



This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

- + *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.
- + *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.
- + *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.
- + *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at <http://books.google.com/>



Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

- + *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.
- + *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.
- + *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.
- + *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.


Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter <http://books.google.com> durchsuchen.



QB 35 243

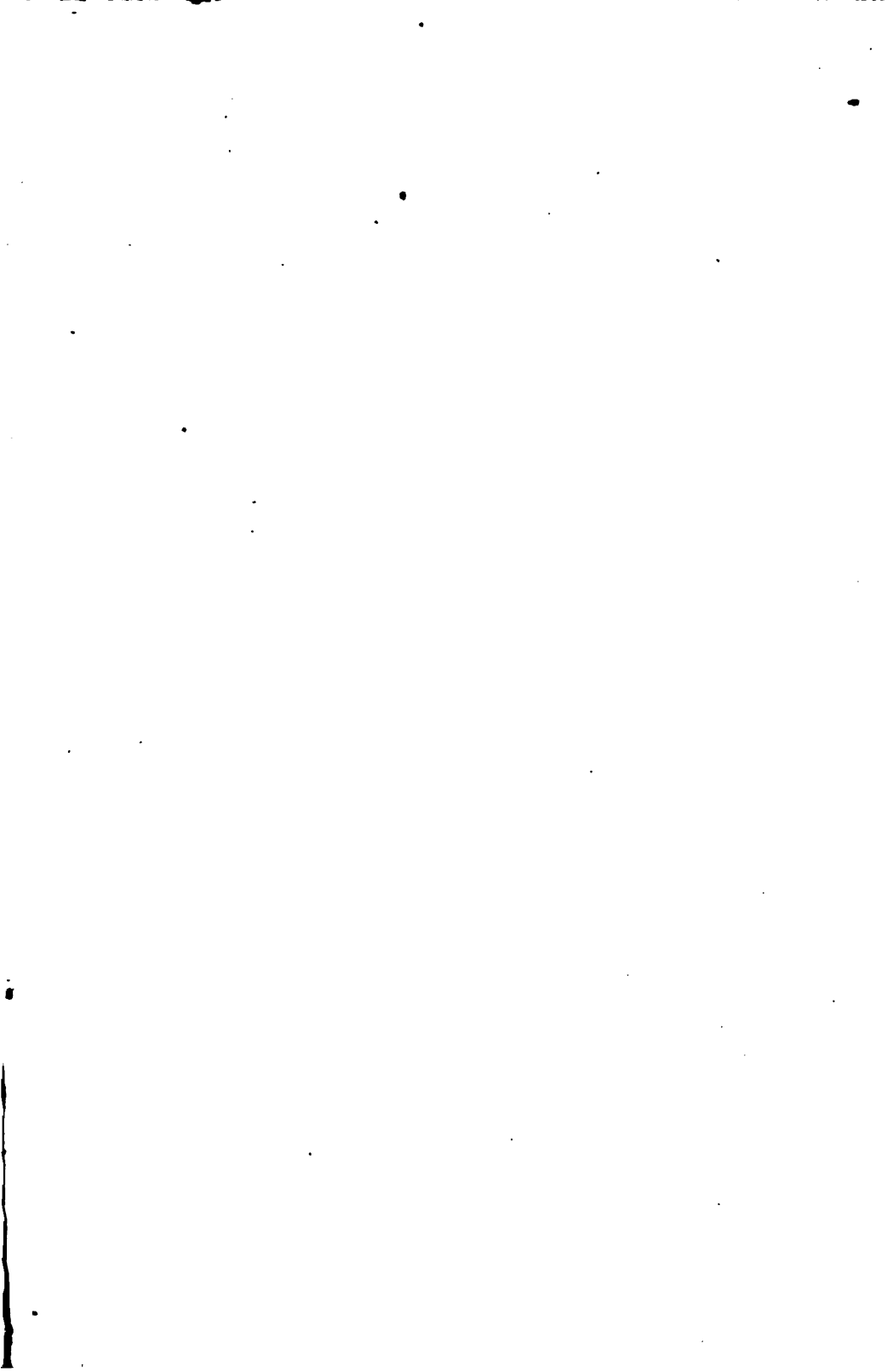


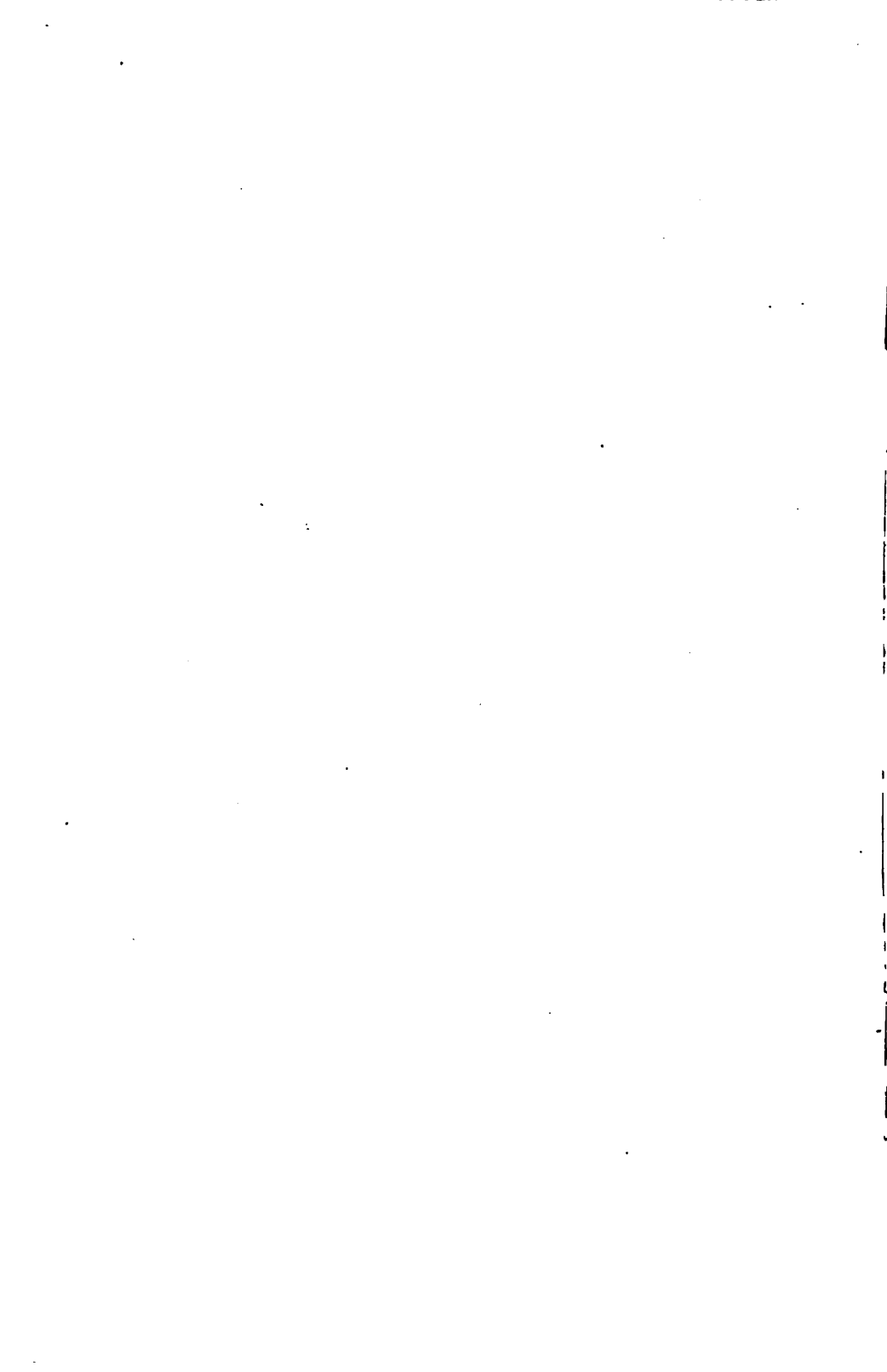


LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY OF CALIFORNIA.

Class







LEHRBUCH
DER
ANORGANISCHEN CHEMIE

Abbildungen
aus dem xylographischen Atelier
von **Friedrich Vieweg und Sohn**
in Braunschweig

LEHRBUCH
DER
ANORGANISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. H. ERDMANN

DIREKTOR DES ANORGANISCH-CHEMISCHEN INSTITUTS DER KÖNIGLICHEN
TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU BERLIN

VIERTE AUFLAGE

(NEUNTES BIS ZWÖLFTE TAUSEND)



MIT 303 ABBILDUNGEN, 95 TABELLEN, EINER RECHENTAFEL
UND SIEBEN FARBIGEN TAFELN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1906

Q. 1151
127
1906

GENERAL

Alle Rechte,
namentlich dasjenige der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Published June 15, 1906.

Privilege of Copyright in the United States reserved under the Act
approved March 3, 1905 by Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig,
Germany.

VORWORT.

„Immer größer wird die Zahl derjenigen, welche zu den Zwecken ihres Berufes eine genauere Kenntnis der chemischen Tatsachen erstreben. Ist doch die chemische Wissenschaft mit den mannigfaltigsten Erscheinungen in Natur und Leben von jeher aufs engste verknüpft! Es fehlt aber gegenwärtig an einem Lehrbuche, welches diese Verknüpfung auf rein wissenschaftlicher und moderner Grundlage genügend zum Ausdruck bringt und durch die Vielseitigkeit des Gebotenen den an sich trockenen Stoff anregender zu gestalten sucht. Zuverlässige Angaben über Eigenschaften und Verhalten der Stoffe wird man freilich in erster Linie von einem chemischen Lehrbuche verlangen können, und schon in dieser Hinsicht war manche Lücke auszufüllen, da unsere großen Handbücher die von verschiedenen Autoren gefundenen, häufig sehr stark voneinander abweichenden Zahlenwerte meist kritiklos aneinanderreihen. Selbst die richtigsten Daten werden aber für den Lesenden und Lernenden doch nur totes Material bleiben, wenn das Buch nicht auch das Vorkommen der Stoffe auf geologischer Grundlage dem Verständnisse näherbringt, ihre therapeutischen und toxischen Wirkungen genügend berücksichtigt und der Bedeutung der Stoffe für das tägliche Leben durch Besprechung ihrer mannigfaltigen Anwendungen, sowie durch möglichst vollständige statistische Angaben über Produktions- und Preisverhältnisse gerecht wird. Auch die historische Entwicklung darf dabei nicht unberücksichtigt bleiben.

„Dem ersten einleitenden Teile war schon aus dem Grunde eine besondere Aufmerksamkeit zuzuwenden, weil die klassische „Einleitung in die moderne Chemie“ von A. W. Hofmann den heutigen Anforderungen nicht mehr genügt. Die dem Chemiker zu Gebote stehenden physikalischen Methoden sind viel mannigfaltiger geworden, die Gesetze aber lassen sich in

einfachere Form fassen und erlangen gleichzeitig eine erweiterte Gültigkeit. Dies gilt namentlich von der nach Dulong und Petit benannten Regel.

„Der spezielle Teil zerfällt naturgemäß in zwei Abschnitte. Der so lange rätselhafte Unterschied zwischen Metallen und Metalloiden liegt nun klar vor uns, und es zeigt sich, daß unsere älteren Meister mit ganz richtigem Gefühl diese beiden Hauptgruppen von Elementen der Einteilung des Stoffes zugrunde gelegt haben. Den Schluß bildet das natürliche System der Grundstoffe.“

Diese Gesichtspunkte, die mich bei der Bearbeitung der ersten Auflage leiteten, sind auch für die Neuausgaben maßgebend gewesen. Bei der vorliegenden vierten Auflage habe ich wieder vielen Fachgenossen für wertvolle Hinweise und für tatkräftige Mitwirkung zu danken. Im Anschluß an den neu eingefügten Abschnitt über räumliche Gesetzmäßigkeiten bei festen Körpern (S. 86) unterzog Herr Professor Dr. H. Baumhauer in Freiburg (Schweiz) sämtliche mineralogischen Angaben des Buches einer sorgfältigen Durchsicht. Herr Professor Dr. P. v. Groth in München gewährte die Erlaubnis, eine Reihe von Figuren aus seiner „Physikalischen Krystallographie“ (4. Auflage, Engelmann, Leipzig 1905) zu benutzen. Herr Privatdozent Dr. O. Hauser unterstützte mich namentlich bei der naturgetreuen Abbildung der neu aufgenommenen Spektren (Edelerden, Radium, Quecksilber, Linienspektrum des Stickstoffs).

Die Einfügung der spanischen Synonyma wurde angeregt von Herrn E. Vitoria, dem Leiter des Laboratorio Quimico del Ebro in Tortosa. Sie dürfte manchem willkommen sein, namentlich auch mit Rücksicht auf die weite Verbreitung der spanischen Sprache in amerikanischen Minendistrikten.

Durch Einsetzung der nach dem neuesten Stande der Wissenschaft korrigierten Atomgewichte in die Spiraltafel des periodischen Gesetzes (Beilage III) haben sich die Grundstoffe durchweg dem Kurvenzug noch näher angeschmiegt als bisher; eine schöne Bestätigung unserer Auffassung (S. 741).

Charlottenburg, im April 1906.

H. Erdmann.

INHALTSVERZEICHNIS.

	Seite
Vorwort	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Figuren	XVIII
Tabellen	XXIV
Beilagen	XXVI
Spektraltafeln	XXVI
Zusätze und Berichtigungen	XXVI

Erster Teil: Einleitung in die Chemie.

S. 1 bis 87.

Notwendige Vorkenntnisse über Zahl, Maß, und Gewicht	1—20
Genauigkeit naturwissenschaftlicher Beobachtungen, Mittelwerte	1
Dekadisches Zahlensystem, Logarithmen	2
<i>Das metrische Maßsystem</i>	3
Flächenmaße, Raummaße	5
Dimensionen, Mehrdimensionale Größen, Funktionen, Differentiale	6
<i>Das metrische Gewichtssystem</i>	7
Masse und Gewicht	7
Spezifisches Gewicht, Dichtigkeit	9
Methoden zur Ermittlung des spezifischen Gewichts	13
<i>Kraft und Arbeit</i>	18
Graphische Darstellung der spezifischen Gewichte in Größenordnungen	19
Die drei Aggregatzustände	20—28
Schmelzpunkt, Siedepunkt	22
Latente Wärme, Verdunstungskälte	23
Gase und Dämpfe	24
Kritische Temperatur, Kritischer Druck	25
Destillation, Sublimation	27
Veränderung der Körper durch die Wärme. Temperatur-	
messung	28—33
Quecksilberthermometer	29
Umrechnung veralteter Thermometerangaben auf die hunderttheilige	
Skala	30
Methoden zur Messung extremer Temperaturen	31
Wasserstoffthermometer, Absolute Temperatur	32
Mechanische Gastheorie; lebendige Kraft der Gasmoleküle	34—43
Bunsens Methode	35
Avogadros Gesetz; Formel von van der Waals	36
Maxwells absolute Daten, Ultramikroskop	37
Berechnung des Molekulargewichts flüssiger und fester Körper aus	
dem osmotischen Druck, der Siedepunkterhöhung oder Gefrier-	
punktserniedrigung von Lösungen	38

Molekulargewicht von vollkommenen Gasen und von Metallen aus der spezifischen Wärme, Regel von Dulong und Petit	41
Verhältnis der spezifischen Wärmen von Gasen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen; innermolekulare Bewegung bei mehratomigen Molekülen	42
Elektrochemie	43—50
Ohm'sches Gesetz, Leitfähigkeit	43
Leiter erster, zweiter, dritter Klasse	44
Elektronen, Elektrolyse	45
Wanderung der Ionen, Überföhrungszahlen	46
Faraday'sches Gesetz, elektrochemisches Äquivalent	47
Serienschaltung	48
Arbeit elektrolytischer Prozesse, Wärmetönung	49
Thomson'sche Regel, Lösungsdruck der Metalle, Elektrochemische Theorie der Lösungen	50
Das Wesen der stofflichen Veränderung	51—55
Die Aufgabe der Chemie und ihre Abgrenzung gegen verwandte Wissenschaften	51
<i>Phlogistontheorie</i>	52
Einteilung der Chemie	54
Abstammung des Wortes Chemie	55
Grundgesetze des chemischen Umsatzes	55—65
Synthetische und analytische Prozesse	56
Grundstoffe und Verbindungen	57
Alphabetische Tabelle der chemischen Grundstoffe	58
Addition, Substitution und doppelter Umsatz	59
Zusammensetzung der Erdrinde, Häufigkeit der Grundstoffe	60
Stöchiometrisches Grundgesetz	61
Gesetz der multiplen Proportionen	63
Atomistisch-molekulare Theorie	65—72
Verschiedene Anschauungen über die Konstitution der Materie im Altertum; historische Entwicklung der Atomlehre	65
Atom und Molekül	66
Tabelle der Atomgewichte der chemischen Grundstoffe	69
Chemische Formeln und Formelgleichungen; chemische Rechnungen	70
Praktische Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes	72—79
Molekulargewichtsbestimmung von Gasen und Metallen mit den Apparaten von Bunsen	72
Luftverdrängungsverfahren von Viktor Meyer	74
Molekulargewichtsbestimmung flüssiger Substanzen	75
Molekulargewichtsbestimmung in Lösung	76
Methoden zur Bestimmung des Atomgewichtes	79—81
Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung gasförmiger Elemente	81—85
Experimenteller Nachweis der Einatomigkeit von Metalldämpfen	81
Die Moleküle der Metalloide sind zusammengesetzter Natur	83
Typische Verbindungen	84
Valenz und Affinität	85
Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei festen Körpern	86—87
Amorphe und kristallisierte Körper	86
Kristallklassen, Kristallsysteme	87

Zweiter Teil: **Metalloide.**

S. 88 bis 485.

Allgemeine Eigenschaften und Einteilung der Metalloide 88—90

Hauptgase (O, H, N). S. 90 bis 223.

