den man abdestilliert. Die zurückbleibende sog. Schlempe wird eingedampft, verkohlt, mit Wasser ausgelaugt etc., wie bei 1.

d. In größter Menge gewinnt man jetzt Pottasche aus dem Kaliumchlorid der Stafsfurter Abraumsalze nach der LEBLANCSchen Methode der Soda-Darstellung (S. 185).

Eigenschaften. Die so erhaltene rohe oder kalzierte Pottasche (*Kalium carbonicum crudum) enthält noch 10—20 Proz. fremde Salze, besonders Kaliumchlorid,

Kaliumsulfat und Natriumkarbonat. Sie wird gereinigt, indem man sie in Wasser löst und die Lösung eindampft, wobei sich zuerst Kaliumsulfat, dann Natriumkarbonat und schliesslich Kaliumchlorid abscheidet; beim weiteren Abdampfen erhält man eine gereinigte Pottasche (Kalium carbonicum depuratum), die noch einige Procente anderer Salze enthält.

2. Reine Pottasche. *Darstellung.* Nur schwierig aus Rohpottasche; früher durch Glühen von Weinstein (S. 180), wobei Kaliumkarbonat und Kohle erhalten wurde, weshalb reine Pottasche (*Kalium carbonicum) auch noch Weinstein Salz, Sal Tartari, heisst. Statt aus dem teuren Weinstein stellt man sie jetzt durch Erhitzen von saurem Kaliumkarbonat her, welches leicht chemisch rein zu erhalten ist.



Eigenschaften. Wasserfrei ein weisses körniges Pulver, alkalisch reagierend, in der gleichen Menge Wasser löslich und aus dieser Lösung in Kristallen, $2\text{K}_2\text{CO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, abscheidbar. Sie ist sehr hygroskopisch und zerfließt an der Luft zu einer dicken Flüssigkeit (Weinsteinöl, Oleum Tartari per deliquium der alten Chemiker).

*Liquor Kalii carbonici ist eine Lösung von 1 Thl. Kaliumkarbonat in 2 Thl. Wasser.

Primäres oder saures Kaliumkarbonat, KHCO_3 , (*Kalium bicarbonicum). Leitet man in eine konz. Lösung des normalen Kaliumkarbonats Kohlendioxyd ein, so kristallisiert das saure Salz, da es viel weniger löslich ist, in farblosen, durchscheinenden, in 4 Thl. Wasser löslichen, alkalisch reagierenden Kristallen aus.

Kaliumsilikat, Kieselsaures Kalium, Kaliumwasserglas (Kalium silicicum), erhält man beim Zusammenschmelzen von Kaliumkarbonat mit Kieselerde als glasartige Masse, welche in sehr fein gepulvertem Zustande nach längerem Kochen in Wasser löslich ist (sog. Wasserglas, Liquor Kalii silicici; verwendet wird meist *Liquor Natrii silicici, Natrium silicicum) und keine konstante Zusammensetzung besitzt, sondern ein Gemenge verschiedener Polysilikate ist (S. 165); die konz. wässrige Lösung trocknet an der Luft bald zu

einer festen, später undurchsichtig werdenden Masse ein und wird in der Technik und zu Verbänden gebraucht.

b. Erkennung der Kaliumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtenden Flammen violett; das Spektrum dieser Flammen ist durch eine rote und eine violette Linie charakterisiert.

2. Platinchlorid erzeugt in der Lösung der Kaliumsalze einen gelben, schwerlöslichen, kristallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid, $2\text{KCl} + \text{PtCl}_4$.

3. Weinsäure fällt aus konz. Lösungen allmählich schwerlösliches, weißes, kristallinisches, saures weinsaures Kalium, $\text{C}_4\text{H}_5\text{KO}_6$ (sog. Weinstein, siehe diesen).

Die Reaktionen 1. und 2. geben auch die Ammoniumsalze, welche jedoch vor Anstellung der Kaliumreaktion durch gelindes Erhitzen verflüchtigt werden können.

2. Natrium.

Atomgewicht 23 = Na.

Vorkommen. Nur in Form von Salzen reichlich und allgemein verbreitet, besonders als Natriumchlorid, welches in mächtigen Lagern vorkommt und im Meerwasser, verschiedenen Salzseen und Salzquellen gelöst enthalten ist; Natriumnitrat findet sich in Lagern in Südamerika (Chilisalpeter), Natriumsilikat ist ein Bestandteil vieler Mineralien und kristallinischer Gesteine. Spuren von Natriumsalzen sind stets im Luftstaube enthalten.

Im Pflanzenreich ist es sehr verbreitet, doch wiegen bei den Landpflanzen Kaliumverbindungen vor. Im Tierreiche sind Natriumsalze ein normaler und allgemein verbreiteter Bestandteil, und sind besonders die flüssigen Körperteile reich daran, während in den festen Teilen die Kaliumsalze vorwiegen.

Darstellung. Wie die des Kaliums, jedoch viel leichter, da Natrium keine explosive Verbindung mit Kohlenoxyd bildet. Neuerdings meistens durch Elektrolyse von Natriumchlorid, siehe Natriumkarbonat 3.

Eigenschaften. Glänzend weißes, weiches Metall, vom spez. Gew. 0,97, bei $95,6^\circ$ schmelzend, bei 742° als farbloser Dampf flüchtig. Es oxydiert sich schnell an der

Luft, weshalb man es unter Petroleum aufbewahrt; es verbrennt beim Erhitzen mit gelber Flamme und zersetzt Wasser wie das Kalium, jedoch ist die dabei entstandene Wärme nicht hoch genug, um den Wasserstoff und das Natrium zu entzünden. Mit Wasserstoff verbindet es sich wie Kalium zu Wasserstoffnatrium, Na_4H_2 , welches nicht selbstentzündlich ist.

a. Verbindungen des Natriums.

Natriumoxyde und Natriumsulfide besitzen die analoge Zusammensetzung und die gleichen Eigenschaften wie die entsprechenden Kaliumverbindungen und werden wie diese dargestellt.

Natriumhydroxyd, NaOH , Ätznatron, wird auch durch Elektrolyse von Kochsalz dargestellt (siehe Natriumkarbonat) und gleicht ganz dem Kaliumhydroxyd. Unrein kommt es in weissen, bläulichen oder rötlich gefärbten Stücken als Soda- oder Seifenstein in den Handel. *Liquor Natrii caustici enthält 15% NaOH .

Natriumsuperoxyd, Na_2O_2 , entsteht durch Leiten von Luft über erhitztes Natriummetall. Es bildet weisse, kristallinische Massen, welche mit Wasser erhitzt Sauerstoff, mit verd. organischen Säuren H_2O_2 geben; es oxydiert energisch, oft unter Explosion.

Natriumchlorid, Kochsalz, Chlornatrium, NaCl , *Natrium chloratum. *Vorkommen.* In mächtigen Lagern als Steinsalz, ferner gelöst im Meerwasser, welches 2,6% enthält, sowie in vielen Quellen, den sog. Solquellen. Das Natriumchlorid ist ferner ein Bestandteil der Pflanzenasche und findet sich in allen Flüssigkeiten des Tierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Darstellung. 1. Aus Steinsalz. Dasselbe findet sich häufig sehr rein, bisweilen in regulären Würfeln, meist aber in durchsichtigen Massen, welche sich leicht in der Richtung der Würfel Flächen spalten lassen, und wird bergmännisch gewonnen. Enthält es fremde Salze (Thon, Gips), so wird es an seiner Lagerstätte ausgelaugt, die Lösung (Salzsole) an die Erdoberfläche gepumpt und bis zum Auskristallisieren des Salzes abgedampft.

2. Aus dem Meerwasser. In südlichen heißen Ländern läßt man das Meerwasser in sehr großen, aber flachen Behältern (Salzgärten) durch die Sonnenwärme bis zur Kristallisation verdunsten. In den kalten Ländern, wie z. B. am Weissen Meere, läßt man das Meerwasser in den Salzgärten ausfrieren. Das gebildete Eis besteht nur aus Wasser, und man erhält eine konzentrierte Sole, die leicht zur Kristallisation abgedampft werden kann.

3. Salzgärten lassen sich in unserem Klima nicht verwenden, und Abdampfen des Meerwassers und der meisten Solwässer würde viel Brennmaterial erfordern. In diesem Falle konzentriert man die Salzlösungen durch freiwilliges Verdunsten an der Luft, indem

man sie mehrmals tropfenweise über Wände herunterfließen läßt, welche aus Schlehdornbüscheln errichtet und der vorherrschenden Windrichtung zugekehrt sind. (Gradierhäuser.) Während des Gradierens setzen sich auf den Dornen die schwerlöslichen Beimengungen, wie Calciumsulfat, Calcium- und Magnesiumkarbonat zum großen Teil ab (Dornstein).

Die konz. Sole wird dann verdampft, wobei sich weitere Mengen der obigen schwerlöslichen Salze mit Kochsalz gemengt als Pfannenstein (Lecksalz für Vieh) ausscheiden. Beim weiteren Abdampfen scheidet sich dann reines Kochsalz (Sudsalz) ab. Die Mutterlauge enthält die leichter löslichen beigemengten Salze, z. B. Calcium- und Magnesiumbromid etc.

Eigenschaften. GroÙe, wasserhelle Würfel oder kleinere Würfel, die sich als hohle, treppenförmige Pyramiden aneinander lagern, bei Rotglut schmelzend, bei Weißglut flüchtig. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 36 Tle., bei 100° 39 Tle. Kochsalz auf, es ist demnach in heißem Wasser kaum löslicher als in kaltem. Je nach der Temperatur beim Eindampfen der Sole scheidet sich Feinsalz, Grobsalz oder Mittelsalz ab. Wird Chlornatrium an der Luft feucht, so enthält es Magnesiumsalze.

Natriumjodid, NaJ (*Natrium jodatum) und

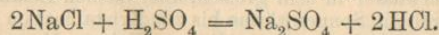
Natriumbromid, NaBr (*Natrium bromatum) werden wie die betr. Kaliumverbindungen erhalten, denen sie auch ganz gleichen.

Natriumhypochlorit, NaClO, ist nur in wässriger Lösung (Eau de Labarraque, Chlornatronlauge) bekannt.

Natriumsulfid, Na_2S , Natrium sulfurosum, durch Einleiten von SO_2 in Natriumhydroxydlösung erhalten, kristallisiert mit 9 Mol. H_2O (siehe Sulfite S. 90).

Natriumsulfat, Schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, Na_2SO_4 . *Vorkommen.* In vielen Mineralwässern (Karlsbad, Marienbad), Salzsolen und im Meerwasser. In Spanien finden sich mächtige Ablagerungen mit Thon und Gips vermischt.

Darstellung. 1. In großen Mengen durch Erhitzen von Natriumchlorid mit Schwefelsäure bei der Sodafabrikation:



2. Durch Zersetzen von Magnesiumsulfat (Kieserit) mit Natriumchlorid: $\text{MgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{MgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$. Dieser Prozeß geht nur bei niedriger Temperatur vor sich und wird in Stassfurt im Winter ausgeführt. Das entstehende MgCl_2 bleibt in Lösung.

3. Durch Leiten von Schwefeldioxyd, Luft und

Wasserdampf über erhitztes Natriumchlorid (HARGREAVES Prozeß): $2\text{NaCl} + \text{SO}_2 + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{HCl}$.

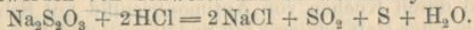
Eigenschaften. Es kristallisiert aus seiner wässrigen Lösung in farblosen, durchsichtigen Prismen, der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, also 56% Wasser enthaltend (*Natrium sulfuricum). Beim Liegen an der Luft verliert es einen Teil seines Kristallwassers und wird dadurch trübe und undurchsichtig (verwittert); beim Erhitzen schmilzt es in seinem Kristallwasser, verliert bei fortgesetztem Erhitzen letzteres vollständig und geht in wasserfreies Salz über.

100 Tle. Wasser lösen bei 33° 350 Tle. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; mit zunehmender Temperatur nimmt dann die Löslichkeit allmählich wieder ab, 100 Tle. Wasser lösen bei 100° nur noch 238 Tle. $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$; erhitzt man daher eine bei 33° gesättigte Lösung zum Kochen, so scheidet sich Natriumsulfat aus, und zwar im wasserfreien Zustande. Es findet hier Dissoziation in wässriger Lösung statt, indem $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ selbst bei Gegenwart von Wasser über 33° allmählich in wasserfreies Na_2SO_4 übergeht, weshalb auch die Abnahme der Löslichkeit allmählich stattfindet. Eine bis 33° gesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nichts ab, trotzdem 100 Tle. Wasser von 18° nur 48 Tle. Na_2SO_4 lösen (Übersättigte Lösung S. 40).

*Natrium sulfuricum siccum, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, wird durch Trocknen von Natriumsulfat erhalten.

Künstliches Karlsbader Salz, *Sal Carolinum factitium, ist eine Mischung von Natriumsulfat, Natriumkarbonat, Natriumchlorid und Kaliumsulfat.

Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, *Natrium thiosulfuricum, früher Natriumhyposulfit, Unterschwefligsaures Natrium genannt, wird aus den Sodarückständen oder durch Kochen der wässrigen Lösung von Natriumsulfit mit Schwefelblumen erhalten: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Es kristallisiert mit 5 Mól. H_2O in großen, in Wasser leicht löslichen Prismen; die Lösung wird durch Säuren unter Freiwerden von Schwefel und Schwefeldioxyd zersetzt:



Es besitzt stark reduzierende Eigenschaften, führt Chlor, Brom, Jod in Natriumsalze über, z. B.: $2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 2\text{J} = 2\text{NaJ} + \text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ (Natriumtetrathionat), und dient daher unter dem Namen Antichlor bei der Chlorbleiche, um überschüssiges Chlor zu entfernen. Es löst die Halogensalze des Silbers und wird daher in der Photographie unter dem Namen Fixiersalz gebraucht, um die vom Lichte nicht veränderten Silberverbindungen zu entfernen.

Natriumnitrat, Salpetersaures Natrium, Chile-salpeter, NaNO_3 , *Natrium nitricum, findet sich in mächtigen Lagern in Chile, von wo es nach Europa

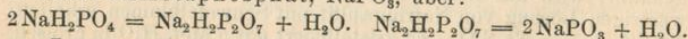
kommt und hier als wertvoller Dünger verwendet oder durch Umkristallisieren gereinigt wird. Farblose, durchsichtige, rhomboedrische, wasserfreie Kristalle, welche Würfeln ähnlich sehen, weshalb das Salz auch kubischer Salpeter heißt. An der Luft ist es zerfließlich, daher es nicht zur Schießpulverfabrikation dienen kann. Es löst sich in 1,2 Tln. Wasser.

Natriumphosphate. (Siehe auch „Phosphate“, S. 135.)

1. Tertiäres Natriumphosphat, Na_3PO_4 , sogenanntes basisches Natriumphosphat, erhält man durch Versetzen des sekundären Natriumphosphats mit Natriumhydroxyd und Abdampfen zur Kristallisation in farblosen, stark alkalisch reagierenden Prismen von der Zusammensetzung $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$.

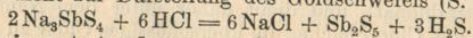
2. Sekundäres Natriumphosphat, Na_2HPO_4 , sogenanntes neutrales Natriumphosphat, findet sich im Harn der Fleischfresser und in anderen tierischen Flüssigkeiten. Man erhält es durch Sättigen von Phosphorsäure mit Natriumhydroxyd bis schwach alkalische Reaktion eingetreten ist, und Abdampfen zur Kristallisation in farblosen, leicht verwitternden, schwach alkalischen Prismen der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ (*Natrium phosphoricum); beim Erhitzen schmelzen sie in ihrem Kristallwasser, verlieren dann dasselbe und gehen schliesslich in Natriumpyrophosphat über: $2\text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$.

3. Primäres Natriumphosphat, NaH_2PO_4 , sog. saures Natriumphosphat. Dasselbe befindet sich im Harn der Fleischfresser und erteilt demselben saure Reaktion. Man erhält es, indem man Phosphorsäure mit der berechneten Menge Natriumhydroxyd versetzt und abdampft, in farblosen, sauer reagierenden Kristallen von der Zusammensetzung $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O}$. Bei 100° verliert es sein Kristallwasser, bei fortgesetztem Erhitzen geht es in saures Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$, und schliesslich in Natriummetaphosphat, NaPO_3 , über:



Letzteres dient wie Borax zur Lötrohranalyse (S. 185).

Natriumsulfantimonat, $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$, Schlipfesches Salz, wird durch Kochen von Antimontrisulfid mit Schwefel und Natronlauge oder statt letzterer mit Sodalösung und Ätzkalk (S. 173) erhalten. Es kristallisiert in farblosen, bald gelb werdenden Tetraedern und dient zur Darstellung des Goldschwefels (S. 148):



Natriumtetraborat, Borsaures Natrium, *Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$, *Natr. biboricum*, *Natr. baboracicum* (siehe auch Borate S. 152), findet sich gelöst in einigen Seen Kaliforniens, Tibets, Indiens, kristallisiert beim Verdunsten der Lösung aus und kommt als Tinkal in den Handel; künstlich erhält man es durch

Sättigen von Borsäure mit Soda und Umkristallisieren in harten, monoklinen, farblosen Prismen alkalischer Reaktion (rotes Lackmus bläuend; zu unterscheiden von der Reaktion des Borax mit Kurkuma, S. 151), löslich in 17 Thn. Wasser. Beim Erhitzen verliert Borax sein Kristallwasser und giebt glasartigen, geschmolzenen Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, welcher zur Lötrohranalyse dient, da er viele Metalloxyde mit charakteristischer Farbe löst.

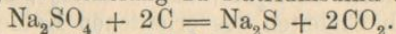
Natriumkarbonat, Kohlensaures Natrium, Soda, Na_2CO_3 . *Vorkommen.* Gelöst in einigen Seen Asiens, Afrikas und namentlich Nordamerikas; ferner in einigen Mineralwässern (Karlsbad, Vichy). In Ägypten, Ungarn, Südamerika wittert es in manchen Gegenden aus dem Boden. In großer Menge ist es in der Asche gewisser Strandpflanzen, namentlich Salsola- und Salicornia-Arten, sowie in der Asche von Seetangen enthalten, aus welchen es früher ebenso dargestellt wurde, wie noch jetzt das Kaliumkarbonat aus der Asche der Landpflanzen.

Darstellung. 1. Verfahren von LEBLANC (1794).

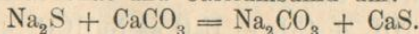
a. Kochsalz wird mit Schwefelsäure erhitzt (oder über dasselbe Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf geleitet, S. 183), wobei sich Natriumsulfat und Chlorwasserstoffsäure bildet; letztere entweicht und wird durch thönerne, mit Wasser gefüllte Gefäße und dann durch einen mit Koksstücken gefüllten Turm, in dem fein verteilte Wasserstrahlen abwärts fließen, geleitet und so vollständig absorbiert.

b. Das Natriumsulfat wird mit Kreide (Calciumkarbonat) und Steinkohle gemischt bis zum Schmelzen erhitzt, wobei folgende Umsetzungen stattfinden:

α. Natriumsulfat wird zuerst durch die Kohle unter Kohlendioxydentwicklung zu Natriumsulfid reduziert:



β. Natriumsulfid und Calciumkarbonat setzen sich dann zu Natriumkarbonat und Calciumsulfid um:



γ. Nach Beendigung der Hauptreaktion entsteht aus dem überschüssigen Calciumkarbonat und der Kohle zum Teil Calciumoxyd und Kohlenoxyd: $\text{CaCO}_3 + \text{C} = \text{CaO} + 2\text{CO}$; das Auftreten der Kohlenoxydflamme zeigt also die Bendigung des Prozesses. Die erhaltene dunkle Masse heißt Rohsoda und enthält 30—45 Proz.

Natriumkarbonat, 30 Proz. Calciumsulfid, außerdem noch Ätzkalk (CaO), unzersetztes Calciumkarbonat, Kohle und Sand.

c. Die Rohsoda wird mit Wasser ausgelaugt, welches das Natriumkarbonat löst, während Calciumsulfid etc. zum größten Teil ungelöst zurückbleiben.

Für jedes Kilogramm Soda bleibt ein Rückstand von 1 bis $1\frac{1}{2}$ Kilogramm und in den Fabriken häuften sich diese Rückstände zu förmlichen Bergen an. Der gesamte aus der Schwefelsäure hergestammene Schwefel war in ihnen enthalten, und durch den Einfluß der Luft entwickelten sie Schwefelwasserstoff, während der Regen entstandene Polysulfide auflöste und so Luft und Wasser auf weite Strecken verunreinigt wurden. Jetzt zersetzt man die frischen Rückstände durch Kohlendioxyd: $\text{CaS} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{S}$; der Schwefelwasserstoff wird entweder bei beschränkter Luftzufuhr verbrannt, wobei sich der meiste Schwefel als solcher abscheidet (S. 86) oder durch Luftüberschuß zu Schwefeldioxyd verbrannt, welches wieder auf Schwefelsäure verarbeitet wird. (Schwefelregeneration nach CHANCE-CLAUS.)

d. Die Sodalösung (Lauge) wird unter beständigem Nachfließen neuer Lauge so weit abgedampft, daß sich Natriumkarbonat (Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$) abscheidet, welches fortwährend herausgeschöpft wird; diese Soda wird zur Zerstörung organischer Beimengungen und Entfernung des Wassers gegläht und kommt als kalzinierte Soda in den Handel.

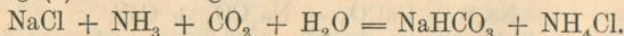
2. SOLVAY- oder Ammoniakverfahren (1863).
a. Ammoniumhydrokarbonatlösung setzt sich mit Natriumchloridlösung zu Ammoniumchlorid und sich abscheidendem, schwerlöslichen Natriumhydrokarbonat um:



b. Das Natriumhydrokarbonat wird durch Erhitzen zerlegt: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

c. Aus dem Ammoniumchlorid (a) wird durch Erhitzen mit Ätzkalk oder Magnesiumoxyd das Ammoniak wieder gewonnen: $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{CaO} = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

d. Durch Einleiten des erhaltenen Kohlendioxyds (b) und Ammoniaks (c) in eine Kochsalzlösung wird der Vorgang (a) wieder eingeleitet:



Die Umsetzung erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur; in der Technik leitet man das Kohlendioxyd unter Druck bei nicht unter 40° ein. Der bei diesem Prozesse erhaltene Rückstand von CaCl_2 wird zur Darstellung von Chlor (S. 97 und 194) verwendet.

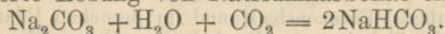
3. Elektrolytisches Verfahren. Wässrige Chlornatriumlösung wird durch den elektrischen Strom zerlegt, wobei sich an dem aus Kohle bestehenden, positiven Pol Chlor, an dem aus Eisen bestehenden negativen Pol das Natrium abscheidet, welches von dem Wasser in NaOH übergeführt und dann durch Einleiten von CO_2 in schwerlösliches NaHCO_3 (s. 2.) verwandelt wird. Besteht der negative Pol aus Quecksilbermetall, so erhält man Natriumamalgam, aus welchem durch Erhitzen das flüchtigere Quecksilber entfernt und so Natriummetall erhalten wird.

4. Soda aus Kryolith siehe bei Alaun.

Eigenschaften. Wasserfreie oder kalzinierte Soda ist eine weiße, undurchsichtige Masse oder ein weißes Pulver, das bei Rotglut schmilzt, alkalisch schmeckt und reagiert. Läßt man seine nicht zu konzentrierte heiße, wässrige Lösung an der Luft erkalten, so scheiden sich große farblose, monokline Prismen der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$ (*Natrium carbonicum crudum) ab; durch wiederholtes Umkristallisieren erhält man die gereinigte Soda (*Natrium carbonicum), gleichfalls von der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{H}_2\text{O}$. 100 Tle. Wasser von 15° lösen 55 Tle., von 38° 138 Tle., von 100° nur noch 100 Tle. der kristall. Soda (S. 183).

Die kristallisierte Soda verliert an der Luft schnell einen Teil ihres Kristallwassers und zerfällt zu einem feinen, weißen Pulver von der Formel $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ (*Natrium carbonicum siccum).

Primäres oder saures Natriumkarbonat, Doppeltkohlensaures Natrium, NaHCO_3 , *Natrium bicarbonicum, Natr. hydrocarbonicum, scheidet sich in weißen Krusten ab, wenn man Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von Natriumkarbonat einleitet:



Die billigen Sorten werden fast ausschließlich bei der Ammoniaksoda-Fabrikation dargestellt. Es bildet wasserfreie, kristallinische Krusten oder ein weißes, kristallinisches Pulver von alkalischer Reaktion, verliert im leuchten Zustande oder beim Liegen an feuchter Luft Kohlendioxyd und löst sich in 12 Th. kaltem Wasser auf.

b. Erkennung der Natriumverbindungen.

1. Dieselben färben nichtleuchtende Flammen intensiv gelb; das Spektrum dieser Flammen besteht aus einer einzigen hellen, gelben Linie.

2. Alle Natriumsalze sind in Wasser löslich, mit Ausnahme des sekundären Natriumpyroantimonats ($\text{Na}_3\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$), welches man als weißen körnigen Niederschlag erhält, wenn man die Lösung einer Natriumverbindung mit Kaliumpyroantimonatlösung versetzt.

3. Caesium,

Atomgew. 132,7 = Cs.

4. Rubidium,

Atomgew. 85,2 = Rb.

Beide finden sich nur gebunden als Salze, ziemlich verbreitet, aber immer in geringer Menge, z. B. in manchen Pflanzenaschen, in mehreren Mineralien, wie Lepidolith, Pollux, Triphylin, in vielen Mineralquellen, besonders in der Nauheimer und Dürkheimer Sole, ferner in den Mutterlaugen des Karnallits. Sie wurden infolge ihrer charakteristischen Spektrallinien entdeckt und haben auch daher ihre Benennungen; Caesiumverbindungen färben nichtleuchtende Flammen violett, das Spektrum dieser Flammen zeigt 2 intensiv himmelblaue Linien; Rubidiumverbindungen färben nichtleuchtende Flammen violett, das Spektrum dieser Flammen zeigt 2 dunkelrote und 2 indigoblaue Linien. Beide Metalle werden durch Elektrolyse ihrer Chloride erhalten und sind in größeren Stücken an der Luft selbstentzündlich.

Caesium ist silberweiß, vom spez. Gew. 1,88, bei $26,5^\circ$ schmelzend.

Rubidium ist dem Kalium sehr ähnlich, vom spez. Gewicht 1,52, bei $38,5^\circ$ schmelzend.

5. Lithium,

Atomgewicht 7 = Li,

findet sich nur gebunden sehr verbreitet, aber immer nur in geringer Menge, so in einigen Mineralwässern (Baden-Baden, Karlsbad, Marienbad, Franzensbad) und in manchen Pflanzenaschen, namentlich des Tabaks oder Runkelrübe. Einige Mineralien, wie Triphylin, Lepidolith, Petalit, Amblygonit, enthalten bis 4,5 Proz. Lithium. Lithium wird erhalten durch Elektrolyse seines Chlorids als silberweißes, bei 180° schmelzendes Metall, vom spez. Gew. 0,59, und ist daher das leichteste aller Metalle; sonst verhält es sich wie Natrium. *Lithium carbonicum, Li_2CO_3 , entsteht durch Fällen von konz. Lithiumchloridlösung mit Ammoniumkarbonat als weißes, kristallinisches Pulver. Lithium bildet das Verbindungsglied der Alkalien mit den Erdalkalimetallen, indem sein Karbonat und Phosphat in Wasser schwer löslich sind. Lithiumverbindungen färben nichtleuchtende Flammen prachtvoll karminrot; das Spektrum dieser Flammen zeigt eine rote Linie.

6. Ammonium.

Ammonium verbindet sich direkt mit allen Säuren und bildet dann Salze, welche wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Kaliumverbindungen hier besprochen werden und Ammoniumsalze heißen.

Alle kristallisierten Ammoniumsalze sind den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph; der Wasserstoff der Säure ist, wie dort durch Kalium, hier durch das nicht im freien Zustande bekannte, einwertige Radikal Ammonium NH_4 , vertreten.

Der metallische Charakter der Gruppe NH_4 wird durch die Existenz des Ammoniumamalgams bestätigt, welches wie Kalium- und Natriumamalgam aussieht. Ammoniumamalgam, eine Legierung von Quecksilber mit Ammonium, erhält man als voluminöse, metallische Masse, wenn man Natriumamalgam mit Ammoniumchloridlösung übergießt: $(\text{Hg.Na}) + \text{NH}_4\text{Cl} = (\text{Hg.NH}_4) + \text{NaCl}$. Es zerfällt bald in Wasserstoff, Quecksilber und Ammoniak.

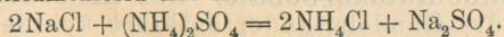
a. Verbindungen des Ammoniums.

Ammoniumoxyd, $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, und **Ammoniumhydroxyd**, $(\text{NH}_4)\text{OH}$, sind noch nicht erhalten worden. (Siehe „Ammoniak“.)

Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$, scheidet sich in farblosen Kristallen ab, wenn man 1 Vol. Schwefelwasserstoffgas mit 2 Vol. Ammoniakgas bei -20° zusammenbringt.

Ammoniumhydrosulfid, Ammoniumsulfhydrat, $(\text{NH}_4)\text{SH}$, verdichtet sich in farblosen Kriställchen, wenn man gleiche Volumina Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas mischt und auf 0° abkühlt. In wässriger Lösung erhält man es durch Sättigen von Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff. Die farblose Lösung färbt sich an der Luft gelb, indem durch Oxydation Ammoniumpolysulfide und Wasser entstehen (Schwefelammonium oder Liquor Ammonii hydrosulfurati der Laboratorien).

Ammoniumchlorid, Chlorammonium, Salmiak, NH_4Cl , *Ammonium chloratum, wird erhalten durch Sättigen des Ammoniakwassers der Gasfabriken (S. 114) mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung zur Trockne und Sublimation des Rückstandes oder durch Sublimation von Natriumchlorid mit Ammoniumsulfat:



Sublimierter Salmiak bildet harte, faserig-kristallinische Massen, aus wässriger Lösung scheidet sich Salmiak als kristallinisches Pulver ab. Er ist farb- und geruchlos, verflüchtigt sich, erhitzt, ohne zu schmelzen, löst sich in 4 Thn. Wasser, ist fast unlöslich in Weingeist.

*Ammonium chloratum ferratum ist ein Gemenge von 7,5% Ferrichlorid und 92,5% Ammoniumchlorid.

Ammoniumbromid, NH_4Br , *Ammonium bromatum, durch Sublimation von Kaliumbromid mit Ammoniumsulfat erhalten, bildet weiße, in Wasser leicht lösliche Würfel oder ein weißes, kristallinisches Pulver.

Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, findet sich als das Mineral Maskagnin. Wird durch Sättigen des Gaswassers mit Schwefelsäure erhalten und bildet farb- und geruchlose, bei höherer Temperatur sich zersetzende Kristalle. Dient als wertvolles Düngemittel.

Ammoniumpersulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, bildet farblose, leicht lösliche Prismen, wird fabrikmäßig dargestellt und kommt als Oxydationsmittel in den Handel (S. 95).

Ammoniumnitrat, $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$, Vorkommen siehe bei Salpetersäure, entsteht durch Sättigen von Ammoniaklösung mit Salpetersäure, und Abdampfen in farblosen, wasserlöslichen Kristallen; zerfällt beim Erhitzen in Wasser und Stickoxydul.

Ammoniumnitrit, $(\text{NH}_4)\text{NO}_2$, Vorkommen siehe bei salpetriger Säure, erhält man durch Vermischen von Silbernitrit- mit Ammoniumchloridlösung, Abfiltrieren des Chlorsilbers und vorsichtiges Verdunsten der Lösung als farblose, kristallinische Masse, welche beim Erhitzen in Wasser und Stickstoff zerfällt.

Ammoniumphosphate. Tertiäres Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, Sekundäres Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, und Primäres Ammoniumphosphat $(\text{NH}_4)\text{H}_2\text{PO}_4$, werden analog den entsprechenden Natriumphosphaten erhalten. Beim mälsigen Glühen hinterlassen sie einen Rückstand von Metaphosphorsäure, z. B.

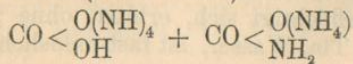


Phosphorsaures Natrium-Ammonium, Natrium-Ammoniumhydrophosphat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, Phosphorsalz, findet sich im Guano und faulenden Harn (früher deshalb Sal Urinae fixum genannt); löst man 5 Tle. Dinatriumphosphat und 2 Tle. Diammoniumphosphat in heißem Wasser und läßt erkalten, so scheidet es sich in farblosen Prismen aus:



Es dient zu Lötrohranalysen, da es beim Glühen in Natriummetaphosphat übergeht, welches viele Metallverbindungen mit charakteristischer Farbe auflöst. $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 = \text{NaPO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$.

Ammoniumkarbonate. Das Ammoniumkarbonat des Handels, anderthalbfach kohlenensaures Ammonium, *Ammonium carbonicum, ist eine Verbindung von primärem Ammoniumkarbonat mit karbaminsaurem Ammonium (siehe dieses):



Es bildet sich bei der Verwesung vieler organischer, stickstoffhaltiger Körper und wurde früher durch trockene Destillation solcher Stoffe, z. B. von Horn, Hufen, Klauen, Knochen, Lederabfällen etc. gewonnen.

Es war dann stark mit brenzlichen Ölen verunreinigt und führte in der Pharmazie den Namen *Sal Cornu Cervi volatile*, Hirschhornsalz, *Ammonium carbonicum pyrooleosum*; jetzt wird dieses Präparat aus reinem Ammoniumkarbonat durch Vermischen mit brenzlichem Tieröle (siehe „Pyridin“) hergestellt.

Ammoniumkarbonat des Handels wird durch Sublimation von Calciumkarbonat (Kreide) mit Ammoniumsulfat oder Ammoniumchlorid erhalten und bildet weiße, harte, durchscheinende, faserig-kristallinische Massen, stark nach Ammoniak riechend, löslich in 5 Tln. Wasser; beim Liegen an der Luft entwickelt es Ammoniak und Kohlendioxyd und geht in das weiße, geruchlose, schwerlösliche, primäre Ammoniumkarbonat über.

Normales Ammoniumkarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und **Saures** oder **primäres Ammoniumkarbonat**, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, bilden farblose Kristalle, welche schon bei 60° in Wasser, Kohlendioxyd und Ammoniak zerfallen.

b. Erkennung der Ammoniumverbindungen.

1. Kalium-, Natrium-, Calciumhydrat machen aus Ammoniumsalzen Ammoniak frei, leicht erkennbar durch seinen Geruch, sowie an der Bräunung von über die Mischung gehaltenem Kurkumapapier (S. 116).

2. Platinchlorid und Weinsäure erzeugen analog zusammengesetzte Niederschläge wie mit den Kaliumverbindungen, nämlich $\text{PtCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ und $\text{C}_4\text{H}_5(\text{NH}_4)\text{O}_6$.

3. Alle Ammoniumsalze sind in der Hitze flüchtig.

4. In Lösungen lassen sich selbst Spuren von Ammoniak oder Ammoniumsalzen an der braunen Trübung oder Fällung erkennen, die **NESSLERS** Reagens (siehe Merkurijodid) hervorbringt.

Gruppe der Erdalkalimetalle.

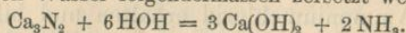
Calcium. Strontium. Baryum.

Zweiwertige Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur sich schon mit Sauerstoff verbinden sowie Wasser zersetzen und stark basische Oxyde (die alkalischen Erden), sowie Hydroxyde bilden, welche in Wasser viel weniger löslich sind, als die der

Alkalien. Die Oxyde werden weder von Kohlenstoff, noch von Wasserstoff zu Metallen reduziert. Die normalen Phosphate, Sulfate und Karbonate sind in Wasser sehr schwer löslich oder unlöslich, ihre Sulfide hingegen sind wie die der Alkalien, leicht löslich.

Die Löslichkeit ihrer Hydroxyde steigert sich vom Calcium zum Baryum, die ihrer Sulfate nimmt vom Calcium zum Baryum ab. Die Metalle heißen Erdalkalimetalle, weil sie sich in ihrem Verhalten sowohl an die Alkalimetalle, als an die Erdmetalle anschließen. Auch mit Wasserstoff geben sie Verbindungen, welche im Gegensatze zu denen der Alkalimetalle graue Pulver sind.

Mit Stickstoff verbinden sie sich bei Rotglut zu Ca_3N_2 , Sr_3N_2 , Ba_3N_2 , die von Wasser folgendermassen zersetzt werden:



Mit Kohlenstoff verbinden sie sich bei der Hitze des elektrischen Ofens zu den Karbiden CaC_2 , SrC_2 , BaC_2 ; verwendet man statt der Erdalkalimetalle Oxyde, so verbinden sich die freigewordenen Metalle sofort mit dem Kohlenstoff, weshalb man die Erdalkalimetalle nicht beim Glühen der Oxyde mit Kohle erhält.

Mit dem Atomgewicht nimmt die chemische Energie dieser Metalle zu. So werden z. B. Calciumhydroxyd und Calciumkarbonat beim Glühen leicht zersetzt, Baryumhydroxyd gar nicht, Baryumkarbonat schwierig und die betreffenden Strontiumverbindungen stehen in ihrem Verhalten in der Mitte.

Die Salze werden, im Gegensatze zu den Salzen der nachfolgenden Gruppen, durch Ammoniaklösung nicht zersetzt.

I. Calcium.

Atomgewicht 39,9 = Ca.

Findet sich nie frei, dagegen in seinen Verbindungen überall, oft in sehr grosser Menge. In mächtigen Schichten findet es sich als Karbonat und als Sulfat (siehe diese). Calciumsilikate sind ein Bestandteil fast aller kieselsäurehaltigen Mineralien; Calciumphosphat findet sich in den Mineralien Apatit und Phosphorit. Im Fluss- und Quellwasser bilden Calciumkarbonat und Calciumsulfat den Hauptbestandteil der darin enthaltenen Mineralstoffe; Calciumsalze sind stets im Organismus der Pflanzen und Tiere enthalten. Man erhält Calcium durch Elektrolyse des geschmolzenen Calciumchlorids oder Erhitzen derselben mit Natrium, als hellgelbes Metall, härter als Blei, vom spez. Gew. 1,58, welches, wie Kalium, unter Petroleum aufzubewahren ist.

a. Verbindungen des Calciums.

Calciumoxyd, Ätzkalk, Kalk, Gebrannter Kalk, CaO , **Calcaria usta*, wird erhalten durch Glühen reinen Calciumkarbonats (z. B. weissen Marmors), im Großen durch Glühen unreinen Calciumcarbonats (des Kalksteins) in sog. Kalköfen. Es bildet dichte, weifliche, amorphe Massen von alkalischer Reaktion, an der Luft Feuchtigkeit und Kohlendioxyd anziehend und zerfallend zu $\text{CaCO}_3 + \text{Ca(OH)}_2$; infolge seiner Unschmelzbarkeit dient Calciumoxyd zur Anfertigung von Tiegeln für das Knallgasgebläse, sowie zum DRUMMONDSchen Kalklicht (S. 72). Mit Wasser vereinigt es sich unter starker Erhitzung (Löschen des Kalkes) und es entsteht weifses pulveriges

Calciumhydroxyd, Gelöschter Kalk, Ca(OH)_2 , löslich in 700 Gewtl. kaltem und nur in 1300 Gewtl. heißem Wasser, weshalb sich die kalt gesättigte Lösung beim Erhitzen trübt. Die wässrige Lösung, Kalkwasser, *Aqua Calcis*, **Aqua Calcariae*, reagiert stark alkalisch und trübt sich an der Luft infolge der Ausscheidung von Calciumkarbonat.

Mörtel. Calciumhydroxyd nimmt aus der Luft mit Begierde Kohlendioxyd auf, und hierauf beruht das Festwerden des Luftmörtels, einer breiigen Mischung von Sand, gelöschtem Kalk und Wasser. Die Gleichung $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ erklärt das starke Auftreten von Feuchtigkeit in bewohnten Neubauten.

Zement. Enthält ein Kalkstein viel Aluminiumsilikate (Thon), so bildet sich beim Brennen desselben Calciumaluminiumsilikat, welches sich dann nicht mehr mit Wasser löschen, d. h. Calciumhydrat bilden kann. Hingegen erhärtet ein solches Produkt mit Wasser angerührt und bleibt selbst unter Wasser unverändert hart, weshalb man es als Hydraulischer Kalk oder Zement besonders zu Wasserbauten benützt. Die breiige Mischung von Sand, Zement, Wasser führt den Namen Wassermörtel. Das Erhärten findet infolge der Bildung wasserhaltiger Aluminium-Calciumsilikate und basischer Calciumaluminat (siehe Aluminium) statt.

Calciumsulfid, CaS , wird rein wie K_2S , unrein als Rückstand bei der Sodafabrikation erhalten. Rein ist es farblos und in Wasser sehr schwer löslich. Beim Kochen mit Wasser zerfällt es zu schwerlöslichem Calciumhydroxyd und leichtlöslichem Calciumhydrosulfid: $2\text{CaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca(OH)}_2 + \text{Ca(SH)}_2$.

Reines Calcium-, Strontium-, Baryumsulfid leuchten nach der Bestrahlung mit Sonnenlicht im Dunkeln, verlieren aber

diese Eigenschaft in feuchter Luft (Bologneser Leuchtstein; Anwendung zu selbstleuchtenden Gegenständen).

Calcium sulfuratum, Kalkschwefelleber der Apotheken, durch Erhitzen von Calciumoxyd mit Schwefel entstehend, bildet graugelbe oder rötliche Massen aus CaS , CaO und CaSO_4 .

Calciumhydrosulfid, Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, bildet sich beim Reinigen des Leuchtgases (Gaskalk) und wird durch Einwirkung von H_2S auf $\text{Ca}(\text{OH})_2$ als graue Masse erhalten: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2\text{S} = \text{Ca}(\text{SH})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ferner aus Calciumsulfid (siehe S. 193). Sein wässriger Brei zerstört die Haare (BÖTTGERS Depilatorium) und dient auch zum Entwollen der Schaffelle.

Calciumpolysulfide, Ca_2S_3 , Ca_2S_6 etc., werden gemengt mit Calciumsulfat durch Erhitzen von Calciumoxyd mit den entsprechenden Mengen Schwefel erhalten. Sie verhalten sich wie die entsprechenden Kaliumpolysulfide und dienen besonders zur Darstellung des weissen, präzipitierten Schwefels (Schwefelmilch, S. 84).

Calciumchlorid, Chlorcalcium, CaCl_2 , Calcium chloratum, findet sich in Stassfurt im Tachhydrit, $\text{CaCl}_2 + \text{MgCl}_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ und wird durch Auflösen von Calciumkarbonat (Marmor, Kreide) in Salzsäure erhalten, in grosser Menge bei der Ammoniakfabrikation und beim SOLVAYSchen Sodaverfahren. Aus seinen Lösungen gewinnt man beim Abdampfen grosse, farblose Kristalle von der Formel $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche bei 29° in ihrem Kristallwasser schmelzen und bei 200° in weisses, poröses, wasserfreies Calciumchlorid übergehen; dieses schmilzt bei 719° und bildet dann eine kristallinische Masse, welche begierig Wasser anzieht, also an der Luft zerfließt, und als Trockenmittel für Gase etc. dient; es absorbiert Ammoniak und bildet damit ein weisses, voluminöses Pulver, $\text{CaCl}_2 + 8\text{NH}_3$.

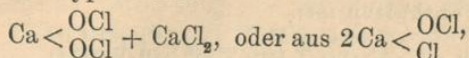
Die bei technischen Prozessen als Nebenprodukte gewonnenen grossen Mengen von Calciumchlorid werden jetzt durch Magnesiumoxyd bei Gegenwart von CO_2 in Magnesiumchlorid verwandelt und dieses weiterhin auf Chlor verarbeitet (S. 97).

Calciumfluorid, CaF_2 , kommt in farblosen, gelben, grünen, violetten Kristallen oder Massen als Flußspat vor, in geringer Menge in den Pflanzenaschen, Knochen und dem Zahnschmelze. Es ist in Wasser unlöslich und phosphoresziert beim Erhitzen oder wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt war. Infolge seiner leichten Schmelzbarkeit dient es als Flußmittel bei Hüttenprozessen.

Calciumhypochlorit, Unterchlorigsaures Calcium, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, ist rein nicht bekannt.

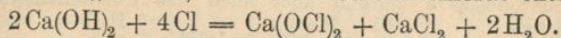
Chlorkalk, Bleichkalk, *Calcaria chlorata,

Calcium hypochlorosum, besteht aus Calciumchlorid und Calciumhypochlorit:



Das Calciumchlorid läßt sich nicht aus dem Chlorkalk isolieren, weshalb letztere Formel die wahrscheinlichere ist.

Darstellung. Durch Leiten von Chlorgas über Schichten trockenen Calciumhydroxyds, wobei die Temperatur nicht über 25° steigen darf, damit kein Calciumchlorat entsteht:



Es gelingt bei dieser Darstellung nicht, alles Calciumhydroxyd mit Chlor zu verbinden, so daß der Chlorgehalt des Produktes nur 25 und 36 Proz. beträgt, und stets noch Calciumhydroxyd vorhanden ist.

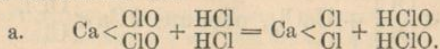
Eigenschaften. Weißes Pulver von chlorähnlichem Geruche. In Wasser löst sich das Calciumchlorid und Calciumhypochlorit auf, während das Calciumhydroxyd zum größten Teil ungelöst bleibt.

Chlorkalk entwickelt beim Stehen an der Luft Chlor, welches durch das Kohlendioxyd der Luft frei gemacht wird; auch bei Luftabschluss zersetzt er sich, namentlich durch Mitwirkung von Licht und Wärme, unter Sauerstoffentwicklung, zuweilen sogar explosionsartig, weshalb er an dunklen, kühlen Orten und in nicht fest verschlossenen Gefäßen aufzubewahren ist.

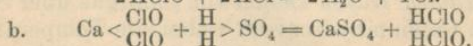
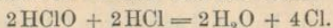
Viele Metalloxyde, z. B. Co_2O_3 , CuO , entwickeln beim Erwärmen mit Chlorkalklösung Sauerstoff; wahrscheinlich vereinigt sich der O der Metalle mit dem O des Chlorkalks zu freiem Sauerstoff: $\text{Ca(ClO)}_2 + 2\text{Co}_2\text{O}_3 = \text{CaCl}_2 + 4\text{O} + 4\text{CoO}$; das gebildete Metalloxydul wird dann wieder durch Chlorkalk in Metalloxyd verwandelt, welches wiederum auf den Chlorkalk einwirkt.

Der officinelle Chlorkalk soll mindestens 25 Proz. wirksames Chlor enthalten; wirksames Chlor wird das Chlor genannt, welches aus dem Chlorkalke beim Übergießen mit Säuren frei wird; selbst schwache Säuren, wie die Kohlensäure, machen Chlor frei, infolge dessen dient Chlorkalk zum Zerstören organischer Farbstoffe, sowie übler Gerüche und Miasmen (zum Desinfizieren).

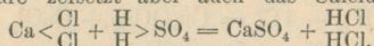
Salz- und Schwefelsäure machen aus Chlorkalk doppelt so viel Chlor frei, als im Calciumhypochlorit desselben enthalten ist:



Die freigewordene unterchlorige Säure zersetzt sich sofort mit der überschüssigen Salzsäure zu Wasser und zu Chlor:



Die Schwefelsäure zersetzt aber auch das Calciumchlorid des Chlorkalks:



Die unterchlorige Säure und die Salzsäure setzen sich zu Wasser und Chlor um: $2\text{HClO} + 2\text{HCl} = 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{Cl}$.

Calciumsulfat, Schwefelsaurer Kalk, CaSO_4 .

Vorkommen. 1. Mit 2 Mol. Wasser als Gips, und zwar als Gipsstein in dichten, meist unreinen Massen, als Alabaster in weissen, körnig kristallinischen, durchscheinenden Massen, kristallisiert in monoklinen Prismen als Gipsspat, Marienglas, Selenit.

2. Wasserfrei in rhombischen Kristallen als Anhydrit.

Darstellung. Künstlich erhält man Calciumsulfat als einen weissen, kristallinischen Niederschlag, ebenfalls $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, wenn man die konzentrierte Lösung eines Calciumsalzes mit Schwefelsäure versetzt.

Eigenschaften. Gips verliert beim Erhitzen auf 120° sein Kristallwasser vollständig; man erhält so den gebrannten Gips (*Calcium sulfuricum ustum); letzterer, mit Wasser zu einem Brei angerührt, verbindet sich mit diesem wieder unter Erwärmen und erhärtet rasch. Hierauf beruht die Anwendung des gebrannten Gipses zur Herstellung von Figuren, Abdrücken, Gipsverbänden etc. Wird Gips bei über 160° entwässert, so verbindet er sich nicht mehr mit Wasser und heisst totgebrannt; ebenso verbindet sich Anhydrit nicht mit Wasser. Calciumsulfat ist in Wasser etwas löslich und findet sich in den meisten Quellwässern; man nennt solches Wasser permanent hart, da sich Calciumsulfat beim Kochen des Wassers nicht abscheidet, im Gegensatz zum temporär harten Wasser, welches Calciumkarbonat gelöst enthält, das sich beim Kochen abscheidet (S. 78).

Calciumphosphate. Tertiäres oder neutrales Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, kommt als Apatit und Phosphorit in Verbindung mit Chlor- und Fluorcalcium vor (S. 128). Es macht $\frac{2}{3}$ des Knochengerüstes der Tiere aus, bildet den Hauptbestandteil der Koprolithen und einiger Guanosorten und findet sich, wenn auch oft nur in geringer Menge, in der Asche aller tierischen und pflanzlichen Organe. In reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich zum Teil in Wasser, welches CO_2 oder gewisse Salze enthält.

Ein unreines tert. Calciumphosphat ist die bei der Entphosphorung des Eisens gewonnene sogenannte Thomasschlacke, welche fein gepulvert ein wertvolles Düngemittel bildet. Reines tert. Calciumphosphat entsteht beim Vermischen einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Dinatriumphosphat mit Calciumchloridlösung als gallertartiger Niederschlag, welcher getrocknet eine weiße amorphe Masse bildet.

Sekundäres Calciumphosphat, $\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, *Calcium phosphoricum, findet sich häufig in Harnsteinen und Harnsedimenten in mikroskopischen Kristallen. Man erhält es durch Vermischen von Dinatriumphosphatlösung mit Calciumchloridlösung als ein weißes, kristallinisches, in Wasser unlösliches Pulver.

Primäres Calciumphosphat, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$, wird beim Behandeln von tertiärem oder sekundärem Calciumphosphat mit Schwefelsäure erhalten (S. 128 b.) und scheidet sich beim Abdampfen der Lösung in farblosen, zerfließlichen, sauer reagierenden Schuppen ab. Es ist in Wasser leicht löslich und wirkt deshalb als Düngemittel weit rascher als das tertiäre Salz. Mit Gips gemischt bildet es das Düngemittel Superphosphat (S. 128 b.)

Calciumkarbid, CaC_2 , durch Schmelzen von CaO mit Kohle im elektrischen Ofen erhalten, ist eine grauschwarze Masse, welche mit Wasser Acetylen gas (siehe dieses) entwickelt.

Calciumkarbonat, Kohlensäurer Kalk, CaCO_3 .
Vorkommen. 1. Amorph oder undeutlich kristallinisch als Kalkstein, körnig kristallinisch als Marmor, amorph oder körnig kristallinisch verbunden mit Magnesiumkarbonat (ganze Gebirgsketten bildend) als Dolomit, $\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$, ziemlich rein und amorph als Kreide, schiefrig als lithographischer Schiefer etc.

2. Kristallisiert als Kalkspat in Rhomboedern (S. 204) und als Aragonit in rhombischen Säulen.

3. In allen Pflanzenaschen und in allen Klassen des

Tierreiches, besonders reichlich in den Knochen der Wirbeltiere; ferner im Harn der Pflanzenfresser und in vielen pathologischen Konkrementen, wie Harnsteinen etc.

Die Korallen-, Auster-, Muschel-, Schnecken- und Eierschalen, die Perlen etc. bestehen größtenteils aus Calciumkarbonat. Ganze Inselgruppen sind aus Korallen aufgebaut; Kreide ist nichts anderes, wie eine Anhäufung der Schalen winziger Seetiere.

Darstellung. Durch Vermischen einer Calciumsalz-lösung mit Alkalikarbonat erhält man einen weißen, kristallinischen Niederschlag von Calciumkarbonat (*Calcium carbonicum praecipitatum).

Eigenschaften. Beim Glühen zerfällt es in Kohlendioxyd und Calciumoxyd: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$. In reinem Wasser ist es unlöslich, Kohlendioxyd enthaltend löst es aber auf, weshalb alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser Calciumkarbonat als primäres Salz enthält: $\text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{CaH}_2(\text{CO}_3)_2$; dieses der Luft ausgesetzt verliert Kohlendioxyd, und Calciumkarbonat fällt wieder aus; auf diese Weise bildet sich der Sprudelstein, Tropfstein, Kalktuff etc.; dasselbe findet beim Kochen statt, wobei sich die Karbonate als kristallinische Kruste an den Gefäßen abscheiden und so den Kesselstein bilden (temporär hartes Wasser S. 78).

Calciumsilikat, Kieselsaurer Kalk, CaSiO_3 , ein Bestandteil vieler Silikate, findet sich rein in kristallinischen Massen als Wollastonit. Es wird durch Schmelzen von Siliciumdioxyd (Sand) mit Calciumkarbonat als eine weiße kristallinische Masse erhalten.

Glas. Calciumsilikat ist undurchsichtig und in Wasser unlöslich, Kalium- oder Natriumsilikat durchsichtig und in Wasser löslich; sowohl die Calcium- als die Alkalisilikate werden durch Säuren zersetzt. Schmilzt man aber Calciumsilikat im richtigen Verhältnisse mit Kalium- oder Natriumsilikat zusammen, so erhält man eine durchsichtige, amorphe Verbindung, die weder von Wasser, noch von Säuren angegriffen und im gewöhnlichen Leben Glas genannt wird. Zur Darstellung des Glases wird ein Gemenge von Sand, Kalkstein und Soda geschmolzen.

Böhmisches Glas wird mit Pottasche statt mit Soda, Englisches Glas aus Sand, Pottasche und Bleioxyd hergestellt.

1. Gewöhnliches weißes Glas ist Natriumcalciumsilikat, dient zur Herstellung von Trinkgläsern, Fensterglas, chemischen Apparaten. Härter, aber leichter schmelzbar als Kaliglas.

2. Gemeines grünes Glas, Bouteillenglas, ist aus unreinem Material dargestellt und Natriumcalciumsilikat, das durch Ferro- oder Ferrisilikat grün oder gelb gefärbt ist.

3. Böhmisches Glas, Crownglas, ist Kaliumcalciumsilikat, schwerer schmelzbar als Natriumglas und wird besonders zu chemischen Geräten, welche Glühhitze vertragen müssen, verarbeitet.

4. Englisches Kristallglas, Flintglas oder Straß, ist Kaliumbleisilikat, schmilzt leicht, ist stark Lichtbrechend, besitzt hohen Glanz und wird zu optischen und Luxusgegenständen (künstlichen Edelsteinen etc.) verarbeitet.

5. Jenenser Glas, ausgezeichnet durch sein Brechungs- und Zerstreuungsvermögen und daher jetzt fast ausschließlich in der Optik verwendet, wird durch teilweisen Ersatz der Silikate durch borsaure, phosphorsaure oder Fluorverbindungen hergestellt.

6. Hartglas oder elastisches Glas wird erhalten, indem man glühendes Glas in heißes Öl taucht und darin langsam erkalten läßt. Auf den Boden geworfen, klingt es wie Metall und zerbricht selten; bekommt es aber nur einen kleinen Sprung, so zerfällt es in seiner ganzen Masse in feine Splitter.

7. Gefärbtes Glas erhält man durch Auflösen kleiner Mengen von Metalloxyden in geschmolzenem Glase. Man färbt Glas mit Kobaltoxyd blau, mit Eisenoxyd gelb, mit Kupferoxydul oder Goldoxyd rubinrot, mit Chromoxyd smaragdgrün, mit Uranoxyd fluoreszierend grüngelb, mit Manganoxyden violett. Sog. schwarzes Glas ist nur sehr intensiv gefärbtes violettes, braunes oder blaues Glas. Durch Eisenoxydul (siehe 2) grün gefärbtes Glas wird durch Zusatz von Manganoxyden (Braunstein) entfärbt, da die hierdurch entstehende violette Färbung die Komplementärfarbe von grün ist. Milchglas wird durch Zusatz von Knochenasche oder Kryolith erhalten.

b. Erkennung der Calciumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtenden Flammen gelbrot; das Spektrum dieser Flammen enthält namentlich eine intensiv grüne und eine blaue Linie.

2. Ammoniumoxalat bewirkt selbst in sehr verdünnter Lösung der Calciumsalze eine weiße Fällung von Calciumoxalat, unlöslich in Essig- und Oxalsäure (Ba- und Sr-Salze werden nur aus ihren konz. Lösungen gefällt).

3. Schwefelsäure erzeugt nur in konzentrierten, nicht in verdünnten Calciumsalzlösungen eine Fällung, da geringe Mengen von Calciumsulfat im Wasser löslich sind.

2. Strontium.

Atomgewicht 87,4 = Sr.

Findet sich nur gebunden, und zwar als Karbonat, SrCO_3 , im Strontianit und als Sulfat, SrSO_4 , im Cölestin. Das gelbe Metall wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Strontiumchlorid erhalten, ist härter als Calcium und vom spez. Gew. 2,5.

a. Verbindungen des Strontiums.

Strontiumoxyd, SrO , erhält man durch Glühen von Strontiumnitrat. Mit Wasser verbindet es sich unter Erhitzung zu

Strontiumhydroxyd, Sr(OH)_2 , welches in Wasser löslicher ist als Calciumhydroxyd (1:50 Gewtl. Wasser) und beim Glühen wieder in Wasser und Strontiumoxyd zerfällt.

Strontiumsalze stellt man aus Strontiumkarbonat dar, indem man dasselbe durch die betreffenden Säuren zersetzt. Neuerdings haben die Strontiumsalze große Bedeutung erlangt durch ihre Verwendung in der Zuckerfabrikation (siehe „Rohrzucker“).

Strontiumbromid, $\text{SrBr}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, bildet lange, leichtlösliche Säulen, welche medizinische Verwendung finden.

b. Erkennung der Strontiumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtende Gasflamme schön karminrot (Anwendung von Strontiumnitrat in der Feuerwerkerei); das Spektrum dieser Flamme ist ausgezeichnet durch mehrere gelbrote und eine blaue Linie.

2. Schwefelsäure fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen weißes Strontiumsulfat.

3. Baryum.

Atomgewicht 137,1 = Ba.

Findet sich nur gebunden als Karbonat, BaCO_3 , im Witherit und als Sulfat, BaSO_4 , im Schwerspat. Das hellgelbe Metall wird durch Elektrolyse von geschmolzenem Baryumchlorid erhalten, hat das spez. Gew. 3,6, schmilzt bei Rotglut, ist schwerer flüchtig wie Ca und Sr.

a. Verbindungen des Baryums.

Baryumoxyd, BaO , und **Baryumhydroxyd**, Ba(OH)_2 , werden wie die betr. Strontiumverbindungen erhalten.

Baryumhydroxyd ist in 20 Gewtl. Wasser löslich (Barytwasser) und schmilzt bei Rotglut unzersetzt.

Baryumsuperoxyd, BaO_2 , entsteht beim Erhitzen von Baryumoxyd im Sauerstoffstrom auf etwa 350° ; beim Glühen zerfällt es

3. Gruppe des Magnesiums: Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium.
4. Gruppe des Silbers: Kupfer, Silber, Quecksilber.
5. Gruppe der Erdmetalle.
 - a. Die seltenen Erdmetalle: Skandium, Yttrium, Lanthan, Cer, Didym, Ytterbium, Erbium, Terbium, Samarium.
 - b. Die Aluminiumgruppe: Aluminium, Gallium, Indium, Thallium.
6. Gruppe des Zinns: Zinn, Titan, Zirkon, Thorium, Germanium, Blei.
7. Gruppe des Wismuts: Wismut, Vanadin, Niob, Tantal.
8. Gruppe des Chroms: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.
9. Gruppe des Eisens: Mangan, Eisen, Kobalt Nickel.
10. Gruppe der Gold- und der Platinmetalle: Platin, Osmium, Iridium, Ruthenium, Rhodium, Palladium.

Gruppe der Alkalimetalle.

Lithium. Natrium. Kalium. Rubidium. Caesium.
(Ammonium.)

Einwertige Metalle, bei gewöhnlicher Temperatur weich, bei ziemlich niedriger Temperatur schmelzbar, bei starkem Erhitzen flüchtig. Sie oxydieren sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzen Wasser heftig schon in der Kälte und bilden dann Hydroxyde (die Alkalien), welche in Wasser sehr löslich, bei hoher Temperatur ohne Zersetzung flüchtig und die stärksten Basen sind.

Ihre Karbonate, Sulfate, Phosphate und Sulfide sind in Wasser löslich, während die Karbonate und Phosphate aller anderen Metalle in Wasser unlöslich sind. Das spez. Gewicht, die Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit und chemische Energie wächst mit steigendem Atomgewichte, also vom Lithium zum Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium.

1. Kalium.

Atomgewicht 39 = K.

Vorkommen. Nur in Form von Salzen. Das Chlorid und Sulfat findet sich im Meerwasser, außerdem bilden sie mächtige Lager, meist über Steinsalz, in Stafsfurt und Galizien. Die sog. Stafsfurter Abraumsalze enthalten namentlich Karnallit (S. 174) und Kainit (S. 176), welche besonders als wertvolle Düngemittel (Kalidünger) dienen. Am häufigsten findet es sich als Kaliumsilikat in Verbindung mit Aluminiumsilikat, namentlich als Feldspat und Glimmer. Durch Verwitterung dieser Gesteine gelangen die Kaliumverbindungen in die Ackerkrume,

wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff. Es hat, wie alle Superoxyde, keine basischen Eigenschaften; verd. Säuren geben damit Wasserstoffsuperoxyd, welches bei Gegenwart von Mangansuperoxyd in Wasser und Sauerstoff zerfällt (S. 63). Konz. Schwefelsäure entwickelt aus BaO_2 ozonhaltigen Sauerstoff (S. 69). Kaliumferriocyanid (siehe dieses) sowie alle Schwermetallsalze entwickeln daraus bei Gegenwart von Wasser Sauerstoff.

Baryumsalze erhält man aus dem Baryumkarbonat durch Zersetzung mit den betr. Säuren, Abdampfen und Umkristallisieren.

b. Erkennung der Baryumverbindungen.

1. Dieselben färben die nichtleuchtende Gasflamme gelblichgrün, das Spektrum dieser Flamme besteht aus mehreren Linien, von denen besonders eine orange und mehrere grüne charakteristisch sind.

2. Schwefelsäure fällt selbst aus sehr verdünnten Lösungen weißes, pulveriges Baryumsulfat, $BaSO_4$, das auch als Anstrichfarbe (Permanentweiß) dient.

3. **Kaliumchromat** fällt gelbes **Baryumchromat**, $BaCrO_4$, unlöslich in Essigsäure; Calcium- und Strontiumsalze werden hierdurch nicht gefällt.

Gruppe des Magnesiums.

Beryllium. Magnesium. Zink. Kadmium.

Zweiwertige Metalle, beim Erhitzen sich verflüchtigend und bei Luftzutritt zugleich mit Flamme zu Oxyden verbrennend. Sie oxydieren sich bei gewöhnlicher Temperatur an trockener Luft nicht; Zink und Kadmium zerlegen Wasser auch in der Siedhitze nicht, Beryllium und Magnesium nur schwierig, hingegen alle bei Rotglut. Ihre Oxyde, Hydroxyde, Karbonate und Phosphate sind in Wasser unlöslich, ihre Sulfate leicht löslich. Die Sulfide des Berylliums und Magnesiums sind in Wasser löslich, die des Zinks und Kadmiums unlöslich. Die Oxyde des Berylliums und Magnesiums werden durch Kohle nicht zu Metallen reduziert; die Karbonate und Chloride erleiden beim Erwärmen leicht Zersetzung zu basischen Salzen.

1. Beryllium.

Atomgewicht 9,0 = Be.

Findet sich nur gebunden in einigen Mineralien, hauptsächlich im Beryll, einem Aluminium-Berylliumsilikat $(Be_3Al_2)Si_6O_{18}$, dessen durch Chromoxyd grügefärbte Varietäten den Edelstein Smaragd bilden. Es wird wie Aluminium dargestellt, ist ein silberweißes Metall vom spez. Gew. 1,64 und giebt nebst seinen Salzen keine Flammenfärbung und kein Spektrum.

2. Magnesium.

Atomgewicht 24,3 = Mg.

Vorkommen. Nur gebunden: 1. Als Karbonat den Magnesit, $MgCO_3$, und dieser verbunden mit Calciumkarbonat den Dolomit (S. 197) bildend.

2. Als Silikat bildet es die Mineralien Olivin, Talk, Speckstein, Serpentin, Meerschaum. Magnesium-Calciumsilikate bilden die Augite, Hornblenden und den Asbest. Zerriebener Talk, ein weißes, fettig anzuführendes Pulver, dient als Streupulver (*Talcum).

3. Als Sulfat und Chlorid findet es sich im Meerwasser, sowie in den Bitterwässern, denen es den bitteren Geschmack verleiht. In den Stafsfurter Abraumsalzen findet sich Karnallit, $MgCl_2 + KCl + 6H_2O$, Kainit, $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$, und Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$.

4. Als Phosphat und Karbonat im Pflanzen- und Tierreiche, besonders in den Samen und Knochen. Manche tierische Konkremente, wie Harn- und Darmsteine, bestehen aus Ammoniummagnesiumphosphat, $Mg(NH_4)PO_4$, welches auch im Guano vorkommt.

Darstellung. Früher durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium, jetzt im großen durch Elektrolyse von geschmolzenem Magnesiumchlorid resp. Karnallit.

Eigenschaften. Silberglänzendes, an trockner Luft sich nicht oxydierendes Metall, vom spez. Gew. 1,75, welches sich hämmern, zu Draht ausziehen und in Formen gießen läßt. Es schmilzt gegen 800° und destilliert bei heller Rotglut. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit blendend weißem, an chemischen Strahlen reichem Lichte, indem das entstehende nichtflüchtige Magnesiumoxyd zum Glühen erhitzt wird (Anwendung in der Feuerwerkerei und Photographie). Verd. Säuren lösen es rasch unter Wasserstoffentwicklung; beim Kochen mit Wasser entwickelt es langsam Wasserstoff; Alkalien greifen es nicht an. Es ist ein starkes Reduktionsmittel und entzieht den meisten Oxyden beim Erhitzen den Sauerstoff.

a. Verbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Bittererde, Talkerde, Magnesia, MgO , *Magnesia usta, Magnesium oxydatum, durch Glühen des Magnesiumkarbonats oder Magnesiumhydroxydes erhalten, ist ein weißes, amorphes, unschmelzbares, sehr leichtes, in Wasser unlösliches Pulver; nur schwach gegläht, verbindet es sich mit Wasser zu

MgCO₃

Magnesiumhydroxyd, $Mg(OH)_2$; dieses entsteht beim Mischen einer Magnesiumsalzlösung mit Alkalilauge (allgemeine Methode zur Darstellung der Metallhydroxyde.) Es ist ein weißes, amorphes, in Wasser fast unlösliches Pulver, erhitzt in Wasser und Magnesiumoxyd zerfallend: $Mg(OH)_2 = MgO + H_2O$.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, Vorkommen S. 202, wird bei vielen chem. Prozessen als Nebenprodukt gewonnen, kristallisiert mit $6H_2O$ in zerfließlichen Kristallen, welche beim Abdampfen sich zersetzen und zur Chlorfabrikation (S. 97) dienen. Wasserfrei wird es durch Glühen des wasserhaltigen Magnesiumchlorids im Salzsäurestrom erhalten.