Sauerstoff	90—117
Apparat zur Verflüssigung des Sauerstoffs	94
Verbrennungstheorie	97
Das Atomgewicht des Sauerstoffs	100
Chemische Technik und Experimente	100
Ozon	110
Experimente mit Ozon	113
Wasserstoff	117—158
Spezifisches und absolutes Gewicht des Wasserstoffs	120
Chemische Technik und Experimente mit Wasserstoff	127
Wasser	138
Phasenregel, Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz	144
Entropie, Freie Energie, Thermodynamisches Potential	145
Chemische Technik und Experimente mit Wasser	151
Wasserstoffsuperoxyd	154
Stickstoff	158—223
Chemische Technik und Experimente mit Stickstoff	164
Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff	167
Salpetersäure	172
Säuren, Basen und Salze	179
Stickstoffpentoxyd	186
Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd	186
Stickstoffsquoxyd	189
Salpetrige Säure	189
Stickoxyd	191
Stickoxydul	193
Untersalpetrige Säure	195
Chemische Technik und Experimente mit den Oxyden und Hydroxyden des Stickstoffs	197
Stickwasserstoffsäure	206
Hydrazin	208
Ammoniak	210
Chemische Technik und Experimente mit Ammoniak	216
Hydroxylamin	221

Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe). S. 223 bis 234.

Helium	223
Apparat zur Heliumdarstellung aus Cleveit	224
Neon	227
Argon	228
Apparat zur Argondarstellung aus Luft	231
Krypton, Xenon	233

Zusammensetzung und Eigenschaften der Atmosphäre. S. 234 bis 248.

Die atmosphärische Luft	234
Die Luft ist ein Gemenge	235
Atmosphärendruck und Barometerstand	237
Eudiometrische Methoden	238

	Seite
Apparat zur Darstellung flüssiger Luft	239
Sauerstoff aus Luft durch fraktionierte Destillation nach Linde	240
Exsikkatoren, Wasserstrahlpumpen, Nutschenfilter	243
Sonstige Experimente mit Luft	245
<i>Eudiometrische Apparate</i>	247
<i>Schwefelgruppe (S, Se). S. 248 bis 286.</i>	
Schwefel	248—283
Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Wasserstoff	254
Schwefeldioxyd	255
Schwefelsequioxyd, Hydroschweflige Säure	258
Schwefeltrioxyd	258
Schwefelhexoxyd	260
Schwefelsäure	261
Thioschwefelsäure	268
Polythionsäuren	269
Schwefelperoxyd, Überschwefelsäure, Caro'sche Säure	270
Experimente mit Schwefel und seinen Oxyden	271
Schwefelwasserstoff	275
Wasserstoffpersulfid	277
Experimente mit Schwefelwasserstoff	278
<i>Erkennung und Bestimmung des Schwefels und der Schwefelverbindungen.</i>	281
Stickstofftetrasulfid und -pentasulfid	281
Sulfonsäuren des Ammoniaks und Oxyammoniaks, Amide und Imide der Schwefelsäure	282
Selen	283
Seliendioxyd, selenige Säure, Selensäure, Selenwasserstoff	285
Selensulfid	286
<i>Halogene (Cl, Br, J, F). S. 286 bis 338.</i>	
Chlor	286—311
Flüssiges Chlor	287
Experimente mit Chlor	290
Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff	296—307
Chlorwasserstoff	297
Chemische Technik und Experimente mit Salzsäuregas	299
Unterchlorige Säure	302
Chlorsäure	303
Überchlorsäure	304
Chlordioxyd und chlorige Säure	305
Chemische Technik und Experimente mit den Sauerstoffverbindungen des Chlors	306
Verbindungen des Chlors mit Stickstoff, Schwefel, Selen	307—310
Nitrosylchlorid	307
Chlornickstoff	308
Chlorschwefel, Thionylchlorid, Sulfurylchlorid	309
Chlorsulfonsäure, Pyrosulfurylchlorid, Selenchlorür, Selentetrachlorid	310
<i>Erkennung und Bestimmung des Chlors und seiner Verbindungen</i>	311
Brom	311—320
Bromwasserstoff	316
Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und mit Hydroxyl	318
Brom mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor	319

	Seite
Jod	320—332
Jodometrie	324
Jodwasserstoff	325
Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und mit Hydroxyl	327—328
Jodpentoxyd	327
Jodsäure, Überjodsäure	328
Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor	329
Chemische Technik und Experimente mit Jod	330
Fluor	332—338
Fluorwasserstoff	334
Fluorstickstoff, Schwefelhexafluorid	335
Chemische Technik und Experimente mit Fluor	336
<i>Scheidung der Halogene voneinander</i>	338
<i>Phosphorgruppe (P, As, Sb). S. 339 bis 392.</i>	
Phosphor	339—369
<i>Zündholzindustrie</i>	343
Verbindungen des Phosphors	344—361
Phosphoresquioxid	345
Phosphortetroxyd, Phosphorpentoxyd	346
Phosphorsäure	346
Phosphorige Säure	351
Unterphosphorige Säure	352
Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff	352—355
Fester Phosphorwasserstoff	353
Flüssiger Phosphorwasserstoff	353
Phosphorwasserstoffgas	354
Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor	355—361
Phosphorchlorür	356
Phosphorchlorid	357
Phosphoroxychlorid	359
Chemische Technik und Experimente mit Phosphor	361
Arsen	369—384
Arsensesquioxid	372
Arsenpentoxyd	374
Arsensäure, Arsenwasserstoff	375
Schwefelverbindungen des Arsens	377
Verbindungen des Arsens mit Halogenen	378
Chemische Technik und Experimente mit Arsen	378
Antimon	384—392
Antimonsesquioxid	386
Antimonpentoxyd, -dioxid	387
Antimonwasserstoff	388
Verbindungen des Antimons mit Schwefel und mit Halogenen	388—392
Antimontrisulfid	389
Antimonpentasulfid	390
Antimontrichlorid	390
Antimonpentachlorid	391
Antimon mit Brom, Jod, Fluor	392
Erkennung und Bestimmung des Antimons	392

Kohlenstoffgruppe (B, C, Si, Ge). S. 393 bis 485.

	Seite
Bor	393—400
Borsesquioxid	395
Borsäure	395
Borstickstoff	398
Verbindungen des Bors mit Phosphor, Schwefel, Halogenen	399
Kohlenstoff	400—471
Diamant	403
Graphit	404
Organische Kohle	405
Kohlendioxyd	410
<i>Theorie der Kühlmaschinen</i>	416
Kohlenoxyd	419
Chemische Technik und Experimente mit Kohlenstoff und seinen Oxyden	422—429
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff	429—445
Methan	430
Technik und Experimente zum Grubengas und den schlagenden Wettern	433—435
Äthylen	435
Technik und Experimente mit Äthylen	437
Acetylen	437
Direkte Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie	439
Polymerisation des Acetylens (Benzol)	440
Theorie der Flamme	441
Technik und Experimente mit Acetylen	442—445
Leuchtgas, Ölgas, Mischgas; Photometrie	445—448
Experimente über die Leuchtkraft der Gase	448—450
Heizgase und Kalorimetrie	450—456
Wassergas	450
Luftgas, Dowsongas, Generatorgas	451
Aëroengas	453
Heizwerte pro Kubikmeter	454
Heizwerte pro Kilogramm	455
Experimente und Technik der Heizgase, Brenner und Öfen	456—461
Forsunka	460
Elektrische Öfen	461
Kohlenstoff und Stickstoff	461—464
Blausäure, Cyansäure, Rhodanwasserstoffsäure, Cyangas	462
Isocyansäure, Knallsäure, Diazomethan, Harnstoff, Karbaminsäure	463
Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel	464—466
Schwefelkohlenstoff	464
Thiokohlensäure, Kohlenoxysulfid, Amidomethandisulfosäure, Diazo- methandisulfosäure	466
Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen	466—469
Tetrachlorkohlenstoff	466
Phosgen	468
Technik und Experimente mit den Verbindungen von Kohlenstoff mit Stickstoff, Schwefel und den Halogenen	469—471
Silicium	471—482
Siliciumdioxyd	472
Ortho- und Metakieselsäure	475
Siliciumwasserstoff	476
Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und mit Schwefel	477

	Seite
Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen	477—479
Siliciumtetrachlorid	477
Siliciumtetrafluorid	479
Kieselfluorwasserstoffsäure	479
Siliciumkarbid	479
Chemische Technik und Experimente	480
Germanium	482—485

Dritter Teil: Metalle.

S. 486 bis 738.

Allgemeine Eigenschaften und Einteilung der Metalle	486
<i>Alkalimetalle</i> (K, Rb, Cs, Na, Li). S. 487 bis 538.	
Farbige Flammen; Spektre der Metalle	488—491
Spektralanalyse	490
Kalium	491—507
Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke	492
Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff (Kaliumoxyd, Kaliumdioxyd, Kaliumhydrür, Kaliumhydroxyd)	494
Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff, Schwefel, Halogenen und anderen Elementen	497—507
Stickstoffkalium, Kaliumamid, Kaliumnitrit	497
Kaliumnitrat	498
<i>Theorie des Schießpulvers</i>	499
Schwefelleber, Kaliumhydrosulfid	499
Kaliumsulfat, -disulfat, -sulfid, -disulfid, -persulfat, Chlorkalium	500
Kaliumhypochlorit, -chlorat	501
Kaliumperchlorat, Bromkalium, Jodkalium	502
Fluorkalium, Phosphorkalium, Kaliumphosphate, -antimoniate, Ka- liumkarbid, -karbonat	503
Kaliumdikarbonat, Cyankalium	505
<i>Karbonatanalyse</i>	505
Kaliumcyanat, Rhodankalium, Kaliumsilikat, Kieselfluorkalium	507
Rubidium	507—510
Rubidiumdioxyd, -hydroxyd, -karbonate	508
Rubidiumsulfate, -chlorid, -bromid, -jodid, Jodrubidiumtetrachlorid	509
<i>Theorie der Doppelverbindungen</i>	509
Rubidiumperchlorat, Rubidiumborfluorid, Rubidiumsiliciumfluorid	510
<i>Telephanalyse</i>	510
Cäsium	512
Ammonium und ähnliche zusammengesetzte Radikale	513—518
Stickstoffammonium	518
Ammoniumnitrit, -nitrat, Schwefelammonium	514
Ammoniumsulfat, -persulfat, -chlorid	515
Ammoniumphosphate	516
Ammoniumkarbonate	517
Phosphoniumhydroxyd, Jod-, Brom-, Chlorphosphonium	518
Hydroxylaminsalze	518
Natrium	518—534
Natriumoxyd, -superoxyd	520
Natriumhydrür, -hydroxyd	521
Stickstoffnatrium, Natriumamid, -nitrat	523

	Seite
<i>Metastabilität</i>	523
Natriumnitrit, -sulfid, -hydrosulfid	524
Natriumsulfid, -disulfid, -sulfat	525
Natriumdisulfat, -pyrosulfat, -thiosulfat	526
Chlornatrium	527
Natriumhypochlorit, -chlorat	528
Bromnatrium, Jodnatrium, Natriumphosphate	529
Natriumantimoniate, Borax	530
Natriumkarbid, -karbonate	531
Leblancprozeß	532
Ammoniaksodaprozeß	533
Natriumacetat, -fulminat, -silikat	534
Lithium	534—536
Lithiumoxyd, -hydrür, -hydroxyd, -nitrit, -nitrat, -sulfat, -chlorid	535
Lithiumphosphat, -karbonat	536
<i>Scheidung und Bestimmung der Alkalimetalle</i>	538
<i>Alkalierdmetalle (Ca, Sr, Ba, Ra). S. 538 bis 562.</i>	
Calcium	538—553
Calciumoxyd	539
Calciumsuperoxyd, -hydrür, -hydroxyde	540
Calciumnitrid, -nitrat, -sulfid	541
Calciumsulfid, -sulfat	542
Chlorcalcium	543
Chlorkalk, Bromcalcium, Jodcalcium	544
Flußpat, Calciumphosphate	545
Apatit, Calciumarseniat, -borate	546
<i>Calciumkarbid</i>	546—549
Calciumkarbonat	550
Calciumdikarbonat, -cyanamid, -silicid, -silikate	551
<i>Theorie und Technik der Glasfabrikation</i>	551—553
Strontium und Strontiumverbindungen	553—554
Baryum	554—558
Baryumoxyd, -superoxyd, -hydroxyde	555
Baryumnitrat, Schwefelbaryum, Baryumsulfat	556
Baryumpersulfat, -chlorid, -chlorat, -jodat	557
Baryumphosphat, -karbid, -cyanid, -karbonat, Kieselfluorbaryum	558
Radium	558—560
Radiumstrahlen, Radiumchlorid, -bromid	559
Experimente mit Radium	560
<i>Erkennung und Bestimmung der alkalischen Erden</i>	561
Hydrazinsalze	562
<i>Magnesiumgruppe (Mg, Zn, Cd, Hg, Be). S. 563 bis 585.</i>	
Magnesium	563—571
Magnesiumoxyd, -hydroxyd	564
Magnesiumnitrid, -nitrat, -sulfid, -sulfat	565
Schönit, Kainit, Langbeinit, Polyhalit	566
Chlormagnesium, Carnallit, Tachhydrit, Boracit	567
<i>Krystallfolge nach van 't Hoff</i>	568
Magnesiumphosphate, -karbonate, Magnesiamixtur	569
Magnesiumsilikate und deren Doppelsalze	570

	Seite
Zink	571—574
Zinkoxyd, Zinkblende	572
Lithopon, Zinkvitriol, Chlorzink	573
Galmei	574
Kadmium und seine Verbindungen	574—575
Quecksilber	575—584
Amalgame, Quecksilberoxydul	578
Quecksilberoxyd, Stickstoffquecksilber, Nitrate	579
Zinnober, Sulfate, Quecksilberchlorür	580
Quecksilberchlorid	581
Quecksilberbromür, -bromid, -jodür	582
Quecksilberjodid, Knallquecksilber	583
Beryllium und seine Verbindungen	584
<i>Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Magnesium-</i> <i>gruppe</i>	585
<i>Gruppe der Erdmetalle (Al, Ga, In, Tl; Sc, Y, La, Yb; Ti, Zr, Ce,</i> <i>Pr, Nd, Sa, Th; V, Nb, Ta). S. 586 bis 616.</i>	
Aluminium	586—600
Darstellung des metallischen Aluminiums	587
<i>Goldschmidts thermochemische Methoden</i>	589
Magnalium	590
Aluminiumsesquioxyd, -hydroxyd	591
Aluminate, Schwefelaluminium	592
Aluminiumsulfat, Alaune	593
Chloraluminium	594
Kryolith, Aluminiumphosphat	595
Tonerdedoppelsilikate	596
Ultramarin	598
<i>Industrie der Tonerde: Schamotte, Mörtel, Zement</i>	598
Gallium und seine Verbindungen	601
Indium und seine Verbindungen	602
Thallium	603—605
Thalliumoxydul, -sesquioxyd	603
Thalliumhydroxyde, -nitrate, -sulfide, -sulfate, -halogenverbindungen, -karbonat, -silikat	604
<i>Jodoniumverbindungen</i>	605
Scandium, Yttrium, Lanthan, Ytterbium und ihre Verbin- dungen	605—606
Titan, Zirkon und ihre Verbindungen	607—608
Cer (Praseodym, Neodym, Samarium)	609—610
Thor und seine Verbindungen	610—613
Experimente mit Auerlicht, Theorie des Gasglühlichtes, Nernstlicht	612
Radiothor	613
Vanadin, Niob, Tantal und ihre Verbindungen	613—615
<i>Absorptionsspekttra</i>	615
<i>Allgemeines über Scheidung und Bestimmung der Erden und Edelerden</i>	615—616
<i>Eisengruppe (Fe, Ni, Co, Mn, Cr, Mo, W, U).</i> <i>S. 617 bis 668.</i>	
Eisen	617—637
Hochofenprozeß	618
Bessemerprozeß, Thomaskonverter	620

	Seite
Siemens-Martin-Prozeß	621
Einteilung der technischen Eisensorten	622
Geschichte und Statistik der Eisenproduktion	623
Oxyde und Hydroxyde des Eisens	624—626
Eisensäure und ihre Salze, Stickstoffeisen, Ferronitrat	627
Sulfide des Eisens	628
Eisenvitriol	629
Mohr'sches Salz, Ferrisulfat	630
Eisenauna, Eisenchlorür, -chlorid	631
Eisenbromür, -bromid, -jodür, -jodid	632
Phosphoreisen, Eisenphosphate, -arsenate, -karbide	633
Stahl, Kohlenoxydeisen, Ferrokarbonat	634
<i>Ferrocyanwasserstoff, Oxoniumsalz</i>	635
Berlinerblau, Ferricyankalium, Nitroprussidnatrium, Rhodaneisen	636
Eisensilicium, Eisensilikate	637
Nickel	637—640
Oxyde, Hydroxyde, Nickelnitrat, -sulfid, -sulfat, -chlorid	639
Nickel mit Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Kohlenoxydnickel, Nickelkarbonat	640
Kobalt	640—644
Kobaltoxydul, -oxyduloxyd, -sesquioxyd	641
Kobaltdioxyd, -hydroxydul, -hydroxyd, kobaltige Säure, Nitrokobalt, Wasserstoffkobaltinitrit	642
Kobaltonitrat, Schwefelkobalt, Kobaltsulfat, Chlorkobalt	643
Kobalt mit Phosphor, Arsen, Kohlenstoff; Smalte	644
Mangan	644—652
Manganlegierungen	645
Manganoxyde	646
Braunsteinuntersuchung, Weldonprozeß	647
Manganhydroxyde, Mangansäure	649
Übermangansäure, Kaliumpermanganat	650
Calciumpermanganat, Manganonitrat, -sulfid, -sulfat, Mangansulfat	651
Manganchlorür, -phosphat, -karbid, -karbonat, -silicid, -silikat	652
Chrom	653—660
Chromoxyd	653
Chromtrioxyd, -hydroxydul	654
Chromhydroxyd, Chromite, Chromsäure	655
Chromate, Dichromate	656
Überchromsäure, Chromsulfid, Chromsulfate	657
Chromchlorür, -chlorid, Chromylchlorid	658
Chlorchromsäure, Chromfluorid, Chromoacetat, Chromiacetat	659
Molybdän und seine Verbindungen	660—662
Wolfram und seine Verbindungen	663—664
Uran und seine Verbindungen	665—666
<i>Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Eisengruppe</i> 667	
Zinngruppe (Sn, Pb, Bi, Ag, Cu). S. 668 bis 709.	
Zinn	668—674
Zinnlegierungen, Zinnoxide	670
Zinnsäure, Stannate, Schwefelzinn	671
Zinnchlorür	672
Zinnchlorid, Zinnfluorid	673