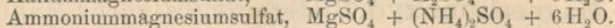
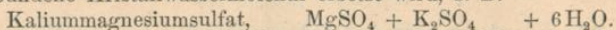
Magnesiumsulfat, Bittersalz, $MgSO_4$, findet sich in vielen Mineralwässern (Bitterwässern) und wird durch Auflösen von Magnesiumkarbonat in verd. Schwefelsäure und Abdampfen zur Kristallisation in kleinen, farblosen, rhombischen Kristallen von der Zusammensetzung $MgSO_4 + 7H_2O$, von unangenehm bitterem Geschmacke, löslich in 1,5 Gewtln. kaltem Wasser, erhalten (*Magnesium sulfuricum). Aus seiner auf 70° erhitzten Lösung kristallisiert $MgSO_4$ mit 6 Mol. H_2O , bei 0° hingegen mit 12 Mol. H_2O .

In Stalsfurt findet es sich im Kainit (S. 202) und als Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$; letzterer unterscheidet sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser (in 400 Gewtln.) vom Bittersalze; beim Kochen mit Wasser wird er allmählich gelöst und kristallisiert dann mit 7 Mol. H_2O aus.

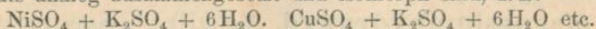
Beim Erhitzen auf 100° verliert es 5 Mol. Wasser (*Magnesium sulfuricum siccum, $MgSO_4 + 2H_2O$), bei 150° verliert es noch 1 Mol. Wasser, das letzte Mol. Wasser hingegen entweicht erst gegen 260° ; solches fester gebundene Kristallwasser heißt Konstitutionswasser (siehe „Wasser“).

Magnesiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle in

monoklinen Prismen kristallisierende Doppelsalze, indem das fester gebundene Kristallwassermolekül ersetzt wird, z. B.



Die dem Magnesiumsulfat analog konstituierten Sulfate des Zinks, Mangans, Eisens, Kobalts, Nickels sind alle isomorph und enthalten, wie auch das mit 5 Mol. H_2O kristallisierende Cuprisulfat, ebenfalls ein Mol. H_2O fester gebunden. Sie alle, ferner Merkurisulfat, bilden Doppelsalze, welche denen des Magnesiumsulfats analog zusammengesetzt und isomorph sind, z. B.



Magnesiumkarbonat, MgCO_3 , findet sich in Rhomboëdern als Magnesitpat (isomorph den Karbonaten Kalkspat, Zinkspat etc.) in kristallinen Massen als Magnesit, ferner im Dolomit (S. 197). *MgCO₃ + nH₂O*

Fällt man, nach der allgemeinen Darstellungsmethode der Karbonate, eine Magnesiumsalzlösung mit Alkalikarbonat, so erhält man nicht normales, sondern basisches Magnesiumkarbonat, das je nach Konzentration und Temperatur der Flüssigkeiten verschiedene Zusammensetzung hat und das Magnesiumkarbonat des Handels (*Magnesium carbonicum, Magnesia alba) bildet; dieses hat gewöhnlich die Formel $4\text{MgCO}_3 + \text{Mg}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, und ist ein weißes, lockeres Pulver, im Handel meist in Würfel geformt vorkommend, unlöslich in Wasser, beim Glühen in Magnesiumoxyd, Kohlendioxyd und Wasser zerfallend.

b. Erkennung der Magnesiumverbindungen.

1. Dieselben werden, mit Kobaltosalzlösung befeuchtet und dann auf Kohle erhitzt, fleischrot gefärbt.

2. Sie unterscheiden sich wesentlich von den Erdalkaliverbindungen durch die Löslichkeit ihres Sulfats, die Fällbarkeit durch Ammoniak, sowie durch ihr Verhalten bei Gegenwart von Ammoniumsalzen.

3. Die Neigung der Magnesiumsalze, mit Ammoniumsalzen lösliche Doppelverbindungen zu bilden, bewirkt, daß sie bei Anwesenheit einer genügenden Menge eines Ammoniumsalzes weder durch die Karbonate noch durch die Hydrate der Alkalien oder durch Ammoniak gefällt werden.

4. Durch eine Mischung von Natriumphosphat und Ammoniak entsteht auch bei Gegenwart von Ammonium-

salzen eine weisse kristallinische Fällung von Ammoniummagnesiumphosphat $(\text{NH}_4)\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, dem am schwersten löslichen Salze des Magnesiums.

3. Zink.

Atomgewicht 65,2 = Zn.

Vorkommen. Nicht frei, sondern als Edelgalmei, Zinkspat, ZnCO_3 , als Kieselzinkerz, $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, als gewöhnl. Galmei (Kieselzinkerz mit Zinkkarbonat), als Zinkblende, ZnS , als Rotzinkerz, ZnO .

Fast alle diese Erze enthalten etwas Kadmium.

Darstellung. Durch Glühen der Zinkerze an der Luft (Rösten) erhält man Zinkoxyd, welches mit Kohle in Retorten erhitzt und hierdurch zu Metall reduziert wird ($\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$). Dieses verflüchtigt sich und wird in Vorlagen aufgefangen. Im Anfange sind die Vorlagen noch so kalt, daß sich das Zink sofort pulverförmig abscheidet, gemischt mit etwas Zinkoxyd (welches sich infolge der zuerst in den Gefäßen enthaltenen Luft bildet) und mit dem leichter flüchtigen Kadmium. Dieses Zinkstaub genannte Pulver dient als Reduktionsmittel und zur Darstellung des Kadmiums.

Eigenschaften. Bläulich weisses Metall von kristallinischem Bruche, bei gewöhnlicher Temperatur spröde; bei 100° läßt es sich hämmern und walzen, bei 200° wird es wieder spröde. Es hat das spez. Gew. 7,2, schmilzt bei 433° und siedet bei 1040° ; der Dampf entzündet sich an der Luft und verbrennt mit grünlicher Flamme zu Zinkoxyd. An feuchter Luft bedeckt es sich mit einer dünnen Schicht von basischem Zinkkarbonat; wegen seiner ziemlichen Beständigkeit an der Luft wird es ausgewalzt, als Zinkblech, sowie zum Überziehen von Eisenblech (sog. galvanisiertes Eisen) vielfach verwendet. Zinkstücke zersetzen Wasser erst bei Rotglut, Zinkstaub hingegen schon allmählich bei gewöhnlicher Temperatur. Das Molekulargewicht des Zinkdampfes beträgt 65,1, wonach das Zinkmolekül nur aus einem Atom besteht. In verd. Säuren löst es sich um so leichter, je unreiner es ist; reines Zink wird von verd. Schwefelsäure kaum angegriffen, da es im Augen-

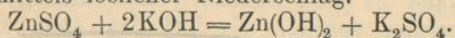
blick des Eintauchens sofort von einer Wasserstoffatmosphäre umgeben wird, welche weitere Angriffe der Säure unmöglich macht; setzt man aber etwas Platinchlorid zu, so tritt sofort ununterbrochene Wasserstoffentwicklung ein. Mit Salpetersäure findet keine Wasserstoffentwicklung statt, da der entstehende Wasserstoff die Salpetersäure reduziert (S. 113). Auch in heißer Alkalilauge löst sich Zink unter Wasserstoffentwicklung auf: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} = \text{Zn}(\text{ONa})_2 + 2\text{H}$. Aus den Lösungen der Salze des Kupfers, Bleis, Zinns, Silbers, Goldes, Platins etc. scheidet Zink die betreffenden Metalle als Pulver, manche schwammig ab.

a. Legierungen des Zinks S. 210.

b. Verbindungen des Zinks.

Zinkoxyd, ZnO , bildet sich beim Verbrennen des Zinks an der Luft (*Zincum oxydatum crudum, Flores Zinci) oder beim Glühen von Zinkkarbonat (*Zincum oxydatum). Es ist ein weißes, feines, amorphes, wasserunlösliches, in verd. Säuren lösliches Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend gelb wird. Dient als Anstrichfarbe unter dem Namen Zinkweifs.

Zinkhydroxyd, Zinkoxydhydrat, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, entsteht auf Zusatz von Alkalilauge oder Ammoniak zu einer Zinksalzlösung als ein weißer, im Überschusse des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.



Beim Erhitzen zerfällt es in Zinkoxyd und Wasser.

Zinkchlorid, ZnCl_2 , *Zincum chloratum, entsteht durch Lösen von Zink in Salzsäure und vorsichtiges Abdampfen als weiße, ätzende, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, an der Luft zerfließlich; kommt auch in Stangen gegossen in den Handel. Die salzsäurefreie, wässrige Lösung zerfällt beim Abdampfen teilweise (wie MgCl_2) in Zinkoxyd und Chlorwasserstoffsäure.

Zinksulfat, Weißer Vitriol, $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, *Zincum sulfuricum, entsteht durch Auflösen von Zink in verd. Schwefelsäure und Abdampfen zur Kristallisation. Es bildet weiße, dem Magnesiumsulfat etc. isomorphe Kristalle und wie dieses mit den Alkalisulfaten Doppelsalze. Es löst sich in 0,6 Gewthn. Wasser.

Zinksulfid, $\text{ZnSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, *Zincum sulfurosum*, bildet ein weißes, kristallinisches, wenig in Wasser lösliches Pulver.

Zinkkarbonat, ZnCO_3 , findet sich als Edelgalmei, isomorph dem Kalkspath etc. (S. 204). Beim Fällen von Zinksalzlösungen mit Alkalikarbonaten entsteht, analog den Magnesiumsalzen, ein weißer Niederschlag von basischem Zinkkarbonat, dessen Zusammensetzung von der Temperatur und Konzentration der Lösung abhängt; z. B. $\text{ZnCO}_3 + 2\text{Zn(OH)}_2$ oder $2\text{ZnCO}_3 + 3\text{Zn(OH)}_2$.

c. Erkennung der Zinkverbindungen.

1. Sie geben, mit Kobaltosalzlösung befeuchtet, auf Kohle in der Lötrohrflamme geglüht, eine schön grüne, ungeschmolzene Masse, welche auch als Malerfarbe dient (Rinnmanns Grün, Sächsisch Grün, grüner Zinnober).

2. Schwefelammonium fällt weißes Zinksulfid, z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{ZnSO}_4 = \text{ZnS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Dasselbe ist unlöslich in Essigsäure, löslich in verd. Mineralsäuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

3. Das durch Alkalihydroxyde gefällte Zinkhydroxyd löst sich im Überschuße des Alkalihydroxyds wieder auf.

4. Das Funkenspektrum zeigt eine Anzahl von Linien, unter denen die roten und blauen hervorragen.

4. Kadmium oder Cadmium.

Atomgewicht 111,8 = Cd.

Kommt nur gebunden vor, in kleiner Menge in den Zinkerzen, selten als das Mineral Greenockit CdS ; man erhält es durch Destillation von Zinkstaub (S. 205) mit Kohle und nochmalige Destillation des erhaltenen Metalles. Weißes, zähes Metall von 8,6 spez. Gew., bei 315° schmelzend und bei 770° siedend (Zink erst bei 1040°). Sein Dampf hat das Vol.-Gew. 56, also das Mol.-Gew. 112; das Atomgewicht ist gleichfalls nahezu 112, demnach besteht ein Molekül Kadmium nur aus einem Atom.

a. Verbindungen des Kadmiums.

Dieselben werden wie die Zinkverbindungen erhalten. Kadmiumsulfat giebt mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die denen des Magnesiums und Zinks entsprechen (S. 203).

b. Erkennung der Kadmiumverbindungen.

1. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Kadmiumsalzlösung, so entsteht ein schön gelber Niederschlag von Kadmiumsulfid, CdS , unlöslich in Ammoniumsulfid, wodurch es sich leicht von den gelben Sulfiden des Zinns und Arsens unterscheiden läßt.

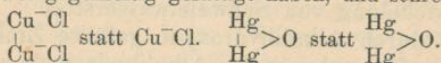
2. Mit Soda auf Kohle geglüht, geben die Kadmiumverbindungen einen braunen Beschlag von Kadmiumoxyd, CdO .

3. Das Funkenspektrum zeigt namentlich helle Linien.

*Gruppe des Silbers.***Kupfer. Silber. Quecksilber.**

Diese Metalle treten einwertig, Kupfer und Quecksilber aber außerdem auch zweiwertig auf. Sie zersetzen das Wasser selbst bei höherer Temperatur nicht und werden nicht von Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, leicht aber von Salpetersäure oder konz. Schwefelsäure angegriffen unter Entwicklung von NO resp. SO₂. Aus ihren sauren Lösungen werden sie durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Die Halogenverbindungen der einwertigen Reihe sind in Wasser unlöslich. Die Hydroxydverbindungen des Kupfers zerfallen selbst bei Gegenwart von Wasser schon bei 100°, die des Silbers und Quecksilbers sind überhaupt nicht bekannt.

Die Anhänger der konstanten Wertigkeit der Elemente betrachten diese Elemente als konstant zweiwertig, indem sie annehmen, daß in den niederen Verbindungen zwei Atome im Moleküle zusammengetreten sind und sich von den vier Verbindungseinheiten zwei gegenseitig gesättigt haben, und schreiben z. B.



Nach neueren Untersuchungen ist dies nicht allgemein berechtigt.

1. Kupfer oder Cuprum.

Atomgewicht 63,3 = Cu.

Vorkommen. Gediogenes Kupfer findet sich in großer Menge besonders in Amerika und Sibirien, häufig kristallisiert in regulären Würfeln oder Oktaëdern. Die wichtigsten Kupfererze sind Rotkupfererz Cu₂O, Kupferglanz Cu₂S, Kupferlasur 2CuCO₃ + Cu(OH)₂, Malachit CuCO₃ + Cu(OH)₂, Kupferkies Cu₂S + Fe₂S₃, Buntkupfererz CuS + FeS und die Fahlerze (S. 118). Sehr kleine Kupfermengen finden sich in den meisten Organen der Pflanzen und Tiere.

Darstellung. 1. Aus den Oxyden und Carbonaten erhält man das Metall einfach durch Reduktion mit Kohle.

2. Aus den Sulfiden kann man Kupfer nur durch umständliches Verfahren gewinnen, da zuerst Eisen und andere Beimengungen abgeschieden werden müssen.

Nach dem deutschen Kupferhüttenprozesse geschieht dies so:
a. Man röstet die Sulfide bei Luftzutritt so lange, bis der größte Teil der fremden Schwefelmetalle durch Verbrennen des Schwefels (S. 91) in Metalloxyde übergegangen ist, wobei auch das Schwefelkupfer zum Teil oxydiert wird.

b. Das so erhaltene Röstgut wird mit Kohle und Silikaten verschmolzen, wobei zunächst das zum Sauerstoff am wenigsten verwandte Kupfer reduziert wird, während die fremden Oxyde sich größtenteils in den geschmolzenen Silikaten lösen, welche als Schlacke entfernt werden. Das freigewordene, metallische Kupfer verbindet sich mit den noch im Röstgut enthaltenen Schwefelmetallen und sammelt sich geschmolzen am Boden des Ofens als sogenannter Rohstein (gegen 32 Proz. Cu enthaltend).

c. Der Rohstein wird nochmals geröstet und wieder mit Kohle und Silikaten verschmolzen. Ein Teil der fremden Metalloxyde wird hierbei gleichfalls zu Metall reduziert und dann nicht mehr verschlackt, sondern vereinigt sich mit dem Kupfermetall zu einer brüchigen, schmutzig roten Legierung, dem sog. Schwarzkupfer (gegen 95 Proz. Cu enthaltend).

d. Das Schwarzkupfer wird auf einem Gebläseherd geschmolzen, wobei sich die fremden Metalle leichter oxydieren, als das Kupfer und sich an der Oberfläche desselben abscheiden.

Oder das in Platten gegossene Schwarzkupfer wird als Anode in eine Cuprisulfatlösung gehängt; durch den galvan. Strom wird das Kupfer gelöst und setzt sich an der aus reinen Kupferplatten bestehenden Kathode ab, während sich die Beimengungen schlammig absetzen (elektrolytische Kupferreinigung).

3. In neuerer Zeit verarbeitet man viele Kupfererze auf nassem Wege, indem man die Kupfererze in Lösung bringt (siehe Cuprisulfat) und dann metallisches Kupfer durch Eisen ausfällt, z. B. $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$.

4. Chemisch reines Kupfer erhält man durch Reduktion erhitzten Kupferoxyds mit Wasserstoff oder Zersetzen einer Kupfersalzlösung durch den galvanischen Strom.

Eigenschaften. Rotes, sehr dehnbares und zähes Metall vom spez. Gew. 8,9, an trockener Luft beständig, an feuchter Luft sich mit grünem, basischen Cuprikarbonat (edler Grünspan) bedeckend; beim Glühen an der Luft überzieht es sich mit einer schwarzen Schicht von Cuprioxyd (Kupferhammerschlag); bei 1080° schmilzt es, im Knallgasgebläse verdampft es; es ist unlöslich in Salzsäure oder verd. Schwefelsäure, löst sich aber, damit befeuchtet der Luft ausgesetzt, unter Absorption von Sauerstoff allmählich auf. Es löst sich in heisser konz. Schwefelsäure zu Cuprisulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und selbst in verd. Salpetersäure unter Entwicklung von Stickstoffoxyd (S. 122). Aus den wässrigen Lösungen der Kupfersalze wird metallisches Kupfer durch Eisen, Zink und Phosphor abgeschieden.

a. Legierungen des Kupfers.

Kupfer läßt sich nicht gießen, da es beim Erkalten sich unregelmäßig zusammenzieht und die Formen nicht ausfüllt; durch Zusammenschmelzen mit Zink oder Zinn erhält man aber gießbare Legierungen.

Legierungen von Kupfer und Zink. Messing ist eine goldgelbe Legierung von 2 Tln. Kupfer und 1 Tl. Zink; bei größerem Kupfergehalt ist es mehr rot, bei größerem Zinkgehalt mehr weiß; solche Legierungen sind Tombak oder Rotmetall, das mit Gold plattiert als Talmi in den Handel kommt, Muntzmetall zu Schiffsbeschlägen, unechtes Blattgold, sog. Goldschaum, dessen Abfälle zu Bronzefarben (Staubbronze) verarbeitet werden, etc.

Legierungen von Kupfer und Zinn heißen Bronzen. Man unterscheidet nach der Zusammensetzung Kanonenmetall, Glockenmetall, Spiegelmetall, antike Bronze. Moderne Bronze besteht aus Kupfer, Zinn und Zink. Reichskupfermünzen enthalten 95 Proz. Kupfer, 4 Proz. Zinn, 1 Proz. Zink. Phosphorbronze enthält 0,5—0,8 Proz. P und ist sehr hart und beständig, Siliciumbronze enthält Si statt P, ist sehr fest, leitet Elektrizität sehr gut und dient zu Telephondrähten.

Legierung von Kupfer, Zink und Nickel ist das Neusilber (Argentan, Weißkupfer). Es findet ausgedehnte Verwendung zu Tischgeräten und heißt galvanisch versilbert Chinasilber, Alfenide, Christoffe etc. (Britanniametall S. 145). Die Reichsnickelmünzen bestehen aus 75 Proz. Kupfer und 25 Proz. Nickel.

Legierung von Kupfer mit Aluminium S. 225.

b. Verbindungen des Kupfers.

Das Kupfer bildet zwei Reihen von meist giftigen Verbindungen. Zweiwertig bildet es die Cupri- oder Kupferoxydverbindungen, einwertig die Cupro- oder Kupferoxydulverbindungen (s. S. 208).

a. Cuproverbindungen.

Cuprooxyd, Kupferoxydul, Cu_2O , findet sich als Rotkupfererz; man erhält es durch Reduktion einer Cuprisulfatlösung mit Traubenzucker, bei Gegenwart von Alkalilauge, als rotes, kristallinisches Pulver, an der Luft unveränderlich, in Wasser unlöslich. Siehe ferner Cuprosalze.

Cuprohydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})$, ist ein gelbes Pulver, das sich an der Luft zu Cuprihydroxyd oxydiert. Es wird aus der salzsauren Lösung von Cuprochlorid durch Alkalihydroxyde gefällt.

Cuprosulfid, Kupfersulfür, Cu_2S , findet sich als Kupferglanz, Kupferkies etc. und bildet sich beim Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf, sowie beim Glühen von Cuprisulfid unter Luftabschluss: $2\text{CuS} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{S}$.

Cuprosalze sind nur sauerstofffreie bekant, da sich Cu_2O in sauerstoffhaltigen Säuren zu Cuprisalzen unter Abscheidung metallischen Kupfers löst: $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cu}$. Die bekantten Salze sind farblos, färben sich aber an der Luft infolge von Sauerstoffaufnahme rasch grün oder blau.

Cuprochlorid, Kupferchlorür, CuCl , ist unlöslich in Wasser, löslich in verd. Salzsäure. (siehe Cu₂Cl₂)

β. Cupriverbindungen.

Cuprioxyd, Kupferoxyd, CuO , durch Glühen von Cuprinitrat oder Cuprikarbonat erhalten, ist ein schwarzes amorphes Pulver, das sich beim Erhitzen für sich nicht verändert, aber beim Erhitzen mit Kohle, Wasserstoff oder organischen Substanzen an diese seinen Sauerstoff abgibt, worauf seine Anwendung zur Analyse organischer Körper (Abt. 3) beruht.

Cuprihydroxyd, Kupferoxydhydrat, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, entsteht beim Versetzen einer Cuprisalzlösung mit Alkalilauge als blauer Niederschlag, der beim Erhitzen, selbst unter Wasser, sich schwärzt, indem er in Cuprioxyd und Wasser zerfällt (S. 208). Die Anwesenheit vieler organischer Stoffe hindert die Fällung der Cuprisalze durch Alkalien; eine klare Mischung von Cuprisulfat mit weinsauren Salzen und Alkalilauge dient als alkalische Kupferlösung oder FEHLINGSche Lösung zum Nachweise von Zucker (siehe diesen).

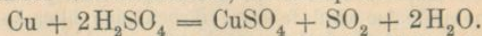
Cuprioxyd und Cuprihydroxyd lösen sich in Ammoniak mit tiefblauer Farbe; diese Lösung ist das einzige Lösungsmittel für Zellstoff (SCHWEIZERS Reagens).

Cuprisulfid, Kupfersulfid, CuS , wird durch Schwefelwasserstoff aus den Lösungen der Cuprisalze als amorphes, braunschwarzes, in verd. Säuren unlösliches Pulver erhalten, welches sich feucht leicht an der Luft zu Cuprisulfat oxydiert. Glüht man es bei Luftabschluss, so zerfällt es in Cuprosulfid und Schwefel.

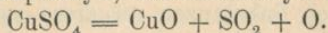
Cuprisulfat, Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Darstellung. Im großen durch sorgfältiges Rösten der

natürlichen Kupfersulfide, welche hierbei in Cuprisulfat, beigemengte Eisensulfide aber größtenteils in Eisenoxyd überführt werden; durch Auslaugen mit Wasser erhält man ein ziemlich eisenfreies Cuprisulfat (*Cuprum sulfuricum crudum), welches durch wiederholtes Umkristallisieren gereinigt wird (*Cuprum sulfuricum purum). Rein wird es auch erhalten durch Auflösen von Kupfer in konz. heißer Schwefelsäure, Abdampfen etc.:



Eigenschaften. Große, blaue, trikline Kristalle, löslich in $2\frac{1}{2}$ Tln. Wasser; bei 100° geben sie 4 Mol. ihres Kristallwassers ab, bei 200° werden sie wasserfrei und gehen in ein weißes Pulver über, welches aber schon durch geringe Mengen Wasser sich wieder blau färbt (Nachweis des Wassers in Alkohol); bei starkem Erhitzen zerfällt es in Cuprioxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff:



Mit Alkalisulfaten liefert Cuprisulfat Doppelsalze, den Magnesiumsalzen analog zusammengesetzt und isomorph, z. B.: $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$. (S. 204.)

Kupferalaun, *Cuprum aluminatum, Lapis divinus, ist eine grünblaue Schmelze gleicher Teile Kaliumalaun, Cuprisulfat, Kaliumnitrat und Kampfer.

Kupfer-Ammoniakverbindungen. 1. Wasserfreies Cuprisulfat absorbiert trockenes Ammoniak und bildet ein schön blaues Pulver von der Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 + 5\text{NH}_3$.

2. Setzt man zu Cuprisulfatlösung Ammoniak, so entsteht ein blauer Niederschlag von basischem Cuprisulfat, der sich in überschüssigem Ammoniak zu einer prachtvoll blauen Flüssigkeit löst, aus welcher sich auf Zusatz von Alkohol lasurblaue Prismen, $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, abscheiden, das Cuprum sulfuricum ammoniatum der Apotheken.

3. Beim Erhitzen auf 150° verliert dieses Salz Wasser und Ammoniak, und es entsteht ein grünes Pulver von der Formel $\text{Cu} \langle \text{NH}_3 \rangle \text{SO}_4$. Dasselbe kann als Ammoniumsulfat betrachtet werden, in welchem 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Cu-Atom ersetzt sind, und heißt deshalb Cupriammoniumsulfat.

Alle Cuprisalze bilden ähnliche Verbindungen mit Ammoniak. Cupriammoniumchlorid, $\text{Cu} \langle \text{NH}_3 \text{Cl} \rangle$ wird wie das Sulfat erhalten.

Cupriarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, durch Fällen eines Cuprisalzes mit Kaliumarsenit als schön grüner Niederschlag erhalten, diente unter dem Namen **Scheelsches Grün** als Farbe.

$3\text{Cu} + 3\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HNO}_3 = 3\text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} + \text{NO}$

$2\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$
 $-\text{O} \langle \text{O} \rangle \text{Cu}$

Cuprikarbonat, CuCO_3 , ist nicht bekannt; versetzt man eine Cuprisalzlösung mit Natriumkarbonat, so fällt grünes basisches Cuprikarbonat aus, von der Zusammensetzung $\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$; dieselbe Verbindung kommt als das schön grüne Mineral Malachit vor; Kupferrost, Patina oder edler Grünspan, bei Einwirkung von Luft und Wasser auf Kupfer oder Bronze entstehend, hat ebenfalls diese Zusammensetzung. $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu(OH)}_2$ findet sich als das schön blaue Mineral Kupferlasur.

c. Erkennung der Kupferverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme grün oder blau; das Spektrum dieser Flamme enthält viele Linien, charakteristisch sind die blauen und grünen.

2. Aus den Lösungen fällt Schwefelwasserstoff braunschwarzes Cuprisulfid, unlöslich in verd. Säuren.

3. Aus den Lösungen fällt Ammoniak grünblaue basische Salze, im Überschusse des Ammoniaks mit tiefblauer Farbe löslich; alle Kupferverbindungen, mit Ausnahme des Sulfids, sind in überschüssigem Ammoniak mit blauer Farbe löslich, bei Cuproverbindungen tritt die Färbung erst beim Stehen an der Luft auf.

4. Zink oder Eisen scheiden metallisches Kupfer ab, das sich auf ihnen als roter Überzug niederschlägt.

5. Cuproverbindungen sind außerdem durch das unlösliche Cuprochlorid charakterisiert.

2. Silber oder Argentum.

Atomgewicht 107,7 = Ag.

Vorkommen. Gediegen oft in großen Stücken; gebunden besonders im Silberglanz (Ag_2S), Silberkupferglanz ($\text{Cu}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{S}$) und Sprödglasserz ($\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_3\text{SbS}_3$), im Rotguldigerz (Ag_3SbS_3) und in den Fahlerzen (S. 148). Auch der meiste Bleiglanz und die Schwefelkupfererze enthalten kleine Mengen Silber.

Darstellung. Silberglanz und ähnliche Erze, die keine anderen Metalle enthalten, brauchen nur geröstet und eingeschmolzen zu werden; alle anderen silberhaltigen Erze erfordern komplizierte Abscheidungsverfahren.

1. Das Amalgamationsverfahren. Dasselbe wird nur noch in Amerika bei Mangel an Brennmaterialien angewendet.

a. Die Erze werden mit Kochsalz, Cuprisulfat und Wasser verrieben und geröstet, wobei alles Silber Silberchlorid giebt.

b. Die Masse wird in Fässern mit Wasser, Eisenfeilspänen und Quecksilber herumgedreht; durch das metallische Eisen wird dabei Silberchlorid in metallisches Silber übergeführt: $2\text{AgCl} + \text{Fe} = 2\text{Ag} + \text{FeCl}_2$; das Quecksilber löst das abgeschiedene Silber auf (Silberamalgam), sammelt sich im unteren Teile der Fässer und wird hier abgelassen; aus dieser Flüssigkeit wird das Quecksilber abdestilliert, und als Rückstand erhält man das Silber.

2. Das Extraktionsverfahren dient für silberhaltige Kupfererze. Das Erz, event. der silberhaltige Kupferstein (S. 209), wird an der Luft geröstet, wobei sich zuerst Ferrisulfat, dann Cuprisulfat und zuletzt bei höherer Temperatur, bei welcher sich schon alles Ferrisulfat und der größte Teil des Cuprisulfats zu Oxiden zersetzt, Silbersulfat bildet. Das erhaltene Röstgut wird mit heißem Wasser ausgezogen, welches das Silbersulfat und noch vorhandenes Cuprisulfat löst, und aus dieser Lösung das Silber durch Kupfermetall niedergeschlagen, wobei als Nebenprodukt Cuprisulfat erhalten wird: $\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Cu} = 2\text{Ag} + \text{CuSO}_4$.

3. Die Bleiarbeit wird hauptsächlich zur Gewinnung des stets im Bleiglanz enthaltenen Silbers verwendet, indem zuerst aus dem Erze silberhaltiges Blei dargestellt wird. Andere silberarme Erze schmilzt man mit Blei oder Bleiglanz zusammen und stellt so zuerst ebenfalls silberhaltiges Blei dar. Ist das erhaltene Blei silberreich ($\frac{1}{2}$ Proz. Ag), so wird es direkt der Treibarbeit (Kupellation) unterworfen. Diese beruht darauf, daß sich geschmolzenes Blei bei Luftzutritt oxydiert, geschmolzenes Silber aber nicht; man schmilzt das Blei auf einem vertieften Herde und leitet vermittelt eines Gebläses Luft darauf. Das Blei wird in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt, welches schmilzt und seitlich abläuft; zuletzt ist das unoxydiert gebliebene Silber nur noch mit einer dünnen Schicht von Bleioxyd überzogen, welche zerreißt, so daß die glänzende Oberfläche des Silbers sichtbar wird (Silberblick). Die Bleiglätte kommt in den Handel oder wird mit Kohle zu Blei reduziert. Ist der Silbergehalt des Bleis zu gering, so wird er zuerst durch Pattinsonieren oder Parkesieren vermehrt. Pattinsonieren beruht darauf, daß eine geschmolzene Legierung von Silber und Blei langsamer erstarrt, als reines Blei; läßt man daher dieselbe langsam erkalten, so scheidet sich zuerst reines Blei kristallinisch ab, welches man ausschöpft; dies wird so oft wiederholt, bis die rückständige Legierung $\frac{1}{2}$ —1 Proz. Silber enthält. Parkesieren beruht darauf, daß auf Zusatz von Zink zu geschmolzenem silberarmem Blei eine schwerschmelzbare Bleizinksilberlegierung sich beim Erkalten der Masse als sog. Zinkschaum an der Oberfläche abscheidet; durch Destillation wird aus diesem das Zink entfernt.

Das so gewonnene Silber (Werk Silber) enthält stets

noch mehrere Procente fremder Metalle. Um diese zu trennen, schmilzt man es mit etwas Blei zusammen und treibt es nochmals ab (Feinbrennen).

Eigenschaften. Weisses, glänzendes, ziemlich weiches Metall vom spez. Gew. 10,5; es oxydiert sich selbst im geschmolzenen Zustande nicht, absorbiert aber geschmolzen sein 22faches Volumen Sauerstoff und giebt denselben beim Erkalten wieder ab, wobei das noch flüssige Silber umhergeschleudert wird (Spratzen des Silbers); Ozon verwandelt es oberflächlich in Silbersuperoxyd (S. 216). Es schmilzt bei 954° und destilliert in der Knallgasflamme als hellblauer Dampf; konz. Salzsäure und verd. Schwefelsäure greifen es nicht an, konz. heisse Schwefelsäure löst es zu Silbersulfat: $2\text{Ag} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$; schon kalte verd. Salpetersäure löst es zu Silbernitrat: $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 = 3\text{AgNO}_3 + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$; mit den Halogenen verbindet es sich direkt; mit Schwefel verbindet es sich sehr leicht, weshalb silberne Gegenstände in schwefelwasserstoffhaltiger Luft anlaufen. Silber ist sehr dehnbar und der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. Zu dünnen Schichten ausgeschlagen dient es als Blattsilber (*Argentum foliatum) zum Versilbern. Man kennt auch noch einige allotropische Modifikationen des Silbers, z. B. eine blaugrüne und goldgelbe, welche jedoch sehr leicht in die weisse übergehen.

a. Legierungen des Silbers.

Silber ist zu weich, um als solches zu Münzen etc. verarbeitet zu werden; ein kleiner Zusatz von Kupfer erhöht die Härte, ohne die schöne weisse Farbe zu ändern. Den Gehalt der Legierungen an reinem Silber drückte man bisher aus, indem man die Lote angab, die in einer Mark (= $\frac{1}{2}$ Pfund = 16 Lot) enthalten sind. Die gewöhnlichen Silbergeräte sind zwölflötig, enthalten also in der Mark (d. h. in 16 Lot) 4 Lot Kupfer und 12 Lot Silber. Jetzt bezeichnet man allgemein reines Silber mit $\frac{1000}{1000}$ und deutet den Gehalt der Legierungen durch Tausendstel an. Deutsche, französische und große österreichische Silbermünzen haben einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, englische dagegen von $\frac{925}{1000}$.

b. Verbindungen des Silbers.

Silber tritt nur einwertig auf, weshalb eine Bezeichnung als Argento- und Argentisalze wegfällt. Seine Verbindungen haben dieselbe Zusammensetzung, wie die Cuproverbindungen.

$2AgNO_3 + 2NaOH = Ag_2O + H_2O +$
 $+ 2NaNO_3$
Silberoxyd, Ag_2O , entsteht durch Versetzen einer Silbersalzlösung mit Natron- oder Kalilauge als ein schwarzbrauner, amorpher Niederschlag, der feucht eine starke Base ist und sich wie $AgOH$ verhält. Beim Erhitzen zerfällt es in Silber und Sauerstoff.

Silberhydroxyd, $Ag(OH)$, ist nicht bekannt; nach der allgemeinen Darstellung der Hydroxyde mit Kalilauge entsteht Ag_2O .

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2 , bildet sich bei der Einwirkung von Ozon auf Ag_2O und ist ein schwarzes, kristallinisches Pulver.

Silbersulfid, Schwefelsilber, Ag_2S , findet sich in Oktaedern als Silberglanz und entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Silbersalzlösung als amorpher, schwarzer, in verdünnten Säuren unlöslicher Niederschlag.

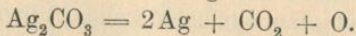
Silberchlorid, Chlorsilber, $AgCl$, findet sich als Hornsilber in Oktaedern und wird durch Fällen einer Silbersalzlösung mit Salzsäure oder einem gelösten Chloride als amorpher, weißer, käsiger Niederschlag erhalten:



Dem Lichte ausgesetzt schwärzt es sich bald, indem es sich wahrscheinlich zu schwarzem Silberchlorid, Ag_2Cl , und Chlor zersetzt (Anwendung in der Photographie).

Silberchlorid ist in Säuren unlöslich, leicht löslich in Ammoniak, Cyankalium, Natriumthiosulfat; man benützt die Löslichkeit in beiden letzteren in der Photographie, um vom Lichte nicht verändertes Chlorsilber zu entfernen (Fixieren der Bilder). Durch naszierenden Wasserstoff (Versetzen mit Zink und Salzsäure) oder durch Schmelzen mit Alkalikarbonaten wird es leicht zu Metall reduziert: $2AgCl + Na_2CO_3 = Ag_2CO_3 + 2NaCl$.

Das zuerst gebildete Silbercarbonat zerfällt hierbei in der Hitze unter Abscheidung von metallischem Silber:



Man benützt diesen Vorgang zur Darstellung reinen Silbers, indem man das unreine Silber (Münzen etc.) in Salpetersäure löst, aus der Lösung mit Salzsäure Chlorsilber ausfällt, und dieses, wie erwähnt, reduziert.

Silberbromid, Bromsilber, AgBr , erhält man durch Versetzen von Silbersalzlösungen mit Bromkalium als gelblichweißen Niederschlag von den Eigenschaften des Chlorsilbers, jedoch schwer löslich in Ammoniak.

Silberjodid, Jodsilber, AgJ , erhält man durch Versetzen von Silbersalzlösungen mit Jodkalium als einen gelblichen Niederschlag von den Eigenschaften des Chlorsilbers, jedoch unlöslich in Ammoniak.

Berthollets Knallsilber, $\text{Ag}_2\text{O} \cdot 2\text{NH}_3$, erhält man als schwarzes Pulver, wenn man frisch gefälltes Silberoxyd mit konzentrierter Ammoniaklösung übergießt. Explodiert selbst im feuchten Zustande, im trockenen schon bei Berührung mit einer Federfahne.

Silbernitrat, salpetersaures Silber, AgNO_3 , wird durch Lösen von Silber in Salpetersäure und Abdampfen der Lösung in farblosen, rhombischen Kristallen erhalten (**Argentum nitricum cristallisatum*). Es ist in 1 Gewtl. Wasser oder 4 Gewtl. Alkohol löslich, wirkt stark ätzend und schwärzt sich in Berührung mit organischen Substanzen (Haut, Leinwand). Bei 200° schmilzt es, bei weiterem Erhitzen zerfällt es zu Silbernitrit, AgNO_2 , und Sauerstoff und ersteres schließlic zu Silber, Stickstoff und Sauerstoff. In Stängelchen gegossen heißt es Höllenstein, *Lapis infernalis*, **Argentum nitricum fusum*. Durch Zusammenschmelzen mit 2 Thn. Kaliumnitrat erhält man das weniger zerbrechliche **Argentum nitricum cum Kalio nitrico*, *Argentum nitricum mitigatum*.

c. Erkennung der Silberverbindungen.

1. Vor dem Lötrohr auf Kohle mit Soda geschmolzen, liefern sie ein Silberkorn.
2. Alle Silberverbindungen mit Ausnahme des Jodids und Sulfids sind in Ammoniak leicht löslich.
3. Aus den Lösungen fällen Salzsäure oder Chloride weißes, käsiges Silberchlorid, löslich in Ammoniak, unlöslich in Säuren, am Lichte sich schwärzend.
4. Metallisches Zink, Eisen, Kupfer, Quecksilber fällen aus Silbersalzlösungen metallisches Silber.

3. Quecksilber.

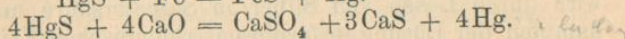
(Hydrargyrum oder Mercurius.)

Atomgewicht 199,8 = Hg.

Vorkommen. Gediegen in geringer Menge; in größerer Menge als Zinnober (HgS) in Almaden, Idria etc.; auch in manchen Fahlerzen (S. 148) ist es enthalten.

Darstellung. 1. Durch Rösten des Zinnobers, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt und das Quecksilber sich verflüchtigt: $\text{HgS} + 2\text{O} = \text{Hg} + \text{SO}_2$.

2. Durch Erhitzen des Zinnobers mit Eisen oder Kalk:



Die Dämpfe des Quecksilbers leitet man durch Thonröhren oder Kammern, in denen sie sich verdichten.

Eigenschaften. Quecksilber, *Hydrargyrum, Mercurius vivus, das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, ist silberweiß, vom spez. Gew. 13,5, erstarrt bei -39° , siedet bei 360° , verflüchtigt sich aber schon etwas bei gewöhnlicher Temperatur. Das Vol-Gew. seines Dampfes ist 100, folglich das Mol.-Gew. 200; es besteht demnach das Molekül des Quecksilbers, wie das des Kadmiums und Zinks, aus einem Atom. An der Luft ist es unveränderlich, erhitzt man es aber bis nahe zu seinem Siedepunkt, so geht es in rotes, kristallinisches Merkurioxyd über. Es ist unlöslich in Salzsäure und verd. Schwefelsäure; heiße konz. Schwefelsäure löst es zu Merkurisulfat unter Entwicklung von Schwefeldioxyd: $\text{Hg} + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HgSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, Salpetersäure löst es leicht auf zu Merkuro- oder Merkurinitrat unter Entwicklung von Stickoxyd (S. 122). Durch Zusammenschütteln mit Luft, Wasser etc. oder Zusammenreiben mit Zucker, Fett etc. kann man Quecksilber fein verteilt als graues Pulver erhalten, indem es durch die zwischen den Kügelchen lagernden Schichten von Luft, Wasser, Fett etc. am Zusammenlaufen gehindert wird; die Verreibung mit 2 Th. Fett heißt *Unguentum Hydrargyri cinereum oder Unguentum Neapolitanum.

a. Legierungen des Quecksilbers.

Dieselben heißen Amalgame und werden teilweise durch direkte Vereinigung der Metalle erhalten (Kalium und Natrium verbinden sich unter Feuererscheinung); ferner erhält man sie, wenn man Quecksilber zu einer Metallsalzlösung setzt oder Metall in Quecksilbernitratlösung legt. Die an Quecksilber reichen Amalgame sind flüssig, die, welche weniger enthalten, fest und häufig kristallisiert; manche halten, selbst auf 450° erhitzt, noch Quecksilber zurück. Zinnamalgame dient zum Belegen der Spiegel; Zinn-Zink-Amalgame dient für die Reibkissen der Elektrisiermaschinen; Kadmium- oder Kupferamalgame wird allmählich sehr hart und dient zum Plombieren der Zähne; Ammoniumamalgame, S. 189; Magnesiumamalgame dient als neutrales Reduktionsmittel, da es mit Wasser stürmisch Wasserstoff entwickelt.

b. Verbindungen des Quecksilbers.

Dieselben sind meistens giftig und haben analoge Zusammensetzung und Bezeichnung wie die des Kupfers. Struktur S. 208.

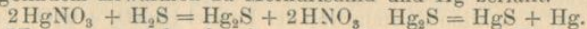
a. Merkuroverbindungen.

Merkurooxyd, Quecksilberoxydul, Hg_2O , erhält man als braunschwarzes Pulver, wenn man eine Merkurosalzlösung mit Natron- oder Kalilauge versetzt. Zerfällt im Lichte in $HgO + Hg$.

Aqua phagedaenica nigra wird dargestellt durch Vermischen von Merkurochlorid mit Kalkwasser und besteht demnach aus in Kalkwasser durch Schütteln fein verteiltem Merkurooxyd.

Merkurohydroxyd, $Hg(OH)$, ist unbekannt, da es aus Merkurosalzen abgeschieden sofort in Wasser und Merkurooxyd zerfällt, z. B. $2HgCl + 2KOH = 2Hg(OH) + 2KCl$. $2Hg(OH) = Hg_2O + H_2O$.

Merkurosulfid, Hg_2S , wird durch Kaliumhydrosulfid aus verd. Merkurosalzlösungen als schwarzes Pulver gefällt, welches schon bei gelindem Erwärmen zu Merkurisulfid und Hg zerfällt.



Merkurochlorid, Quecksilberchlorür, Kalomel, $HgCl$. *Darstellung.* Wird Merkuronitratlösung mit Salzsäure oder der Lösung eines Chlorids versetzt, so erhält man Merkurochlorid als rein weißen, aus kleinsten Kriställchen bestehenden Niederschlag (Hydrargyrum chloratum mite praecipitatione seu via humida paratum), z. B. $HgNO_3 + HCl = HgCl + HNO_3$.
*Hydrargyrum chloratum, Hydr. chloratum mite sublimatione paratum, Mercurius dulcis, erhält

man durch Sublimation von Merkurichlorid mit Quecksilber: $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgCl}$, als eine strahlig kristallinische, gelblichweiße Masse, welche zerrieben ein gelbliches Pulver, geritzt einen gelben Strich giebt.

Läßt man bei der Sublimation die Merkuorchloriddämpfe schnell abkühlen, indem man sie in einen kalten Raum leitet oder durch einen Strom Wasserdampf verdichtet, so erhält man sehr fein verteiltes Merkuorchlorid als rein weißes, mikrokristallinisches Pulver, das *Hydrargyrum chloratum vapore paratum.

Eigenschaften. Merkuorchlorid ist unlöslich in Wasser, Weingeist und verd. Säuren, löslich in konz. Säuren zu Merkurisalz; beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen unter Zerfall in $\text{Hg} + \text{HgCl}_2$, welche sich bei niedrigerer Temperatur wieder zu HgCl verbinden.

Von Kalilauge wird es in braunschwarzes Merkueroxyd verwandelt, mit Ammoniak übergossen wird es schön schwarz (daher sein Name *καλομελας*), indem

Merkuorammoniumchlorid, $\text{NH}_2(\text{Hg}_2)\text{Cl}$, entsteht: $2\text{HgCl} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2(\text{Hg}_2)\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl}$.

Merkurojodid, Quecksilberjodür, Hg_2J_2 , *Hydrargyrum jodatum, Hydr. jod. flavum. *Darstellung.* Durch Versetzen von Merkuronitratlösung mit Jodkalium; gewöhnlich durch Zusammenreiben von Quecksilber und Jod im atomistischen Verhältnisse.

Eigenschaften. Amorphes, grüngelbes, in Wasser und Alkohol unlösliches, in Kaliumjodid lösliches Pulver. Am Lichte zerfällt es allmählich, beim Erhitzen rasch, in Merkurijodid und Quecksilber: $2\text{HgJ} = \text{HgJ}_2 + \text{Hg}$.

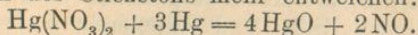
Merkuoronitrat, HgNO_3 , Hydrargyrum nitricum oxydulatum, entsteht durch Einwirkung kalter oder nur schwach erwärmter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber. Es bildet farblose, monokline Kristalle von der Formel $\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, löslich in wenig warmem Wasser, auf Zusatz von mehr Wasser zerfällt es in gelöst bleibendes saures Salz und sich abscheidendes, hellgelbes, basisches Salz, $\text{Hg}_2\text{OH}\cdot\text{NO}_3$. Wird die wässrige Lösung mit Ammoniak versetzt, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von

Merkuorammoniumnitrat $\text{NH}_2(\text{Hg}_2)\text{NO}_3$, gemengt mit Merkueroxyd. Dieses Präparat heißt in der Pharmazie Hydrargyrum oxydulatum nigrum oder Mercurius solubilis Hahnemanni.

β. Merkuriverbindungen.

Merkurioxyd, Quecksilberoxyd, HgO . *Darstellung.* Indem man Quecksilber längere Zeit bis fast zum Sieden

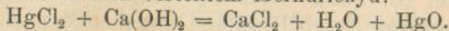
erhitzt; im großen durch Erhitzen eines Gemisches von Merkurinitrat und Quecksilber, bis keine roten Dämpfe von Oxyden des Stickstoffs mehr entweichen:



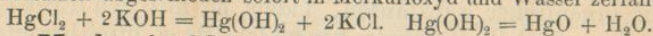
So dargestellt bildet es ein rotes, kristallinisches Pulver (*Hydrargyrum oxydatum rubrum, Hydr. praecipitatum rubrum, Roter Präcipitat), welches sich nicht mit Oxalsäure verbindet. Setzt man eine Merkurichloridlösung zu Kali- oder Natronlauge (siehe unten), so erhält man Merkurioxyd als feines, orangegelbes, amorphes Pulver (Hydrargyrum oxydatum flavum, *Hydr. oxydatum via humida paratum), welches mit Oxalsäurelösung geschüttelt, sich weiß färbt durch Bildung von Merkurioxyalat.

Eigenschaften. Es ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Säuren; beim vorsichtigen Erhitzen wird es zinnoberrot und dann schwarz und nimmt beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder an. Bei Rotglut zerfällt es in seine Elemente. Mit Ammoniak verbindet es sich zu weißem $2\text{HgO} \cdot \text{NH}_3$, das beim Erhitzen explodiert.

Aqua phagedaenica rubra wird dargestellt durch Vermischen von Merkurichlorid mit Kalkwasser und besteht demnach aus in Kalkwasser fein verteiltem Merkurioxyd:



Merkurihydroxyd, $\text{Hg}(\text{OH})_2$, ist nicht bekannt, da es aus Merkurisalzen abgeschieden sofort in Merkurioxyd und Wasser zerfällt:



Merkurisulfid, HgS . *Vorkommen.* Als Zinnober in hexagonalen Kristallen oder körnigen Massen, rot gefärbt, metallglänzend, durchsichtig oder undurchsichtig.

Darstellung. 1. Amorphes, schwarzes Merkurisulfid, Hydrargyrum sulfuratum nigrum, Aethiops mineralis, erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Merkurisalzlösung: $\text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{S} = \text{HgS} + 2\text{HCl}$, oder durch anhaltendes Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel als schwarzes Pulver.

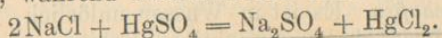
2. Rotes oder kristallisiertes Merkurisulfid, Hydrargyrum sulfuratum rubrum, entsteht beim längeren Erhitzen von schwarzem HgS mit Schwefelkalium und Wasser. Sublimiert man schwarzes HgS bei Luftabschluss, so erhält man dunkelrote, kristallinische,

Handwritten notes:
 $\text{HgO} + 2\text{HNO}_3 =$
 $\text{HgO} + 2\text{HNO}_3 =$
 HgO

dem natürlichen Zinnober ähnliche Massen, die zerrieben ein scharlachrotes Pulver geben.

Eigenschaften. Beide Modifikationen sind unlöslich in Wasser, Alkohol, Salz- und Salpetersäure, leicht löslich in Königswasser zu Mercurichlorid, beim Erhitzen an der Luft zerfallen sie in Schwefeldioxyd und Quecksilber.

Mercurichlorid, Quecksilberchlorid, Sublimat, HgCl_2 , *Hydrargyrum bichloratum, Hydr. bichlor. corrosivum. *Darstellung.* Durch Erhitzen von Quecksilber in Chlorgas oder Auflösen in Königswasser (S. 127) und Abdampfen zur Kristallisation. Im Großen stellt man es durch Erhitzen eines Gemisches von Natriumchlorid und Merkursulfat dar, wobei Mercurichlorid sublimiert, während Natriumsulfat zurückbleibt:

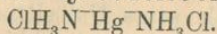


Eigenschaften. Sublimiert bildet es weiße, kristallinische Massen, welche zerrieben ein weißes Pulver geben (siehe Merкуроchlorid); es löst sich in 16 Tln. Wasser, in 3 Tln. Weingeist, 4 Tln. Äther und kristallisiert aus diesen Lösungen in rhombischen Prismen. Reduzierende Körper, wie Schwefeldioxyd, Zinnchlorür etc. führen es in Merкуроchlorid über (S. 235). Mit Chlormetallen bildet es beständige, neutrale, leichtlösliche Doppelsalze, z. B. $\text{HgCl}_2 + 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$. Es ist sehr giftig und verhindert die Fäulnis organischer Substanzen, indem es mit den Eiweißstoffen unlösliche Verbindungen bildet. Da es durch Eiweißlösungen gefällt wird, so dienen solche als Gegengift.

*Pastilli Hydrargyri bichlorati enthalten gleiche Teile Mercurichlorid und Kochsalz in cylindrische Stückchen gepreßt und sind rot gefärbt.

Mercuriammoniumchlorid, NH_2HgCl , *Hydrargyrum praecipitatum album, Hydr. amidato-bichloratum, Hydr. bichlor. ammoniatum, entsteht durch Fällen von Mercurichloridlösung mit überschüssiger Ammoniaklösung: $\text{HgCl}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_2\text{HgCl}$ (d. i. NH_4Cl , in welchem 2 H-Atome durch ein zweiwertiges Hg-Atom ersetzt sind). Es bildet weiße Massen oder ein amorphes Pulver, unlöslich in Wasser und Weingeist, leichtlöslich in Säuren; beim Erhitzen verflüchtigt es sich unter Zersetzung, jedoch ohne zu schmelzen, daher

heißt es auch weißer unerschmelzbarer Quecksilberpräcipitat, zum Unterschiede von dem früher gebräuchlichen schmelzbaren Quecksilberpräcipitat,



Merkurijodid, Quecksilberjodid, HgJ_2 , *Hydrargyrum bijodat, Hydr. bijodat. rubrum. *Darstellung.* Analog dem Merkurojodid durch Verreiben der entsprechenden Mengen Quecksilber und Jod, gewöhnlich durch Vermischen von Merkurichlorid- mit Kaliumjodidlösung: $\text{HgCl}_2 + 2\text{KJ} = \text{HgJ}_2 + 2\text{KCl}$.

Eigenschaften. Anfangs gelber, rasch prächtig rot werdender Niederschlag, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Kaliumjodid und Merkurichlorid. Aus der alkoholischen Lösung kristallisiert es in roten Quadratoktaedern.

Wird rotes Merkurijodid erhitzt, so schmilzt es zu einer gelben Flüssigkeit und sublimiert schließlic in gelben rhombischen Nadeln, die aber bei geringster Erschütterung oder Berührung wieder die rote quadratische Modifikation bilden.

NESSLERS Reagens heißt eine mit Kalilauge versetzte Lösung des Merkurijodids in Kaliumjodid, welche zur Auffindung der geringsten Mengen von Ammoniak und dessen Salzen dient, indem es mit diesen eine in überschüssigen Ammoniaksalzen leicht lösliche, braune Fällung oder Färbung von $\text{O} \left\langle \begin{array}{c} \text{Hg} \\ \text{Hg} \end{array} \right\rangle \text{NH}_2\text{J}$, giebt.

Merkurisulfat, HgSO_4 , bildet farblose Kristalle, welche durch kochendes Wasser in das basische Salz $\text{HgSO}_4 + 2\text{HgO}$, früher als Turpethum minerale officinell, übergehen. Mit den Alkalisulfaten bildet es den Doppelsalzen der Magnesiumgruppe isomorphe Doppelsalze, z. B. $\text{HgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ (S. 204).

Merkurininitrat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, Hydrargyrum nitricum oxydatum, entsteht beim Lösen von Quecksilber in heißer überschüssiger Salpetersäure: $3\text{Hg} + 8\text{HNO}_3 = 3\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{NO}$. Die Lösung wird durch Abdampfen und zuletzt über Schwefelsäure konzentriert, worauf sich große farblose Kristalle $2\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ abscheiden, welche mit viel Wasser gelbes basisches Salz, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{HgO} + \text{H}_2\text{O}$, geben. Es dient zur Bestimmung des Harnstoffes nach LIEBIG, sowie als Reagens auf Eiweißkörper (MILLONS Reagens).

c. Erkennung der Quecksilberverbindungen.

1. Werden sie mit Natriumkarbonat in einer Glasröhre erhitzt, so setzt sich im kälteren Teile der Röhre ein graues Sublimat von metallischem Quecksilber ab.

2. Auf Kupfermetall schlägt sich aus ihren Lösungen

metallisches Quecksilber als grauer Überzug nieder, der beim Reiben glänzend wird und beim Erhitzen verschwindet.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen schwarzes Merkurisulfid, durch seine Unlöslichkeit in heisser Salpetersäure von allen anderen Sulfiden unterschieden.

4. Merkurverbindungen werden durch Kalilauge schwarz, durch Jodkalium gelbgrün, durch Salzsäure weiß gefällt.

5. Merkurverbindungen werden durch Kalilauge gelb, durch Jodkalium rot, durch Salzsäure nicht gefällt.

Gruppe der Erdmetalle.

Aluminium. Gallium. Indium Thallium.
Cerium. Lanthan. Samarium. Skandium. Yttrium. Ytterbium.

Die Erdmetalle treten, mit Ausnahme des Indiums und Galliums, welche auch niedere Verbindungen bilden, ausschließlich dreiwertig auf. Sie unterscheiden sich von den Alkali- und Erdalkalimetallen dadurch, daß sie durch Ammoniak fällbar sind (als Hydroxyde) und Wasser erst bei höherer Temperatur zersetzen. Gemeinschaftlich haben sie mit beiden Gruppen, daß sie durch Schwefelwasserstoff weder aus saurer, noch neutraler Lösung gefällt werden, da ihre Sulfide löslich oder sehr unbeständig sind (Ausnahme Indium und Thallium).

1. *Die Metalle der Aluminiumgruppe*: Aluminium, Gallium, Indium, Thallium. Die drei ersten Elemente bilden lösliche Oxalate und ihre Sulfate mit denen der Alkalien und des Ammoniums in Wasser lösliche, in regulären Oktaedern kristallisierende, gleichartig konstituierte Doppelsalze, welche Alaune genannt werden. (Unterschied von den seltenen Erdmetallen.)

2. *Die seltenen Erdmetalle*: Cerium, Lanthan, Samarium, Skandium, Yttrium, Ytterbium, ferner Didym (resp. die Spaltungsprodukte derselben Neodym und Praseodym), Decipium, Dysprosium, Erbium, Gadolinium, Holmium, Philippium, Terbium, Thulium, welche letzteren 9 Stoffe keine Elemente, sondern Gemenge noch nicht isolierter Elemente zu sein scheinen (S. 24). Meist kommen sie zusammen in einigen sehr seltenen Mineralien vor. Sie verbinden sich mit Oxalsäure zu unlöslichen Salzen, und ihre Sulfate bilden mit Kaliumsulfat Doppelsalze, z. B. $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4$, von denen die des Skandiums, Lanthans, Cers, Samariums und Didyms in Wasser unlöslich sind.

1. Aluminium.

Atomgewicht 27 = Al.

Vorkommen. Bildet einen Hauptbestandteil des Erdalles in Form der kristallinischen Silikate, welche alle

vorwiegend Aluminiumsilikat enthalten. Die Feldspate, Glimmer, Hornblenden, Chlorite und viele andere Mineralien sind Verbindungen der Aluminiumsilikate (siehe diese) mit anderen Metallsilikaten und bilden als Granit, Porphyr, Gneis, Glimmerschiefer, Thonschiefer, Chlorit-schiefer den Hauptbestandteil der Erdrinde; durch Verwitterung der Feldspate und ähnlicher Gesteine entsteht der große Lager bildende Thon (S. 229). Kryolith ($\text{AlF}_3 + 3\text{NaF}$) bildet in Grönland mächtige Lager. Bimsstein, Granat, Lasurstein, Topas, Turmalin etc. bestehen größtenteils aus Aluminiumsilikaten.

Trotz dieser Verbreitung kommen Aluminiumverbindungen nicht im Tierreiche und nur in einigen Pflanzen vor.

Darstellung. Früher durch Erhitzen von Aluminiumchlorid oder Kryolith mit Natrium: $\text{AlCl}_3 + 3\text{Na} = \text{Al} + 3\text{NaCl}$, jetzt ausschließlich durch Elektrolyse von Aluminiumoxyd (Thonerde) bei Gegenwart von Kryolith und Flußspat, welche als leitende Lösungsmittel dienen.

Eigenschaften. Silberweißes, dehnbares Metall von 2,6 spez. Gew. Bei 700° schmilzt es, ohne sich zu oxydieren, und erst bei weiterem Erhitzen verbrennt es, ohne zu verdampfen, zu Aluminiumoxyd. In Salzsäure und in Kalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, in konz. Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung auf; von verd. Schwefelsäure und von Salpetersäure wird es nur langsam angegriffen, da es sich sofort mit einer zusammenhängenden, schützenden Wasserstoff- resp. Stickoxydschicht überzieht; fein gepulvert zersetzt es schon siedendes Wasser unter Wasserstoffentwicklung.

Wegen seiner Leichtigkeit, Luftbeständigkeit und seines hübschen Glanzes wird es zu wissenschaftlichen, Haushalt- und Schmuckgegenständen verarbeitet. Aluminiumgefäße werden, wenn das Aluminium nicht chemisch rein ist, von den meisten Speisen und Getränken namentlich zuerst etwas angegriffen; der Genuß solcher Aluminiumverbindungen enthaltender Nahrung scheint aber ohne Nachteil zu sein.

a. Legierungen des Aluminiums.

Zu erwähnen ist die Kupferlegierung (Aluminiumbronze), welche sich bei großer Härte und Beständigkeit durch goldähnliche Farbe auszeichnet.

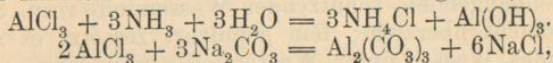
b. Verbindungen des Aluminiums.

Das Aluminium tritt in seinen Verbindungen nur dreiwertig auf. Aluminiumoxyd ist nur eine schwache Base, und die Lösungen der normalen Salze reagieren daher sauer.

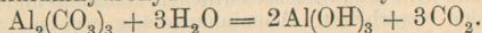
Aluminiumoxyd, Thonerde, Al_2O_3 , findet sich in farblosen, durchsichtigen, hexagonalen Kristallen als Korund; durch Chrom rot gefärbt heisst dieser Rubin, durch Kobalt blau gefärbt Saphir, in blaugrauen kristallinen Massen Smirgel. Kristallisierte Thonerde ist nach dem Diamant der härteste aller Körper.

Durch Glühen von Aluminiumhydroxyd erhält man Thonerde als weisse, amorphe, im Knallgasgebläse schmelzbare Masse; krist. Thonerde entsteht beim Glühen von Bortrioxyd mit Aluminiumfluorid; es entweicht Fluorbor und krist. Thonerde bleibt zurück: $2\text{AlF}_3 + \text{B}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{BF}_3$; oder durch Leiten von Chlor über rotglühendes Natriumaluminat: $2\text{NaAlO}_2 + 2\text{Cl} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2\text{NaCl} + \text{O}$. Stark gegläht oder kristallisiert ist sie in Säuren unlöslich und kann nur durch Schmelzen mit Kaliumhydroxyd oder Kaliumhydrosulfat in lösliche Verbindungen verwandelt werden.

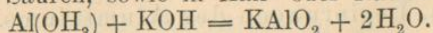
Aluminiumhydroxyd, $\text{Al}(\text{OH})_3$, kommt kristallisiert als Hydrargillit vor, das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_4$, gemengt mit Eisenoxyd, als Bauxit, das Hydrat $\text{AlO}(\text{OH})$ als Diaspor. Das normale Hydrat, Aluminiumhydratum, Argilla pura, wird aus Aluminiumsalzlösungen durch Ammoniak oder Natriumkarbonat gefällt, z. B.



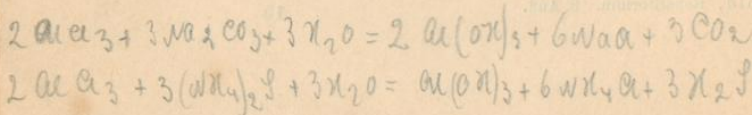
das entstandene Aluminiumkarbonat zerfällt aber sofort zu Aluminiumhydroxyd und Kohlendioxyd:



Es ist ein weisser, gallertartiger Niederschlag, getrocknet ein weisses Pulver, unlöslich in Wasser (durch Dialyse kann es auch in wässriger Lösung erhalten werden), löslich in Säuren, sowie in Kali- oder Natronlauge:



Aluminiumhydroxyd verhält sich also, ebenso wie andere schwache Basen, stärkeren Basen gegenüber wie eine Säure, und bezeichnet man dessen Salze als Aluminate.



Vorsichtig erwärmt geht $\text{Al}(\text{OH})_3$ unter Wasseraustritt in das Hydrat $\text{HAIO}_2 = \text{AlO}(\text{OH})$ über.

Frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd hat in hohem Grade die Eigenschaft, gelöste anorganische und organische Körper mit niederzureißen; man benutzt dieses Verhalten zum Reinigen von Trinkwasser, zum Klären, zum Fällen organischer Farbstoffe aus ihren Lösungen (Farblackfabrikation), sowie in der Färberei als Beizmittel.

Die meisten löslichen Farbstoffe werden von der Pflanzen- und Tierfaser direkt aufgenommen, beim Waschen aber von der Pflanzenfaser wieder abgegeben; um sie nun in unlöslicher Form zu befestigen, verwendet man unter anderen die Beizen (Mordants), d. h. Bindemittel, welche einerseits an der Faser sehr fest haften und andererseits mit dem Farbstoffe unlösliche Verbindungen bilden. Gewöhnlich verwendet man essigsäure Thonerde oder Natriumaluminat, mit welchen man die Gewebe tränkt und in Wasserdampf erhitzt, wodurch sich Aluminiumhydroxyd bildet; werden dann die Gewebe in die Farbstofflösungen getaucht, so wird der Farbstoff auf der Faser fixiert.

Aluminate. Aus den Lösungen des Aluminiumhydroxyds in ätzenden Alkalien werden durch Alkohol Niederschläge der Zusammensetzung KAIO_2 oder NaAlO_2 erhalten.

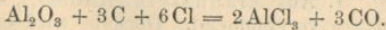
Das entsprechende, säurebildende Hydrat, HAIO_2 , findet sich kristallisiert als Diaspor, Magnesiumaluminat, $\text{Mg}(\text{AlO}_2)_2$, als das Mineral Spinell, Berylliumaluminat, $\text{Be}(\text{AlO}_2)_2$, als der grüne Edelstein Chrysoberyll, Zinkaluminat, $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$, als Gahnit.

Durch Kohlendioxyd werden die in Wasser löslichen Aluminate unter Abscheidung von Aluminiumhydroxyd zersetzt.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3 , wird durch Erhitzen von Aluminium und Schwefel als dunkle, von Wasser zersetzbare Masse erhalten.

Aluminiumchlorid, AlCl_3 , erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyd in Salzsäure und Abdampfen in weißen zerfließlichen Kristallen, $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche beim Erhitzen in Wasser, Salzsäure und Aluminiumoxyd zerfallen: $2\text{AlCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl}$. Mit Metallchloriden bildet es Doppelsalze, deren Lösungen ohne Zersetzung zur Trockne abgedampft werden können, z. B. $\text{AlCl}_3 + 3\text{KCl}$.

Im großen, und zwar wasserfrei, erhält man es durch starkes Glühen einer Mischung von Aluminiumoxyd und Kohle in Chlorgas als eine weiße, zerfließliche, kristallinische Masse:



Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18\text{H}_2\text{O}$, Aluminiumsulfuricum, konzentrierter Alaun, erhält man durch Lösen von Aluminiumhydroxyd oder Kaolin in Schwefel-

*Spinelle
Al = 0
- OH*

säure und Abdampfen in perlgänzenden monoklinen Tafeln. Darstellung im großen siehe bei Alaun.

Alaune. Versetzt man eine Aluminiumsulfatlösung mit einem Sulfat der Alkalimetalle, des Ammoniums oder der gleichfalls einwertigen Metalle Silber und Thallium, so erhält man beim Verdunsten Doppelsalze, welche in regulären Oktaedern kristallisieren und in Wasser viel schwerer löslich sind als Aluminiumsulfat und die Zusammensetzung $MAl(SO_4)_2 + 12H_2O$ oder $M_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24H_2O$ haben, wobei $M = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl$ oder NH_4 sein kann. Man nennt diese Doppelsalze Alaune und bezeichnet sie je nach dem in ihnen enthaltenen einwertigen Metall als Kaliumalaun, Natriumalaun, Ammoniumalaun, Silberalaun etc. Es sind dies die einzigen Salze des Aluminiums, welche gut kristallisieren und daher leicht rein erhalten werden.

Auch die Ferri-, Mangani-, Chromi-, Indium- und Galliumsulfate geben mit den Sulfaten einwertiger Metalle Doppelsalze derselben Form und Zusammensetzung wie Aluminiumsulfat, weshalb sich für diese Doppelsalze gleichfalls die Bezeichnung „Alaune“ eingebürgert hat.

Alaune sind demnach isomorphe Doppelsalze von der Formel $M^I M^{III}(SO_4)_2 + 12H_2O$, in denen $M = K, Na, Cs, Rb, Ag, Tl, M^{III} = Al, Fe, Mn, Cr, In, Ga$ sein kann; man bezeichnet diese sogenannten Alaune durch Voransetzung der beiden in ihnen enthaltenen Metalle, z. B.

$FeNa(SO_4)_2 + 12H_2O$, Natriumeisenalaun.

$Cr(NH_4)(SO_4)_2 + 12H_2O$, Ammoniumchromalaun.

$MnK(SO_4)_2 + 12H_2O$, Kaliummanganalaun.