	Seite
Blei	674—683
Treibprozeß, Pattinsonprozeß, Parkesprozeß	675
Bleiglätte, Bleisuperoxyd	677
Bleihydroxyd, Plumbite, Bleisäure	678
Mennige, Bleinitrat, -sulfid, -sulfat	679
Bleidichlorid, Bleitetrachlorid	680
Jodblei, Bleiphosphate, Bleiweiß, Bleizucker, Bleiglas	681
Bleichromat	682
<i>Theorie der Bleisammler und der umkehrbaren galvanischen Zellen</i>	682
Wismut	683—687
Wismutoxyde, Wismutsäure, Wismutnitrat	685
Wismutsulfid, -chlorid, -jodide	686
Wismutkarbonat, <i>Dermatol</i> , Radioblei, Radiowismut	687
Silber	687—697
Kolloidales Silber	689
Silberlegierungen, Versilberung	690
Silberspiegel, Spiegelmetalle	691
Silberoxyde, Stickstoffsilber, Knallsilber	692
Silberhyponitrit, -nitrit, -nitrat	693
Silbersulfid, -sulfat, -sulfat	694
Chlor-, Brom-, Jodsilber	695
Silbersubfluorür, Fluorsilber, Phosphorsilber, Arsensilber, Antimon- silber, Silberkarbonat, -fulminat, -silikat, -dichromat	696
Kupfer	697—708
Kupferlegierungen	700
Botkupfererz, Kupferschwärze	701
Kupferhydroxyde, Nitrokupfer, Kupferniträt, -sulfid	702
Kupfervitriol	703
Daniell'sches Element, Schweitzer'sches Reagens	704
Kupferchlorür, Kupferchlorid, Atacamit	705
Verbindungen des Kupfers mit Jod, Phosphor, Arsen, Acetylen	706
Grünspan, Schweinfurter Grün, Ferrocyan Kupfer	707
Kupfersilicid, -silikat	708
<i>Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Zinngruppe</i>	708
<i>Gruppe der Edelmetalle. S. 709 bis 738.</i>	
<i>Hauptgruppe (Au, Pt, Ir, Rh, Pd). S. 709 bis 732.</i>	
Gold	710—719
Amalgamationsverfahren	711
Chlorierungsverfahren, Cyankaliumverfahren	712
<i>Weltproduktion an Gold und Silber; Goldlegierungen</i>	715
Gewicht der deutschen Geldstücke	716
Vergoldung, Glanzgold, Poliergold	717
Goldverbindungen	717—719
Platin	719—727
<i>Produktion und Preis des Platins</i>	722
Platinlegierungen, Platinoxide	723
Platinschwamm, Platinmohr, Davys' Glühlampe	724
Platin und Stickstoff, Platinbasen, Platinsulfide, Platinchlorür	725
Platinchlorwasserstoffsäure, Kaliumplatinchlorid	726
Rubidiumplatinchlorid, Platinsalmiak, Natriumplatinchlorid, Cyan- doppelsalze des Platins	727

	Seite
Iridium und seine Verbindungen	727—729
Rhodium und seine Verbindungen	729—730
Palladium und seine Verbindungen	730—732
Apparat zur Darstellung von Palladiumwasserstoff	731

Nebengruppe (Os, Ru, Te). S. 732 bis 737.

Osmium und seine Verbindungen	732—734
Ruthenium	734
Tellur und seine Verbindungen	734—737
<i>Erkennung und Scheidung der seltenen Edelmetalle</i>	737

Allgemeines über die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen. S. 739 bis 744.

Zusammenhang zwischen Eigenschaften und Atomgewichten der Grundstoffe	739—744
Triaden, periodische Reihen	739
Natürliches System der chemischen Grundstoffe	740
Spiral tafel, Atomvolumina	741
Typische Elemente	743
Sachregister	745
Namenregister	789

• **Figuren.**

1. Nonius	4
2. Kubikdezimeter	10
3. Pyknometer	12
4. Arkometer	13
5. Mohr-Westphal'sche Wage	14
6. Hydrostatische Wage	15
7. Einfacher Apparat zur Elektrolyse	48
8. Elektrolytische Zersetzung im Buff'schen Apparate	48
9. Bunsens Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Gasen	72
10. Eiskalorimeter von Bunsen	73
11. Apparat zur Dampfdichtebestimmung von Victor Meyer	74
12. Apparat für Molekulargewichtsbestimmung durch Schmelzpunkts- erniedrigung	76
13. Kalibriertes Vakuumgefäß zur Molekulargewichtsbestimmung nach Erdmann und v. Unruh	77
14. Apparat zur Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunkts- erhöhung	78
15. Röhre von Kundt zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit in Gasen	80
16. Apparat nach Cailletet zur Verflüssigung von Gasen	94
17. Pictets Apparat zur Verflüssigung von Sauerstoff	95
18. Darstellung von Sauerstoff nach Priestleys Verfahren	100
19. Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat	102
20. Sauerstoff aus rotem chromsaurem Kalium mit Schwefelsäure	103
21. Kipp'scher Apparat	103
22. u. 23. Aufbewahrung von Gasen	105

	Seite
24. Gasbehälter mit Gegengewicht	105
25. Transportabler Gasbehälter	106
26. Verbrennung einer Kerze im Sauerstoffgase	106
27. Verbrennung von Schwefel im Sauerstoff	107
28. Verbrennung von Eisen im Sauerstoff	107
29. Mitscherlichs Lampe	108
30. Phosphorverbrennung	108
31. Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze	109
32. Ozon, durch stille Entladung	114
33. Gefäß zur Darstellung und Aufbewahrung flüssigen Ozons	115
34. Wasserstoffentwicklung mittels metallischen Natriums	127
35. Darstellung von Wasserstoff mittels glühenden Eisens	128
36 u. 37. Entwicklungsapparate für Wasserstoffgas	129
38. Waschflasche	129
39 u. 40. Trockenröhren für CaCl_2 , CaO , KOH und P_2O_5	130
41. Quecksilberwanne	130
42. Dreiwandiges Weinhold'sches Gefäß	131
43. Zweiwandiges Weinhold'sches Gefäß	131
44. Umgießen von Wasserstoff	132
45. Blase für Wasserstoff	133
46 u. 47. Wasserstoffflamme	133
48. Tönende Glasröhre	134
49. Kerze erlischt im Wasserstoff	134
50. Öttel'sches Knallgasvoltameter	135
51. Stehkölbchen für Knallgas	135
52. Döbereiner'sches Feuerzeug	135
53. Knallgasgebläse	136
54. Schmelzöfen für Knallgas	137
55. Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff	137
56. Überhitzen von Wasserdampf	142
57 u. 58. Schneekristalle	146
59. Bildung von Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff	151
60. Destillation von Wasser	152
61. Dampfkessel für Gasfeuerung	153
62. Wasserbad	153
63. Konstantes Wasserbad mit Mariotte'scher Flasche	154
64. Stickstoff aus Luft durch brennenden Phosphor	164
65. Stickstoff aus Luft durch glühendes Kupfer	165
66. Stickgas aus Natriumnitrit mit Ammoniumsulfat	165
67. Verdichtungsgefäß für Stickstoff	166
68. Salpetersäure aus Luft nach Cavendish	198
69. Technische Darstellung von Salpetersäure in einer zylindrischen Re- torte	199
70. Technische Darstellung der Salpetersäure in einer Blase	200
71. Darstellung von Salpetersäure im Vakuum	200
72. Gewinnung der Salpetersäure im kleinen	201
73. Zerlegung der Salpetersäure in Stickstoffdioxyd, Sauerstoff und Wasser	202
74. Stickstoffperoxyd durch elektrische Funken	202
75. Darstellung von Stickoxyd	203
76. Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure	204
77. Darstellung von Stickoxydul	205
78. Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd	217
79. Verdichtung des Ammoniakgases	217
80. Wasser absorbiert Ammoniakgas	218

	Seite
81. Ein Stück Eis absorbiert Ammoniak sofort unter Verflüssigung . . .	218
82. Carré'sche Eismaschine	218
83. Salpetersäure und Ammoniak	219
84. Ammoniak ist brennbar	220
85. Ammoniumnitrit aus Ammoniak	221
86. Darstellung von Helium aus Cleveit	224
87. Verschlussstück aus Rotguß zur Argondarstellung	228
88. Eiserner Rührer zur Argondarstellung	229
89. Handhabe von Messing zur Argondarstellung	229
90. Quecksilberpumpe zur Bewegung des kreisenden Gasstromes (zur Argondarstellung)	229
91. Funkenstrecke mit Aluminiumelektroden zur Argondarstellung	229
92. Doppelrohr für Lithium und Bleichromat zur Argondarstellung	230
93. Gesamtapparat zur Darstellung von Argon	231
94. Weinholds Gefäß für flüssige Luft	236
95. Apparat zur Darstellung flüssiger Luft	239
96. Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft nach Linde	240
97. Apparat zur Gefrierung des Wassers im Vakuum	241
98. Vakuumblocke	242
99. Wasserstrahlpumpe aus Glas	242
100. Vorrichtung zum Filtrieren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit der Saugpumpe	242
101. Nutschenfilter aus Porzellan	243
102. Nutschenfilter mit Gummiring auf eine Saugflasche aufgedichtet	243
103. Diffusion der Gase	244
104. Durchblasen von Luft durch Sandstein	245
105. Luft mit Phosphor	246
106. Eudiometer	246
107. Verpuffung von Gasgemischen	246
108. Eudiometer mit Quecksilberwanne	246
109. Kork mit Kautschuküberzug (zur Eudiometrie).	246
110. Vorlesungseudiometer	247
111. Hahn zum Vorlesungseudiometer	247
112. Schwefeldestillation	250
113. Form für den Guß von Stangenschwefel	250
114. Rhombischer Schwefel	251
115. Monokliner Schwefel	251
116. Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern	262
117. Sublimation von Schwefel	271
118. Destillation von Schwefel	271
119 u. 120. Einschmelzröhren für verflüssigte Gase	272
121 u. 122. Einschmelzflaschen für verflüssigte Gase	272
123 u. 124. Hofmann'sche Vorlagen für verflüssigte Gase	272
125. Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas	273
126. Bildung farbiger Schwefelmetalle	279
127. Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon mit Wasserstoff	279
128. Schwefel aus Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd	280
129 u. 130. Flüssiger Schwefelwasserstoff	280
131. Chlorgas aus Dichromat und Salzsäure	291
132. Füllen von Flaschen mit trockenem Chlorgas	291
133. Kipp'scher Apparat für Chlorgasentwicklung	292
134. Kugelrohr mit Löchern zum Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten	292
135. Darstellung von Chlorwasser	292
136. Darstellung flüssigen Chlors	293

	Seite
137. Antimon verbrennt im Chlorgase	293
138. Chlorknallgas durch Elektrolyse	294
139. Mischen von Chlor mit Wasserstoff	294
140. Verbrennen von Chlorknallgas	294
141. Wasserstoff brennt im Chlorgase	295
142. Chlor brennt im Wasserstoffgase	295
143. Chlorwasserstoffgas durch Erhitzen rauchender Salzsäure	300
144. Porzellanwanne für Quecksilber zum Auffangen von Gasen	300
145. Entwicklung von Chlorwasserstoff im Kipp'schen Apparate	301
146. Ein Teil des Chlorwasserstoffapparates, im größeren Maßstabe	301
147. Darstellung von Chlormonoxyd	306
148. Verbrennen von Phosphor unter Wasser durch Kaliumchlorat	307
149. Darstellung von Brom aus Chlormagnesiumlaugen	312
150. Darstellung von Bromwasserstoffgas	317
151. Resublimation von Bohjod	331
152. Jod und Quecksilber	332
153. Apparat von Moissan zur Darstellung von Fluor	336
154. Darstellung von Fluor durch Elektrolyse	337
155. Retorte für Flußsäure	337
156. Krystallform des weißen Phosphors	340
157. Darstellung von rotem Phosphor	362
158. Verbrennung von Phosphor unter Wasser	363
159. Phosphorhaltiger Wasserstoff brennt mit smaragdgrüner Flamme (Dusarts Nachweis des Phosphors)	364
160. Apparat von Grabowsky zur Darstellung von Phosphorpentoxyd	365
161. Darstellung von Phosphoresquioxyd	366
162 u. 163. Darstellung von Unterphosphorsäure	367
164. Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas	368
165. <i>Reguläres gelbes Arsen</i>	371
166. Arsenmetall aus weißem Arsenik mit Kohle	379
167. Aluminiumrohr zur Darstellung von gelbem Arsen	379
168. Röhren zur Absorption der Dämpfe gelben Arsens	380
169. Darstellung von gelbem Arsen	381
170. Marsh'scher Apparat zum Arsennachweis	382
171. Arsennachweis nach Fresenius und Babo	383
172. Reduktionsröhre zum Arsennachweis	383
173. Ausmittelung des Arsens nach Fyfe-Schneider	384
174 u. 175. Bordiamanten	394
176. Darstellung der Borsäure aus Fumarolen	396
177. Analyse von Diamant und Graphit nach Dumas und Stas	402
178 u. 179. Natürliche Diamantkrystalle	403
180. Verhalten des Kohlendioxyds bei der Kompression	412
181. Schema einer Kühlmachine	417
182. Kohlenstoff aus Kohlendioxyd	423
183. Vakuumzeugung durch Kohlendioxyd	424
184. Umgießen von Kohlendioxyd	424
185. Absorption des Kohlendioxyds durch Wasser oder Kalilauge	425
186. Stativ für Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd	425
187. Stempel zum Pressen von festem Kohlendioxyd	426
188. Form zum Pressen von festem Kohlendioxyd	426
189. Bahnen von Holz als Unterlage zum Herausdrücken der Scheiben von festem Kohlendioxyd	427
190. Flache Schale aus festem Kohlendioxyd, gefüllt mit Quecksilber- krystallen	427

	Seite
191. Durchschnitt einer Kerzenflamme	432
192. Explosion von Leuchtgas mit Luft	433
193. Eine Flamme wird durch ein Drahtgewebe aufgehoben	434
194. Die Flamme schlägt durch ein Drahtnetz nicht zurück	434
195 u. 196. Davy'sche Sicherheitslampe	434
197 u. 198. Acetylenentwickler nach Bucher	442
199 u. 200. Doppelbrenner für Acetylen, in Edelstein gebohrt	444
201. Braybrenner, Außenansicht	444
202. Braybrenner, Durchschnitt	444
203. Braybrennerflamme, Seitenansicht	444
204. Einlochbrenner	444
205. Dolanbrenner	444
206. Photometer mit Prismenwürfel nach Lummer-Brodhun	446
207. Amylacetatlampe	446
208. Schnittbrenner	448
209. Die Wasserstofflampe wird durch Benzoldampf leuchtend	448
210. Gaskarburierung	449
211. Siemens'sche Generatorfeuerung	451
212. Burgemeisters Gaserzeuger aus Luft mit Petroleumäther	453
213. Gasofen für gelinde Erhitzung	455
214. Die Mitte einer großen Gasflamme besitzt niedrigere Temperatur	456
215. Mikrobrenner	457
216. Dessauer Kocher für analytische Zwecke	457
217. Dessauer Brenner	458
218. Verbrennungsofen	458
219. Lötrohr	458
220. Veränderung einer Spiritusflamme durch das Lötrohr	458
221. Perrot'scher Ofen für Temperaturen bis 1200°	459
222. Elektrischer Flammbogenofen	460
223. Widerstandsofen	461
224. Apparat zur Darstellung von Phosgen	470
225 bis 227. Quarzkrystalle	473
228. Tridymitkrystall	473
229. <i>Dialysator</i>	474
230. Selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas	481
231. Zersetzung von Fluorsilicium durch Wasser	482
232. Sprühvorrichtung mit Winkelzerstäuber zur Spektrallampe	488
233 u. 234. Spektroskop	489
235. Kalium im Ammoniakgase	497
236. Salpeterkrystall	498
237. Kaliumsulfatkrystall	500
238. Kaliumperchlorat	502
239. Karbonatanalyse nach Fresenius und Will	505
240. Apparat zur Telephonanalyse	510
241. Dissoziation des Salmiaks	516
242. Würfelsalpeter	523
243. Glaubersalz	525
244. Sulfatofen	526
245. Natriumthiosulfat	527
246. Boraxkrystall	530
247. Sodakrystall	532
248. Trona	532
249. Gypszwilling	542
250. Flußspat	545

	Seite
251. Apatit	546
252. Karbidbildung im kleinen	546
253. Karbidofen, Grundriß	547
254. Karbidofen, Durchschnitt	547
255 und 256. <i>Wertbestimmung von Karbiden nach Erdmann und v. Unruh.</i>	548 u. 549
257. Kalkspatkrystall	550
258. Aragonitkrystall	550
259. Offener Glashafen	553
260 u. 261. Geschlossene Glashäfen	553
262 u. 263. Schwerspat	557
264. Radiumstrahlung	559
265. Bittersalz	565
266. <i>Krystallfolge nach van 't Hoff</i>	568
267. Augit	570
268. Hornblende	570
269. Reinigung von Quecksilber	576
270. Aluminiumdarstellung (Aufriß)	586
271. Aluminiumdarstellung (Grundriß)	587
272. Aluminiumdreifuß	588
273. Orthoklas	597
274. Albit	597
275. Granat	597
276. Topas	597
277. Prüfung des Zements auf Zugfestigkeit	600
278. Zementform zur Herstellung der Probestücke	600
279. Ätzfiguren auf geschliffenem Meteoreisen	617
280. Hochofen	618
281. Bessemerbirne	620
282. Siemens-Martinprozeß im Regenerativofen	621
283. Eisenglanz	624
284 u. 285. Pyritkrystalle	628
286 u. 287. Eisenvitriol	629
288. Gelbes Blutlaugensalz	636
289. Wertbestimmung des Braunsteins	646
290. Weldonapparat (Grundriß)	647
291. Weldonapparat (Aufriß)	648
292. Kaliumpermanganat	650
293. Rotes chromsaures Kalium	656
294. Zinnstein	670
295. Darstellung von wasserfreiem Zinnchlorid	673
296. Silbersalpeter	693
297. Kupfervitriol	703
298. Bearbeitung goldführender Schichten mit starken Wasserstrahlen	712
299. Platinerzklumpen von 6,9 kg Gewicht, gefunden in Nishne-Tagilsk 1894	720
300 u. 301. Davys Glühlampe	724
302. Beladung von Palladium mit Wasserstoff nach Wöhler	731
303. Kurve der Atomvolumina	742

Übersicht über die in dem Lehrbuche enthaltenen Tabellen.