Ammoniumalaun, $Al(NH_4)(SO_4)_2 + 12H_2O$ und **Kaliumalaun**, Alaun, $AlK(SO_4)_2 + 12H_2O$, *Alumen, sind die wichtigsten dieser Doppelsalze. Dieselben werden jedoch gegenwärtig in der Technik immer mehr durch Aluminiumsulfat oder Natriumaluminat verdrängt.

Darstellung. 1. Aus Alaunstein, $AlK(SO_4)_2 + 2Al(OH)_3$, in Italien und Ungarn vorkommend. Derselbe wird erhitzt, wodurch sich das Aluminiumhydroxyd in Aluminiumoxyd verwandelt und beim Behandeln mit Wasser ungelöst zurückbleibt.

2. Aus Alaunschiefer oder Alaunerde (Aluminiumsilikaten, welche auch Kohle und Eisenkies, FeS_2 , enthalten). Diese wurden

standen; sie bestehen aus Kaolin, der mit anderen Silikaten, Calciumkarbonat, Ferrihydroxyd etc. vermenget ist und besitzen verschiedene Färbung.

Die Thone saugen Wasser ein und bilden damit zähe Massen, die knet- und formbar sind und durch Glühen ihr Volumen bedeutend verringern, wobei die Härte der Thone oft so zunimmt, daß sie am Stahle Funken geben; ihre Eigenschaft, mit Wasser plastische Massen zu liefern, geht nach dem Glühen verloren und es entsteht eine poröse, Wasser durchlassende Masse. Thone sind um so schwerer schmelzbar, je reiner sie sind; durch Beimengungen von Kalk, Eisenoxyd, Bleioxyd oder Alkalien werden sie aber mehr oder minder schmelzbar und dann für Wasser undurchdringlich.

Porzellan- und Thonwaren bestehen aus gebranntem Thon, der mit einem solchen vorerwähnten, die Schmelzung befördernden Zuschlage (z. B. mit Feldspat) oder mit einer dünnen Schicht eines leicht schmelzbaren Silikats, das einen undurchdringlichen, glasartigen Überzug (eine Glasur) bildet, versehen ist.

Nach der Reinheit des Thons und nach der bei der Herstellung eingehaltenen Temperatur unterscheidet man:

a. Dichte Thonware, auf dem Bruche glasartig und mehr oder minder durchscheinend (Porzellan und Steinzeug). Obgleich dieselbe durch den Zuschlag beim Brennen für Wasser undurchdringlich wurde, so überzieht man sie doch mit einer Glasur, um die rauhe Oberfläche glatt und glänzend zu machen. Unglasiertes Porzellan heißt Biskuit. Porzellan ist durchscheinend, Steinzeug nicht. Letzteres ist weiß, grau, gelb oder braun.

b. Poröse Thonware, auf dem Bruche erdig und völlig undurchsichtig, saugt Wasser ein und klebt an der Zunge (Fayence oder Steingut, Töpferwaren und Ziegelsteine).

Zement (S. 193) wird auch künstlich dargestellt durch Glühen von Thon mit Kalkstein und kann als Calcium-Aluminiumsilikat betrachtet werden.

Ultramarin. Als Lasurstein, Lapis Lazuli, findet sich ein Mineral, dessen blaues Pulver früher als Ultramarin in den Handel kam; jetzt stellt man Ultramarin künstlich dar durch Glühen eines Gemenges von Porzellanthon, Holzkohle, Soda und Schwefel.

Bei Luftabschluß erhält man eine grüne Masse (grünes Ultramarin), welche nach Zusatz von Schwefel bei Luftzutritt nochmals geglüht blau wird. Verdünnte Säuren entfärben Ultramarin unter

H₂S-Entwicklung und Abscheidung von Schwefel und Kieselsäuregallerte; es enthält wahrscheinlich Natriumaluminiumsilikat, Na₂Al₂(SiO₄)₂, und Natriumpolysulfide.

Violettes und rotes Ultramarin wird dargestellt, indem man über Ultramarinblau bei 150° trockenes Salzsäuregas und Luft leitet.

c. Erkennung der Aluminiumverbindungen.

1. Mit Kobaltosalzlösung befeuchtet, auf Kohle in der Lötrohrflamme erhitzt, geben sie schön blau gefärbte Massen (THENARDS Blau).

2. Ammoniak oder Ammoniumsulfid fällen Aluminiumhydroxyd, unlöslich im Überschusse des Fällungsmittels.

3. Kali- oder Natronlauge fällen Aluminiumhydroxyd, leicht im Überschusse des Fällungsmittels löslich.

2. Gallium.

Atomgewicht 69,8 = Ga.

Findet sich als Sulfid, Ga₂S₃, in sehr geringer Menge in einigen Zinkblenden. Metall weiß, spez. Gew. 5,9, Schmelzp. 30°.

Galliumverbindungen färben die nichtleuchtende Gasflamme nicht; verflüchtigt man sie aber durch den elektrischen Funken, so erhält man ein aus zwei glänzenden violetten Linien bestehendes Spektrum, das zur Entdeckung des Galliums führte.

3. Indium.

Atomgewicht 113,4 = In.

Findet sich in sehr geringer Menge als Sulfid, In₂S₃, in manchen Zinkblenden. Metall weiß, Schmelzp. 176°, spez. Gew. 7,4.

Indiumverbindungen färben die nichtleuchtende Gasflamme blauviolett; das Spektrum dieser Flamme besteht aus einer indigoblauen und einer schwächeren violetten Linie.

4. Thallium.

Atomgewicht 203,7 = Tl.

An das Gallium und Indium schließt sich seiner Stellung im periodischen System nach das Thallium an, welches ein- und dreiwertig auftritt. Seinem chemischen Verhalten nach gehört es einerseits zu den Alkalimetallen, da es als einwertiges Metall ein lösliches Hydroxyd, Sulfat, Karbonat und Silikat bildet, ferner in den Alaunen das Alkalimetall ersetzen kann; andererseits schließt es sich durch sein schwerlösliches Chlorür und Jodür, sein unlösliches Sulfid und seine physikalischen Eigenschaften an das Blei an.

Thallium befindet sich bis zu 17 Proz. im Minerale Crookesit, in kleiner Menge in vielen Schwefel- und Kupferkiesen, sowie einigen Solen, besonders in der Nauheimer, sowie im Sylvin und

Karnallit. Bläulichweißes Metall, weicher als Blei, Schmelzp. 290° , spez. Gew. 11,8. Thalliumverbindungen färben die nichtleuchtende Gasflamme schön grün, und das Spektrum dieser Flamme besteht aus einer einzigen glänzend grünen Linie. Ammoniumsulfid fällt das Thallium aus seinen Lösungen als schwarzes Thalliumsulfid, Tl_2S , löslich in verdünnten Säuren.

Gruppe des Zinns.

Zinn. Zirkonium. Titan. Thorium. Germanium. Blei.

Diese Elemente bilden mit dem Kohlenstoff und Silicium eine Gruppe (S. 152), werden aber wegen ihres ausgeprägt metallischen Charakters erst hier abgehandelt. Sie zersetzen Wasser erst bei höherer Temperatur; Titan-, Zirkonium und Thoriumverbindungen werden aus ihren Lösungen durch H_2S nicht gefällt.

Zinn, Germanium, Titan, Zirkonium, Thorium treten zwei und vierwertig auf. Sie bilden vierwertig wie Silicium flüchtige Tetrachloride und säurebildende Dioxyde; ihre Tetrafluoride verbinden sich mit anderen Metallfluoriden zu den Silicofluoriden (S. 162) entsprechenden und isomorphen Salzen, z. B. Kaliumfluorstannat, K_2SnFl_6 .

Blei tritt meistens zweiwertig, seltener vierwertig auf; Bleidioxyd hat im Gegensatze zu den anderen Dioxyden der Gruppe mehr den Charakter eines Superoxyds.

1. Zinn oder Stannum.

Atomgewicht 118,8 = Sn.

Vorkommen. Nicht gediegen und fast nur als Zinnstein, SnO_2 , besonders im Erzgebirge, in Cornwallis, auf der Sundainsel Banka, auf der malayischen Halbinsel.

Darstellung. Zerkleinerter Zinnstein wird durch Schlemmen von der Gangart befreit und in Öfen mit Kohle und einem Schlackenzusatz (Kalk) geschmolzen. Das so erhaltene Werkzinn enthält noch fremde Metalle und wird nochmals langsam zum Schmelzen erhitzt, wobei das leicht flüssige Zinn abfließt und die beigemengten, schwerer flüssigen Metalle ungeschmolzen zurückbleiben. Bankazinn ist die reinste Handelsorte.

Eigenschaften. Silberweißes, weiches, dehnbares, wenig zähes Metall vom spez. Gew. 7,3; bei 200° wird es so spröde, daß man es pulvern kann, bei 231° schmilzt es, bei Weißglut ist es flüchtig, und wenn hierbei Luft Zutritt, verbrennt es mit weißem Lichte zu Zinndioxyd (Zinnasche). An der Luft ist es beständig, weshalb es

zum Überziehen (Verzinnen) eiserner und kupferner Gegenstände dient; im geschmolzenen Zustande überzieht es sich mit weißem Zinndioxyd; es hat kristallinisches Gefüge und knirscht daher beim Biegen, weil seine (jedenfalls regulären) Kriställchen sich aneinander reiben (Zinneschrei). Wasser zersetzt es bei Rotglut, in Salzsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Stannochlorid, in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat, in verd. Salpetersäure zu Stannonitrat; von konz. Salpetersäure wird es zu unlöslicher Metazinnsäure oxydiert; wasserfreie Salpetersäure greift es nicht an; mit konz. Kalilauge gekocht, löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Kaliumstannat (S. 234): $\text{Sn} + 2\text{KOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{K}_2\text{SnO}_3 + 4\text{H}$. In dünnen Blättchen ausgeschlagen heißt es Zinnfolie oder Stanniol (*Stannum foliatum*).

Graues Zinn, eine allotrope Modifikation, spez. Gew. 5,8, entsteht durch Einwirkung niederer Temperatur auf ganz reine Zinnstücke, welche dabei allmählich in graues Zinn, ein aus kleinen, quadratischen Kriställchen bestehendes Pulver, zerfallen.

a. Legierungen des Zinns.

Gebrauchsgegenstände aus Zinn enthalten stets Blei, dessen Gehalt bei Gegenständen, welche mit Speisen und Getränken in Berührung kommen, in Deutschland gesetzlich nicht mehr als 10 Proz. betragen darf; das Schnelllot der Klempner enthält 30—60 Proz. Blei; Legierungen mit Kupfer S. 210, mit Antimon S. 210, mit Wismut S. 241, mit Quecksilber S. 219.

b. Verbindungen des Zinns.

Zinn tritt zweiwertig auf in den Stanno- oder Zinnoxidverbindungen; dieselben nehmen leicht Sauerstoff auf und sind daher kräftige Reduktionsmittel; Stannohydroxyd besitzt stark basische Eigenschaften. Vierwertig bildet es die Stanni- oder Zinnoxidverbindungen; Stannihydroxyd verhält sich einerseits wie eine schwache Säure, andererseits wie eine schwache Base.

α. Stannoverbindungen.

Stannooxyd, Zinnoxidul, SnO , erhält man durch Erhitzen von Stannohydroxyd bei Luftabschluß (im Kohlendioxydstrome) als schwarzes, beständiges, in Kalilauge unlösliches Pulver, welches sich beim Erhitzen an der Luft entzündet und zu Stannioxyd verbrennt. (Siehe ferner Stannohydroxyd.)

Stannohydroxyd, $\text{Sn}(\text{OH})_2$, entsteht beim Fällen eines Stannosalzes mit Kalilauge als weißer, pulveriger Niederschlag, der sich an der Luft zu Stannihydroxyd oxydiert und sich in überschüssiger Kalilauge löst; beim langsamen Verdunsten der Lösung scheidet sich Stannooxyd in schwarzgrünen Kristallen ab. Beim Auflösen in Säuren bildet Stannohydroxyd Salze.

Stannochlorid, Zinnchlorür, SnCl_2 , Stannum chloratum, stellt man gewöhnlich durch Lösen von Zinn in Salzsäure und Abdampfen dar, wobei sich das sogenannte Zinnsalz des Handels, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, in monoklinen Kristallen abscheidet, welche bei 100° wasserfrei werden, bei Rotglut ohne Zersetzung verdampfen. In wenig Wasser ist SnCl_2 löslich, mit viel Wasser versetzt trübt sich die Lösung, indem sich basisches Chlorid, $\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl}$, ausscheidet, welches sich auf Zusatz von Säuren wieder löst; derselbe Niederschlag entsteht, wenn die klare wässrige Lösung 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, das selbst trockenes Zinnchlorür beim Liegen an der Luft sich in Zinnoxchlorid, SnOCl_2 , verwandelt und daher ein energisches Reduktionsmittel ist. Anwendung zum Nachweise von Arsen S. 144.

Stannosulfid, Zinnsulfür, SnS , erhält man beim Vermischen einer Stannosalzlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes braunschwarzes Pulver, durch Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als blaugraue kristallinische Masse; es ist schmelzbar, unlöslich in verd. Säuren und Alkalimonosulfiden, hingegen löslich in den Alkalipolysulfiden, indem es dann in Kaliumsulfostannat übergeht: $\text{SnS} + \text{S} + \text{K}_2\text{S} = \text{K}_2\text{SnS}_3$.

β. Stanniverbindungen.

Stannioxyd, Zinnoxid, Zinnsäureanhydrid, SnO_2 , findet sich in quadratischen Kristallen oder dichten Massen selten weiß, meist gefärbt, als Zinnstein. Entsteht beim Glühen von Zinn an der Luft in feinen Nadeln, beim Erhitzen der beiden Zinnsäuren als amorphes weißes oder gelbliches Pulver, unlöslich in Wasser und in Säuren, löslich in Alkalihydraten zu Stannaten (siehe unten).

Stannihydroxyd hat je nach der Art der Trocknung die Formel $\text{Sn}(\text{OH})_4$ oder $\text{SnO}(\text{OH})_2$. Diese beiden Hydroxyde sind sowohl als Ortho- wie als Metazinnsäure bekannt.

Orthozinnsäure entsteht beim Kochen einer wässrigen Stannichloridlösung oder beim Versetzen dieser Lösung mit Ammoniak als gallertartiger Niederschlag, welcher zu einer glasartigen Masse eintrocknet. Sie löst sich leicht in Säuren zu Stannisalzen, in Alkalihydraten zu zinn-sauren Salzen oder Stannaten, z. B. Na_2SnO_3 , welche beim Abdampfen der Lösung in Kristallen erhalten werden, und aus welchen Säuren wieder die im Säureüberschuss lösliche Orthozinnsäure fallen. Beim Liegen unter Wasser verwandelt sie sich in Metazinnsäure (S. 235) und wird dann in Säuren unlöslich. Natriumstannat, $\text{Na}_2\text{SnO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird unter dem Namen Präpariersalz in der Kattundruckerei verwendet.

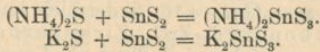
Metazinnsäure erhält man beim Erhitzen von Zinn mit konz. Salpetersäure als ein weißes Pulver, welches in Säuren unlöslich ist; mit Alkalihydraten bildet sie metazinnsäure Salze oder Metastannate, welche unlöslich in den Alkalihydraten, hingegen löslich in reinem Wasser sind.

Stannichlorid, Zinnchlorid, SnCl_4 , erhält man beim Erhitzen von Zinn oder Stannoehlorid in Chlorgas als wasserhelle, rauchende, bei 114° siedende Flüssigkeit. Mit wenig Wasser erstarrt es zu einer weichen kristallinischen Masse, $\text{SnCl}_4 + x\text{H}_2\text{O}$ (Butyrum Stanni); mit mehr Wasser löst es sich wieder klar auf; beim Kochen dieser konz. Lösung scheidet sich unlösliche Metazinnsäure ab: $\text{SnCl}_4 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SnO}_3 + 4\text{HCl}$.

Das Doppelsalz, $\text{SnCl}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$, wird in der Kattundruckerei als Pinksalz verwendet.

Stannisulfid, Zinnsulfid, SnS_2 , erhält man beim Versetzen einer Stannisalzlösung mit Schwefelwasserstoff als amorphes, gelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Pulver, welches bei Rotglut in $\text{SnS} + \text{S}$ zerfällt.

Stannisulfid löst sich in den Alkalisulfiden, indem sich den Stannaten entsprechende Sulfostannate bilden, z. B.



Kristallisiertes Stannisulfid in goldfarbenen, durchsichtigen Blättchen erhält man, wenn man amorphes Stannisulfid bei Gegenwart von Ammoniumchlorid erhitzt. Letzteres verflüchtigt sich, und hierdurch wird die Temperatur so weit ermäßigt, daß kein Zerfall von $\text{SnS} + \text{S}$ stattfindet. Diese Modifikation dient als Musivgold, Judengold, Aurum mosaicum s. musivum, zum Bronzieren und unterscheidet sich von den anderen Sulfiden des Zinns durch seine Unlöslichkeit in Salz- und Salpetersäure.

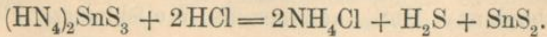
c. Erkennung der Zinnverbindungen.

1. Mit Soda auf Kohle geschmolzen liefern sie duktile Metallkörner ohne Beschlag.

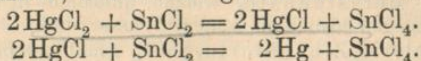
2. Metallisches Zink scheidet aus den Lösungen bei Gegenwart freier Salzsäure schwammiges Zinnmetall ab.

3. Mit Kobaltosalzlösung befeuchtet und in der Oxydationsflamme geglüht färben sie sich blaugrün.

4. Schwefelwasserstoff fällt aus Stannosalzlösungen braunes Stannosulfid, aus Stannisalzlösungen gelbes Stannisulfid, beide löslich in gelbem Ammoniumsulfid zu Ammoniumsulfostannat (siehe oben): $\text{SnS} + (\text{NH}_4)_2\text{S} + \text{S} = (\text{NH}_4)_2\text{SnS}_3$, und aus der Lösung durch Säuren als gelbes Stannisulfid wieder fällbar:



5. Merkurichlorid wird von Stannosalzen zu unlöslichem Merkurochlorid oder zu feinverteiltem (schwarzem) Quecksilber reduziert; Stannisalze geben damit keine Reaktion.



2. Titan. 3. Zirkonium. 4. Thorium.

Atomgewicht
48 = Ti.

Atomgewicht
90,4 = Zr.

Atomgewicht
231,9 = Th.

Die Metalle werden durch Reduktion der Chloride mit Kalium- oder Natriummetall als eisengraue, metallisch glänzende, kristallinische Pulver erhalten; sie werden durch Schwefelwasserstoff weder aus ihren sauren, noch aus ihren neutralen Lösungen gefällt; bei starkem Erhitzen verbrennen sie zu ihren Dioxyden.

Titan, spez. Gew. 3,55, findet sich hauptsächlich, wie das Zinn, als Dioxyd, und zwar als Rutil, Anatas und Brookit, welche sich durch ihre verschiedene Kristallform unterscheiden; in geringer Menge findet es sich in vielen Felsarten und manchen Eisenerzen.

Zirkonium, spez. Gew. 4,15, findet sich im Zirkon oder Hyazinth, ZrSiO_4 , Zirkonoxyd, ZrO_2 , Zirkonerde, glüht beim Erhitzen mit intensivem Lichte und dient als Leuchtkörper (Zirkonscheibchen) für die Knallgasflamme (S. 72).

Thorium, spez. Gew. 11,0, findet sich im Thorit, ThSiO_4 , Pyrochlor und namentlich im Äschinit und Monozitsande. Thoroxyd, Thorerde, ThO_2 , glüht schon bei viel niedrigerer Temperatur wie Zirkonoxyd mit intensivem Lichte, namentlich wenn es noch etwas Ceroxyd enthält; diese Mischung dient daher zur Herstellung der Gasglühkörper.

5. Germanium.

Atomgewicht 72,3 = Ge.

Ist bis jetzt nur in Freiberg im Argyrodit, $\text{Ag}_2\text{S} + \text{Ag}_2\text{GeS}_3$, sowie neben Titan und Zirkon im Euxenit gefunden worden und wird durch Reduktion des Oxyds im Wasserstoffstrome dargestellt. Sprödes, grauweißes, gegen 900° schmelzendes Metall, vom spez. Gew. 5,5, welches keine Flammenfärbung und erst bei Einwirkung von Induktionsfunken ein Spektrum giebt. Charakteristisch ist das weiße Germaniumsulfid, GeS_2 , welches wie das Zinnsulfid eine Anhydrosulfosäure ist, also mit Alkalisulfiden Sulfosalze bildet; Argyrodit enthält sulfogermansaures Silber. Germaniumsäure, $\text{GeO}(\text{OH})_2$, entspricht der Zinn- und Metableisäure.

6. Blei oder Plumbum.

Atomgewicht 206,4 = Pb.

Vorkommen. Sehr selten gediegen, äußerst verbreitet als Bleiglanz, PbS , seltener als Weißbleierz, PbCO_3 ,

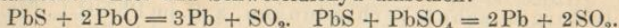
Gelbbleierz, PbMoO_4 , Rotbleierz, PbCrO_4 , Grünbleierz, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, Vitriolbleierz, PbSO_4 , Bournonit, $\text{PbS} + \text{Sb}_2\text{S}_3$.

Darstellung. Fast nur aus Bleiglanz nach folgenden Methoden:

1. Durch die sog. Niederschlagsarbeit, indem man Bleiglanz mit Roheisen oder Eisenabfällen schmilzt, wobei sich Schwefel-eisen und Bleimetall bildet; $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$.

2. Durch den Röstprozess. Bleiglanz wird in Flammenöfen geröstet, wobei Bleioxyd, Bleisulfat und Schwefeldioxyd entstehen: $\text{PbS} + 3\text{O} = \text{PbO} + \text{SO}_2$. $\text{PbS} + 4\text{O} = \text{PbSO}_4$.

Sodann schließt man den Luftzutritt ab, worauf die oxydierten Verbindungen sich mit dem noch unveränderten Bleiglanz zu metallischem Blei und Schwefeldioxyd umsetzen:



Das abfließende Blei (Werkblei) enthält kleine Mengen fremder Metalle. Das stets in ihm enthaltene Silber wird durch Pattinsonieren oder durch den Treibprozess abgeschieden (S. 214). Bei letzterem wird alles Blei in Bleioxyd (Bleiglätte) verwandelt, welches in Flammenöfen mit Kohle wieder reduziert wird (Frischblei).

Eigenschaften. Bläulichgraues, glänzendes, sehr weiches und dehnbares Metall, vom spez. Gew. 11,4. Es läßt sich mit dem Messer schneiden und färbt auf Papier ab; bei 335° schmilzt es und bedeckt sich dabei mit einer grauen Haut (Bleiasche, $\text{Pb} + \text{PbO}$); bei Weißglut beginnt es langsam zu verdampfen und verbrennt bei Luftzutritt zu Bleioxyd. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, im kompakten Zustande wird es von Schwefel- oder Salzsäure nicht angegriffen, weil das anfänglich entstehende, Bleisulfat oder -chlorid wegen seiner Unlöslichkeit das darunter befindliche Metall schützt; bei Luftzutritt wird Blei selbst von schwachen organischen Säuren, z. B. Essigsäure, gelöst, weshalb es nicht zu Kochgeräten benutzt werden darf. An trockener Luft bleibt Blei unverändert, an feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Schicht von PbO ; Wasser zersetzt es erst bei Weißglut, mit luftpaltigem Wasser aber bildet es schon bei gewöhnlicher Temperatur Bleihydroxyd, welches in Wasser etwas löslich ist.

Die Einwirkung von Luft und Wasser auf Blei ist von Bedeutung, da Bleiröhren zu Wasserleitungen verwendet werden und die Bleisalze giftig sind. Gewöhnliches Wasser verhält sich, je nach den in ihm enthaltenen Salzen, verschieden gegen Blei; dieses wird leichter gelöst, wenn Chloride und Nitrate vorhanden sind; ist das Wasser hingegen hart, also Karbonate und Sulfate enthaltend,

Das weiche Blei, das durch Erhitzen oder Schmelzen von CaCO_3 entsteht, hat eine größere Löslichkeit in Wasser als gewöhnliches Blei.

so bildet sich in den Bleiröhren ein unlöslicher Überzug von Bleisulfat oder -karbonat, welcher das Metall vor weiteren Angriffen schützt, so daß durchfließendes Wasser unschädlich ist.

a. Legierungen des Bleis.

Arbeitszinn und Schnelllot (S. 219), Letternmetall (S. 145), Roschesches und Woodsches Metall (S. 240).

b. Verbindungen des Bleis.

Blei tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auf, wie Zinn; seine Vierwertigkeit äußert sich in den metallorganischen Verbindungen, z. B. im $\text{Pb}(\text{CH}_3)_4$, ferner im Bleisuperoxyd, PbO_2 , Bleitetrachlorid, PbCl_4 , in der Metableisäure, $\text{PbO}(\text{OH})_2$, sowie in den Salzen der Orthobleisäure, $\text{Pb}(\text{OH})_4$. Die meisten Bleiverbindungen sind isomorph mit den entsprechenden Salzen der Calciumgruppe, namentlich mit denen des Baryums.

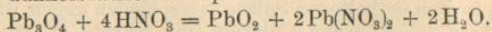
Bleioxyd, PbO (Plumbum oxydatum), wird durch Verbrennen von Blei bei Luftzutritt, bei der Abscheidung des Silbers aus dem Werkblei (S. 237) oder durch Erhitzen des Karbonats oder Nitrats dargestellt.

Wird bei der Darstellung Schmelzung vermieden, so bildet es ein gelbes, amorphes Pulver (Massikot); durch Schmelzen erhaltenes Bleioxyd (Bleiglätte) bildet bei raschem Erkaltem ein hellgelbes (Silberglätte) oder bei langsamem Erkaltem ein rotgelbes (Goldglätte), schuppiges, kristallinisches Pulver. *Lithargyrum ist fein zerriebene Bleiglätte.

Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, entsteht als weißer, in Wasser etwas löslicher Niederschlag, beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Alkalihydraten oder Ammoniak und zerfällt beim Erhitzen in Bleioxyd und Wasser.

Bleioxyd und Bleihydroxyd werden von Säuren in die entsprechenden Salze übergeführt, lösen sich in überschüssiger Kali- oder Natronlauge, ziehen an der Luft Kohlendioxyd an und bilden Karbonate.

Bleisuperoxyd, Bleisäureanhydrid, PbO_2 , wird beim Behandeln von Mennige, $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ oder Pb_3O_4 , mit Salpetersäure erhalten, wobei sich das PbO als Bleinitrat löst, während PbO_2 als dunkelbraunes amorphes unlösliches Pulver zurückbleibt:

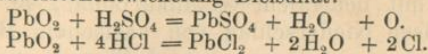


Dasselbe zerfällt beim Erhitzen in PbO und O , mit Salzsäure er-

$2\text{PbO} + 2\text{KOH} =$
 $2\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$

$2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{KOH} =$
 $2\text{Pb}(\text{OH})_2 + 2\text{KNO}_3$

wärmt giebt es unter Chlorentwicklung Bleichlorid, mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung Bleisulfat:



Bleisuperoxyd entsteht beim Laden der Akkumulatoren am positiven Pole aus dem vorhandenen Bleioxyd, während am negativen Pole gleichzeitig das vorhandene Bleioxyd in Blei und Sauerstoff zerfällt; beim Entladen finden die umgekehrten Verhältnisse statt.

Orthobleisäure, H_4PbO_4 oder $\text{Pb}(\text{OH})_4$, entsprechend der Orthokieselsäure, H_4SiO_4 , ist frei nicht bekannt.

Calciumorthoplumbat, Ca_2PbO_4 , entsteht beim Glühen von Calciumoxyd mit Bleioxyd bei Luftzutritt, oder mit Bleisuperoxyd, als gelbrote Masse, welche beim Erhitzen im Kohlendioxidstrom Sauerstoff liefert: $\text{Ca}_2\text{PbO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{CaCO}_3 + \text{PbO} + 2\text{O}$; glüht man den Rückstand im Luftstrom, so entsteht wieder Calciumplumbat. (KASSNERS Methode der Sauerstoffdarstellung.)

Mennige, Bleitetroxyd, Pb_3O_4 , *Minium, Plumbum hyperoxydatum rubrum, ist jedenfalls Bleiorthoplumbat, $\text{Pb}_2(\text{PbO}_4)$; man erhält es beim Erhitzen von PbO an der Luft auf 300 bis 400° als scharlachrotes, kristallinisches Pulver, welches, über 400° erhitzt, Sauerstoff abgiebt und wieder in Bleioxyd übergeht. Gegen Säuren verhält es sich wie ein Gemisch von $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$ (siehe letzteres).

Metableisäure, H_2PbO_3 , setzt sich als blauschwarzer Körper bei der Elektrolyse von Bleisalzen am positiven Pole ab.

Natriummetaplumbat, $\text{Na}_2\text{PbO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, (analog dem Natriumstannat) entsteht in farblosen Kristallen beim vorsichtigen Verdampfen einer Lösung von PbO_2 in Ätznatronlösung; die wässrige Lösung giebt mit vielen Metallsalzlösungen Niederschläge der betreffenden Metaplumbate.

Bleimetaplumbat, $\text{Pb}(\text{PbO}_3)$, wird aus den Lösungen von PbO in Alkaliläugen durch Natriumhypochloritlösung gefällt.

Bleichlorid, PbCl_2 , entsteht beim Versetzen von Bleisalzlösungen mit Salzsäure oder löslichen Chloriden als weißer Niederschlag, wenig löslich in kaltem, löslich in kochendem Wasser. Es schmilzt bei Rotglut, bei Weißglut ist es flüchtig.

Bleijodid, PbJ_2 , Plumbum jodatum, wird durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Kaliumjodid als schweres, gelbes Pulver erhalten, welches sich erst in 200 Thn. kochendem Wasser löst.

Bleisulfat, PbSO_4 , findet sich, isomorph dem Baryumsulfat, als Vitriolbleierz. Es wird beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfat als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten, welcher sich beim Glühen nicht zersetzt und in Wasser und Säuren unlöslich ist.

Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, Plumbum nitricum, bildet farblose, luftbeständige Oktaeder, leichtlöslich in Wasser. $376 + 8 \times 14 + 2 \times 16 = 620$

Bleikarbonat, PbCO_3 , findet sich als Weißbleierz, isomorph dem Aragonit etc. (S. 197). Man erhält es als weißes Pulver beim Fällen einer Bleisalzlösung mit primären Alkalikarbonaten.

$\text{Pb} = 207$
 $\text{O} = 16$
 $\text{O}_2 = 32$

$3 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$
 $+ 2 \text{H}_2\text{O}$

Basische Bleikarbonate. Versetzt man Bleisalzlösungen mit neutralem Alkalikarbonat, so erhält man einen weissen Niederschlag von basischem Bleikarbonat, dessen Zusammensetzung je nach Temperatur und Konzentration der Lösungen wechselt und durch die Formel $n\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ausgedrückt wird, wobei $n = 2, 3, 4$ etc. Ein solches Karbonat von der Formel $2\text{PbCO}_3 + \text{Pb}(\text{OH})_2$ ist die Malerfarbe Bleiweiss, *Cerussa, Plumbum carbonicum, Plumb. hydricarbonicum, durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf basisches Bleiacetat nach verschiedenen Verfahren dargestellt.

1. Französisches Verfahren. Man leitet Kohlendioxyd in basische Bleiacetatlösung (Lösung von Bleioxyd in Bleiacetat), wodurch gelöst bleibendes neutrales Bleiacetat entsteht und Bleiweiss ausfällt. Das neutrale Bleiacetat wird wieder in basisches verwandelt, indem man in ihm Bleioxyd auflöst (siehe Bleiessig).

2. Englisches Verfahren. Bleioxyd und Bleiacetat werden mit Wasser verrieben und Kohlendioxyd durchgeleitet; auch hier entsteht basisches Bleiacetat, das wie bei 1. zerlegt wird.

3. Holländisches Verfahren (veraltet). Gerollte Bleiplatten werden in mit etwas Essig gefüllte Töpfe gesteckt und diese in Pferdemit eingegraben. Durch die Mistgärung findet Temperaturerhöhung statt, der Essig verdampft und bildet unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs basisches Bleiacetat; dieses wird durch das im gärenden Miste entstehende Kohlendioxyd in Bleiweiss und Bleiacetat wie bei 1. zerlegt.

Bleisilikat bildet einen Hauptbestandteil des Flint- und Kristallglases und die Glasur der gewöhnlichen Töpferware (S. 230).

Bleisulfid, PbS , findet sich als Bleiglanz in regulären Kristallen von blaugrauer Farbe. (Siehe ferner unten c.)

c. Erkennung der Bleiverbindungen.

1. Sie färben die nichtleuchtende Flamme fahlblau; das Spektrum zeigt charakteristische Linien im grünen Teil.

2. Mit Soda auf Kohle geglüht liefern sie dehnbare Bleimetallkörner und gelben Beschlag von Bleioxyd.

3. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen schwarzes Bleisulfid, unlöslich in Alkalisulfiden und verd. Säuren.

4. Kali- oder Natronlauge fällt weisses Bleihydroxyd, löslich im Überschusse des Fällungsmittels.

5. Schwefelsäure fällt unlösliches, weisses Bleisulfat, löslich in Alkalihydraten und basischem weinsaurem Ammonium.

6. Zink oder Eisen fällen das Blei aus seinen Lösungen in metallisch glänzenden Blättchen.

Gruppe des Wismuts.

Wismut. Vanadin. Niob. Tantal.

Diese Elemente treten dreiwertig und fünfwertig auf und gehören zur Stickstoffgruppe, werden aber wegen ihres ausgeprägt metallischen Charakters erst hier besprochen. Vanadin-, Niob- und Tantalverbindungen werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

1. Wismut oder Bismutum.

Atomgewicht 208,4 = Bi.

Vorkommen. Hauptsächlich gediegen, sowie als Wismutocker, Bi_2O_3 und Wismutglanz, Bi_2S_3 ; selten als Tetradymit, $\text{Bi}_2\text{Te}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3$.

Darstellung. Es wird durch einfaches Ausschmelzen von dem begleitenden Gestein getrennt; aus den Erzen stellt man es wie Antimon dar.

Eigenschaften. Rötlichweißes, sprödes, leicht pulverisierbares Metall vom spez. Gew. 9,9, welches bei 267° schmilzt und beim langsamen Erstarren in Rhomboedern (isomorph dem As und Sb) kristallisiert, welche fast wie Würfel aussehen; an der Luft ist es beständig, beim Erhitzen verbrennt es zu Wismuttrioxyd, in sehr hoher Temperatur ist es flüchtig; Wasser zersetzt es bei Rotglut. Es ist der schlechteste Wärmeleiter unter den Metallen und dehnt sich beim Erkalten aus; in Salzsäure und verd. Schwefelsäure ist es unlöslich, in kalter Salpetersäure und in heißer konz. Schwefelsäure löst es sich unter Entwicklung von Stickoxyd resp. Schwefeldioxyd zu den betreffenden Salzen auf.

a. Legierungen des Wismuts

zeichnen sich durch ihre leichte Schmelzbarkeit aus.

Das *Rosesche Metall* (Sn.Pb.Bi) schmilzt bei 94° .

Das *Woodsche Metall* (Sn.Pb.Bi.Cd) schmilzt bei 65° .

b. Verbindungen des Wismuts.

Wismutoxyjodid, basisches Wismutjodid, BiOJ , Bismutum oxyjodatum, durch Einwirkung von Kaliumjodid auf

Arnold, Repetitorium. 8. Aufl.

16

neutrale oder basische Wismutsalze dargestellt, bildet ein ziegelrotes, kristallinisches, in keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung lösliches Pulver von antiseptischen Eigenschaften.

Wismuttrioxyd, Bi_2O_3 , wird durch Verbrennen des Wismuts oder Erhitzen des Nitrats als gelbes, wasserunlösliches Pulver erhalten.

Wismuthydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, ist nicht bekannt; aus Wismut-salzlösungen mit Kalilauge abgeschieden zerfällt es sofort, wie das entsprechende Antimonhydroxyd, zu Wasser und

Wismutmetahydrat, HBiO_2 oder $\text{O}(\text{Bi}(\text{OH}))$, welches getrocknet eine weiße amorphe Masse bildet. $\text{H}_3\text{BiO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{HBiO}_2$.

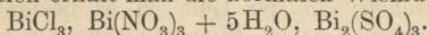
Wismuttetroxyd, Bi_2O_4 , entsteht durch längere Einwirkung von Salpetersäure auf Wismutpentoxyd als gelbbraunes Pulver.

Wismutpentoxyd, Wismutsäureanhydrid, Bi_2O_5 , erhält man durch Erhitzen von Wismutsäure als braunes Pulver, welches beim Glühen in $\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$ zerfällt und sich gegen Säuren wie ein Superoxyd verhält. Die entsprechende

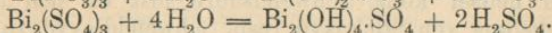
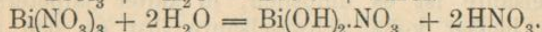
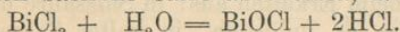
Wismutsäure, H_3BiO_4 , analog der Phosphorsäure, ist nicht bekannt, hingegen die der Metantimonsäure analoge

Metawismutsäure, HBiO_3 . Diese bildet sich beim Einleiten von Chlor in Kalilauge, in welcher Bi_2O_3 suspendiert ist, worauf sich rotes Kaliumwismutat abscheidet, das man durch verd. Salpetersäure zersetzt. Gegen Säuren verhält sie sich wie Bi_2O_5 .

Wismutsalze. Bi_2O_3 und HBiO_2 besitzen, abweichend von den anderen analogen Verbindungen der Stickstoffgruppe, nur noch basische Eigenschaften und sind in Alkalien unlöslich; durch Lösen derselben in Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure und Abdampfen zur Kristallisation erhält man die normalen Wismutsalze, z. B.

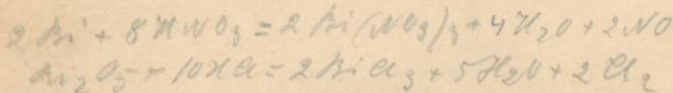
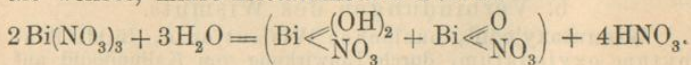


Basische Wismutsalze. Die Salze des Wismuts werden wie die des Antimons durch viel Wasser zersetzt, indem sich basische Salze abscheiden, z. B.



Wismutnitrat giebt, je nach der Wassermenge und Temperatur derselben, verschiedene basische Salze, so z. B. mit der 25fachen Menge kalten Wassers: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Bi}(\text{OH})_2(\text{NO}_3) + 2\text{HNO}_3$; mit der 25fachen Menge kochenden Wassers das

*Bismutum subnitricum, Magisterium Bismuti, als weißes, mikro-kristallinisches Pulver:



c. Erkennung der Wismutverbindungen.

1. Größere Wassermengen erzeugen in klaren Wismutsalzlösungen eine weiße Fällung basischer Salze, unlöslich in Weinsäure. (Unterschied von den gleichfalls durch Wasser fällbaren Antimonverbindungen.)

2. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes, in verd. Säuren und Alkalisulfiden unlösliches Wismutsulfid, Bi_2S_3 .

3. Mit Soda gemischt und auf Kohle geglüht, erhält man spröde Wismutmetallkörner und einen gelbbraunen Beschlag von Wismuttrioxyd.

2. Vanadin.

Atomgewicht
51,2 = V.

3. Niob.

Atomgewicht
93,7 = Nb.

4. Tantal.

Atomgewicht
182 = Ta.

finden sich in einigen seltenen Erzen als vanadin-, niob- und tantalsäure Salze, so z. B. im Dechenit, $\text{Pb}(\text{VO}_3)_2$, im Vanadinit, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, im Kolumbit und Tantalit, beide $\text{O}_3\text{Ta Fe NbO}_3$. Niob und Tantal kommen stets zusammen vor und sind im freien Zustande noch wenig bekannt; Tantal ist in keiner Säure und auch nicht in Königswasser, Niob nur in konz. Schwefelsäure löslich, Vanadin ist unlöslich in HCl und verd. Schwefelsäure.

Die Metalle werden durch Reduktion der Chloride im Wasserstoffstrom als eisengraue, metallglänzende, luftbeständige Pulver erhalten; sie werden durch Schwefelwasserstoff weder aus ihren sauren noch aus ihren neutralen Lösungen als Sulfide gefällt.

*Gruppe des Chroms.***Chrom. Molybdän. Wolfram. Uran.**

In ähnlicher Beziehung wie zur Kohlenstoffgruppe die mehr metallischen Elemente Sn. Zr. Ti. Th., ferner wie zur Phosphorgruppe die mehr metallischen Elemente Bi. Va. Nb. Ta., so stehen zu den Elementen der Schwefelgruppe die metallischen Elemente Cr. Mo. W. und etwas entfernter U. Sie zersetzen Wasser erst bei Rotglut, Chrom- und Wolframverbindungen werden aus ihren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt.

1. Als sechswertige Atome bilden sie, wie die Elemente der Schwefelgruppe, Trioxyde, welche Säureanhydride sind und den nicht bekannten Trioxyden des Eisens und Mangans entsprechen. Chrom, Molybdän und Wolfram treten auch säurebildend auf und geben charakteristische, analog den Manganaten und Ferraten konstituierte, jedoch viel beständigere Salze, von denen viele den Salzen der Schwefelsäure sehr ähnlich und isomorph sind, z. B. K_2CrO_4 , K_2MoO_4 . Das Chrom bildet

16*

das Verbindungsglied dieser Gruppe mit der des Eisens und Aluminiums, indem sich seine Verbindungen eng an die des Eisens einerseits, an die des Aluminiums aber andererseits anschließen.

2. Als zweiwertige Atome bilden sie, ebenfalls wie die Elemente der Schwefelgruppe, Verbindungen, z. B. CrO_2 , MoO_2 , WO_2 , UCl_4 , entsprechend z. B. SO_2 , SnCl_4 .

3. Als dreiwertige Atome bilden sie (mit Ausnahme des Wolframs und Urans), Verbindungen, welche den dreiwertigen der Eisen- und Aluminiumgruppe sehr ähnlich sind, z. B. Cr_2O_3 , CrCl_3 .

4. Als zweiwertige Atome bilden sie (mit Ausnahme des Urans) Verbindungen, von denen die des Chroms denen der Magnesiumgruppe und den Ferroverbindungen sehr ähnlich, jedoch sehr unbeständig sind, z. B. CrCl_2 . Vom Wolfram und Molybdän sind die entsprechenden Sauerstoffsalze nicht bekannt. Über die ältere Annahme der Molekulargröße verschiedener Verbindungen der vorstehenden Abt. 3 und 4 siehe S. 250.

5. Molybdän, Wolfram und Uran treten auch fünfwertig auf, z. B. MoCl_5 , WCl_5 , UCl_5 .

1. Chrom.

Atomgewicht 52 = Cr.

Vorkommen. Nicht gediegen, meist als Chromeisenstein, $\text{FeO} + \text{Cr}_2\text{O}_3$, seltener als Rotbleierz, PbCrO_4 .

Darstellung. Durch heftiges Glühen von Chromoxyd mit Kohle, leichter durch Erhitzen von Chromichlorid mit Zink in verschlossenen Gefäßen. Das ausgeschiedene Chrommetall löst sich im geschmolzenen Zink auf und bleibt beim Behandeln mit Salpetersäure zurück.

Eigenschaften. Graues, metallisch glänzendes, kristallinisches Pulver, vom spez. Gew. 6,8. Es ist einer der härtesten Körper (so hart wie Korund), das schwer-schmelzbarste Metall, nicht magnetisch, oxydiert sich beim Glühen in Luft nur langsam, beim Glühen in Sauerstoff verbrennt es zu Chromoxyd, löst sich in Salz- und verd. Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, ist aber selbst in kochender Salpetersäure unlöslich.

a. Verbindungen des Chroms.

Zweiwertig bildet Chrom die Chromo- oder Chromoxydverbindungen, dreiwertig die Chromi- oder Chromoxydverbindungen, sechswertig das Chromtrioxyd und die Chromate. Die Verbindungen des Chroms besitzen alle schöne Farben und viele finden als Farben Anwendung (*χρῶμα*, Farbe).

a. Chromoverbindungen.

Dieselben sind wenig bekannt, da sie mit großer Begierde Sauerstoff aufnehmen und sich in Chromisalze verwandeln.

Chromoxyd, CrO , ist nicht bekannt.

Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, erhält man durch Versetzen von Chromchlorid mit Kalilauge als gelben Niederschlag, welcher sich unter Wasserstoffentwicklung rasch in Chromhydroxyd verwandelt: $\text{Cr}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{H}$.

Chromchlorid, CrCl_2 , erhält man durch Überleiten von Wasserstoff über erhitztes Chromchlorid als weißes kristallinisches Pulver, in Wasser blau löslich; die Lösung nimmt begierig Sauerstoff auf und bildet grünes Chromoxychlorid, Cr_2OCl_4 .

β. Chromverbindungen.

Dieselben werden in analoger Weise wie die ihnen ähnlichen Aluminiumverbindungen dargestellt.

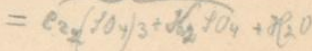
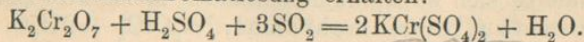
Chromoxyd, Chromsesquioxid, Cr_2O_3 , ein amorphes grünes, gegläht in Säuren fast unlösliches Pulver, entsteht beim Glühen von Chromhydroxyd und Chromtrioxyd, ferner in schwarzen Kristallen beim Leiten von Chromylchloriddämpfen durch eine glühende Röhre: $2\text{CrO}_2\text{Cl}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{Cl} + \text{O}$.

Chromhydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ist ein graugrünes Pulver, welches, wie $\text{Al}(\text{OH})_3$, sich wie eine schwache Säure verhält, in Ätzalkalien löslich ist, beim Kochen sich wieder abscheidet, und sich wie $\text{Al}(\text{OH})_3$ und $\text{Fe}(\text{OH})_3$ nicht mit Kohlensäure, schwefeliger Säure, Schwefelwasserstoff verbindet. Im Wasserstoffstrom auf 200° erhitzt giebt es das graublau, in verd. Salzsäure unlösliche Hydrat HCrO_2 oder $\text{CrO}(\text{OH})$. Das Hydrat $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4$ findet wegen seiner schön grünen Farbe als Guignets Grün Verwendung.

Chromite heißen die den Aluminaten (S. 227) entsprechenden Verbindungen, welche sich von dem Hydrate HCrO_2 ableiten.

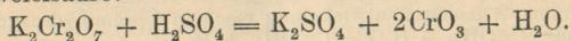
Chromisalze kristallisieren mit violetter Farbe und lösen sich mit violetter Farbe in kaltem Wasser auf; beim Erhitzen wird die Lösung grün und man erhält beim Abdampfen amorphe grüne Massen, welche ein Gemisch von basischem und saurem Salze sind, löst man die grünen Salze auf, so nimmt die Lösung nach einiger Zeit violette Farbe an und erst dann scheiden sich beim vorsichtigen Verdunsten wieder violette Kristalle des neutralen Salzes aus. Zu erwähnen ist

Kaliumchromalaun, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$. Derselbe bildet dunkelviolette Oktaeder und wird durch Einwirkung von Schwefeldioxyd auf mit Schwefelsäure versetzte Kaliumdichromatlösung erhalten:

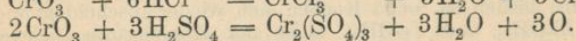
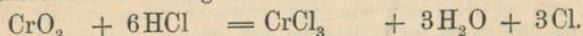


γ. Höhere Chromverbindungen.

Chromtrioxyd, Chromsäureanhydrid, CrO_3 , *Acidum chromicum der Apotheken, bildet sich aus Kaliumdichromat mit der entsprechenden Menge konz. Schwefelsäure:



Beim Erkalten kristallisiert das Chromtrioxyd in langen, scharlachroten, rhombischen Kristallen aus. Es ist zerfiesslich, in Wasser leicht löslich, schmilzt zu einer dunkelroten Flüssigkeit und zersetzt sich bei 250° in Chromioxyd und Sauerstoff: $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$; es wirkt energisch oxydierend, zerstört daher viele organische Körper (so dafs man seine Lösung nicht durch Papier filtrieren kann), mit Alkohol übergossen verpufft es, wobei es zu Chromioxyd reduziert wird; von Salpetersäure wird es nicht angegriffen; mit Salzsäure giebt es unter Chlorentwicklung Chromichlorid, mit Schwefelsäure unter Sauerstoffentwicklung Chromisulfat:

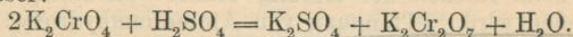


Chromsäure, H_2CrO_4 , scheidet sich beim Abkühlen der wässrigen Lösung des Chromtrioxyds auf 0° ab; beim Erwärmen der Lösung zerfällt es sofort wieder in $\text{H}_2\text{O} + \text{CrO}_3$, welches letztere beim Verdampfen der Lösung zurückbleibt. Die chromsauren Salze oder Chromate der Schwermetalle und des Baryums sind in Wasser unlöslich. Aufser den Chromaten sind noch Polychromate bekannt, welche sich von den frei nicht bekannten Polychromsäuren ableiten, entstanden durch Kondensation mehrerer Chromsäuremoleküle, z. B. $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ($2\text{H}_2\text{CrO}_4 - \text{H}_2\text{O}$), $\text{H}_2\text{Cr}_3\text{O}_{10}$ ($3\text{H}_2\text{CrO}_4 - 2\text{H}_2\text{O}$) etc.

Kaliumchromat, gelbes chromsaures Kalium, K_2CrO_4 , erhält man durch Schmelzen einer jeden Chromverbindung mit Kaliumkarbonat und Salpeter als gelbe Masse, welche in Wasser gelöst und abgedampft gelbe rhombische Kristalle, isomorph dem Kaliumsulfat und Kaliummanganat, liefert. Beim Erhitzen mit konz. Säuren verhält es sich wie Kaliumdichromat. Meist wird Chrom-eisenstein auf Natriumchromat, $\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, ver-

arbeitet, um dann aus diesem Chromat die anderen Chromverbindungen darzustellen.

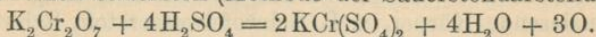
Kaliumdichromat, rotes chromsaures Kalium, doppelt chromsaures Kalium, Kaliumpyrochromat, $K_2Cr_2O_7$ (*Kalium dichromicum), leitet sich von der frei unbekanntenen Pyrochromsäure $H_2Cr_2O_7$ ab, welche analog der Pyroschwefelsäure (S. 94) zusammengesetzt ist. Man stellt es dar, indem man eine gesättigte Lösung von Kaliumchromat mit soviel Schwefelsäure versetzt, als zur Aufnahme der Hälfte des Kaliums nötig ist; beim Erkalten scheidet sich dann das Kaliumdichromat in großen, roten, triklinen Kristallen ab, löslich in 10 Thl. Wasser:



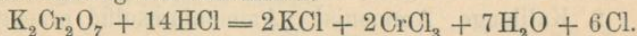
Im großen gewinnt man es durch Umsetzen des wie vorerwähnt erhaltenen Natriumdichromats mit Kaliumchlorid: $Na_2Cr_2O_7 + 2KCl = K_2Cr_2O_7 + 2NaCl$.

Beim Erhitzen schmilzt es unzersetzt; beim Glühen zerfällt es in Kaliumchromat, Chromoxyd und Sauerstoff: $2K_2Cr_2O_7 = 2K_2CrO_4 + Cr_2O_3 + 3O$.

Mit konz. Schwefelsäure erhitzt, liefert es Chromalaun und reinen Sauerstoff (Methode der Sauerstoffdarstellung):

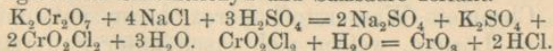


Mit konz. Salzsäure erhitzt, liefert es unter Chlorentwicklung Chromichlorid:



Wird Kaliumdichromat mit Kochsalz und überschüssiger Schwefelsäure (zur Bindung des H_2O) destilliert, so erhält man

Chromylechlorid, Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 (d. h. Chromtrioxyd, in welchem 1 Atom O durch 2 Atome Cl vertreten ist), als eine rauchende, tiefrote Flüssigkeit, welche mit Wasser versetzt sogleich in Chromtrioxyd und Salzsäure zerfällt.

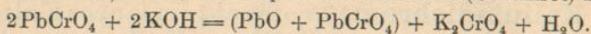


(Die Bildung von CrO_2Cl_2 dient zum qualitativen Nachweis von Cl neben Br und J.)

Bleichromat. Chromgelb, $PbCrO_4$, findet sich als Rotbleierz. Man erhält es durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Kaliumchromat als gelben Niederschlag; in der Glühhitze zersetzt es sich unter Sauerstoffentwicklung und oxydiert dann alle organischen Körper, weshalb es zur Verbrennung derselben bei der Analyse, wie das Kupferoxyd, benützt wird; in überschüssiger

ox
ox
ox
ox

Kalilauge löst es sich auf; setzt man weniger Kalilauge zu und erwärmt, so färbt es sich rot durch Bildung von basischem Bleichromat, $PbO + PbCrO_4$, welches als Farbe (Chromrot) dient:



b. Erkennung der Chromverbindungen.

Chromosalze kommen wegen ihres raschen Überganges in Chromisalze nicht in Betracht.

Chromisalze. 1. Sie färben die Borax- oder Phosphorsalzperle vor der Lötrohrflamme smaragdgrün.

2. Kalilauge fällt grünes Chromihydroxyd, welches sich im Überschusse des Alkalis mit grüner Farbe löst und beim Kochen der Lösung wieder vollständig abgeschieden wird. (Trennung von Aluminiumhydroxyd, das beim Kochen seiner alkalischen Lösung gelöst bleibt.)

3. Ammoniak oder Ammoniumsulfid fällen grünes Chromihydroxyd, kaum löslich im Überschusse.

4. Schwefelwasserstoff fällt Chromisalze nicht.

5. Durch Schmelzen mit Soda und Salpeter geben sie alle eine gelbe Masse, deren mit Essigsäure angesäuerte Lösung die Reaktionen der Chromate giebt.

Chromate. 1. Sie werden in saurer Lösung durch reduzierende Körper, z. B. Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Oxalsäure, Alkohol, in Chromisalze verwandelt, weshalb ihre Lösung dann grün wird.

2. Kalilauge, Ammoniak, Ammoniumsulfid erzeugen in den Lösungen keine Fällung.

3. Blei- oder Baryumsalze fällen gelbes Blei- resp. Baryumchromat, Silbersalze rotes Silberchromat.

4. Setzt man zu einer wässrigen Lösung der Chromsäure oder zu einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung eines Chromats Wasserstoffsperoxyd, so entsteht eine tiefblaue Lösung, welche sich rasch unter Sauerstoffentwicklung zersetzt und wahrscheinlich aus Überchromsäure, $HCrO_4$, besteht. Schüttelt man sofort mit Äther, so nimmt derselbe die blaue Überchromsäure auf; beim Verdunsten des Äthers hinterbleibt Chromtrioxyd. (Empfindlichste Reaktion der Chromsäure; dient auch zum Nachweise von Wasserstoffsperoxyd.)

2. Molybdän.

Atomgewicht 95,8 = Mo.

Findet sich im Molybdänglanz, MoS_2 , und Gelbbleierz PbMoO_4 . Röstet man Molybdänglanz an der Luft, so wird er zu weißem kristallinen Molybdäntrioxyd, MoO_3 , oxydiert, welches sich leicht in Ammoniak oder Ätzalkalien zu den betreffenden Molybdaten löst; so erhaltenes Ammoniummolybdat, $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, ist ein wichtiges Reagens und Abscheidungsmittel für Phosphorsäure und Arsensäure (S. 136 und 143). Molybdänmetall ist silberweiß, schwer schmelzbar, schmiedbar wie Eisen, relativ weich, vom spez. Gew. 9,0; man erhält es durch Erhitzen seiner Oxyde mit Kohle; es ist nur löslich in konz. Schwefelsäure, Salpetersäure und Königswasser.

3. Wolfram.

Atomgewicht 185,0 = Wo.

Findet sich als Wolframit, FeWoO_4 , als Tungstein oder Scheelit, CaWoO_4 , und seltener als Scheelbleierz, PbWoO_4 . Behandelt man eines dieser Erze im feingepulverten Zustande mit Salz- oder Salpetersäure, so bleibt Wolframtrioxyd, WoO_3 , als gelbes Pulver zurück, welches sich in Alkalien oder Ammoniak leicht zu den betreffenden Salzen, den Wolframaten, löst. Natriumwolframmat, $\text{Na}_2\text{WoO}_4 + \text{H}_2\text{O}$, dient als Beizmittel in der Kattundruckerei sowie um Gewebe unverbrennlich zu machen.

Calciumwolframmat dient zum Nachweise der Röntgenstrahlen, mit denen es blauviolett fluoresziert.

Wolframmetall, spez. Gew. 18,6, ist weiß, spröde und äußerst schwer schmelzbar; man erhält es durch Reduktion der Oxyde mit Kohle. Es wird im großen dargestellt und dient als Zusatz bei der Herstellung eines außerordentlich harten Stahls. Beim Glühen, sowie mit Salpetersäure oder Königswasser, geht es in WoO_3 über, in HCl oder H_2SO_4 ist es unlöslich.

4. Uran.

Atomgewicht 239,0 = U.

Findet sich als Uranpecherz, $\text{UO}_2 + 2\text{UO}_3$. Beim Lösen desselben in Salpetersäure, Abdampfen und gelinden Erhitzen des erhaltenen Uranylitrats erhält man Uranyloxyd, UO_3 , als gelbes Pulver. Uran tritt in den Uranverbindungen sechswertig auf, und enthalten alle diese Verbindungen das zweiwertige Radikal UO_2 , welches Uranyl genannt wird, z. B.

$(\text{UO}_2)\text{O}$, Uranyloxyd. $(\text{UO}_2)\text{Cl}_2$, Uranylchlorid.

$(\text{UO}_2)(\text{NO}_3)_2$, Uranylnitrat. $(\text{UO}_2)\text{SO}_4$, Uranylsulfat.

Fällt man Uranylsalze mit Kalilauge, so entsteht ein gelber Niederschlag von Kaliumuranat, $\text{K}_2\text{U}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$, entsprechend dem Kaliumdichromat; den normalen Chromaten entsprechende Uranate sind nicht bekannt. Uranoxydul, UO_2 , färbt Glasschmelzen schön schwarz und wird auch in der Porzellanmalerei verwendet. Uranoxyd, UO_3 , färbt Glasschmelzen schön grüngelb.

Uranylphosphat, $(\text{UO}_2)_2\text{HPO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, dient wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser zur quant. Bestimmung der Phosphorsäure. Ferrocyankalium giebt mit Uransalzen rotbraune Fällung.

Uranmetall, spez. Gew. 18,7, hat das höchste Atomgewicht aller Elemente, ist hart, spröde, grauweiß, löslich in verd. Säuren und wird durch Reduktion von UCl_4 mit Natrium erhalten.

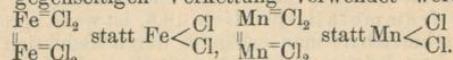
Gruppe des Eisens.

Mangan. Eisen. Kobalt. Nickel.

Diese Metalle finden sich auf der Erde nicht gediegen, wohl aber in gewissen Meteoriten, welche der Hauptmasse nach aus Eisen und Nickel und kleinen Mengen von Kobalt und Kupfer, bisweilen auch Mangan, bestehen (Eisenmeteorite). Sie zersetzen Wasser erst bei höherer Temperatur und werden aus ihren Lösungen durch H_2S nur bei Gegenwart von Ammoniak (S. 87) gefällt. Eisen, Kobalt und Nickel können magnetisch gemacht werden.

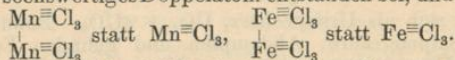
1. Diese Metalle treten zweiwertig auf und bilden so die Oxydulverbindungen, welche sich den Verbindungen der Magnesiumgruppe, sowie den Cuproverbindungen anschließen, namentlich durch das Verhalten ihrer Sulfate (S. 204) und ihrer dem Kalkspat etc. isomorphen Karbonate.

Früher nahm man an, daß diese Metalle, sowie die der Chromgruppe, konstant vierwertig seien und in den Oxydulverbindungen als Doppelatome auftreten, indem zwei der Verbindungseinheiten zur gegenseitigen Verkettung verwendet werden und schrieb z. B.



2. Diese Metalle treten dreiwertig auf und bilden so die Oxydverbindungen.

Früher nahm man von diesen Verbindungen und den analog konstituierten der Aluminium- und Chromgruppe an, daß in ihnen die Atome der betr. Elemente konstant vierwertig auftreten, wobei durch Aneinanderkettung von zwei solchen Atomen mit je einer Valenz ein sechswertiges Doppelatom entstanden sei, und schrieb z. B.



Die Monoxyde (Oxydule) sind kräftige Basen, während die Sesquioxyde (Oxyde) schwache Basen sind und sich mit Ausnahme des Eisenoxydes wie Superoxyde verhalten.

3. Mangan und Eisen treten ferner auch als sechswertige einfache Atome säurebildend auf, Mangan außerdem noch als vier- und siebenwertiges einfaches Atom.

1. Mangan.

Atomgewicht 54,8 = Mn.

Vorkommen. Hauptsächlich als Pyrolusit oder Braunstein (MnO_2), als Braunit (Mn_2O_3), als Man-

ganit (MnO.OH), als Hausmannit (Mn_3O_4), seltener als Braun- oder Manganspat (MnCO_3) und Manganblende (MnS); gediegen nur in Meteorsteinen.

Darstellung. Durch Glühen der Manganoxyde mit Kohle oder des entwässerten Manganchlorids mit Magnesium.

Eigenschaften. Grauweißes, sehr hartes und sprödes, schwer schmelzbares Metall vom spez. Gew. 7,4; es oxydiert sich rasch an feuchter Luft, zersetzt kochendes Wasser unter Wasserstoffentwicklung, löst sich leicht in allen Säuren zu Manganosalzen. Es wird weder vom Magneten angezogen, noch kann es magnetisch gemacht werden. Ein Gehalt an Mangan erteilt den Eisensorten technisch wertvolle Eigenschaften.

a. Verbindungen des Mangans.

Zweiwertig bildet Mangan die Mangan- oder Manganoxydulverbindungen, dreiwertig die Mangani- oder Manganoxydverbindungen, sechswertig die Mangansäureverbindungen, siebenwertig die Übermangansäureverbindungen.

a. Manganverbindungen.

Manganmonoxyd, Manganoxydul, MnO , entsteht beim Erhitzen von Mangankarbonat unter Luftausschluss oder durch Erhitzen aller anderen Oxyde des Mangans im Wasserstoffstrom und ist ein grünes Pulver, leicht löslich in Säuren, das sich an der Luft rasch zu braunem Manganoxyduloxyd, Mn_3O_4 , oxydiert.

Manganhydroxyd, Mn(OH)_2 , entsteht beim Versetzen einer Manganosalzlösung mit Natronlauge als ein weißer Niederschlag, der sich an der Luft rasch zu braunem Manganhydroxyd oxydiert.

Manganosulfid, MnS , kommt als Manganblende in schwarzen Würfeln vor und wird durch Versetzen einer Manganosalzlösung mit Ammoniumsulfid als fleischfarbener Niederschlag erhalten, der sich an der Luft rasch unter Braunfärbung oxydiert.

Manganochlorid, MnCl_2 , bildet mit $4\text{H}_2\text{O}$ hellrote an der Luft zerfließliche, kristallinische Massen, welche sich beim Erhitzen zersetzen. Die bei der Chlorgewinnung erhaltene Lösung von MnCl_2 (S. 96) wird mit Ätzkalk gemengt und Luft hindurchgepresst, wobei sich sog. Calciummanganit, CaO.MnO_2 , abscheidet, welches wieder, wie MnO_2 , zur Chlorbereitung dient: $\text{MnCl}_2 + 2\text{CaO} + \text{O} = \text{CaO.MnO}_2 + \text{CaCl}_2$. (WELDON'S Prozefs.)

Manganosulfat, MnSO_4 , Manganum sulfuricum, kristallisiert unter 6° mit 7 Mol. Wasser in hellroten monoklinen Prismen (isomorph dem Ferro- und Kobaltsulfat etc.); bei gewöhnlicher Temperatur mit 5 Mol. Wasser in triklinen Prismen (isomorph dem Cuprisulfat); ein Molekül des Kristallwassers entweicht erst bei höherer Temperatur wie die anderen; mit den Alkalisulfaten bildet

$\text{MnO}_2 + \frac{1}{2}\text{SO}_2 =$
 $\text{MnSO}_4 + \frac{1}{2}\text{O} + \text{O}$

es Doppelsalze, analog konstituiert und isomorph dem betreffenden Magnesiumsalze etc., z. B. $\text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Manganokarbonat, MnCO_3 , findet sich als Manganspat in rosenroten Kristallen, isomorph dem Kalkspat und Eisenspat.

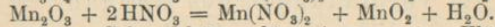
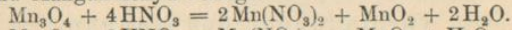
β. Manganverbindungen.

Die Manganisalze sind sehr unbeständig und werden schon durch Wasser oder beim Erhitzen zersetzt.

Manganioxyd, Mn_2O_3 , findet sich als Braunit in schwarzbraunen Kristallen und wird durch vorsichtiges Erhitzen der Oxyde und Hydroxyde des Mangans an der Luft als ein schwarzes Pulver erhalten. Wird Manganioxyd oder irgend ein anderes Oxyd des Mangans an der Luft stark geglüht, so bildet sich braunrotes

Manganoxyduloxyd, $\text{Mn}_3\text{O}_4 = (\text{MnO} + \text{Mn}_2\text{O}_3)$, welches in braunen glänzenden Kristallen als Hausmannit vorkommt.

Beide Oxyde werden von heißer Salpetersäure zu Manganonitrat und Manganedioxyd zerlegt:



Konz. kalte Schwefelsäure löst sie zu roten Flüssigkeiten, welche Gemische von Mangan- und Mangansulfat enthalten; gegen heiße Schwefelsäure und Salzsäure verhalten sie sich wie Manganedioxyd. (Siehe unten.)

Manganhydroxyd, $\text{Mn}(\text{OH})_2$, entsteht beim Stehen des Manganhydroxyds an der Luft als bräunlichschwarzes Pulver, das sich gegen Säuren wie Manganioxyd verhält.

Das Hydrat $\text{MnO}(\text{OH})$ kommt als Manganit vor.

Manganichlorid, MnCl_2 , ist nicht isoliert. Löst man Manganhydroxyd oder Manganioxyd in Salzsäure, so bildet sich Manganichlorid, das sich beim Erwärmen sofort unter Chlorentwicklung zu Manganchlorid zu zersetzen beginnt: $\text{MnCl}_3 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}$.

Mangansulfat, $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$, entsteht beim vorsichtigen Erhitzen von Mangansuperoxyd mit konz. Schwefelsäure auf 140° als amorphes dunkelgrünes Pulver, das bei 160° in $2\text{MnSO}_4 + \text{SO}_2 + \text{O}_2$ zerfällt; mit Kaliumsulfat bildet es Manganalaun (S. 228); an der Luft scheidet es bald, rascher mit Wasser, Manganhydroxyd ab; ebenso wird Manganalaun durch Wasser zersetzt.

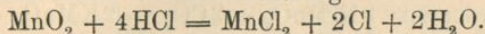
Manganikarbonat, $\text{Mn}_2(\text{CO}_3)_3$, ist nicht bekannt.

γ. Höhere Manganverbindungen.