	Seite
1. Volumgewichte verschiedener Körper	11
2. Einige spezifische Gewichte, welche der direkten Bestimmung nicht zugänglich sind	17
3. Graphische Darstellung der spezifischen Gewichte in Größenordnungen	19
4. Kritische Konstanten von Gasen und Dämpfen	26
5. Schmelztemperaturen von Metallen und Legierungen zur Temperaturbestimmung	31
6. Gewichte und andere Konstanten einiger Gasmoleküle (nach Maxwell).	37
7. Molekulargewichte permanenter Gase aus der spezifischen Wärme .	38
8. Molekulargewichte von Metallen nach der Schmelzpunktmethode ermittelt	40
9. Molekulargewichte der im Gaszustande bekannten Metalle aus der Dampfdichte	40
10. Molekulargewichte von Metallen aus der spezifischen Wärme . . .	41
11. Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen für einige Gase	42
12. Leitfähigkeit einiger Metalle für Wärme und Elektrizität	43
13. Elektrischer Widerstand des Kupfers bei verschiedenen Temperaturen	44
14. Elektrischer Widerstand eines Kohlenstabes bei verschiedenen Temperaturen	44
15. Atomgewichte der Elemente, nach dem Alphabet geordnet	58
16. Chemische Elemente, Verbreitung auf der Erdkruste	60
17. Atomgewichte der Elemente, nach der Größe geordnet	69
18. Tension des Wasserdampfes von 0° bis 25°	75
19. Konstanten der Gefrierpunktserniedrigung	77
20. Konstanten der Siedepunktserhöhung	79
21. Krystallklassen	87
22. Metalloide	88
23. Metalloide, nach der Wertigkeit eingeteilt	89
24. Metalloide, in Gruppen geordnet	90
25. Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs	100
26. Relative Häufigkeit der Atome	118
27. Bestimmungen des Gewichts von 1 Liter Wasserstoff	120
28. Spezifisches Gewicht des Wasserstoffmetalles im Vergleich zu denen der Alkalimetalle	125
29. Tension des Wassers von - 20° bis + 370°	141
30. Siedetemperaturen des Wassers bei verschiedenen Drucken, bis zum kritischen Druck	141
31. Spezifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen .	143
32. Spezifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15°	175
33. Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Temperaturen	187
34. Beziehung der Temperatur des Ammoniaks zu seiner Verdunstungskälte	212
35. Spezifisches Gewicht wässriger Ammoniaklösungen bei 14°	213
36. Bestandteile trockener Luft nach Volumen und Gewicht	234
37. Gehalt von 1 cbm Luft an seltenen Edelgasen	235
38. Druck, Gasvolumen und Verdunstungskälte des Schwefeldioxyds . .	256
39. Hydrate des Schwefeltrioxyds	266
40. Spezifische Gewichte verdünnter Schwefelsäuren	266
41. Spezifische Gewichte höchst konzentrierter Schwefelsäuren	267
42. Flüssiges Chlor, Druck- und Temperaturtabelle	288

	Seite
43. Physikalische Eigenschaften des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs	326
44. Spezifische Gewichte verdünnter Phosphorsäuren bei 15°	347
45. Spezifische Wärme des Diamanten	409
46. Flüssiges und gasförmiges Kohlendioxyd, verschiedene Daten	413
47. Homologe des Methans	432
48. Acetylen als Normallicht	447
49. Preise der Leuchtmaterialien	447
50. Verbrennungswärmen, nach dem Volumen der Brennstoffe geordnet	454
51. Verbrennungswärmen, nach dem Gewichte der Brennstoffe geordnet	455
52. Substitutionsprodukte des Methans	467
53. Atomwärmen der Elemente der Kohlenstoffgruppe.	483
54. Siedepunkte und spezifische Gewichte der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums und Zinns	484
55. Metalle in Gruppen geordnet	487
56. Fraunhofer'sche Linien im Sonnenspektrum, Wellenlängen	490
57. Alkalimetalle	491
58. <i>Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke</i>	492
59. Verwendung der Kalisalze für Industrie und Ackerbau	492
60. Produkte der chemischen Kaliindustrie	493
61. Wässerige Kalilauge, spezifisches Gewicht bei 15°	495
62. Spezifische Gewichte und Schmelzpunkte der Halogenverbindungen des Rubidiums	509
63. Spezifische Gewichte der Lösungen von Ammoniumsulfat und von Chlorammonium bei 15°	516
64. Spezifische Gewichte der Lösungen von gewöhnlichem Ammonium- karbonat bei 15°	517
65. Spezifische Gewichte von Natronlauge bei 15°	522
66. Chilisalpeterexport von der Westküste Südamerikas	524
67. Spezifische Gewichte der Lösungen von Natriumkarbonat bei 15°	531
68. Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk	541
69. Dissoziationsspannung des Calciumkarbonats	551
70. Spezifisches Gewicht von Chlorzinklösungen	573
71. <i>Produktion und Preis des Aluminiums</i>	591
72. Löslichkeit und Schmelzpunkte der Alaune	594
73. Zusammensetzung von Portlandzement	600
74. Energieverbrauch der Lichtquellen	612
75. Spezifisches Gewicht von Eisenvitriollösungen	630
76. Spezifisches Gewicht von Ferrisulfatlösungen	630
77. Spezifisches Gewicht von Eisenchloridlösungen	632
78. Löslichkeit der Doppelsalze von Platinchlorid und Kobaltnitrit mit K, Rb und Cs	643
79. Flüchtigkeit von Kupfer, Gold und Mangan	645
80. Spezifisches Gewicht von Kaliumchromatlösungen	656
81. Spezifisches Gewicht von Kaliumdichromatlösungen	656
82. Spezifisches Gewicht von Natriumdichromatlösungen	657
83. Spezifisches Gewicht von Zinnchlorürlösungen	672
84. Spezifisches Gewicht der Kupfervitriollösungen	703
85. Spezifisches Gewicht von Kupferchloridlösungen	705
86. Gruppe der Edelmetalle	709
87. <i>Jährliche Ausbeute an Gold in Tonnen</i>	715
88. <i>Weltproduktion an Gold und Silber</i>	715
89. Verbrauch an Gold für Münzen und für Industriezwecke	716
90. Gewicht der deutschen Geldstücke	716
91. <i>Preise des Platins pro kg</i>	722

	Seite
92. Atomgewichtsbestimmungen des Tellurs	736
93. Triaden ähnlicher Elemente	739
94. <i>Natürliches System der Grundstoffe</i>	740
95. Atomgewichtsdifferenzen, Atomvolumina, elektrische Leitfähigkeit der Edelmetalle	748

Beilagen (lose im vorderen Umschlag):

- I. Chemische Rechentafel.
- II. Größenordnungen der in der Natur vorkommenden Entfernungen und Geschwindigkeiten.
- III. Spiraltafel des periodischen Gesetzes.

Spektraltafeln (eingehftet):

	Seite
I. Spektre der Hauptgase	126
II. Spektre der Edelgase	226
III. Spektre der Alkalien	488
IV. Spektre der Erdalkalien	561
V. Absorptionsspektre der Edelerden	615

Zusätze und Berichtigungen.

Auf S. 58 und 283 ist für das Atomgewicht des Selens die Zahl 78,60 zu setzen.

Zu S. 111: Auch bei hoher Temperatur wandelt sich Sauerstoff teilweise in Ozon um, welches sich durch starke Abkühlung vor der Rückverwandlung schützen läßt, z. B. indem man eine Wasserstoffflamme in flüssigem Sauerstoff brennen läßt (Fr. Fischer u. Brähler).

Zu S. 226: Der Siedepunkt des Heliums liegt nach den neuesten Versuchen von Olszewski unterhalb $T = 2^{\circ}$.

Zu S. 297, Zeile 20 v. unten: statt „Erhitzen von konzentrierter“ lies „Erhitzen mit konzentrierter“.

Zu S. 370 u. 371: In dem durch Belichtung gelben regulären Arsens entstehenden Körper liegt, obwohl er wie das gewöhnliche Arsen rhomboëdrisch scheint, eine neue Modifikation vor, welche sich von dem weißen metallischen Arsen durch graue Farbe und mangelnde Leitfähigkeit, sowie durch ihr niedriges spezifisches Gewicht charakteristisch unterscheidet (H. Erdmann u. Reppert).

S. 399, letzter Absatz: statt „Sulfo-m-borsäure“ lies „Thio-m-borsäure“.

S. 463, Zeile 20: statt „(S. 476)“ lies „(S. 467)“.

S. 560, Zeile 23 v. unten statt „mit Glimmerfenstern“ lies „mit Glimmerfenster“.

S. 700 statt „Mannheimergold“ lies „Mannheimer Gold“.



Erster Teil.

Einleitung in die Chemie.

Notwendige Vorkenntnisse von Zahl, Maß und Gewicht.

Die Chemie ist ein Teil der exakten Naturwissenschaften, welche die Mathematik zur gemeinsamen Grundlage haben. Diese Naturwissenschaften sind dadurch gekennzeichnet, daß sich ihre Beobachtungen in Zahlen ausdrücken lassen. Das Streben der Wissenschaft geht dahin, diese Zahlen mit möglichst großer Genauigkeit zu ermitteln, aber ein absolut genauer Wert kann in dem Bereiche dieser Wissenschaften niemals erlangt werden. Jede Beobachtung, welche sich durch Zahlen ausdrücken läßt, ist naturgemäß mit einem gewissen Fehler behaftet.

Beschränkte Genauigkeit naturwissenschaftlicher Beobachtungen.

So können z. B. Zeiten auf 0,5 Sekunden, Längen auf 0,2 Millimeter, Gewichte auf 0,2 Milligramm, Temperaturen (wenn sie nicht sehr niedrig oder sehr hoch sind) auf 0,1 Grad genau ohne besondere Mühe bestimmt werden. Es gibt jedoch besondere Vorrichtungen, mit denen sich noch größere Genauigkeit erreichen läßt (Chronometer, Mikroskope, Nonien, Vakuumwagen).

Stellt man dieselbe Beobachtung mehrmals an, so erhält man Zahlen, welche bei sorgfältiger Arbeit einander sehr ähnlich sind, aber doch nicht vollständig übereinstimmen. Hat man eine größere Reihe von solchen Beobachtungen ausgeführt, so läßt sich aus den Abweichungen, welche die erhaltenen Zahlen untereinander aufweisen, der Grad der Genauigkeit der Beobachtungen beurteilen.

Mittelwerte.

Aus den mehr oder weniger übereinstimmenden Einzelwerten können wir aber auch einen Wert berechnen, der größeres Zutrauen verdient als irgend eine einzelne Messung. Wir nehmen zu diesem Zwecke das arithmetische Mittel aller erhaltenen Zahlenwerte, indem wir sie zusammenzählen und die Summe durch die Anzahl der Einzelbestimmungen teilen.

Wahr-
scheinlicher
Fehler.

Eine besondere Rechnungsart, die Methode der kleinsten Quadrate, gestattet, auch den wahrscheinlichen Fehler eines solchen Mittelwertes zu berechnen. Sind nämlich n Bestimmungen ausgeführt, und sind $\delta_1, \delta_2, \delta_3, \dots, \delta_n$ die Abweichungen der einzelnen Bestimmungen von dem Mittelwerte, so ist der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes:

$$F = \pm 0,6745 \sqrt{\frac{\delta_1^2 + \delta_2^2 + \dots + \delta_n^2}{n(n-1)}}.$$

Dekadisches
Zahlen-
system.

Für naturwissenschaftliche Rechnungen bedient man sich im allgemeinen des arabischen oder dekadischen Zahlensystems. Nur bei sehr großen oder sehr kleinen Zahlen wird dieses System unbequem; man benutzt daher in solchen Fällen zur Abkürzung das System der Potenzen von 10, z. B. 10^{10} statt 10 000 000 000 und 10^{-10} statt 0,000 000 000 1. Bei der Potenz 10^n heißt n der Exponent von 10.

Potenzen,
Expo-
nenten.

Logarith-
men.

Setzt man in dem Ausdrucke 10^n für n die ganze Reihe der negativen und positiven ganzen und gebrochenen Zahlen, so ändert sich die Größe 10^n derart, daß man die ganze Reihe der positiven Zahlen von den kleinsten Brüchen bis zu den größten Zahlen erhält. Man nennt dann den Exponenten n den Logarithmus der Zahl 10^n ; 10^n wird der Antilogarithmus oder Numerus von n genannt. Das Addieren der Logarithmen entspricht dem Multiplizieren ihrer Antilogarithmen und ebenso das Subtrahieren der Logarithmen voneinander dem Dividieren ihrer Antilogarithmen durcheinander. Aus diesem Grunde dient eine Logarithmentafel wesentlich zur Vereinfachung der elementaren Rechnung. Für chemische Rechnungen genügt meist eine vierstellige Logarithmentafel, wie sie in Beilage I mit den nötigen Erläuterungen, den Atomgewichten und häufigsten Konstanten diesem Lehrbuche als „Chemische Rechentafel“ beigegeben ist. Man unterscheidet bei den Logarithmen Mantisse und Kennziffer (Charakteristik); letztere, die Zahl vor dem Komma, wird in den Tafeln gewöhnlich als selbstverständlich fortgelassen. Die Logarithmentafeln enthalten also nur die Mantissen, d. h. die Stellen hinter dem Komma.

Chemische
Rechentafel.

Aus dem eben erläuterten System der Potenzen folgt ohne weiteres, daß z. B. dem Logarithmus von 11,91 (Atomgewicht des Kohlenstoffs) die Kennziffer 1, dem Logarithmus der Zahl 119,1 (zehnfaches Atomgewicht des Kohlenstoffs) dagegen die Kennziffer 2 zukommt. Die Mantisse, welche für die logarithmische Rechnung allein in Betracht kommt, ist in beiden Fällen die gleiche, nämlich 0759. Wollen wir den Logarithmus beider Zahlen vollständig angeben, so ist er für das Atomgewicht des Kohlenstoffs 1,0759 und für das zehnfache Atomgewicht des Kohlenstoffs 2,0759.

Natürliche
Logarith-
men.

Die von uns benutzten Logarithmen heißen Brigg'sche oder dekadische Logarithmen, im Gegensatz zu den natürlichen Logarithmen, welche sich nicht von der Basis 10 als Exponenten ableiten, sondern von einer Zahl $e = 2,7183$. Man erhält den natürlichen Logarithmus einer beliebigen Zahl a , indem man den dekadischen Logarithmus mit $2,3026$ multipliziert:

$$\log nat a = 2,3026 \cdot \log a.$$

Das metrische Maßsystem.

Gegenwärtig haben alle Kulturländer den Meter (vom griechischen *μέτρον*, *metron*, das Maß) als Längeneinheit angenommen, welcher gegen Ende des achtzehnten Jahrhunderts in Frankreich als Normalmaß aufgestellt und seit Gründung des Reiches auch in Deutschland das gesetzliche und allgemein übliche Längenmaß geworden ist. Die Längenmaße.

Früher hatte jeder kleinere oder größere Staat sein besonderes Längenmaß; auch in demselben Lande wurden verschiedene Dinge mit verschiedenen Längenmaßen gemessen, z. B. Kleiderstoffe nach Ellen, Menschen nach Fuß oder Schuh, Grundstücke und Äcker nach Ruten. „Man kann sich kaum einer Übertreibung schuldig machen“, so klagte hierüber seiner Zeit August Wilhelm v. Hofmann, „wenn man von den Hemmnissen spricht, welche diese Maßverwirrung dem Sammeln und Vergleichen der von verschiedenen Nationen gewonnenen Erfahrungen oder verschiedene Länder betreffenden statistischen Nachrichten entgegenstellt. Die ernstesten Bestrebungen scheitern an dieser rein äußerlichen Schwierigkeit, und die wichtigsten Schlußfolgerungen unterbleiben, weil ihnen die hinreichend breite Grundlage des Tatsächlichen fehlt, auf welcher alle wahre Wissenschaft beruht.“

Der Meter [m] ist der ursprünglichen Idee nach ein Naturmaß, Der Meter. das nicht, wie der Fuß, vom menschlichen Körper hergenommen ist, sondern von der weniger veränderlichen Größe unserer Erdkugel. Mißt man nämlich auf der Erdoberfläche vom Pol bis zum Äquator 10 000 000 m (zehn Millionen Meter) ab, so hat man ein Viertel des Erdumfanges zurückgelegt. Für große Strecken benutzt man auch 1000 m als besonderes Maß und nennt dieses Kilometer [km] (vom griechischen *χίλιοι*, *chilioi*, tausend). Der Kilometer.

10	km	=	10 000	m
1	"	=	1 000	"
0,1	"	=	100	"
0,01	"	=	10	"
0,001	"	=	1	"

Der Umfang eines größten Kreises der Erdkugel, welcher durch die beiden Pole geht, beträgt also 40 000 km, die Länge des Erdmeridians von Pol zu Pol 20 000 km; der Erdquadrant ist 10 000 km lang ¹⁾).

¹⁾ Obwohl seiner Zeit diese Messungen mit der größten damals erreichbaren astronomischen Genauigkeit ausgeführt wurden, so hat sich doch bei der späteren Nachprüfung ergeben, daß diese Genauigkeit keine absolute war. Wie jede unserer Beobachtungen, so war auch jene Messung des Erdquadranten mit einem Beobachtungsfehler behaftet. Man hat deswegen das einmal angenommene Metermaß nicht etwa verlassen bzw. korrigiert, sondern betrachtet den in Paris aufbewahrten, aus möglichst unveränderlichem Material (Platiniridium) angefertigten Meterstab, nach welchem die Meterstäbe der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt in Berlin und anderer offizieller Meßinstitute angefertigt und verglichen worden sind, als das Normalmaß, obwohl, mit diesem Maße vom Nordpol bis zum Äquator auf dem Meridian von Paris gemessen, die Länge des Erdquadranten nicht mehr zu 10 Millionen Meter, sondern zu 10 001 869 m angenommen wird.

Kleine Längenmaße.

Für kleine Längen benutzt man als Maß den Zentimeter [cm], den Millimeter [mm] (vom lateinischen *centum* 100, *mille* 1000) und das Mikron [μ] (griechisch *μικρόν*, *mikron*, das Kleine).

1	m = 100	cm = 1 000	mm = 1 000 000 μ
0,01	" = 1	" = 10	" = 10 000 "
0,001	" = 0,1	" = 1	" = 1 000 "
0,000 001	" = 0,0001	" = 0,001	" = 1 "

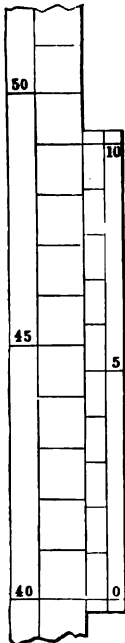
Für die in der Physik und in der Chemie vorkommenden minimalen Entfernungen ist μ mitunter ein noch immer zu großes Maß. Im folgenden wird daher, wo es sich um so kleine Größen handelt, $\frac{1}{1000} \mu$ als $m\mu$ bezeichnet werden ¹⁾.

Die Größe, von der der Meter abgeleitet ist, würde die Existenz unserer Erdkugel nicht überdauern und stellt insofern ein willkürliches Maß dar. Es hat daher auch nicht an Vorschlägen gefehlt, um zu einem allgemein gültigen Maße zu gelangen; ein solches läßt sich aus dem Gebiete der Optik hernehmen. Die Wellenlänge λ des Natriumlichtes läßt sich nicht nur mit irdischem Kochsalz ermitteln, sondern ist eine konstante Größe, die überall im Weltenraume, wo sich etwa Forscher befinden sollten, aus dem Spektrum der Sonne oder eines beliebigen Fixsternes bestimmt werden kann. Diese Größe beträgt, in metrischem Maße ausgedrückt, 589,6 $m\mu$ oder rund:

$$\lambda = 590 \text{ m}\mu = 0,59 \mu = 0,000 59 \text{ mm} = 0,000 000 59 \text{ m.}$$

Große Entfernungen.

Fig. 1.



Noniusablesung.

Sehr große Entfernungen mißt man auch mit einem der Optik entnommenen Maße, indem man den Weg, welchen das Licht in der Zeiteinheit zurücklegt, als Längeneinheit wählt. Es ist:

eine Lichtsekunde	300 000 km,
eine Lichtminute	18 Millionen km,
eine Lichtstunde	1 080 Millionen km,
ein Lichttag	25 920 Millionen km,
ein Lichtjahr	$9,5 \cdot 10^{12}$ km.

Die Bedeutung dieser großen Maßeinheiten wird dem Verständnis näher gerückt, wenn man sich gegenwärtigt, daß das Licht des Mondes in wenig mehr als einer Sekunde zu uns gelangt, der Mond acht Lichtminuten, der nächste Fixstern, der sogenannte Stern α im Centauren, dagegen mehr als drei Lichtjahre (vgl. die graphische Darstellung der Größenordnungen in Beilage II).

Für die genaue Bestimmung von Längenmaßen ist ein sehr beliebtes Hilfsmittel der Nonius (Fig. 1); ein

¹⁾ Man sieht häufig diese Größe als $m\mu$ bezeichnet, während doch offenbar nach der Analogie von mm für ein tausendstel m, mg für ein tausendstel g, ein tausendstel μ als $m\mu$ bezeichnet werden muß. Da μ ein millionstel Meter ist, kann man sich unter $m\mu$ offenbar nichts anderes denken als ein billionstel Meter.

an einer größeren Skala verschiebbarer kleiner Maßstab, welcher neun Nonius. Skalenteile lang ist, aber in Zehntel eingeteilt ist. Auf unserer Figur liegt der Nullstrich des Nonius gerade in der Verlängerung des Teilstriches 40 der Skala; wir lesen daher 40,0 ab. Denken wir uns nun aber den Nonius z. B. um einen halben Skalenteil nach oben verschoben, so wird Strich 5 des Nonius genau in der Verlängerung eines Skalenstriches (des 45sten) liegen, und wir lesen dann 40,5 ab. In ähnlicher Weise bedient man sich beim Ablesen auf Kreisteilungen zum Messen von Winkeln eines Kreisnonius.

Von den alten, noch hier und da gebrauchten Längenmaßen sei bemerkt, daß ein Fuß etwa $\frac{1}{3}$ m, eine Elle $\frac{2}{3}$ m, eine Meile $7\frac{1}{2}$ km ist.

Ausländische Längenmaße.

Seemeile	1852 m	Werst (russisch) . . .	1067 m
Meile (englisch) . . .	1809 "	Sashén (russisch) . . .	2,1336 "
Yard (englisch) . . .	0,9141 "	Arschin (russisch) . . .	0,7112 "
Fuß (engl. u. russ.) . .	0,3047 "	Tschi (chinesisch) . . .	0,3181 "

Die Einheit des Flächenmaßes ist der Quadratmeter [qm] oder ^{Flächen-}maße. 1 m im Geviert. Wenn wir nun den Quadratmeter mit dem Quadratkilometer [qkm] vergleichen, so ergibt sich die sehr wichtige Tatsache, daß diese Flächenmaße durchaus nicht in demselben Verhältnisse zueinander stehen wie die entsprechenden Längenmaße, wie aus folgenden Beispielen erhellt:

1 cm = 10 mm,	1 qcm = 100 qmm,
1 m = 100 cm,	1 qm = 10 000 qcm,
1 m = 1000 mm,	1 qm = 1 000 000 qmm,
1 km = 1000 m,	1 qkm = 1 000 000 qm.

Grundstücke mißt man auch nach Ar [a] und Hektar [ha] (vom griechischen *ἑκατόν*, *hekaton*, hundert).

1 a = 100 qm,	1 ha = 100 a = 10 000 qm,
1 qkm = 100 ha = 10 000 a = 1 000 000 qm.	

Die Einheit des Raumes ist der Kubikmeter oder Raummeter [cbm]. ^{Die Raum-}maße. Von kleineren Raummaßen sind die gebräuchlichsten der Kubikdezimeter [cdm¹] und der Kubikzentimeter [ccm]. Wenn wir diese verschiedenen Raummaße miteinander vergleichen, so zeigt sich, daß sie untereinander nicht in demselben Verhältnisse stehen wie die entsprechenden Längenmaße [m, dm, cm], aber auch nicht in demselben Verhältnisse wie die entsprechenden Flächenmaße [qm, qdm, qcm]:

1 m = 10 dm = 100 cm,
1 qm = 100 qdm = 10 000 qcm,
1 cbm = 1000 cdm = 1 000 000 ccm.

Ältere deutsche Raummaße sind: das Klafter (3,34 cbm), der Scheffel (55 Liter), die Metze (3,44 Liter), das Quart (1,145 Liter). In Rußland rechnet man nach Wedro (12,3 Liter), in England nach Kubikyards (0,764 cbm), nach Kubikfuß (28,29 Liter) und nach Gallonen (4,54 Liter).

¹) Der Rauminhalt eines Kubikdezimeters ist ein Liter (S. 10), ein Maß von 100 Liter bezeichnet man als Hektoliter [hl].

Die Dimen-
sionen.

Linien werden nur nach einer Richtung gemessen, nämlich nach ihrer Länge; Flächen nach zwei Richtungen, nämlich nach ihrer Länge und Breite; räumliche Größen nach drei Richtungen, nämlich nach Länge, Breite und Höhe. Diese Richtungen nennt man Dimensionen. Eine Linie hat also eine Dimension, eine Fläche zwei Dimensionen, ein Körper drei Dimensionen. Diese Dimensionen gleichen vollständig den Potenzen; daher schreibt man z. B. statt qcm auch cm^2 , statt ccm auch cm^3 .

Den Inhalt einer rechteckig begrenzten Fläche oder eines rechteckig begrenzten Raumes erhält man, indem man die Dimensionen mißt und miteinander multipliziert.

So ist z. B. der Flächeninhalt eines Blattes Papier von 15 cm Länge und 10 cm Breite gleich $15 \cdot 10 = 150$ qcm. Der Inhalt eines Bausteines von 4 dm Länge, 3 dm Breite und 2 dm Höhe ist gleich $4 \cdot 3 \cdot 2 = 24$ cdm.

Rechnung
mit mehr
als drei
Dimen-
sionen.

Bei Rechnungen aus dem Gebiete der Physik und Chemie begegnen wir aber sehr häufig Ausdrücken von mehr als drei Dimensionen. Es hat damit keineswegs, wie der Laie oft annimmt, irgend welche mystische oder rätselhafte Bewandtnis, sondern es bedeutet weiter nichts, als daß der betreffende Ausdruck von mehr als drei veränderlichen Größen abhängig ist. Außer Länge, Breite und Höhe kann als eine solche veränderliche Größe (als vierte Dimension) z. B. die Zeit, die Temperatur, der Druck, eine Geschwindigkeit u. a. m. eintreten.

Denken wir uns z. B. einen Metallstab, dessen Länge, Breite und Höhe seiner Zeit genau gemessen worden ist, so können wir den Raum, welchen dieser Stab unter bestimmten äußeren Bedingungen einnimmt, doch nicht genau angeben. Wir müssen zu diesem Zwecke auch noch die Temperatur des Stabes kennen.

Gewöhnlich werden bei physikalischen Überlegungen die Dimensionen auf Länge $[L]$, Masse $[M]$ und Zeit $[T]$ bezogen; auch auf $[C]$, $[G]$ und $[S]$ entsprechend dem Zentimeter-Gramm-Sekundensystem. So wird die Dimension einer Fläche als $[L^2]$, die eines Volumens als $[L^3]$, die einer Geschwindigkeit als $[LT^{-1}]$, die einer Beschleunigung als $[LT^{-2}]$, die einer Kraft als $[MLT^{-2}]$, die einer Arbeit als $[ML^2T^{-2}]$ bezeichnet.

Funktionen.

Jeder mathematische Ausdruck, welcher von einer veränderlichen Größe abhängig ist, kann eine Funktion dieser Größe genannt werden. Eine lineare Funktion ist ein Ausdruck, in welchem die veränderliche Größe nur in der ersten Potenz vorkommt.

So ist z. B. der Rauminhalt eines Bausteines eine Funktion seiner Länge, Breite und Höhe, also seiner drei Dimensionen. Sein Gewicht ist außerdem noch eine Funktion des Materiales, aus welchem der Baustein besteht. Die Menge von Wasser, welche aus einem Rohre ausfließt, ist eine Funktion des Querschnittes, aber auch des Druckes und endlich noch eine Funktion der Zeit, während welcher man das Wasser fließen läßt. Die Geschwindigkeit, mit welcher der Stein in einem bestimmten Augenblicke fällt, ist in erster Linie eine Funktion der Zeit, während welcher der Stein sich bereits im frei fallenden Zustande befindet; die Verzögerung jedoch, welche diese Geschwindigkeit durch den Luftwiderstand erleidet, ist eine Funktion von der Gestalt und dem Gewichte des fallenden Steines.

Differential-
rechnung.

Ändert sich die variable Größe, von der eine Funktion abhängt, so ändert sich im allgemeinen auch die Funktion (abhängige Variable),

sei es, daß sie gleichzeitig mit der unabhängigen Variablen wächst oder abnimmt, sei es, daß sie sich im entgegengesetzten Sinne verändert. Das Verhältnis dieser Änderungen zu bestimmen, ist Gegenstand der Differentialrechnung. Sie erreicht diesen Zweck, indem sie stets nur sehr kleine Änderungen der unabhängigen Variablen betrachtet und mit den entsprechenden ebenfalls sehr kleinen Änderungen ihrer Funktion vergleicht.

Der wesentliche Fortschritt der höheren Mathematik, welcher in der Einführung solcher beliebig kleinen Änderungen vorhandener Größen bestand, ist etwa gleichzeitig von Leibniz und von Newton gemacht worden. In der Mathematik pflegt diese Vorstellung als **Limitenbegriff** bezeichnet zu werden; man kennzeichnet die kleinen Änderungen variabler Größen durch das Vorsetzen des Buchstabens *d*. Der **Limitenbegriff** ist aber keineswegs auf das Gebiet der Mathematik beschränkt; auch die übrigen exakten Wissenschaften können ohne derartige Grenzvorstellungen nicht auskommen, die in der Physik zur Molekulartheorie, in der Chemie zur Atomlehre geführt haben. Auch Leibniz wurde durch die allgemeineren Betrachtungen seiner **Monadentheorie** zur Infinitesimalrechnung und zum Differentialbegriff geführt.

Das Rechnen mit solchen sehr kleinen Änderungen oder Differentialen gestaltet sich nun dadurch sehr einfach, daß man die Summen, Differenzen und Produkte dieser minimalen Größen unter Umständen vernachlässigen kann, während ihr Quotient, der Differentialquotient, einen endlichen Wert behält. Dieser heißt die abgeleitete Funktion oder die Ableitung. Die Ableitung einer linearen Funktion ist eine Konstante, aber von einer Funktion höheren Grades kann man noch eine zweite und dritte Ableitung ausrechnen, ehe man zu einer konstanten Größe gelangt. Ein sehr zutreffendes Bild von dem Wesen der Ableitung gibt das Gefälle eines Flusses, Weges, Bergabhanges u. a. m. Auch dieses Gefälle kann konstant sein, wenn nämlich das Flußbett oder der Abhang sich ganz gleichmäßig talwärts senkt; in den meisten Fällen ist es aber noch eine veränderliche Größe, die an verschiedenen Stellen verschiedene Werte annimmt.

Das metrische Gewichtssystem.

Bei naturwissenschaftlichen Messungen und Rechnungen dient als Längeneinheit der Zentimeter, also der hundertste Teil des in Paris aufbewahrten Meterstabes; als Zeiteinheit die Sekunde oder der 86 400ste Teil des mittleren Sonnentages. Als dritte Einheit tritt das Gramm hinzu, dessen Name sich von *γράμμα* (*gramma*) herleitet, einem altgriechischen kleinen Gewichte. In der Chemie nennt man in Übereinstimmung mit unserem Reichsgesetz das Gramm die Gewichtseinheit, während man es in physikalischer Sprache als die Einheit der Masse bezeichnet. Der Physiker gebraucht nämlich den Ausdruck „Gewicht“ oft noch mißverständlich an Stelle von Schwere. Mit diesem Worte versteht man allgemein in der Physik den Druck,

Zentimeter-Gramm-Sekunden-system.

Gewicht und Masse als chemischer und physikalischer Begriff.

Schwere.

welchen ein Körper infolge der Anziehung der Erde auf seine Unterlage ausübt; eine Größe, welche mit Hilfe der Federwage gemessen wird, von der geographischen Lage des Beobachtungsortes abhängt und für alle chemischen Verhältnisse vollkommen gleichgültig ist. Die für chemische Beobachtungen übliche Wage, bei welcher auf zwei Wagschalen die Massen zweier verschiedener Körper miteinander verglichen werden, benutzt die Anziehungskraft der Erde lediglich als Hilfsmittel (Indikator), um zu erkennen, ob eine Masse die andere überwiegt; von der geographischen Ortslage ist sie gänzlich unabhängig und würde auch z. B. an der Oberfläche des Mondes (wo die Federwage erst bei sechsfacher Belastung den gleichen Ausschlag geben könnte) vielleicht an Empfindlichkeit etwas abnehmen, im übrigen aber richtig funktionieren. Alle Bestimmungen, welche mit der chemischen Wage vorgenommen werden, müssen also, wenn wir uns des in der Physik üblichen Ausdruckes bedienen wollen, als Bestimmungen der Masse verschiedener Substanzen bezeichnet werden. Der Begriff der Masse ist dabei vollkommen unabhängig von der Größe der Erdanziehung. Man gewinnt am leichtesten eine elementare Vorstellung von dem Begriff der Masse, wenn man einen schweren Körper in der Hand wagerecht schnell hin und her schwingt und auf die Größe der Kraft achtet, welche notwendig ist, um seiner Bewegung die entgegengesetzte Richtung zu geben.

In der Chemie nehmt man das Gewicht, was in der Physik als Masse bezeichnet wird.

Durch den Umstand, daß die mit der allgemein üblichen Wage ausgeführten Bestimmungen von den Physikern nicht als Gewichtsbestimmungen bezeichnet werden, ist eine gewisse Verschiedenheit des Ausdruckes in den beiden verwandten Wissenschaften üblich geworden, die so häufig zu Mißverständnissen führt, daß schon der Anfänger gut daran tut, sie sich beizeiten einzuprägen. Im folgenden werden alle mit Hilfe der chemischen Wage ermittelten Konstanten, z. B. Atomgewichte, Molekulargewichte, Volumgewichte, in der bei chemischen Werken ganz allgemein üblichen Weise auch fernerhin als Gewichte bezeichnet werden, obwohl alle diese Daten mit dem Begriffe der Schwere nichts zu tun haben, sondern, um in streng korrekter physikalischer Sprache zu reden, lediglich über die Masse der fraglichen Körper etwas aussagen.

Das Gramm als Gewichtseinheit.