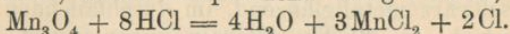
Manganedioxyd, Mangansuperoxyd, MnO_2 (Mangan hyperoxydatum), findet sich in harten, grauen, rhombischen Kristallen, sowie in weichen, strahligen Massen als Pyrolusit oder Braunstein; beim starken Glühen giebt es $\frac{1}{3}$ seines Sauerstoffs ab und geht in braunes Oxyduloxyd über: $3\text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + 2\text{O}$; beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure löst es sich zu Mangansulfat, und die Hälfte des Sauerstoffs wird frei;

$3\text{MnO}_2 + \text{KClO}_3 + 6\text{KOH} = 3\text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}$ (Methode zur Darstellung von Sauerstoff); in Salpetersäure oder verd. Schwefelsäure ist es unlöslich; in erwärmter Salzsäure löst es sich unter Chlorentwicklung:



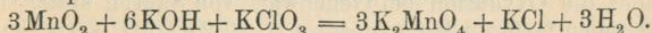
Sauerstoffärmere Manganverbindungen, z. B. Braunit, Hausmannit, liefern entsprechend weniger Chlor, z. B.



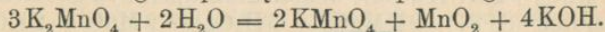
(Regenerierung von bei der Chlorbereitung erhaltenem MnCl_2 zu MnO_2 siehe bei Manganochlorid.)

Mangansäure, H_2MnO_4 , ist frei nicht bekannt.

Kaliummanganat, K_2MnO_4 , entsteht durch Schmelzen von Mangansuperoxyd mit Kalihydrat und einem Oxydationsmittel (Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat), oder durch Schmelzen von Kaliumpermanganat mit KOH , als grüne in wenig Wasser unzersetzt lösliche Masse; aus der Lösung scheidet es sich beim Verdunsten unter der Luftpumpe in schwarzgrünen rhombischen Kristallen ab, isomorph dem Kaliumsulfat und Kaliumchromat.



Die grüne Lösung des Salzes wird durch viel Wasser oder durch Säuren, ja selbst beim Stehen an der Luft prächtig purpurrot, indem sich unter Abscheidung von braunem Mangansuperoxyd Kaliumpermanganat bildet:



Wegen dieser Farbenveränderung nannte man früher das Kaliummanganat Chamäleon minerale.

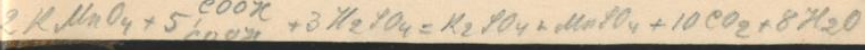
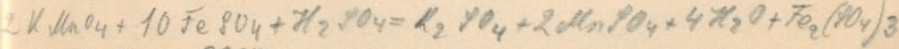
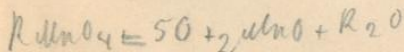
Manganheptoxyd, Übermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , entsteht beim langsamen Eintragen von Kaliumpermanganat in kalte konz. Schwefelsäure in dunkelgrünen, öligen Tropfen: $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Mn}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$, welche beim raschen Erhitzen unter Explosion, beim ruhigen Stehen allmählich in $2\text{MnO}_2 + 3\text{O}$ zerfallen. Es wirkt heftig oxydierend, Papier, Alkohol etc. entzünden sich in Berührung mit demselben.

Übermangansäure, HMnO_4 . Zersetzt man Baryumpermanganat mit der erforderlichen Menge verd. Schwefelsäure, so erhält man eine wässrige tiefrote Lösung der freien Übermangansäure, welche sich schon am Lichte oder beim Erwärmen unter Sauerstoffentwicklung zersetzt: $2\text{HMnO}_4 = \text{H}_2\text{O} + 3\text{O} + 2\text{MnO}_2$.

Zinkpermanganat, $\text{Zn}(\text{MnO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, Zincum permanganicum, bildet schwarze, dem Kaliumpermanganat ganz ähnliche, leicht zerfließliche Kristalle.

$\text{Mn} \equiv \text{O}_2$
 $\text{Mn} \equiv \text{O}_2$
 $\text{Mn} \equiv \text{O}_2$

$\text{Mn} \equiv \text{O}_2$
 $\text{Mn} \equiv \text{O}_2$



Kaliumpermanganat, KMnO_4 , *Kalium permanganicum, erhält man durch Einwirkung von viel Wasser (siehe oben), Säuren oder Chlor, gewöhnlich aber von Kohlendioxyd auf Kaliummanganatlösung, bis dieselbe rot geworden ist: $3\text{K}_2\text{MnO}_4 + 2\text{CO}_2 = 2\text{KMnO}_4 + \text{MnO}_2 + 2\text{K}_2\text{CO}_3$; beim Verdunsten dieser Flüssigkeit kristallisiert es in großen rhombischen Prismen, im auffallenden Lichte schwarz metallglänzend, im durchfallenden Lichte tiefpurpurrot, in 20 Th. Wasser purpurfarben löslich, beim Erhitzen sich unter Sauerstoffentwicklung zersetzend: $2\text{KMnO}_4 = \text{K}_2\text{MnO}_4 + \text{MnO}_2 + \text{O}_2$.

Manganate und Permanganate geben leicht einen Teil ihres Sauerstoffs an oxydierbare Körper ab und dienen daher als kräftige Oxydations- sowie als Desinfektionsmittel; aus Salzsäure machen sie Chlor frei, Schwefeldioxyd oxydieren sie zu Schwefelsäure, Ferrosalze bei Gegenwart freier Säure zu Ferrisalzen, Oxalsäure zu Kohlensäure etc.; die meisten organischen Stoffe werden von ihnen bis zu Kohlensäure und Wasser oxydiert; findet die Oxydation bei Gegenwart von Säuren statt, so entstehen farblose Manganosalze, z. B. $2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{O}$; findet die Oxydation in neutraler oder alkalischer Lösung statt, so werden Oxyde des Mangans abgeschieden, z. B. $2\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{MnO}_2 + 2\text{KOH} + 3\text{O}$; Wasserstoffsperoxyd entwickelt Sauerstoff (S. 81): $2\text{KMnO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{MnO} + 2\text{KOH} + 4\text{H}_2\text{O} + 10\text{O}$. Viele leicht entzündliche Stoffe verpuffen beim Zusammenreiben oder Erhitzen mit den trockenen Salzen. Verhalten gegen Schwefelsäure siehe bei Manganheptoxyd.

b. Erkennung der Manganverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz in der äußeren Lötrohrflamme geschmolzen geben sie amethystrote Perlen.
2. Mit Soda und Salpeter (auf Platinblech) erhitzt, geben sie blaugrüne Schmelzen von Natriummanganat.
3. Schwefelammonium fällt fleischrotes Mangansulfid (auch aus den Manganisalzen, Manganaten und Permanganaten), z. B. $\text{K}_2\text{MnO}_4 + 4(\text{NH}_4)_2\text{S} = \text{K}_2\text{S} + \text{MnS} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{S} + 8\text{NH}_3$.

2. Eisen oder Ferrum.

Atomgewicht 55,9 = Fe.

Vorkommen. Eisen, nach dem Sauerstoff, Silicium, Aluminium das verbreitetste Element, findet sich gediegen nur im Meteoreisen, gebunden bildet es viele oft in mächtigen Lagern vorkommende Mineralien; z. B. findet sich

Ferrosferrioxyd, $\text{FeO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$, in schwarzen regulären Kristallen als Magneteisenstein.

Ferrioxyd, Fe_2O_3 , in verschiedenen Varietäten als Roteisenstein, Eisenglanz, roter Glaskopf, Blutstein; mit Thon als roter Thoneisenstein und Rötel.

Ferrioxyd-hydroxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{Fe}(\text{OH})_3$, als Brauneisenstein; gemengt mit Phosphaten und Silikaten des Eisens als Raseneisenstein.

Eisenbisulfid, FeS_2 , in gelben, metallglänzenden, regulären Kristallen als Eisenkies (Schwefelkies, Pyrit), in gelben rhombischen Kristallen als Markasit.

Ferrosulfid, $6\text{FeS} + \text{Fe}_2\text{S}_3$, als Magnetkies in bronzegelben, magnetischen Kristallen.

Ferrosulfid, FeCO_3 , als Spateisenstein in gelbgrauen Rhomboedern.

Ferner finden sich Eisensilikate in den meisten Felsarten, durch deren Verwitterung sie in die Ackererde gelangen. Eisen ist in geringer Menge im Meer-, Quell- und Flußwasser enthalten und bildet einen unentbehrlichen Bestandteil des Chlorophylls und Blutfarbstoffs.

Darstellung des technischen Eisens. Vorwiegend werden Eisenoxyde und -karbonate zur Gewinnung des Eisens verwendet, indem man dieselben durch Erhitzen mit Kohle reduziert, seltener die Schwefelverbindungen, welche erst durch Rösten von ihrem Schwefelgehalt befreit und in Eisenoxyd übergeführt werden müssen (S. 91).

Das zu technischen Zwecken erzeugte Eisen enthält noch andere Elemente, namentlich aber stets Kohlenstoff, von welchem bis zu 5 Proz. aufgenommen werden können; dieser ist dem Eisen in der Form von Graphit mechanisch beigemischt oder als Eisenkarbid (S. 153) mit dem Eisen legiert; nach der Menge desselben und den sich hieraus ergebenden Eigenschaften unterschied man bisher:

1. Roheisen, 2,3—5 Proz. Kohlenstoff enthaltend, leicht schmelzbar, nicht schmiedbar.

a. Weißes Roheisen. b. graues Roheisen.

2. Schmiedbares Eisen, 0,1—1,6 Proz. Kohlenstoff enthaltend, schwer schmelzbar, schmiedbar.

a. Stahl, 0,6—1,6 Proz. Kohlenstoff enthaltend, härtbar.

b. Schmiedeeisen, unter 0,5 Proz. Kohlenstoff enthaltend, nicht härtbar.

Da neuerdings härtbare Eisensorten mit ganz geringem Kohlenstoffgehalt durch Zusatz von größeren Mengen Mangan, Chrom, Wolfram oder Silicium erhalten werden, so ist die Unterscheidung von Stahl und Schmiedeeisen nach deren Kohlenstoffgehalt nicht mehr haltbar; man unterscheidet daher jetzt die schmiedbaren Eisensorten nach dem Zustande, in welchem sie sich bei der Beendigung ihrer Darstellung befinden, als

1. Schweißschmiedeeisen und Schweißstahl. Beide befinden sich vor dem Erkalten in teigartigem Zustande, weil sie schlackenhaltig sind.

2. Flussschmiedeeisen und Flusstahl. Beide befinden sich vor dem Erkalten im geschmolzenen Zustande, weil sie schlackenfrei sind.

Roheisen ist das Material für die Darstellung aller anderen Eisensorten. Eisen mit 1,6—2,3 Proz. Kohlenstoff findet keine technische Verwendung.

1. *Darstellung des Roheisens.* Die Erze werden zuerst geröstet, um sie aufzulockern, wobei Spateisenstein und Brauneisenstein in Oxyde übergehen; dann werden sie mit Koks und dem sogenannten Zuschlage gemischt und in den zum Teil schon mit glühenden Koks gefüllten Hochofen (welcher bis 15 Meter hoch ist) geschüttet. Die Eisenerze enthalten fast stets Thon und Sand, welche beide unschmelzbar sind und eine Vereinigung der geschmolzenen Eisenteilchen verhindern würden. Man setzt daher vor dem Ausschmelzen des Eisens den Erzen Körper zu (den Zuschlag), welche sich mit den Beimischungen zu einem leichtflüssigen Silikate (der Schlacke) verbinden.

Dieser sogenannte Zuschlag besteht bei silikatarmen Erzen aus Sand oder Thon, bei silikatreichen Erzen aus Kalkstein. Die Schlacke bewirkt also ein Zusammenfließen der geschmolzenen Eisenteilchen, löst die fremden Bestandteile des Eisens auf und schützt das gebildete Roheisen vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft; da nämlich die Eisenerze erst bei sehr hoher Temperatur reduziert werden, so muß eine lebhafte Verbrennung

durch einen starken Luftzug unterhalten werden, was durch ein im unteren Teile des Ofens mündendes Gebläse geschieht.

In dem Maße, in welchem die Koks verbrennen und Erze und Zuschlag schmelzen, sinkt die Füllung allmählich nieder und wird durch fortwährendes Nachfüllen ergänzt, so daß ein Hochofen mehrere Jahre im Betriebe bleibt. Das geschmolzene Eisen sammelt sich am Boden des Ofens an; auf dem Eisen schwimmen die geschmolzenen Schlacken, welche durch eine seitliche Öffnung abfließen. Sobald das geschmolzene Eisen bis zur Höhe der Schlackenöffnung gestiegen ist, wird es durch eine tiefer liegende Öffnung abgelassen und in Sandformen geleitet.

Chemischer Vorgang beim Hochofenprozefs. Im oberen Teile des Ofens (der Vorwärmzone) wird die Beschickung vorgewärmt und getrocknet. Im nächsten Teile (der Reduktionszone), welcher erweitert ist, wird das Eisenoxyd durch das in den unteren brennenden Schichten erzeugte Kohlenoxyd zu einer schwammigen Masse von metallischem Eisen reduziert: $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{CO} = 2\text{Fe} + 3\text{CO}_2$. Im unteren Teile des Ofens, wo die Verbrennung durch die eintretende Gebläseluft sehr energisch ist, verbrennen die Koks zu Kohlendioxyd, welches aber, indem es durch die höher liegenden, glühenden Kohlschichten streicht, zu Kohlenoxyd reduziert wird: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$.

Die Temperatur ist in der Reduktionszone noch nicht hoch genug, um das Eisen zu schmelzen; dasselbe sinkt mit dem Zuschlage in den heißeren Teil des Ofens hinab und verbindet sich hier mit dem Kohlenstoff, wodurch das leichter schmelzbare Roheisen entsteht (Kohlungszone). Hierauf gelangt das jetzt erweichte Gemenge von Roheisen und Zuschlag in den noch heißeren Teil des Ofens, wo es schmilzt (Schmelzzone) und sich aus dem Zuschlag und den noch vorhandenen Oxyden ein schmelzbares Silikat (die Schlacke) bildet, welche beim Passieren der heißesten Stelle des Ofens, wo die Gebläseluft eintritt (Verbrennungs- oder Oxydationszone), das Eisen umhüllt und es vor Oxydation schützt. Unterhalb der Gebläseöffnung sammelt sich das Eisen am Boden des Ofens an und die oben schwimmende Schlacke schützt es auch hier vor Oxydation.

2. Darstellung des Schweiß- und Flußschmiedeeisens. a. Durch Herdfrischen oder Flammofenfrischen (Puddeln) erhält man Schweißschmiedeeisen. Roheisen wird in offenen Herden (Frischprozefs) oder in Flammenöfen unter Umrühren (to puddle, umrühren, daher Puddelprozefs) geschmolzen und einem Luftstrom ausgesetzt; hierbei verbrennt fast aller Kohlenstoff zu CO_2 ; Phosphor, Schwefel, Silicium, welche stets in geringer Menge im Roheisen sind, verbrennen gleichfalls zu Oxyden, und auch die Oberfläche des geschmolzenen Eisens wird oxydiert; das entstandene Siliciumdioxyd vereinigt sich mit dem gebildeten Ferrioxyd zu einer Schlacke. Die nun aus schwerflüssigen Körnern von Schmiedeeisen und Schlacke bestehende, zusammengeschweißte Masse (sog. Luppe) wird glühend ausgehämert oder ausgewalzt,

wodurch die Schlackenteile ausgepresst werden, und in Stab- oder Blechform gebracht.

b. Durch Windfrischen (Bessemern) erhält man Flussschmiedeeisen. Geschmolzenes Roheisen wird in große birnförmige Gefäße (Konverter) gefüllt und durch dieselben vom Boden auskomprimierte Luft geblasen, wobei Kohlenstoff, Silicium etc. vollständig verbrennen mit einer zuerst kleinen, dann mächtigen, dann wieder kleinen Flamme; auf diese Art kann man 6000 kg Roheisen in 20 bis 30 Minuten in Schmiedeeisen verwandeln. Sobald aller Kohlenstoff verbrannt ist (was durch den Spektralapparat am Verschwinden der grünen Linien des Kohlenstoffs zu erkennen ist), wird das Gebläse abgestellt und das infolge der energischen Oxydationsvorgänge geschmolzene, schlackenfreie Schmiedeeisen durch Neigen der Birne ausgegossen.

Beim Bessemerprozess verbrennt der Phosphor nicht, sondern bleibt im Eisen, dasselbe brüchig machend; wird aber der Konverter mit Ziegeln aus magnesiahaltigem Kalkstein ausgefüttert, so wird durch den Einfluss dieser Basen aller Phosphor in Calciumphosphat verwandelt und sammelt sich in der Schlacke an (Thomas-Gilchrist- oder basischer Prozess). Diese sog. Thomasschlacke enthält bis 50% Calciumphosphat und dient sehr fein gemahlen als „Thomasphosphatmehl“ als wertvolles Düngemittel.

3. *Darstellung des Schweiß- und Flußstahls.* a. Durch Windfrischen (oben b.), indem man das Gebläse bereits abstellt, sobald die Flamme am mächtigsten geworden ist (schwed. Verfahren), oder indem man das in der Birne erzeugte Schmiedeeisen mit der entsprechenden Menge Roheisen versetzt und den Wind noch einen Augenblick zum Verschmelzen der Mischung durchgehen läßt (engl. Verfahren), erhält man Flußstahl (Bessemerstahl).

b. Durch den Siemens-Martinprozess, Zusammenschmelzen von Roh- und Schmiedeeisen in besonders konstruierten Öfen mit sehr hoher Temperatur, erhält man gleichfalls Flußstahl.

c. Durch Kohlung. Stäbe von Schmiedeeisen werden in Kohlenpulver eingehüllt in luftdicht verschlossenen Thonkästen geblüht, wobei sich Kohlenstoff mit dem Eisen verbindet; dieser Schweißstahl (Kohlungs- oder Zementstahl) enthält in den äußeren Schichten mehr Kohlenstoff als in den inneren; um denselben gleichförmig zu machen, wird er öfters umgeschweifst (Gerbstahl) oder umgeschmolzen (Gußstahl).

d. Durch Herdfrischen oder Puddeln, ähnlich wie beim Darstellen des Schmiedeeisens, jedoch durch weniger weitgehende Entkohlung, erhält man ebenfalls Schweißstahl.

Eigenschaften des technischen Eisens. Dasselbe ist an trockener Luft unveränderlich; an feuchter Luft bedeckt es sich rasch mit Rost, d. h. einer Schicht von Ferrihydroxyd; beim Erhitzen an der Luft überzieht es sich mit einer Schicht von schwarzem Ferroferrioxyd

(Hammerschlag); fein gepulvert zersetzt es schon siedendes Wasser unter Wasserstoffentwicklung. In verd. Säuren löst es sich unter Wasserstoffentwicklung zu Ferrosalz auf, in konz. Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Ferrisulfat, in heißer konz. Salpetersäure unter Stickoxydentwicklung zu Ferrinitrat. Taucht man Eisen in kalte, sehr konz. Salpetersäure, und wäscht es ab, so wird es nicht mehr von Salpetersäure angegriffen und fällt nicht mehr Kupfer aus dessen Salzlösungen; diese Passivität des Eisens genannte Veränderung beruht jedenfalls darauf, daß sich das Eisen an seiner Oberfläche mit Ferrooxyd bedeckt.

1. Fluß- und Schweißschmiedeeisen ist hellgrau, bei Rotglut leicht auszuwalzen, schweißbar und hämmerbar; es läßt sich nicht härten, schmilzt bei etwa 1500° und ist von allen Eisensorten am weichsten. Bei einem Kohlenstoffgehalte bis zu 0,3 Proz. hat es ein faseriges, bei höherem Gehalt ein feinkörnig kristallinisches Gefüge. Faseriges Schmiedeeisen ist widerstandsfähiger gegen Bruch und daher geschätzter. Ferrum pulveratum ist fein gepulvertes Schmiedeeisen.

2. Fluß- und Schweißstahl ist hellgrau, leicht auszuwalzen, schweißbar und hämmerbar, von sehr feinkörnigem, durchaus nicht faserigen Gefüge, weniger zähe als Stabeisen, aber leichter schmelzend (bei etwa 1400°) und schwerer rostend; Hauptunterschied vom Schmiedeeisen ist seine Härbarkeit.

Läßt man geschmolzenen Stahl langsam abkühlen, so ist er biegsam und weicher als Roheisen; kühlt man ihn aber durch Eintauchen in Wasser rasch ab (Löschen), so wird er spröde und so hart, daß er Glas ritzt, und zwar nimmt seine Härte um so mehr zu, je höher er erhitzt war und je kälter die Abkühlungsflüssigkeit war. Da man durch bloßes Löschen den Härtegrad nicht in der Gewalt hat, so erhitzt man den gehärteten Stahl nochmals auf eine bestimmte Temperatur (Anlassen) und läßt ihn dann langsam abkühlen; beim Erhitzen färbt sich der Stahl zuerst blaßgelb, dann braun, violett, hellblau und schwarzblau, je nachdem er stärker erhitzt wurde. Die Gegenstände bleiben um so härter, je weniger hoch man sie nach dem Löschen erhitzt.

3. Roheisen enthält 2,3—5 Proz. Kohlenstoff, ist hart und spröde, ohne vorausgehende Erweichung schmelzend, daher nicht schweißbar und nicht

schmiedbar, aber die am leichtesten schmelzbare Eisensorte (je nach dem C-Gehalte zwischen 1050 und 1250°).

a. Graues Roheisen entsteht beim langsamen Abkühlen des Roheisens, wobei sich ein Teil des in ihm enthaltenen Kohlenstoffes als schwarze Graphitblättchen ausscheidet und dem Eisen die dunkelgraue Farbe erteilt. Es ist wenig hart und spröde und zieht sich beim Erkalten gleichmäßig zusammen, weshalb es als Gufseisen zur Herstellung von Gufswaren dient.

b. Weißes Roheisen entsteht bei rascher Abkühlung des Roheisens, wobei der Kohlenstoff mit dem Eisen verbunden bleibt. Es ist sehr hart und spröde und zieht sich beim Erkalten unregelmäßig zusammen, ist daher zum Gießen unbrauchbar und dient nur zur Fabrikation von Stahl und Schmiedeeisen.

Mit 5—25% Mangangehalt heißt es Spiegeleisen.

Darstellung des reinen Eisens. Dasselbe findet keine technische Verwendung; man erhält es durch Erhitzen von reinem Eisenoxyd im Wasserstoffstrom als graues, glanzloses Pulver, das an der Luft von selbst erglüht und zu Ferrioxyd verbrennt (sog. pyrophorisches Eisen); nimmt man diese Reduktion bei sehr hoher Temperatur vor, so entzündet es sich nicht mehr (*Ferrum reductum, Ferr. Hydrogenio reductum).

In zusammenhängenden Massen erhält man es beim Schmelzen von reinem Schmiedeeisen (Klavierdraht) mit Eisenoxyd in einem verschlossenen Tiegel, wobei das Eisenoxyd alle Verunreinigungen aufnimmt.

Eigenschaften des reinen Eisens. Es hat fast silberweiße Farbe, ist noch weicher und noch schwerer schmelzbar als Schmiedeeisen, wie dieses hämmerbar und schweißbar, aber weniger zähe; sein spez. Gew. ist 7,8; es wird vom Magnete angezogen und selbst magnetisch, verliert aber seinen Magnetismus, sobald man den Magnet entfernt; Stahl hingegen kann durch Bestreichen mit einem Magnete selbst in einen dauerhaften Magnet verwandelt werden. Die sonstigen Eigenschaften stimmen mit denen des technischen Eisens (S. 258) überein.

a. Verbindungen des Eisens.

Zweiwertig bildet Eisen die Ferro- oder Eisenoxydulverbindungen, welche große Ähnlichkeit mit denen der Magnesiumgruppe zeigen. Die Salze dieser Reihe sind weiß oder grün.

Dreiwertig bildet Eisen die Ferri- oder Eisenoxydverbindungen, welche im Gegensatz zu den entsprechenden Verbindungen

des Mangans, Kobalts und Nickels sehr beständig sind und sich im Verhalten den Aluminium- und Chromsalzen anschließen. Die Salze dieser Reihe sind braun oder gelb.

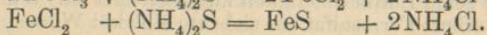
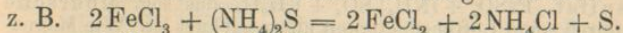
Sechswertig bildet Eisen die Eisensäure, welche wie die Mangansäure nur in ihren Verbindungen bekannt ist.

a. Ferroverbindungen.

Ferrosoxyd, Eisenoxydul, FeO , erhält man als sehr unbeständiges, schwarzes Pulver, wenn man Wasserstoff oder CO über auf 300° erhitztes Ferrioxyd leitet.

Ferrohydroxyd, Fe(OH)_2 , Eisenoxydulhydrat, entsteht durch Fällen von Ferrosalzlösungen mit Natron- oder Kalilauge als ein weißgrüner Niederschlag, der sich bei Luftzutritt rasch zu braunem Ferrihydroxyd oxydiert.

Ferrosulfid, FeS , Eisensulfür, erhält man durch Erhitzen von Eisen und Schwefel als eine kristallinische, metallglänzende, bronzefarbene, wasserunlösliche Masse, welche leicht schmilzt und sich in Säuren unter Entwicklung von H_2S löst: $\text{FeS} + 2\text{HCl} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$. Befeuchtet man ein inniges Gemenge von Eisen- und Schwefelpulver mit Wasser, so findet die Vereinigung schon bei gewöhnlicher Temperatur statt. Aus allen Eisensalzen fällt Ammoniumsulfid amorphes, schwarzes Ferrosulfid; Ferrisalze werden zuerst durch dasselbe zu Ferrosalzen unter Schwefelabscheidung reduziert:



Bei Luftzutritt oxydiert es sich in gelinder Hitze zum Teil zu Ferrosulfat; bei stärkerem Erhitzen bildet sich Schwefeldioxyd und Ferrioxyd: $2\text{FeS} + 7\text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2\text{SO}_2$.

Ferrochlorid, Eisenchlorür, FeCl_2 , Ferrum chloratum, erhält man beim Auflösen von Eisen in Salzsäure und Abdampfen bei Luftabschluss in hellgrünen, zerfließlichen Prismen, $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, die nicht ohne Zersetzung wasserfrei gemacht werden können. Wasserfrei erhält man es in weißen, schmelzbaren, flüchtigen Blättchen beim Erhitzen von Eisen in Salzsäuregas.

Ferrojodid, Eisenjodür, FeJ_2 , Ferrum jodatum. Gepulvertes Eisen wird mit Wasser übergossen und die entsprechende Menge Jod zugesetzt, worauf man eine grünliche Lösung erhält, aus der sich beim Verdampfen $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ in blaugrünen, monoklinen Kristallen ausscheidet. An der Luft oxydiert es sich zu Eisenoxyd unter Jodabscheidung; diese Zersetzung wird durch Zusatz von Zucker sehr verlangsamt, daher man das Präparat in

den Apotheken mit Zucker verrieben (*Ferrum iodatum saccharatum*) oder in Lösung mit Zucker versetzt (**Sirupus Ferri iodati*) aufbewahrt. **Liquor Ferri iodati* ist eine stets frisch zu bereitende, wässrige Ferrojodidlösung (siehe oben), welche 50 Proz. FeJ_2 enthält.

Ferrosulfat, Eisenvitriol, grünen Vitriol, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, erhält man rein durch Lösen von Eisen in verd. Schwefelsäure und Abdampfen in hellgrünen, monoklinen Kristallen, welche an trockener Luft verwittern (S. 77), an feuchter Luft sich mit braunem, basischen Ferrisulfat überziehen; als kristallinisches Pulver (**Ferrum sulfuricum purum*) erhält man es durch Fällen der Lösung mit Alkohol. Im großen stellt man Ferrosulfat dar, indem man gerösteten Eisenkies, FeS_2 , angefeuchtet an der Luft liegen läßt, wobei er sich zu Ferrosulfat oxydiert; man laugt dann mit Wasser aus und läßt kristallisieren (**Ferrum sulfuricum crudum*); beim Rösten des Eisenkieses entweicht die Hälfte des Schwefels als Schwefeldioxyd und wird zu Schwefelsäure verarbeitet; ferner erhält man Ferrosulfat bei der Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege (S. 209). Es ist in 1,5 Tln. kalten Wassers löslich, unlöslich in Alkohol, beim Glühen an der Luft in Ferrioxyd übergehend (S. 94).

Mit den Alkalisulfaten bildet es den entsprechenden Magnesiumverbindungen isomorphe Doppelsalze, von denen Eisenammoniumsulfat, $\text{FeSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, das sog. Mohrsche Salz, durch seine Luftbeständigkeit ausgezeichnet ist. Wie Magnesiumsulfat verliert Ferrosulfat das siebente Molekül Wasser erst bei 280° ; bei Rotglut zerfällt es in Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd und Eisenoxyd, $2\text{FeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_2 + \text{SO}_3$. (S. 94).

**Ferrum sulfuricum siccum*, $2\text{FeSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man als weißes Pulver durch Erhitzen von Ferrosulfat, bis es 35% an Wasser verliert und dann noch 15% Wasser enthält.

Ferrophosphat, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, findet sich mit $8\text{H}_2\text{O}$ als Vivianit in farblosen oder blauen, monoklinen Prismen, entsteht als weißer, in Essigsäure unlöslicher, in anderen Säuren löslicher Niederschlag beim Mischen einer Ferrosalzlösung mit Natriumphosphat; an der Luft oxydiert es sich rasch, wird graublau und bildet so das früher officinelle *Ferrum phosphoricum oxydulatum*.

Ferrokarbonat, FeCO_3 , findet sich als Spateisenstein in gelblichen, kristallinischen Massen oder in Romboedern, welche den Karbonaten des Calciums, Magnesiums, Zinks, Mangans isomorph sind. (Auch Nickelo- und Kobaltkarbonat sind bekannt und kristallisieren in mikroskopischen Romboedern.) Mit Thon gemengt bildet es als Thoneisenstein mächtige Lager. Man erhält es durch

Versetzen einer luftfreien Ferrosalzlösung mit Natriumkarbonat bei Luftausschluss als einen weißen Niederschlag, der an der Luft rasch in braunes Ferrihydroxyd übergeht; da Zuckerzusatz die Oxydation auf längere Zeit hindert, so ist ein Gemenge von 20 Th. Ferrokarbonat mit 80 Th. Zucker als *Ferrum carbonicum saccharatum officinell. In kohlensäurehaltigem Wasser ist Ferrokarbonat etwas löslich und findet sich so in den Stahlquellen.

β. Ferriverbindungen.

Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3 , kommt vielfach in der Natur vor (S. 255). Man erhält es durch Glühen von Eisenvitriol (bei der Fabrikation der rauchenden Schwefelsäure, S. 94) oder Eisenhydroxyden als amorphes, rotbraunes, schwer in Säuren lösliches Pulver.

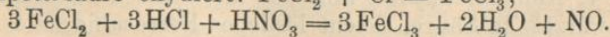
Ferrihydroxyd, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, Eisenoxydhydrat, ist im Brauneisenstein enthalten und bildet sich als Rost beim Liegen des Eisens an feuchter Luft. Man erhält es beim Vermischen einer Ferrisalzlösung mit überschüssiger Kalilauge oder Ammoniak als rotbraunen, in Wasser unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen Niederschlag, der beim vorsichtigen Erhitzen zu einer amorphen, körnigen Masse eintrocknet (Ferrum oxydatum fuscum). Frisch gefällt dient es als Gegengift bei Arsenvergiftungen (S. 142).

Mit Rohrzucker, $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, bildet es den sog. Eisenzucker, $2\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} + 7\text{H}_2\text{O}$, *Ferrum oxydatum saccharatum, welcher in Wasser leicht löslich ist.

*Sirupus Ferri oxydati ist eine Lösung von Eisenzucker in verdünntem Zuckersirup.

Flüssiges Eisenoxychlorid, Dialysierte Eisenoxydlösung, *Liquor Ferri oxychlorati, Ferrum hydrooxydatum dialysatum liquidum. Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in Ferrichlorid auf; bringt man die Lösung in einen Dialysator (S. 38), so bleibt schliesslich in demselben eine Lösung von Eisenoxychlorid, $\text{FeCl}_3 + 4\text{Fe}(\text{OH})_3$, als braunrote Flüssigkeit, in welcher das Chlor durch Silbernitrat nicht gefällt wird. Geringe Mengen von Alkalien, Alkalisalzen oder Schwefelsäure, sowie Aufkochen fällen das Ferrihydroxyd als rote Gallerte aus.

Ferrichlorid, Eisenchlorid, FeCl_3 , wird wasserfrei durch Erhitzen von Eisen im Chlorstrom in metallisch glänzenden, schwarzgrünen Blättchen erhalten. In Lösung erhält man es beim Auflösen von Ferrihydroxyd in Salzsäure, oder wenn man Eisen in Salzsäure löst und die erhaltene Ferrochloridlösung durch Chlor oder Salpetersäure oxydiert: $\text{FeCl}_2 + \text{Cl} = \text{FeCl}_3$;

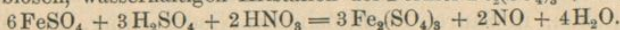


Nach dem Abdampfen dieser Lösung bis zum spez. Gew. 1,57 erstarrt dieselbe vollständig zu einer gelben, kristallinischen Masse, $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ (*Ferrum sesquichloratum); dampft man weiter bis zur Sirupdicke ab, so scheiden sich beim Erkalten rotbraune Kristalle, der Formel $\text{FeCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, ab. Das Salz ist sehr zerfließlich, leicht löslich in Wasser, Alkohol und Äther.

*Liquor Ferri sesquichlorati, Ferrum sesquichl. solutum, ist eine wässrige Lösung, 29% $\text{FeCl}_3 = 40\%$ Fe enthaltend.

*Tinctura Ferri chlorati aetherea, Spiritus Ferri sesquichl. aethereus, ist eine Lösung von 2,9 Tln. $\text{FeCl}_3 = 1$ Tl. Eisen in 100 Tln. Äther-Alkohol, welche dem Sonnenlichte ausgesetzt wird, wodurch teilweise Reduktion zu Ferrochlorid stattfindet und das freie Chlor substituierend auf den Alkohol wirkt.

Ferrisulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, erhält man durch Zusatz von Salpetersäure zu einer mit der entsprechenden Menge Schwefelsäure versetzten Lösung von Ferrosulfat und Abdampfen zur Sirupdicke in farblosen, wasserhaltigen Kristallen der Formel $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.