1 Liter Wasser wiegt 1 kg.

Das Gramm [g] ist das Gewicht eines Kubikzentimeters kalten Wassers (etwa ein Fingerhut voll Wasser), gemessen bei + 4°, weil bei dieser Temperatur das Wasser seine größte Dichte hat. Von größeren Gewichtseinheiten ist am gebräuchlichsten das Kilogramm [kg] oder das Gewicht eines Liters Wasser und die Tonne [t] oder das Gewicht eines Kubikmeters Wasser; seltener gebraucht man die Bezeichnungen Dekagramm (10 g) und Hektogramm (100 g).

$$1 \text{ t} = 1000 \text{ kg} = 1\,000\,000 \text{ g.}$$

Für kleinere Gewichte braucht man als Einheit das Milligramm [mg]. Nebenbei muß man sich auch die Ausdrücke Dezigramm (0,1 g) und Zentigramm (0,01 g) merken.

$$\begin{aligned} 1 \text{ mg} &= 0,001 \text{ g} = 0,000\,001 \text{ kg,} \\ 1 \text{ g} &= 1000 \text{ mg,} \\ 1 \text{ kg} &= 1000 \text{ g} = 1\,000\,000 \text{ mg.} \end{aligned}$$

Von älteren Gewichten sind bei uns noch gebräuchlich das Pfund und der Zentner, weil sich beide dem Grammgewichtssysteme recht gut anschließen. Das deutsche Pfund hat gerade 500 g, ist also $\frac{1}{2}$ kg. Der alte Zentner hatte 100 Pfund, ist also gleich 50 kg. Einige ältere und fremde Gewichte.

$\frac{1}{2}$ Pfund	=	250 g	=	0,25 kg,
$\frac{1}{4}$ Pfund	=	125 g	=	0,125 kg,
1 Zentner	=	50 kg	=	0,05 t,
20 Zentner	=	1000 kg	=	1 t.

Neuerdings rechnet man aber nicht mehr mit dem veralteten Zentner, sondern lieber mit dem Meterzentner oder Doppelzentner gleich 100 kg. Ein Meterzentner hat also zwei alte Zentner, und 10 Meterzentner sind eine Tonne. Ganz veraltet ist auch das Lot gleich $\frac{1}{30}$ Pfund oder etwa 17 g; Lot, dagegen braucht man für 10 g mitunter den Ausdruck Neulot. Das Grammsystem ist von der ganzen zivilisierten Welt angenommen, zuletzt von Rußland im Jahre 1899. Die Engländer rechnen mitunter noch nach Pfund und Unzen: das englische (453,6 g), sowie das russische Pfund (409,5 g) sind kleiner als das deutsche. Ein englischer Zentner (hundredweight) von 50,802 kg ist aber etwas schwerer als ein deutscher Zentner, da er in Wirklichkeit gar kein „Hundertgewicht“ ist, sondern 112 englische Pfund schwer ist. Daher ist auch die englische Tonne (1016 kg), die wie bei uns zu 20 Zentnern gerechnet wird, etwas schwerer als eine deutsche Tonne. Ein russisches Pud (Пудъ) gleich 40 russischen Pfunden (Фунтъ) ist 16,38 kg, ein russisches Goldgewicht oder Solotnik (Золотникъ) gleich 96 Doli (Доль) ist 4,266 g, ein Doli also 0,0444 g. Neulot. Pud. Solotnik.

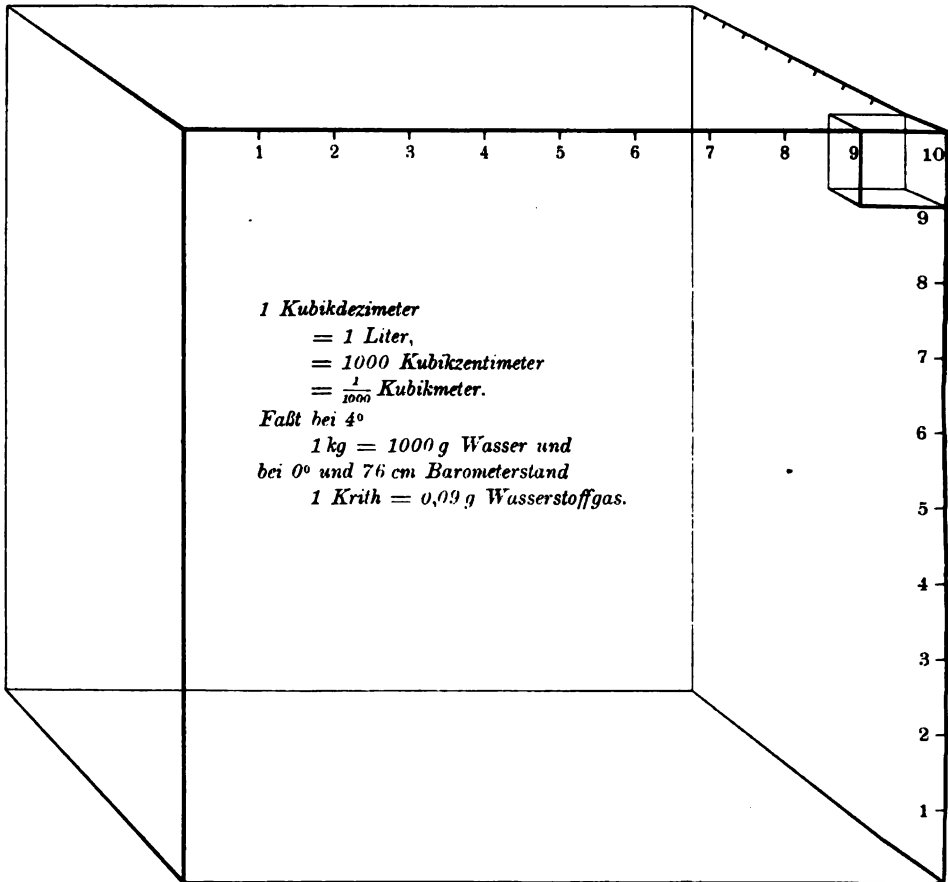
Eine speziell chemische Gewichtseinheit ist das Gewicht eines Liters des leichtesten Gases, nämlich des Wasserstoffgases. Wägt man ein Liter Wasserstoffgas, also einen Kubikdezimeter, unter den Normalbedingungen der Temperatur und des Druckes (nämlich bei Null Grad und 760 mm Barometerstand), so erhält man die Zahl 0,09 g. Diese Zahl ist von grundlegender Bedeutung für die Berechnung der Gewichte bekannter Volumina nicht nur des Wasserstoffs, sondern auch aller anderen Gase, und man hat daher für dieses Gewicht, auf welches die Gewichte anderer Gase als Einheit bezogen werden, den Ausdruck Krith (von dem griechischen κριθή, *krithe*, welches ein Gerstenkorn und alsdann in abgeleiteter Bedeutung ein kleines Gewicht bezeichnet) einzuführen versucht. Der Name Krith hat sich nicht allgemein eingebürgert, aber gleichwohl ist das Gewicht eines Liters Wasserstoffgas: 0,09 g eine Zahl, welche man dem Gedächtnisse nicht sorgfältig genug einprägen kann, da sie die Grundlage für alle Rechnungen bilden wird, welche wir zur Ermittlung der Gewichtsverhältnisse gasförmiger Körper anstellen werden (vgl. Fig. 2 a. f. S.). Das Krith als chemische Gewichtseinheit.

Während 1 ccm Wasser 1 g wiegt, wiegt 1 ccm Quecksilber etwa $13\frac{1}{2}$ g. Diese außerordentlichen Verschiedenheiten in den Gewichten gleicher Maße (Volumina) verschiedener Substanzen sind von großer praktischer Bedeutung, wenn man, wie dies bei Flüssigkeiten sehr bequem ist, statt der Wage sich der Meßgefäße bedient, also ein bestimmtes Quantum der Flüssigkeiten nicht abwägt, sondern abmißt. Man hat dann zu berücksichtigen, daß bei Wasser und allen sehr verdünnten Spezifische Gewichte.

Spezifische
oder Volum-
gewichte.

wässerigen Flüssigkeiten ein Liter immer ungefähr ein Kilogramm wiegt, daß aber bei anderen Flüssigkeiten die Literzahl noch mit einer Zahl (Faktor) multipliziert werden muß, um die Anzahl von Kilogrammen zu erhalten. Man nennt diese Faktoren spezifische Gewichte oder Volumgewichte, im Gegensatze zu den absoluten Gewichten, welche wir durch die Wage direkt ermitteln. Bei wässerigen Flüssig-

Fig. 2.



keiten unterscheiden sich die spezifischen Gewichte meist nicht sehr viel von der Einheit; ein Liter Milch, Blut, Bier, Wein z. B. wird in seinem Gewichte niemals sehr erheblich von dem Gewichte eines Liters Wasser (1 kg) abweichen. Bei wesentlich vom Wasser verschiedenen Flüssigkeiten erreichen dagegen die spezifischen Gewichte ganz andere Werte.

Wenn wir uns zum Beispiel vier Gefäße von genau demselben Rauminhalte machen lassen, welche genau 100 g Wasser fassen, und wir füllen das

eine derselben mit Wasser, ein anderes mit Weingeist, ein drittes mit Schwefelsäure und das vierte mit Quecksilber, so haben wir nun gleiche Volumina dieser verschiedenen Flüssigkeiten. Bestimmen wir ihr Gewicht, so finden wir, daß das Wasser 100 g wiegt, der Weingeist aber nur 80, die Schwefelsäure 185 und das Quecksilber 1360 g. Die Zahlen 100, 80, 185, 1360 drücken also die Gewichte gleicher Volumina Wasser, Weingeist, Schwefelsäure und Quecksilber aus, und das Verhältnis dieser Zahlen wird sich nicht ändern, wenn von den vier gleichen Gefäßen jedes nur 1 g Wasser faßt. Es wird dann der Weingeist 0,8 g, das Vitriolöl 1,85 g und das Quecksilber 13,6 g wiegen. Mögen die gleichen Volumina betragen, was sie wollen, stets wird der Weingeist um $\frac{1}{10}$ leichter sein als das Wasser, das Quecksilber aber 13,6 mal und das Vitriolöl $\frac{185}{100}$ mal schwerer.

Unter Dichte der Körper verstehen wir das Verhältnis ihres Gewichtes (vgl. S. 7) zu ihrem Volumen. Ein Körper besitzt eine um so größere Dichtigkeit, je schwerer ein gewisses Volumen desselben ist. Ein Volumen Gold ist schwerer als ein gleiches Volumen Wasser; Gold ist also dichter als Wasser, oder, was dasselbe sagt, Gold ist schwerer als Wasser.

Dichte und Volumgewicht.

Die Begriffe von Dichte, spezifischem Gewicht und Volumgewicht fallen somit ihrem numerischen Werte nach zusammen. Die Dimension (S. 6) der Dichte ist aber $[ML^{-3}]$, während die Dimension des spezifischen Gewichtes als einer unbenannten Zahl gleich Null ist.

Man ist übereingekommen, für alle starren und flüssigen Körper das Wasser = 1 zu setzen und anzugeben, wieviel mal schwerer oder leichter die Körper sind als ein ihnen gleiches Volumen Wasser. Wenn wir sonach sagen, das Volumgewicht des Quecksilbers sei 13,6, so heißt das, das Quecksilber sei $13\frac{1}{2}$ mal schwerer als ein ihm gleiches Volumen Wasser; wenn wir ferner sagen, das Volumgewicht des Goldes sei = 19,3, so heißt das, das Gold sei $19\frac{1}{3}$ mal schwerer als Wasser.

Für die Volumgewichte aller starren und flüssigen Körper wird das Wasser als Einheit angenommen.

Die meisten wässerigen Lösungen sind etwas schwerer als reines Wasser, z. B. alle Salzlösungen, Säuren und Laugen. Einige dagegen sind leichter als reines Wasser, z. B. wässriger Alkohol (Weingeist) und wässriger Ammoniak (Salmiakgeist). Bei allen diesen Flüssigkeiten kann man den Gehalt an den wertvollen Bestandteilen durch das spezifische Gewicht bestimmen, welches sich um so mehr von 1 unterscheidet, je stärker die Lösungen sind.

Gehaltsbestimmung wässriger Lösungen durch das spezifische Gewicht.

Das Volumgewicht der Körper ist außerordentlich verschieden, und namentlich das der Gase außerordentlich gering, d. h. die Gase sind sehr leichte Körper. Nachstehende Zusammenstellung macht dies anschaulich.

Es wiegt ein Kubikzentimeter:

Osmium	22,48 g
Platin	21,48 "
Gold	19,32 "
Quecksilber (flüssig)	13,60 "
Blei	11,34 "
Eisen	7,88 "
Aluminium	2,58 "
Felsgesteine, mittlere Dichte	2,25 "
Chloroform	1,53 "
Wasser	1,00 "

Kalium	0,88 g
Alkohol	0,79 "
Äthyläther	0,73 "
Pentan	0,65 "
Wasserstoff (flüssig, bei -253°)	0,06 "
Wolframhexafluorid, gasförmig	12,9 mg
Osmiumsäuredampf (bei 100°)	8,4 "
Phosphorfluorid, gasförmig	5,64 "
Quecksilber, dampfförmig (bei 400°)	3,63 "
Kohlendioxyd	1,97 "
Luft	1,29 "
Sumpfgas (Methan)	0,72 "
Wasserdampf (bei 100°)	0,59 "
Wasserstoffgas	0,09 "

Wasserstoffgas ist also 238 000 mal leichter als Platin und $14\frac{1}{2}$ mal leichter als atmosphärische Luft. Es leuchtet ein, daß bei dem geringen Volumgewichte der Gase, wenn wir das Wasser = 1 setzen, die für die Volumgewichte derselben sich ergebenden Zahlen ungemein kleinwertige Brüche darstellen würden, ebenso unbequem auszusprechen als zu schreiben.

Fig. 3.



Pycnometer.

Für die Volumgewichte aller Gase wird zweckmäßig der Wasserstoff als Einheit angenommen.

Aus diesem Grunde hat man sich dahin geeinigt, das Wasser als Einheit nur für starre und tropfbarflüssige Körper gelten zu lassen, für die Gase aber als Einheit selbst wieder ein Gas zu wählen. Früher war die konventionelle Einheit die atmosphärische Luft. Wir sagten sonach nicht, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei 0,000 09 (indem wir es mit dem des Wassers verglichen), sondern wir sagten, das Volumgewicht des Wasserstoffs sei = 0,07, d. h. wenn ein bestimmtes Volumen atmosphärischer Luft 1 g wiegt, so wiegt ein gleich großes Volumen Wasserstoff nur 0,07 g. Und wenn wir sagten, das Volumgewicht des Kohlendioxydgases sei 1,529, so meinten wir damit, es sei um die Hälfte und etwas darüber schwerer als atmosphärische Luft. Es

ist aber sehr viel zweckmäßiger, als Einheit für die Volumgewichte der Gase den Wasserstoff zu wählen.

Das Volumgewicht der Körper ist abhängig von der Temperatur.

Durch die Wärme werden alle Körper ausgedehnt, d. h. der Raum, den sie erfüllen: ihr Volumen, wird größer, weil sich ihre Moleküle voneinander entfernen. Dabei verändert sich aber ihr absolutes Gewicht nicht, d. h. sie werden dadurch weder schwerer noch leichter an und für sich, wohl aber bezieht sich dieses Gewicht dann auf ein verschiedenes Volumen.

1 g Wasser nimmt bei $+4^{\circ}$ einen Raum von 1 ccm ein, bei $+20^{\circ}$ aber einen Raum von 1,00176 ccm. 1 ccm Wasser von $+4^{\circ}$ wiegt also 1 g, und 1,00176 ccm Wasser von $+20^{\circ}$ ebenfalls 1 g; 1 ccm Wasser von $+20^{\circ}$ wird sonach nur 0,99824 g wiegen. Das Volumgewicht des Wassers bei $+20^{\circ}$ ist demnach 0,99824.

Das Volumgewicht der Körper verhält sich ihrer durch Temperaturerhöhung hervorgerufenen Volumvermehrung umgekehrt proportional. Je höher die Temperatur des Körpers, desto geringer ist im allgemeinen sein Volumgewicht, und je niedriger die Temperatur, desto höher sein Volumgewicht. Man kann daher aus der Volumvermehrung das dieser Temperatur entsprechende Volumgewicht, umgekehrt aber auch aus der Verminderung des Volumgewichtes den Betrag der Ausdehnung, die Volumvermehrung der Körper, berechnen. Speziell bei den Gasen wurde von Gay-Lussac eine sehr einfache Beziehung aufgefunden: das Volumen eines und desselben Gasquantums ist der absoluten Temperatur (vgl. unten) direkt proportional.

Nach dem Vorhergehenden bedarf es keiner weiteren Erläuterung, daß bei Volumgewichtsbestimmungen stets auf die Temperatur Rücksicht zu nehmen ist. Da ferner das Volumen der Gase nicht nur von der Temperatur, sondern auch von dem Drucke abhängig ist, unter dem sie sich befinden, so ist bei Volumgewichtsbestimmungen von Gasen stets auch der auf ihnen lastende Druck, namentlich der Luftdruck, zu berücksichtigen. Boyle fand das Volumgewicht eines Gasquantums direkt proportional dem Drucke, unter dem das Gas steht.

Das Volumgewicht der Gase ist auch abhängig von dem Drucke, unter welchem sie sich befinden.

Fig. 4.



Methoden zur Ermittlung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten.

Pycnometer.

Aräometer.

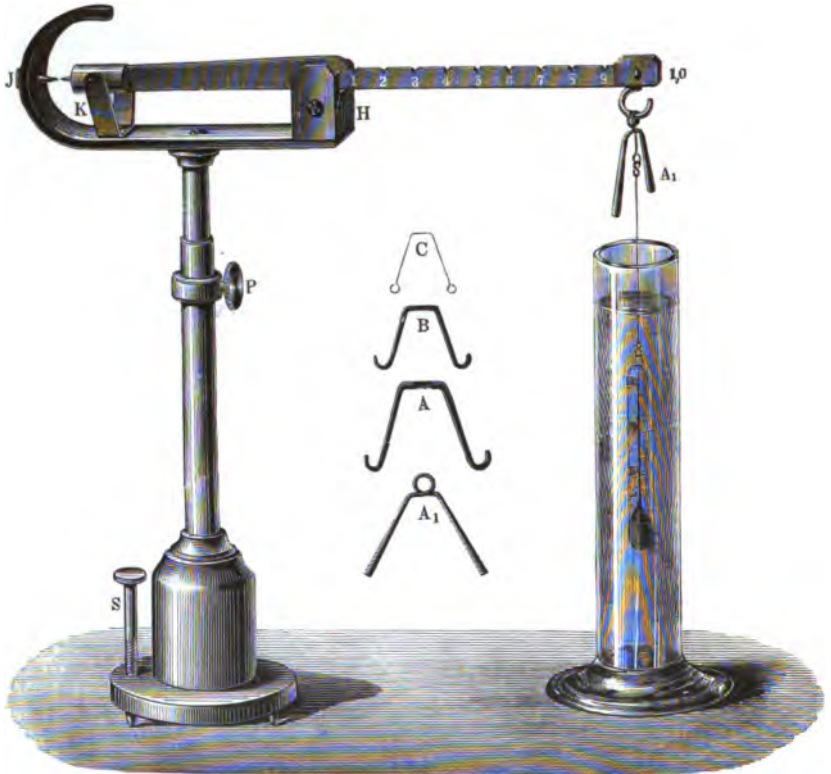
Methoden zur Ermittlung des spezifischen Gewichtes.

Bei der Wichtigkeit, welche die Bestimmung des Volumgewichtes für die Charakterisierung verschiedener Körper besitzt, ist eine große Zahl von Methoden für diesen Zweck eronnen worden. Am leichtesten gestaltet sich praktisch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes von Flüssigkeiten, die mit dem Pycnometer, mit dem Aräometer oder mit der Mohr'schen Wage ausgeführt zu werden pflegt.

Bei der ersten Methode wägt man ein Glasgefäß zunächst in leerem Zustande genau, füllt es dann bei 4° mit Wasser und wägt wieder. Zieht man von dem Gewichte des mit Wasser gefüllten Gefäßes das des leeren Gefäßes ab, so hat man das Gewicht des Wassers. Hierauf füllt man das Gefäß mit der Flüssigkeit, deren Volumgewicht zu bestimmen ist, und wägt abermals. Zieht man von dem gefundenen Gewichte das des Gefäßes für sich ab, so hat man das Gewicht eines Volumens der Flüssigkeit, welches dem des Wassers gleich ist. Man hat die absoluten Gewichte gleicher Volumina des Wassers und der fraglichen Flüssigkeit. Dividirt man daher mit dem gefundenen Gewichte des Wassers in das der Flüssigkeit, so erhält man als Quotienten das Volumgewicht der letzteren, d. h. die Verhältniszahl,

welche anzeigt, wieviel mal die Flüssigkeit schwerer oder aber (das Zahlenverhältnis umgekehrt gedacht) leichter ist als Wasser von 4°.

Fig. 5.

*Mohr-Westphal'sche Wage.*

Gesetzt, wir wollten z. B. das Volumgewicht der konzentrierten Schwefelsäure ermitteln:

Das leere Glasgefäß wiegt 56,916 g

Das Glasgefäß mit Wasser von 4° 84,066 „

Sonach wiegt das Wasser 84,066 — 56,916 = 27,150 g

Das Glasgefäß mit Schwefelsäure wiegt 107,142 „

Das Glasgefäß allein 56,916 „

Sonach wiegt die Schwefelsäure 50,226 g.

Die Zahlen 27,150 und 50,226 stellen sonach die respektiven Gewichte gleicher Volumina Wasser und Schwefelsäure dar. Setzen wir nun Wasser größter Dichte gleich 1, so haben wir die Proportion:

$$27,150 : 50,226 = 1 : x,$$

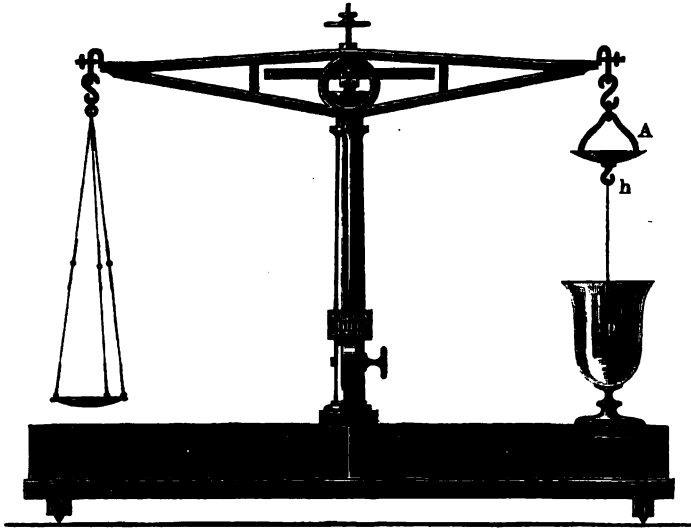
oder, was dasselbe ist, wir dividieren 50,226 durch 27,150:

$$\frac{50,226}{27,150} = 1,85 \text{ Volumgewicht der Schwefelsäure.}$$

Die Glasgefäße, die man zu dergleichen Bestimmungen anwendet, sind Fläschchen mit eingeriebenem Glasstöpsel, der zweckmäßig eine kapillare Durchbohrung besitzt. Eine vollkommenere Form des Pyknometers zeigt Fig. 3 auf S. 12.

Eine andere Methode zur Bestimmung des Volumgewichtes von Flüssigkeiten ist die aräometrische. Sie beruht auf der Anwendung von Instrumenten, welche man Aräometer oder Senkwagen nennt. Die Aräometer sind aus sehr dünnem Glase gefertigte, inwendig hohle Spindeln (Fig. 4). Mittels dieser Instrumente bestimmt man das Volumgewicht von Flüssigkeiten, indem man ermittelt, wie tief das Aräometer in die Flüssigkeit einsinkt. Je tiefer es einsinkt, desto geringer ist das Volumgewicht der Flüssigkeit, Aräometer.

Fig. 6.

*Hydrostatische Wage.*

und je weniger es einsinkt, desto höher ist das Volumgewicht. Wegen der Schnelligkeit, mit der man die Resultate erhält, hat die aräometrische Methode in der chemischen, pharmazeutischen und technischen Praxis ausgedehnte Anwendung gefunden; sie liefert aber keine so genauen Resultate wie die vorher beschriebene Methode und erfordert auch erheblich mehr Flüssigkeit.

Endlich kann das spezifische Gewicht von Flüssigkeiten mit der Mohr-Westphal'sche Wage. Mohr-Westphal'schen Wage (Fig. 5) sehr schnell und genau bestimmt werden, indem man die Gewichtsabnahme eines Senkkörpers in der zu untersuchenden Flüssigkeit feststellt, dessen Volumen bekannt ist. Ist z. B. das Volumen des Senkkörpers 1 cm, so gibt die Gewichtsabnahme in Grammen direkt das spezifische Gewicht der untersuchten Flüssigkeit.

Das Volumgewicht starrer Körper hat bereits Archimedes aus dem Prinzip des Archimedes. Prinzip des Archimedes. Gewichtsverlust oder Auftrieb bestimmt, welchen die Körper beim Eintauchen in eine Flüssigkeit erleiden; einen direkteren Weg schlug der arabische Gelehrte Al Birūni ein, indem er den gewogenen Körper in ein

mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäß versenkte und das Gewicht des ausfließenden Wassers bestimmte.

Hydrostatische Wage.

Auf dem Prinzip des Archimedes beruht die hydrostatische Wage (Fig. 6 a. v. S.).

Die hydrostatische Wage ist eine gewöhnliche feinziehende Wage, deren eine Wagschale sehr kurz aufgehängt und auf der unteren Fläche mit einem Häkchen versehen ist. Bei der Anwendung dieser Wage hängt man den zu bestimmenden Körper mittels eines Pferdehaares (oder bei feineren Untersuchungen mittels eines Frauenhaares) an das Häkchen der kurzen Wagschale und wägt in der Luft. Hierauf bringt man mittels einer passenden Vorrichtung unter den aufgehängten Körper ein Gefäß mit Wasser derart, daß der Körper frei im Wasser hängt, und wägt abermals. Er wird nun weniger wiegen, und zwar um so viel, als ein ihm gleiches Volumen Wasser schwer ist. Der Gewichtsverlust ist daher das Gewicht eines ihm gleichen Volumens Wasser. Man dividirt mit diesem Gewichtsverluste in das Gewicht des an der Luft gewogenen Körpers. Der Quotient ist sein Volumgewicht.

Körper, die leichter sind als Wasser und daher auf demselben schwimmen, bringt man, nachdem sie an der Luft gewogen sind, mittels eines angehängten Metalles unter Wasser und zieht dann das Gewicht des Metalles mit in Rechnung. Man bestimmt zuerst den Gewichtsverlust, welchen das Metall allein beim Wägen unter Wasser erleidet, und zieht diesen von dem Verluste, welchen Metall und Körper zusammen erleiden, ab.

Ermittelung des Volumgewichtes starrer Körper mit dem Pyknometer.

Das Volumgewicht starrer Körper kann aber auch, in naher Annäherung an das Verfahren von Al Birūni, mittels des Pyknometers bestimmt werden, wie aus folgendem Beispiel erhellt.

Goldkörner, an der Luft gewogen, wiegen . . .	9,700 g
Das Fläschchen bei 4° mit Wasser gefüllt wiegt	84,066 „
	Summe 93,766 g
Das Fläschchen mit den Goldkörnern darin, bei	
4° mit Wasser gefüllt, wiegt	93,263 g

Die Differenz dieser beiden Zahlen:

$$93,766 - 93,263 = 0,503 \text{ g}$$

gibt uns das Gewicht des durch die Goldkörner verdrängten Wassers, und aus der Proportion

$$0,503 : 9,700 = 1 : x$$

erfahren wir das Volumgewicht des Goldes:

$$x = 19,3.$$

Diese Methode gründet sich sonach auf die Tatsache, daß ein starrer Körper, in ein mit Wasser vollkommen gefülltes Gefäß gebracht, ein dem seinigen gleiches Volumen Wasser verdrängt.

Volumenometer.

Sind die starren Körper, deren Volumgewichte man auf diese Weise bestimmen will, in Wasser löslich, so wägt man sie unter einer Flüssigkeit, in der sie nicht löslich sind, in der sie auch sonst nicht verändert werden, und deren Volumgewicht man kennt. Von sehr allgemeiner Anwendbarkeit ist auch die Bestimmung des spezifischen Gewichtes mittels des Volumenometers. Dieses Instrument beruht auf dem Prinzip, die zu untersuchende Substanz in ein mit Luft oder mit einem indifferenten Gase gefülltes Gefäß hineinzubringen und vorher und nachher das Verhalten des Gases bei Druck- und Volumänderungen festzustellen, woraus sich ergibt, wieviel Gas

durch das Einbringen des zu untersuchenden Körpers verdrängt worden ist (Say, Kopp, Paalzow, Oberbeck, v. Kalecsinszky).

Die Bestimmung des Volumgewichtes gasförmiger Körper ist eine Operation, welche bei ihrer Ausführung große Genauigkeit erfordert und im wesentlichen darin besteht, daß mit der genauesten Berücksichtigung der Temperatur- und Druckverhältnisse und aller sonst nötigen Korrekturen ein passendes Gefäß, dessen Rauminhalt genau bekannt ist, zuerst luftleer, dann mit dem trockenen Gase gefüllt gewogen wird.

Ermittlung
des Volum-
gewichtes
von Gasen.

Indirekt hat man auch die Dichte vieler Körper berechnen können, welche sich teils wegen ihrer gewaltigen Größe und räumlichen Entfernung, teils wegen ihrer ausnehmenden Kleinheit, teils aus anderen Gründen der direkten Messung entziehen. So ist z. B. Wasserdampf von Atmosphärendruck nur bei oder oberhalb 100° beständig, aber man kann doch berechnen, welchen Raum er einnehmen würde, wenn er auch bei 0° noch luftförmig wäre, und die so erhaltene hypothetische Zahl hat auch einen direkten praktischen Wert, da sie uns angibt, um wieviel trockene Luft an Volumen zunimmt, wenn wir ein bestimmtes Gewicht Wasserdampf darin auflösen. Ferner zwingen uns z. B., wie später gezeigt wird, die Tatsachen zu der Annahme, daß alle Körper aus durch leere Räume getrennten Teilchen bestehen. Diese Teilchen (Moleküle) müßten natürlich, wenn man die leeren Räume beseitigen und sie somit in kompakten Massen herstellen könnte, ein viel höheres spezifisches Gewicht zeigen (Berzelius). Auch diese Dichte der Moleküle läßt sich unter gewissen Annahmen annähernd berechnen, wobei sich zeigt, daß die Räume, durch welche diese Teilchen voneinander getrennt sind, ziemlich groß erscheinen gegenüber dem Volumen der Moleküle selbst. Aber auch bei den Molekülen haben wir uns keine gleichförmige Räumerfüllung zu denken; bei chemischen Prozessen rechnen wir mit Teilstücken der Moleküle, mit Atomen (S. 65 ff.), welche außerordentlich hohe Dichte besitzen müssen.

Einige spezifische Gewichte, die der direkten Bestimmung nicht zugänglich sind.

Wasserstoffatom	360
Erdkugel (mittlere Dichte)	5,5
Kohlensäuremolekül	4,0
Zinnchlorid bei — 273°	3,0
Molekül des Äthyläthers	2,3
Sonne (mittlere Dichte)	1,4
Osmiumsäuredampf bei 0°	0,0114
Quecksilberdampf bei 0°	0,0089
Wasserdampf bei 0°	0,0008.

Auf S. 19 sind eine Anzahl von spezifischen Gewichten, sowohl direkt bestimmbare als auch nur aus der Rechnung erschlossene, zu einer Tabelle vereinigt. Um diese außerordentlich verschiedenen Werte von den kleinsten bis zu den größten dem Verständnis näher zu rücken, haben wir uns einer graphischen Darstellung bedient, die uns künftig auch noch öfters bei

Größen-
ordnungen.

anderen Gelegenheiten von Nutzen sein wird (vgl. Beilage II, Größenordnungen der in der Natur vorkommenden Entfernungen und Geschwindigkeiten). Wir reihen die spezifischen Gewichte in verschiedene Größenordnungen ein und tragen sie dementsprechend auf den folgenden Maßstäben ab, welche links ihren Nullpunkt haben. Die Entfernungen von diesem Nullpunkte verhalten sich wie die spezifischen Gewichte und geben je das Gewicht eines Kubikzentimeters der betreffenden Substanz nach dem Grammgewichtssysteme an, jedoch so, daß nur auf dem mit dem Index 0 versehenen Maßstabe die Länge des ganzen Maßstabes 1 g entspricht, auf den nächst höheren dem zehnfachen und hundertfachen, auf dem obersten Maßstabe dem tausendfachen Betrage (1000 g). Ganz entsprechend bedeutet die gesamte Länge des Maßstabes mit dem Index - 1 nur 0,1 g, die des Maßstabes mit dem Index - 2 0,01 g, usw. fort.

Die drei Größenordnungen mit dem Index 0 bis 2 umfassen die festen und flüssigen Stoffe, die beiden untersten die Gase und Dämpfe. Aus der Zusammenstellung ergibt sich, daß der dichteste uns bekannte Stoff (Osmium) den dünnsten wägbaren Stoff (Wasserstoffgas) an Masse um fast sechs Größenordnungen übertrifft, daß aber zwischen dem dichtesten Gase (Wolframfluorid) einerseits und der spezifisch leichtesten Flüssigkeit, dem verflüssigten Wasserstoff, kaum noch eine Differenz von einer Größenordnung besteht. Wenn wir der Rechnung trauen wollen, aus welcher das spezifische Gewicht des Wasserstoffatoms zu 360 erschlossen ist, so wäre die Dichte der kleinsten Teilchen dieses leichtesten Gases noch um das Fünfzehnfache größer als die des schwersten Metalles.

Kraft und Arbeit.

Begriff und
Einheit der
Kraft.

Als absolute Krafteinheit dient die Dyne, das ist diejenige Kraft, welche, eine Sekunde lang auf einen ruhenden (oder bereits in der Kraftrichtung bewegten) 1 g schweren Körper wirkend, diesem eine Geschwindigkeit (oder einen Geschwindigkeitszuwachs) von 1 cm in der Sekunde erteilt. Zu einer ganz anderen Einheit gelangt man, wenn man von dem Druck ausgeht, den die Körper infolge der Schwerkraft auf ihre Unterlage ausüben. Dieser Druck ist naturgemäß von den örtlichen Verhältnissen abhängig; unterm 45sten Breitengrade im Meeresniveau beträgt er für jedes Gramm 980,6 Dynen.