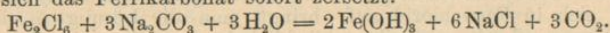


Ferriammoniumsulfat, $\text{Fe}(\text{NH}_4)(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, Ammoniak-eisenaun, Ferrum sulfuricum oxydatum ammoniatum, bildet amethystfarbene, durchsichtige, wasserlösliche Oktaeder.

Ferriphosphat, $\text{FePO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, Ferrum phosphoricum oxydatum, ist ein weißes, in Mineralsäuren lösliches Pulver.

Ferripyrophosphat, $\text{Fe}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$, ist ein weißes, wasserunlösliches Pulver, mit Natriumpyrophosphat das wasserlösliche Ferrum et natrium pyrophosphoricum bildend.

Ferrikarbonat, $\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$, ist nicht bekannt. Versetzt man Ferrisalzlösung mit Natriumkarbonat, so entsteht Ferrihydroxyd, da sich das Ferrikarbonat sofort zersetzt:



γ. Höhere Eisenverbindungen.

Eisensäure, H_2FeO_4 , ist wie Mangansäure frei unbekannt.

Kaliumferrat, eisensaures Kalium, K_2FeO_4 , erhält man durch Zusammenschmelzen von Eisen und Kaliumnitrat: $\text{Fe} + 2\text{KNO}_3 = \text{K}_2\text{FeO}_4 + 2\text{NO}$; es bildet rote Prismen, isomorph dem Kaliumchromat und Kaliumsulfat, in Wasser mit roter Farbe löslich; durch viel Wasser, durch Säuren oder beim Stehen an der Luft entfärbt sich die Lösung unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Ferrihydroxyd: $2\text{K}_2\text{FeO}_4 + 5\text{H}_2\text{O} = 4\text{KOH} + 2\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{O}$.

b. Erkennung der Eisenverbindungen.

1. Ammoniumsulfid fällt aus allen Eisensalzlösungen schwarzes, in Säuren leicht lösliches Ferrosulfid (S. 261).

2. Ferrocyankalium erzeugt in Ferrosalzen weisse, rasch hellblau werdende Fällung, in Ferrisalzen sofort tiefblaue Fällung von Berlinerblau (siehe „Cyanverbindungen“).

3. Ferricyanikalium erzeugt in Ferrosalzen sofort tiefblaue Fällung von Turnbullsblau (siehe „Cyanverbindungen“); in Ferrisalzen bewirkt es keine Fällung, sondern nur rotbraune Färbung.

4. Gelöste Gerbsäure (siehe diese) erzeugt in Ferrosalzen keine Veränderung, in Ferrisalzen sofort einen blauschwarzen Niederschlag (Farbstoff der Galläpfeltinte).

5. Sulfocyanikalium (siehe dieses) erzeugt in Ferrosalzen keine Veränderung, in Ferrisalzen eine blutrote Färbung von löslichem Sulfoycaneisen, $\text{Fe}(\text{CNS})_3$.

2. Kobalt oder Cobaltum.

Atomgewicht 58,7 = Co.

Vorkommen. Nicht frei und nicht sehr verbreitet, besonders als Speiskobalt (CoAs_2), Glanzkobalt (CoS.As), Kobaltkies (Co_3S_4), Kobaltblüte, $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Darstellung. In allen Kobalterzen ist Co teilweise durch isomorphes Ni, Fe, Mn vertreten, und geschieht die Trennung von diesen Metallen auf ähnliche, sehr umständliche Art wie bei der quantitativen Analyse. Man erhält hierbei schliesslich das Chlorür oder Oxydul des Kobalts, welche im Wasserstoffstrome, das Oxydul auch mit Kohle, reduziert werden. Die Reduktion mit Kohle wird derart ausgeführt, daß man Kobaltoxydul mit Mehl zu einem Teig knetet, diesen in kleine Würfel formt, welche getrocknet, zwischen Kohlenpulver in großen Tiegeln heftig geglüht, und als Würfelkobalt in den Handel gebracht werden.

Eigenschaften. Rötlichweisses, dehnbares, zähes, stark glänzendes Metall, vom spez. Gew. 8,9, welches so schwer schmelzbar wie Eisen ist und wie dieses vom Magnet angezogen wird, sowie vorübergehend magnetisch und auch passiv (S. 259) gemacht werden kann; an trockener und feuchter Luft verändert es sich nicht, Wasser zersetzt es bei Rotglut, von Salz- und Schwefelsäure wird es langsam, von Salpetersäure rasch gelöst.

a. Verbindungen des Kobalts.

1. Zweiwertig bildet Kobalt die Kobalto- oder Kobaltoxydulverbindungen. Diese verhalten sich den Magnesiumverbindungen ähnlich (S. 203 und 250) und sind sehr beständig. Die

Salze dieser Reihe sind meistens wasserhaltig rot, wasserfrei blau gefärbt und mit den entsprechenden Eisenverbindungen isomorph.

2. Dreiwertig bildet Kobalt die Kobalti- oder Kobaltoxydverbindungen. Die Salze dieser Reihe sind nicht isoliert, da Kobaltioxyd, in Säuren gelöst, beim Erwärmen unter Entwicklung von Sauerstoff, beziehungsweise von Chlor, Kobaltosalze bildet (S. 267).

α. Kobaltverbindungen.

Kobaltmonoxyd, Kobaltoxydul, CoO , durch Glühen des Kobaltohydroxyds oder Kobaltokarbonats bei Luftabschluss als grünlichbraunes, beständiges Pulver erhalten, giebt beim Erhitzen an der Luft schwarzes Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4 .

Kobaltohydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_2$, Ätzkali fällt aus Kobaltosalzen blaues, basisches Salz, welches beim Kochen in das rosenrote Kobaltohydroxyd, beim Stehen an der Luft in grünes Kobaltokobaltihydroxyd übergeht.

Kobaltsulfid, Kobaltsulfür, CoS , entsteht als schwarzer, in verdünnter Salzsäure unlöslicher Niederschlag, wenn eine Kobaltosalzlösung mit Ammoniumsulfid gefällt wird.

Kobaltosulfat, $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in monoklinen, braunroten Prismen und verhält sich wie die Sulfate der Magnesiumgruppe (S. 203). Auch wasserfrei hat es rote Farbe.

Kobaltchlorid, Kobaltchlorür, CoCl_2 , kristallisiert aus der wässrigen Lösung in roten, monoklinen Prismen, $\text{CoCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welche beim Erhitzen in das wasserfreie, blaue Salz übergehen. Mit der blafsroten Lösung geschriebene Worte kann man erst beim Erwärmen lesen, da dann die vorher kaum sichtbare rosafarbene Schrift blau wird (Sympathetische Tinte, Barometerblumen).

Kobaltonitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, zeigt die Farbe und das Verhalten des Chlorids. Findet Anwendung bei der Lötrohranalyse.

Kobaltosilikat bildet einen Bestandteil der blauen Gläser. Die Smalte genannte blaue Farbe ist Kalium- und Kobaltosilikat und wird dargestellt, indem man Kobalterz mit Sand und Pottasche schmilzt und die blaue, glasartige Schlacke pulvert.

Kobaltoaluminat. THENARDS Blau, Kobaltultramarin, $\text{Co}(\text{AlO}_2)_2$, entsteht beim Glühen von Thonerde mit Kobaltosalzen.

Rinmanns Grün, grüner Zinnober, $\text{ZnO} \cdot \text{CoO}$, wird durch Glühen von Zinkoxyd mit Kobaltsalzen erhalten (S. 207).

β. Kobaltverbindungen.

Kobaltioxyd, Kobaltsesquioxyd, Co_2O_3 , wird durch schwaches Glühen von Kobaltonitrat als schwarzbraunes Pulver erhalten, das beim stärkeren Erhitzen, wie das Monoxyd, in schwarzes

Kobaltoxydoxydul, Co_3O_4 , = $(\text{CoO} + \text{Co}_2\text{O}_3)$, übergeht.

Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_2$, entsteht, wenn zu in Wasser suspendiertem Kobaltohydroxyd Chlor geleitet wird, als braunschwarzes Pulver: $\text{Co}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl} = \text{Co}(\text{OH})_2 + \text{HCl}$. In Säuren löst sich Kobaltioxyd und Kobaltihydroxyd bei guter Abkühlung mit braungelber Farbe; die so erhaltenen Kobaltisalze

lassen sich aber nicht isolieren, da sie sich bald zu zersetzen beginnen und entweder unter Sauerstoffentwicklung, oder wie das Chlorid unter Chlorentwicklung, in Kobaltosalze übergehen. Selbst bei geringer Erwärmung findet dieser Zerfall sofort statt.

Kobaltisalze. Kobaltioxyd und Kobaltihydroxyd verhalten sich wie Superoxyde, bilden daher keine entsprechenden einfachen Salze, hingegen sind eigentümliche beständige Verbindungen mit Ammoniak, die Kobaltaminsalze, bekannt, z. B. $\text{CoCl}_3 + 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (siehe unten 5), ferner einige beständige Doppelsalze, z. B.

Kaliumkobaltinitrit, $\text{Co}(\text{NO}_2)_3 + 6\text{KNO}_2$, welches sich als gelber Niederschlag abscheidet, wenn man eine Kobaltosalzlösung mit Essigsäure und Kaliumnitrit versetzt. Es dient zur Trennung von Kobalt und Nickel, weil letzteres keine entsprechende, unlösliche Verbindung bildet, sowie zum Nachweise von Kaliumverbindungen. Es ist die charakteristische Verbindung des Kobalts und wird als Farbe unter dem Namen Kobaltgelb gebraucht.

b. Erkennung der Kobaltverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen geben sie schön blaugefärbte, glasartige Massen.

2. Ammoniumsulfid fällt schwarzes, in verd. Salzsäure unlösliches Kobaltosulfid. (Alle anderen nur durch Ammoniumsulfid fällbaren Metalle, ausgenommen Nickel, bilden in verd. Salzsäure lösliche Sulfide.)

3. Kaliumnitrat fällt aus mit Essigsäure versetzten Kobaltosalzlösungen gelbes Kaliumkobaltinitrit (siehe oben).

4. Alkalilauge fällt blaue, basische Kobaltosalze (siehe $\text{Co}(\text{OH})_2$).

5. Ammoniak fällt blaue, basische Kobaltosalze, löslich im Überschusse des Ammoniaks mit brauner Farbe, welche an der Luft allmählich rot wird. Hierbei entstehen Kobaltverbindungen mit Ammoniak (z. B. $\text{CoCl}_3 \cdot 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$), welche Kobaltaminsalze heißen.

3. Nickel.

Atomgewicht 58,9 = Ni.

Vorkommen. In den Kobalterzen (S. 265); ferner als Kupfernichel (NiAs), Nickelglanz (NiAsS), Nickelkies (NiS), in welchen Erzen Ni teilweise durch Co ersetzt ist. Fast kobaltfrei ist der Garnierit, ein Nickelmagnesiumsilikat aus Neukaledonien.

Darstellung. Aus dem Nickeloxydul oder Nickelchlorür durch Reduktion analog dem Kobaltmetall.

Eigenschaften. Silberweißes, dehnbares, zähes Metall, geschmolzen vom spez. Gewicht 8,8, an der Luft beständig, bei Rotglut Wasser zersetzend, langsam in Salz- und Schwefelsäure, rasch in Salpetersäure löslich. Wird vom Magnet angezogen und kann, wie Eisen, magnetisch sowie passiv gemacht werden. Dient wegen seiner Silberfarbe und Beständigkeit zum Überziehen anderer Metalle (Vernickelung).

a. Legierungen des Nickels (siehe S. 210).

b. Verbindungen des Nickels.

Dieselben entsprechen in ihrer Zusammensetzung und ihrem Verhalten denen des Kobalts und werden wie diese erhalten.

α. Nickelverbindungen.

Nickelooxyd, NiO, bildet ein graues Pulver.

Nickelhydroxyd, Ni(OH)₂, wird aus Nickelsalzen durch Alkalihydroxyd als grüner, im Gegensatz zu Co(OH)₂ luftbeständiger, Niederschlag erhalten, löslich in NH₃ mit blauer Farbe zu NiO + NH₃.

Nickelosulfid, NiS, ist wie CoS in verd. HCl unlöslich.

Nickelosalze sind wasserfrei gelb, wasserhaltig grün.

β. Nickelverbindungen.

Nickelhydroxyd, Ni(OH)₂, **Nickelioxyd**, Ni₂O₃, entstehen und verhalten sich wie die analogen Kobaltverbindungen.

Nickelisalze sind selbst nicht in Lösung bekannt, da sowohl Nickelioxyd wie Nickelhydroxyd sich schon in der Kälte in Säuren unter Sauerstoff- resp. Chlorentwicklung zu Nickel-Salzen lösen, also sich wie Superoxyde verhalten (siehe Kobaltisalze).

c. Erkennung der Nickelverbindungen.

1. Mit Borax oder Phosphorsalz zusammengeschmolzen, geben sie dunkelrotes, beim Erkalten blafsgelbes Glas.
2. Alkalilauge fällt grünes Nickelhydroxyd, Ni(OH)₂.
3. Ammoniak fällt nur teilweise grünes Nickelhydroxyd, löslich im Überschusse des Ammoniaks mit blauer Farbe.
4. Gegen Ammoniumsulfid verhalten sie sich wie die Kobaltsalze; von Kaliumnitrit werden sie nicht gefällt.

Gruppe des Goldes.

Gold. Platin. Iridium.

Osmium. Palladium. Rhodium. Ruthenium.

Diese Metalle werden von Salpetersäure (Ausnahme Palladium und Osmium), nicht angegriffen und nur von Königswasser

oder anderen chlorhaltigen Flüssigkeiten aufgelöst. Sie zersetzen Wasser auch bei höherer Temperatur nicht und werden schon aus ihren sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff als Sulfide gefällt. Ihre Oxyde zerfallen beim Glühen in Metall und Sauerstoff (Ausnahme Ruthenium und Osmium), weshalb man sie edle Metalle nennt. (S. 169). Sie schliessen sich der Eisengruppe an, indem sie, mit Ausnahme des Goldes, den Kobaltaminsalzen (S. 267) analoge Verbindungen bilden; einige bilden auch den Cyaniden des Eisens und den Manganaten analoge Verbindungen. (Vergleiche die Stellung dieser Metalle im periodischen Systeme, S. 45.) Wertigkeit des Goldes, S. 271.

Die niederen Oxyde sind schwache Basen, die höheren mit Ausnahme derjenigen des Palladiums säurebildende Oxyde.

Die an das Gold sich anschliessenden 6 Metalle bilden die Gruppe der Platinmetalle; dieselben finden sich stets gediegen und zwar miteinander legiert, als Platinerz. In ihrem chemischen Verhalten schliessen sich je 2 der nachfolgend nebeneinanderstehenden Metalle eng aneinander an, während die untereinanderstehenden Glieder fast gleiches Atom- und Volumgewicht besitzen.

Platin, Palladium treten 2- und 4wertig auf.

Iridium, Rhodium treten 2-, 4- und 6wertig auf.

Osmium, Ruthenium treten 2-, 4-, 6- und 8wertig auf.

Man unterscheidet die Gruppe der leichten Platinmetalle (Pd, Rh, Ru) mit dem spez. Gew. 11,8—12,1 und die Gruppe der schweren Platinmetalle (Pt, Ir, Os) mit dem spez. Gew. 21,1—22,4.

Die nach dem Platin beschriebenen Metalle werden bei der Platindarstellung aus den Rückständen gewonnen.

1. Gold oder Aurum.

Atomgewicht 196,7 = Au.

Vorkommen. Fast nur gediegen und legiert mit Silber in den krystallinischen Felsarten oder in dem durch die Verwitterung der Gesteine gebildeten Schutte und Sande. Die grössten Mengen werden in Kalifornien, Australien, Brasilien, Ostafrika und Rußland gefunden. Fast alle Flüsse führen ganz geringe Mengen Gold in ihrem Sande mit sich.

Darstellung. Das goldhaltige, zerstampfte Gestein und der goldhaltige Sand werden mit Wasser geschlemmt, wobei alle leichteren Teile fortgeführt werden, während das Gold zurückbleibt (Goldwäscherei); oder man entzieht dem Sande das Gold durch Zusammenreiben mit Quecksilber, mit welchem es sich amalgamiert, und trennt letzteres durch Destillation vom gelösten Golde. Sehr goldarme Erze werden fein gemahlen mit wässriger

Kaliumcyanidlösung, bei Luftzutritt, ausgezogen, wobei alles Gold als Goldcyanür-Cyankalium, $\text{AuCN} + \text{KCN}$, in Lösung geht und durch den galvan. Strom oder durch Zink oder Aluminium hieraus metallisch abgeschieden werden kann.

Das so gewonnene Gold wird von dem fast stets vorhandenen Silber getrennt entweder durch Behandeln mit Salpetersäure, (welche deshalb Scheidewasser heißt), oder durch Kochen mit konz. Schwefelsäure, wobei das Gold ungelöst zurückbleibt. Chemisch reines Gold erhält man durch Lösen des käuflichen Metalles in Königswasser und Versetzen mit Ferrosulfatlösung, wodurch das entstandene Goldchlorid reduziert wird und Gold als feines, braunes Pulver ausfällt, welches durch Schmelzen mit Borax und Salpeter zusammenhängend erhalten wird. Auch im großen gewinnt man jetzt Gold durch Behandeln der gerösteten Erze mit Chlor und Ausfällen des Goldes aus dem gelösten Goldchlorid mit Ferrosulfat: $\text{AuCl}_3 + 3\text{FeSO}_4 = \text{Au} + \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{FeCl}_3$.

Eigenschaften. Gelbes, glänzendes Metall, fast bleiweich, vom spez. Gew. 19,3, schmilzt bei Weißgluthitze, verflüchtigt sich bei sehr hoher Temperatur. Ist das dehnbarste aller Metalle und kann zu sehr dünnen Blättchen (Blattgold, Aurum foliatum) ausgeschlagen werden, welche mit grüner Farbe durchsichtig sind. Weder Sauerstoff, noch Schwefel, noch Säuren verbinden sich direkt damit, hingegen löst es sich leicht in Chlor enthaltenden oder entwickelnden Flüssigkeiten (Königswasser, Chlorwasser) zu Aurichlorid, AuCl_3 , in Cyankalium (KCN) bei Gegenwart von Sauerstoff zu AuCN.KCN .

a. Legierungen des Goldes.

Reines Gold ist zu weich, um für sich verarbeitet zu werden; man legiert es deshalb mit Silber oder Kupfer, wodurch es härter und leichter schmelzbar wird, ohne daß die Farbe leidet. Den Gehalt der Legierungen an reinem Golde drückte man bisher in Karaten aus; das halbe Pfund oder die Mark hatte 24 Karat; zu guten Goldwaren gebrauchte Legierung ist 14karätig, d. h. sie besteht aus 14 Tln. Gold und 10 Tln. Kupfer. Jetzt bezeichnet man allgemein reines Gold als $\frac{1000}{1000}$ und deutet den Gehalt der Legierungen durch Tausendstel an. Das Metall der deutschen Goldmünzen hat einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$, d. h. es enthält $\frac{1}{10}$ Kupfer.

b. Verbindungen des Goldes.

Gold bildet dem Thallium analog zusammengesetzte Verbindungen, indem es einwertig in den Auroverbindungen, dreiwertig in den Auriverbindungen auftritt; ausser den Haloidsalzen sind keine einfachen, hingegen einige Doppelsalze bekannt.

α. Auroverbindungen.

Aurooxyd, Goldoxydul, Au_2O , entsteht durch Einwirkung von Alkalihydroxyden auf Aurochlorid als dunkelviolettes Pulver, bei 250° in $Au_2 + O$ zerfallend.

Aurochlorid, Goldchlorür, $AuCl$, entsteht beim Erhitzen von Aurichlorid auf 180° als weisses, wasserunlösliches Pulver, beim Glühen in $Au + Cl$ zerfallend.

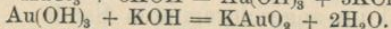
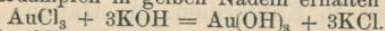
β. Auriverbindungen.

Aurioxid, Goldsäureanhydrid, Goldoxyd, Au_2O_3 , ist ein braunes Pulver, das sich sonst wie Aurihydroxyd verhält und beim Erhitzen über 200° in $Au_2 + 3O$ zerfällt; Darstellung siehe „Aurate“.

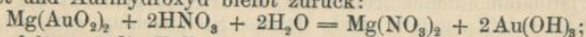
Aurihydroxyd, Goldsäure, $Au(OH)_3$, ist ein rotbraunes Pulver, das sich am Lichte unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. In Salzsäure löst es sich zu Aurichlorid, von Oxysäuren wird es nicht angegriffen, hingegen löst es sich in den Hydroxyden der Alkalien unter Bildung von Auraten. Darstellung siehe „Aurate“.

Die Aurate oder goldsauren Salze leiten sich von der frei nicht gekannten Metagoldsäure, $HAuO_2$, ab.

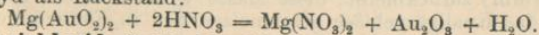
Wird Aurichloridlösung mit Kalilauge versetzt, so entsteht ein Niederschlag von Aurihydroxyd, der sich leicht im Überschusse des Fällungsmittels zu Kaliumaurat, K_3AuO_2 , löst, welches beim vorsichtigen Verdampfen in gelben Nadeln erhalten wird.



Erwärmt man eine Goldchloridlösung gelinde mit Magnesiumoxyd, so erhält man eine gelbe Fällung von Magnesiumaurat; behandelt man die Fällung mit verd. Salpetersäure, so wird das Magnesium gelöst und Aurihydroxyd bleibt zurück:



behandelt man die Fällung mit konz. Salpetersäure, so erhält man Aurioxid als Rückstand:



Aurichlorid, Goldchlorid, $AuCl_3$, erhält man durch Lösen von Gold in Königswasser oder Chlorwasser und Eindampfen der Lösung als braune, zerfließliche Masse. Mit anderen Metallechloriden bildet es schön krystallisierte, gelbe Doppelsalze, z. B. = $2AuCl_3 + 2KNO_3 =$

Chlorgoldnatrium, $AuCl_2 + NaCl + 2H_2O$; dasselbe bildet gemischt mit $NaCl$ das *Auro-Natrium chloratum.

Goldoxydammoniak, Knallgold, $Au_2O_3 + 4NH_3$, erhält man als gelbbraunen Niederschlag, wenn man Goldchloridlösung mit Ammoniak versetzt; dasselbe explodiert beim gelinden Erwärmen, Reiben, Schlagen mit größter Heftigkeit.

*2 AuCl₃ + 2 KNO₃ =
2 AuCl₂ + 2 NaCl + 2 H₂O*

Aurisulfid, Goldsulfid, Au_2S_3 , wird als schwarzer Niederschlag aus Goldsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff erhalten; von Säuren löst es nur Königswasser, von Alkalisulfiden wird es unter Bildung von Sulfogoldsalzen (S. 143) gelöst, welche sich von der frei unbekanntenen Sulfogoldsäure, H_3AuS_3 , ableiten.

b. Erkennung der Goldverbindungen.

1. Mit Soda auf Kohle geglüht liefern sie gelbglänzende, dehnbare Körnchen von Gold.

2. Zink, Eisen, Kupfer und viele andere Metalle, ferner reduzierende Stoffe, wie Ferrosulfat, Arsensäureoxyd, Schwefeldioxyd, Oxalsäure etc., fallen aus Goldlösungen metallisches Gold als braunes Pulver, welches beim Reiben mit einem harten Körper Metallglanz annimmt.

3. Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Aurisulfid, leicht löslich in gelbem Ammoniumsulfid zu $(\text{NH}_4)_3\text{AuS}_3$.

4. Stannochloridlösung, welche etwas Stannchlorid enthält, erzeugt in Goldlösungen eine purpurrote Fällung, aus Stannioxyd und fein verteiltem, metallischen Golde bestehend, welche als Goldpurpur des Cassius in der Glasmalerei Verwendung findet.

2. Platin.

Atomgewicht 194,3 = Pt.

Vorkommen. Stets gediegen und zwar legiert mit den übrigen Platinmetallen (S. 269) als Platinerz in kleinen Metallkörnern in Kalifornien, Australien, auf Sumatra und am Ural im angeschwemmten Sande.

Darstellung. Man behandelt Platinerz mit Königswasser, wobei legiertes Osmium-Iridium zurückbleibt, dampft die erhaltene Lösung etwas ab und setzt Ammoniumchlorid zu, wodurch Platin als Platinammoniumchlorid, $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PtCl}_4$, gemengt mit etwas $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{IrCl}_4$, gefällt wird. Dieser Niederschlag wird geglüht, worauf Iridium haltiges Platin als graue poröse Masse (Platin-schwamm) zurückbleibt; diese Masse wird in einem Kalktiegel durch das Knallgasgebläse geschmolzen und in Formen gegossen. Die vom Ammoniumplatinchloridniederschlage abfiltrierte Lösung enthält noch die Chloride des Palladiums, Rhodiums, Rutheniums und eines Teils des Iridiums; diese werden durch Eisen als metallische Pulver herausgefällt und nach verschiedenen Methoden getrennt.

Eigenschaften. Das Platin ist im dichten Zustande ein zinnweißes, weiches Metall vom spez. Gew. 21,5, nur im Knallgasgebläse schmelzbar, nur in Königswasser löslich, durch kein Oxydationsmittel direkt oxydierbar.

Platin des Handels enthält etwa 2^o/_o Iridium (siehe Darstellung), wodurch es härter und weniger leicht von Reagenzien angegriffen wird. Sehr feinverteilt als schwarzes, glanzloses Pulver (Platinmohr, Platinschwarz) erhält man Platin, wenn man es aus seinen Lösungen durch metallisches Zink oder Eisen fällt, oder seine Lösung mit Alkalilauge und organischen, reduzierenden Körpern, wie Traubenzucker, Alkohol, Glycerin erhitzt.

Von schmelzenden Hydroxyden, Sulfiden, Nitraten und Cyaniden der Alkalien wird es angegriffen; mit Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Silicium und den meisten Metallen bildet es leichtschmelzende Legierungen, so daß man diese Metalle und deren leicht reduzierbare Verbindungen nicht in Platintiegeln glühen darf; beim Glühen mit Kohle oder Kieselerde nimmt es Kohle und Silicium auf, wird spröde und rissig, weshalb man Platintiegel nicht auf freiem Kohlenfeuer oder rufsender Flamme glühen darf.

Das Platin besitzt, namentlich feinverteilt als Platinschwamm und Platinmohr, die Eigenschaft Gase, besonders Sauerstoff, zu absorbieren; diese verdichteten Gase zeigen viel energischere Eigenschaften, als im freien Zustande, so daß z. B. mit Sauerstoff gesättigtes Platin schon bei gewöhnlicher Temperatur Oxydationen vollbringt, die durch freien Sauerstoff erst bei hoher Temperatur bewirkt werden; bringt man Platinschwamm in Knallgas, so kommt er durch die an seiner Oberfläche stattfindende Verdichtung des Wasserstoffes und Sauerstoffes ins Glühen und entzündet das Gasgemisch; ebenso wirkt er, wenn auf ihn bei Luftzutritt Wasserstoff geleitet wird (S. 61); tropft man Alkohol auf Platinmohr, so oxydiert er sich zu Essigsäure etc. Das Platin wird bei diesen Vorgängen nicht verändert (S. 8).

a Verbindungen des Platins.

Platin ist in den Oxydul- oder Platinverbindungen zweiwertig, in den Oxyd- oder Platinverbindungen vierwertig.

α. Platinverbindungen.

Platinchlorid, Platinchlorür, $PtCl_2$, entsteht beim Erhitzen von Platinchlorid auf 200° als grünes, wasserunlösliches Pulver, welches mit den Alkalichloriden leicht lösliche Doppel-

salze bildet, wie z. B. $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NaCl}$; beim Erwärmen mit Alkalihydroxyden entsteht aus Platinchlorid

Platinhydroxyd, $\text{Pt}(\text{OH})_2$, als schwarzes Pulver.

β. Platinverbindungen.

Platinhydroxyd, Platinsäure, $\text{Pt}(\text{OH})_4$, Darstellung siehe unten, ist ein rotbraunes Pulver, das erhitzt in schwarzes

Platinioxyd, PtO_2 , übergeht. Beide lösen sich in Säuren zu den entsprechenden Platinsalzen, z. B. $\text{Pt}(\text{SO}_4)_2$; von Alkalihydroxyden werden sie gelöst, indem sich

Platinsaure Salze oder Platinate, z. B. K_4PtO_4 , bilden.

Versetzt man eine Platinchloridlösung mit Kalilauge, so bildet sich ein rotbrauner Niederschlag von Platinhydroxyd, der sich im Überschusse des Fällungsmittels zu Kaliumplatinat löst. Aus dieser Lösung fällt Essigsäure wieder Platinhydroxyd aus.

Platinichlorid, PtCl_4 , erhält man durch Lösen des Platins in Königswasser und Abdampfen in roten, zerfließlichen Kristallen, welche bei 200° in Platinchlorid, PtCl_2 , bei höherer Temperatur in Platin verwandelt werden. Es bildet mit den Chloriden der Alkalimetalle und des Ammoniums Doppelsalze, z. B. $2\text{KCl} + \text{PtCl}_4$, von denen nur das Lithium- und Natriumplatinichlorid leicht löslich in Wasser sind, welche Eigenschaften zu deren Trennung von den anderen Alkalisalzen benutzt wird.

Platinisulfid, PtS_2 , entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Platinisalzlösungen als schwarzer Niederschlag, in keiner Säure außer Königswasser löslich; in Alkalisulfiden löst es sich langsam unter Bildung von Sulfoplatinsalzen (S. 144) auf, welche sich von den frei bekannten Sulfoplatinsäuren, $\text{H}_4\text{Pt}_3\text{S}_6$ und H_2PtS_6 , ableiten.

b. Erkennung der Platinverbindungen.

Aus den Platinsalzen wird durch H_2S Platinsulfid abgeschieden und aus der Lösung des Platinsulfids in Königswasser durch Zusatz von Chlorammonium oder Chlorkalium das entsprechende Platindoppelsalz (S. 180), oder durch Zink etc. (S. 206) metallisches Platin gefällt.

3. Palladium.

Atomgewicht 106,0 = Pd.,

ist weiß, leichter schmelzbar als Platin, vom spez. Gew. 11,8; feinverteilt löst es sich beim Kochen mit konz. Salz-, Schwefel- oder Salpetersäure; es besitzt die Eigenschaft, Wasserstoff bis zum 980fachen seines Volumens unter Bildung von Palladiumwasserstoff, Pd_4H_2 , zu absorbieren, nimmt aber nicht, wie Platin, auch andere Gase auf. Mit Wasserstoff beladenes Palladium wird spez. leichter, behält sein metallisches Aussehen, verhält sich wie eine Legierung (S. 61) und wirkt so energisch reduzierend wie Wasserstoff in statu nascendi. Palladium tritt in

den Oxydul- oder Palladoverbindungen zweiwertig, in den Oxyd- oder Palladiverbindungen vierwertig auf. Die Palladoverbindungen sind wohl charakterisiert und zeichnen sich durch ihre Beständigkeit aus. PdCl_4 entsteht beim Auflösen des Pd in Königswasser und giebt mit Alkalichloriden ziemlich lösliche Doppelsalze, z. B. $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{PdCl}_4$.

4. Iridium. 5. Rhodium. 6. Ruthenium.

Atomgewicht

192,5 = Ir.

Atomgewicht

102,7 = Rh.

Atomgewicht

101,4 = Ru.

Spez. Gew. 22,38.

Spez. Gew. 12,1.

Spez. Gew. 12,3.

Weisse Metalle, noch schwerer schmelzbar als Platin. Sie sind rein in Säuren und Königswasser unlöslich, mit Platin legiert teilweise löslich. Ir_2Cl_6 , Rh_2Cl_6 , Ru_2Cl_6 , bilden sich beim Glühen der betr. Metalle im Chlorstrom; dieselben geben mit den Alkalichloriden gut kristallisierende, ziemlich lösliche Doppelsalze, z. B. $\text{Ru}_2\text{Cl}_6 \cdot 4\text{KCl}$, $\text{Ir}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl}$, $\text{Rh}_2\text{Cl}_6 \cdot 6\text{KCl}$. Beim Lösen von Ru und Ir in Königswasser entstehen RuCl_4 und IrCl_4 , welche mit Alkalichloriden ziemlich lösliche Doppelsalze, $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{RuCl}_4$ und $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{IrCl}_4$, geben. RhCl_4 ist nicht bekannt.

7. Osmium.

Atomgewicht 190,3 = Os,

ist der schwerste aller Körper, spez. Gew. 22,4 und sintert beim stärksten Erhitzen nur zusammen ohne zu schmelzen und bildet eine spröde, schwarzblaue Masse. Beim Glühen an der Luft, sowie beim Behandeln mit Salpetersäure oder Königswasser, wird es zu Osmiumtetroxyd oxydiert. Geglühtes Osmium ist in Säuren und Königswasser unlöslich, ebenso Legierungen von Osmium-Iridium, wie sie sich z. B. in den Platinerzen finden.

Osmiumtetroxyd, Überosmiumsäureanhydrid, OsO_4 , Darstellung oben, bildet farblose Prismen, etwas unter 100° schmelzend, bei wenig höherer Temperatur sublimierend, leicht in Wasser löslich. Sein Geruch ist unerträglich stechend, sein Dampf greift die Augen und Atmungsorgane heftig an, auf der Haut erzeugt es schmerzlichen Ausschlag. Es dient in der Histologie unter dem falschen Namen Osmium- oder Überosmiumsäure zum Härten, sowie zum Färben, indem organische (und reduzierende) Stoffe daraus das Osmiummetall pulverförmig abscheiden.

Osmiumsäure, H_2OsO_4 , wird aus Kaliumosmat durch verd. anorg. Säuren als schwarzes, lockeres Pulver abgeschieden.

Kaliumosmat, $\text{K}_2\text{OsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet rote Oktaeder, entsteht beim Schmelzen von Osmium mit $\text{KOH} + \text{KNO}_3$, dient zu subkutanen Injektionen in der Medizin.

Osmiumchloride, OsCl_2 , Os_2Cl_6 und OsCl_4 , entstehen beim Erhitzen von Osmium im Chlorstrom und bilden mit Alkalichloriden den Rutheniumchloriden analoge Doppelsalze.