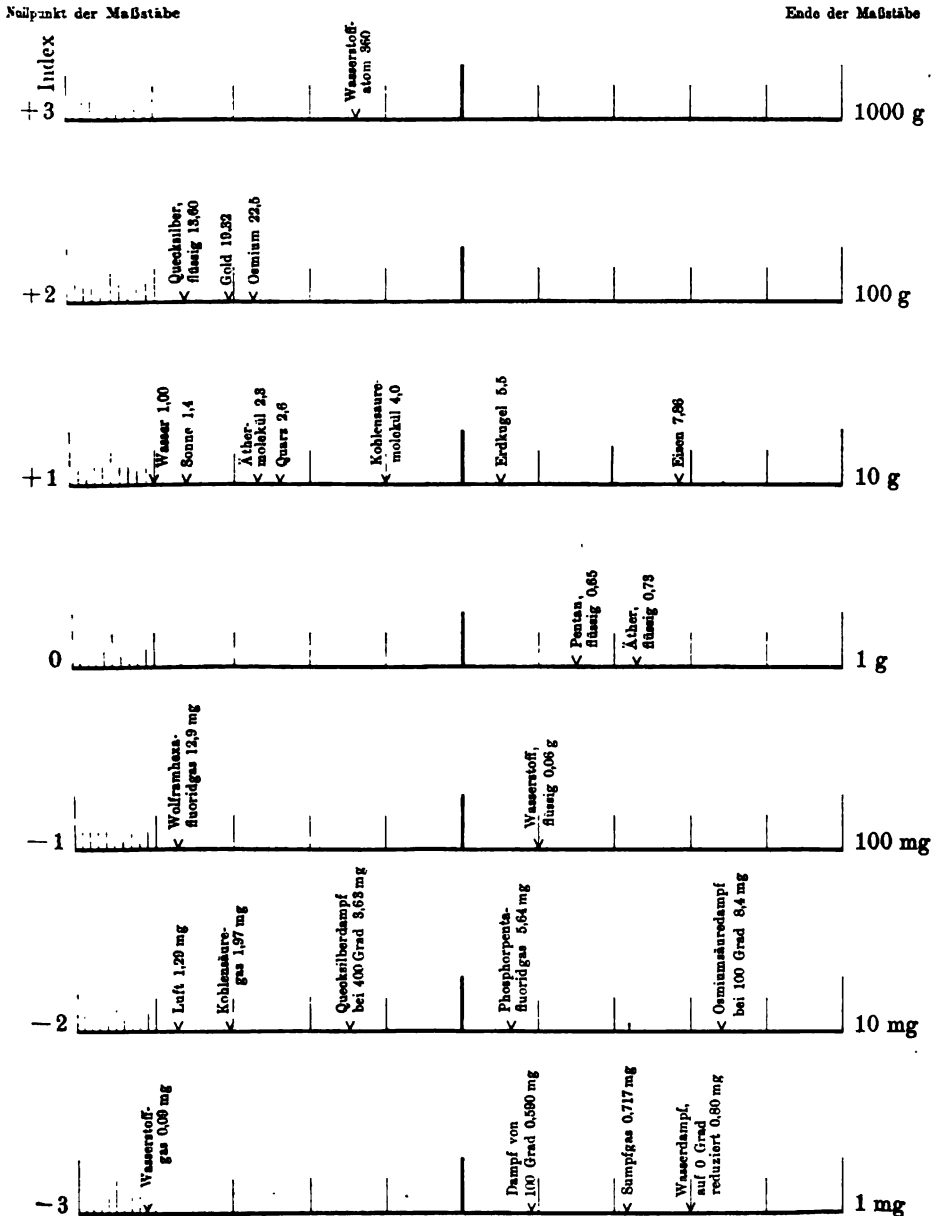
Diese Zahl ergibt sich, wenn man bedenkt, daß fallende Körper unterm 45sten Breitengrade im Meeresniveau durch die Schwerkraft in der Sekunde eine Beschleunigung von $9,806 \text{ m/sec}^2$ oder $980,6 \text{ cm/sec}^2$ erfahren und daß Beschleunigungen den Kräften proportional sind, durch welche sie hervorgerufen werden. Benutzt man nun in dieser sehr anschaulichen und populären Weise das Gramm (oder das Kilogramm) als Krafteinheit, so muß man berücksichtigen, daß an jedem Punkte der Erde, der unter einem anderen als dem 45sten Breitengrade und nicht im Meeresniveau liegt, 1 g je nach den örtlichen Verhältnissen eine größere oder kleinere Fallbeschleunigung durch die Schwerkraft erhält, einen größeren oder kleineren Druck auf die Unterlage ausübt und daher nicht mehr genau 980,6 Dynen entspricht.

Arbeit.

Wenn der Angriffspunkt einer Kraft, entgegen der Kraftrichtung, um eine gewisse Strecke verschoben wird, so wird eine Arbeit geleistet, die dem Produkt aus Kraft und Strecke proportional ist. Die Physiker benutzen als Einheit das Erg, das ist die Arbeit, die gegen eine Dyne über eine Strecke von 1 cm geleistet wird. Auch diese absolute Einheit

Graphische Darstellung der spezifischen Gewichte in Größenordnungen.

Gewichte eines Kubikzentimeters in Grammen.



ist ebenso wenig populär wie die Dyne. Die gebräuchliche Arbeitseinheit ist vielmehr das Meterkilogramm [mkg], also diejenige Arbeit, welche zu leisten ist, um den Druck von 1 kg über eine Strecke von 1 m zu überwinden, kurz um 1 kg einen Meter hoch zu heben. Dieses Arbeitsmaß ist sehr anschaulich, besitzt aber wieder nur unter ganz bestimmten örtlichen Verhältnissen (45ster Breitengrad und Meeresniveau) einen konstanten Wert. Unter dieser Voraussetzung ist 1 mkg gleich 98 060 000 Erg.

Der Pariser Elektriker-Kongreß von 1881 hat beschlossen, das 10^7 fache eines Erg als Arbeitseinheit anzunehmen und als Joule oder Wattsekunde zu bezeichnen; daher ist $1 \text{ mkg} = 9,806 \text{ Joule}$ oder Wattsekunden. Für die meisten Zwecke der Technik sind diese Einheiten noch immer zu klein; Maschinenarbeit mißt man gewöhnlich in Pferdekraftstunden ($1 \text{ PSt} = 75 \cdot 3600 \text{ mkg}$) oder in Kilowattstunden ($1 \text{ KWSt} = 1000 \cdot 3600 \text{ Joule}$).

Effekt oder Leistung.

Als Effekt der Arbeit bezeichnet man die Arbeitsleistung in der Zeiteinheit. Die gebräuchlichste Einheit des Effekts ist die Leistung von 75 mkg in der Sekunde, gewöhnlich Pferdestärke, PS (auch Pferdekraft oder horse power, HP) genannt. Die von den Elektrikern eingeführte Einheit ist das Watt oder die Leistung von 1 Joule in der Sekunde. Zwischen Pferdekraft und Watt besteht daher die Beziehung

$$1 \text{ PS} = 75 \cdot 9,806 = 735,5 \text{ Watt.}$$

Leistungen, die 1000 Watt übersteigen, werden in Kilowatt (KW) gemessen. $1 \text{ KW} = 1000 \text{ Watt}$.

Mechanisches Wärmeäquivalent.

Wenn mechanische Energie in Wärmeenergie verwandelt wird, so entsteht für je 427 aufgewendete Meterkilogramm eine große Kalorie (S. 41). Hieraus ergeben sich folgende Beziehungen zwischen der Kalorie und den übrigen Arbeitseinheiten:

1 mkg	= 0,00234 Kal,
1 Joule (Wattsekunde)	= 0,00024 Kal,
1 PSt	= 632 Kal
1 KWSt	= 860 Kal.

Die drei Aggregatzustände.

Aggregatzustände.

Alle Körper sind entweder starr, tropfbarflüssig oder luftförmig. Diese drei Zustände, welche die Körper zeigen, nennen wir Aggregatzustände.

Feste Körper haben eine selbständige Gestalt,

Alle starren Körper haben eine selbständige Gestalt, die sie vermöge des Zusammenhanges (Kohäsion) ihrer kleinsten Teilchen (Moleküle) auch dann beibehalten, wenn eine äußere Kraft von nicht zu großem Betrage, z. B. die Schwerkraft der Erde, sie zu deformieren bestrebt ist.

Flüssigkeiten ein vom äußeren Druck fast unabhängiges Volumen.

Die flüssigen Körper haben nicht mehr in diesem Sinne eine selbständige Gestalt; die Schwerkraft der Erde reicht vollkommen dazu aus, ihre kleinsten Teilchen gegeneinander zu verschieben, so daß die Gestalt einer Flüssigkeit von der Form des Gefäßes abhängig wird, in welchem sie sich befindet. Gleichwohl fehlt es den flüssigen Körpern

keineswegs an dem inneren Zusammenhange ihrer Teile, wie wir daraus ersehen, daß frei schwebende Flüssigkeitsmengen Kugelgestalt annehmen (Phänomen der Tropfenbildung). Daß ganz gewaltige Kohäsionskräfte die Teile der Flüssigkeiten zusammenhalten, oder daß im Innern der Flüssigkeiten ein sehr starker Binnendruck herrscht, zeigt sich ferner darin, daß die Flüssigkeiten (ebenso wie die festen Körper) einen ganz bestimmten Raum (Volumen) einnehmen, der von dem Außendrucke fast vollständig unabhängig ist. Hinsichtlich ihres Verhaltens ist also eine Flüssigkeit vergleichbar mit einem in einem Kautschukballon eingeschlossenen Gase oder mit einer Seifenblase. Ebenso wie die Membran, in welcher eine Luftart eingeschlossen ist, Spannung zeigt, so auch jede gekrümmte Oberfläche einer Flüssigkeit. Diese Oberflächenspannung bewirkt z. B., daß ein frei schwebender Flüssigkeitstropfen ebenso Kugelgestalt annimmt, wie ein prall gespannter Gasballon, und daß Flüssigkeitslamellen (Häutchen aus Seifenlösung), zwischen beliebig geformten Drähten aufgespannt, immer Minimumflächen bilden.

Binnendruck in Flüssigkeiten.

Oberflächenspannung.

Die innere Anziehung der kleinsten Teilchen, welche den Binnendruck erzeugt und die Flüssigkeit verhindert, jeden beliebigen Raum auszufüllen, ist offenbar eine sehr starke. Man hat z. B. berechnet, daß der Binnendruck beim Äthyläther gegen 1300 Atmosphären beträgt.

Die luftförmigen Körper haben dagegen kein bestimmtes Volumen, sie nehmen jeden beliebigen Raum ein, welchen wir ihnen zur Verfügung stellen, und füllen ihn gleichmäßig aus.

Gase erfüllen jeden Raum, in dem sie sich ausbreiten können.

Wenn wir Wasser, welches eine Flasche von gewisser Größe anfüllt, in eine Flasche geben, welche noch einmal so groß ist, so wird das Wasser diese Flasche nur zur Hälfte füllen, und wenn wir die größere Flasche mit Wasser füllen und nun versuchen, all dieses Wasser in die kleinere zu bringen, etwa durch starken Druck, so wird uns dies auf keine Weise gelingen, denn Flüssigkeiten, ebenso wie starre Körper haben bis zu einem gewissen Grade ein bestimmtes Volumen. Wenn wir dagegen einen luftförmigen Körper, der eine Flasche von bestimmter Größe erfüllt, in eine doppelt so große Flasche bringen, so füllt er auch diese aus, indem er sich um so vieles ausdehnt, als das Mehr der Kapazität der Flasche beträgt, und wenn wir luftförmige Körper einem starken Drucke aussetzen, so können wir sie auf $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$ ihres früheren Volumens zusammenpressen, wir können dadurch auch ein Gas, welches eine große Flasche anfüllt, ohne Schwierigkeit in eine bei weitem kleinere übertragen. Davon macht man häufig Gebrauch beim Versand von Gasen (Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff).

Der Aggregatzustand der Körper ist abhängig von der Temperatur und dem Drucke, unter dem sie sich befinden.

Durch Erhöhung der Temperatur, durch Erwärmung, werden starre Körper flüssig, flüssige Körper luft- oder gasförmig. Ein starrer Körper, der bei einem gewissen Grade der Erwärmung flüssig wird, kann bei noch stärkerer Erwärmung luftförmig werden.

Verflüssigung, Vergasung.

Das Blei ist bei gewöhnlicher Temperatur starr; wenn wir es bis zu einem gewissen Grade erhitzen, so wird es flüssig, es schmilzt. Ähnlich

verhalten sich Kupfer, Eisen, Zinn. Das Silber, bis auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, schmilzt gleichfalls; wenn wir es aber einer noch stärkeren Hitze aussetzen, wie wir dieselbe durch den elektrischen Strom hervorrufen können, so verwandelt sich das Silber in ein Gas, d. h. es wird luftförmig. Auch der Schwefel gehört zu jenen Körpern, welche bei verschiedenem Grade der Erwärmung flüssig und luftförmig werden. Bei gewöhnlicher Temperatur starr, wird er erwärmt flüssig und dann bei gesteigerter Hitze luftförmig.

Verdichtung, Erstarrung.

Durch Erniedrigung der Temperatur, durch Abkühlung, werden luftförmige Körper flüssig, flüssige starr. Die Abkühlung ist sonach in ihrer Wirkung auf den Aggregatzustand der Körper der Erwärmung direkt entgegengesetzt.

Wenn wir Dampf, d. h. luftförmiges Wasser, abkühlen, so wird es wieder flüssiges Wasser; geht die Abkühlung über eine gewisse Grenze, so wird es starr, es gefriert zu Eis.

Wenn wir Quecksilber, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges Metall, erhitzen, so verwandelt es sich bei einem gewissen Grade der Erwärmung in luftförmiges Quecksilber. Solange diese Temperatur währt, bleibt es luftförmig; sowie sie aber sinkt, beginnt das luftförmig gewordene Quecksilber wieder den flüssigen Aggregatzustand anzunehmen. Kühlt man das Quecksilber stark ab, so wird es starr.

Die Temperaturen, bei welchen die Körper ihren Aggregatzustand ändern, sind bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden. So wird der Phosphor, ein starrer Körper, schon bei einer Temperatur flüssig, die lange nicht so hoch ist wie diejenige, die siedend heißes Wasser zeigt, während die Temperatur, bei der das Blei flüssig wird, sehr bedeutend höher, und jene, bei der das Silber schmilzt, wieder um vieles höher ist als die des schmelzenden Bleies. Die Temperatur, bei der das Quecksilber starr wird, ist viel niedriger als diejenige, bei welcher das Wasser gefriert. Manche Luftarten endlich verwandeln sich schon bei einer Temperatur, welche um wenig niedriger ist als die des schmelzenden Eises, in Flüssigkeiten, während andere dazu eine viel niedrigere Temperatur erfordern.

Schmelzpunkt, Siedepunkt und ähnliche Konstanten.

Die Temperatur, bei welcher ein starrer Körper flüssig wird, nennt man seinen Schmelzpunkt; die, bei welcher flüssige Körper unter der Erscheinung des Siedens gas- oder luftförmig werden, ihren Siedepunkt; die, bei welcher flüssige Körper starr werden, ihren Erstarrungspunkt; die Temperatur, bei welcher luftförmige Körper sich in Flüssigkeiten verwandeln, nennt man ihre Verdichtungs-temperatur. Bei genügender Abkühlung verdichten sich alle Gase zu Flüssigkeiten, oder sie gehen gleich in den festen Zustand über.

Phasen.

Das Experiment ergibt, daß Schmelzpunkt und Erstarrungspunkt einerseits und Siedepunkt und Verdichtungstemperatur andererseits bei allen einheitlichen Substanzen völlig oder doch nahezu vollkommen zusammenfallen. Man hat also nicht nötig, für jeden chemischen Körper vier verschiedene Konstanten zu bestimmen, sondern es genügt, zwei Punkte festzustellen. Nämlich erstens diejenige Temperatur, bei welcher die feste und die flüssige Phase gleichzeitig bestehen kann, und zweitens diejenige, bei der die luftförmige Phase in Berührung mit einer dichteren Phase des gleichen Körpers sich bei normalem Atmosphärendruck im Gleichgewichte befindet. (Näheres über Phasenlehre bei Wasser.)

Der Aggregatzustand der flüssigen und gasförmigen Körper ist außer von der Temperatur auch von dem Drucke abhängig, unter welchem sie sich befinden. Durch sehr starken Druck können wir viele luftförmige Körper zu Flüssigkeiten verdichten, während andererseits Flüssigkeiten, welche unter gewöhnlichem Drucke, d. h. dem Drucke der atmosphärischen Luft, einer gewissen Erwärmung bedürfen, um luftförmig zu werden, im luftverdünnten oder luftleeren Raume ohne Erwärmung und sehr rasch luftförmig werden.

Wenn wir das Schwefeldioxyd, einen bei Zimmertemperatur luftförmigen Körper, einem Drucke aussetzen, welcher ungefähr viermal so groß ist wie jener der atmosphärischen Luft, sonach annähernd gleich dem Gewichte einer Quecksilbersäule von $0,76 \times 4 = 3,04$ m Höhe, so verwandelt sich das Schwefeldioxyd in eine Flüssigkeit. Dagegen müssen wir, um Kohlendioxyd, einen anderen luftförmigen Körper, zu einer Flüssigkeit zu verdichten, einen Druck anwenden, der 55mal so groß ist wie jener der atmosphärischen Luft. Man sieht hieraus, daß der Druck, durch welchen die Verdichtung der Luftarten bewirkt wird, ein sehr verschiedener ist. Das Wasser ist ein bei gewöhnlichen Verhältnissen flüssiger Körper. Wenn wir es bis zu einem gewissen Punkte (bis zu seinem Siedepunkte) erwärmen, so wird es gasförmig. Wenn wir aber Wasser in einen luftleeren Raum bringen, so beginnt das Wasser von selbst ohne alle Erwärmung zu sieden, d. h. sich in klar durchsichtigen Dampf zu verwandeln. Damit im Zusammenhange steht es, daß der Siedepunkt der Flüssigkeiten sich erniedrigt, wenn der Druck der Luft geringer wird, daß sonach bei geringerem Luftdrucke, wie derselbe z. B. auf hohen Bergen stattfindet, die Flüssigkeiten bei einer Temperatur zu sieden, d. h. sich in Dampf zu verwandeln beginnen, welche niedriger ist als die, bei welcher sie unter gewöhnlichem Luftdrucke sieden. Es gründet sich hierauf eine Methode der Höhenmessung.

Verdichtung durch Druck.

Sind luftförmige Körper entweder durch bedeutende Temperaturerniedrigung oder Druck oder durch beide Momente tropfbar flüssig geworden, so währt dieser Aggregatzustand gewöhnlich nur so lange wie diese Bedingungen; wird der Druck aufgehoben, und macht die Temperaturerniedrigung wieder der gewöhnlichen Temperatur Platz, so kehrt auch der flüssig gewordene Körper wieder in den luftförmigen Aggregatzustand zurück. Dabei wird so viel Wärme gebunden oder, mit anderen Worten, eine solche Kälte erzeugt, daß der noch übrig gebliebene flüssige Anteil des Körpers zuweilen starr wird oder gefriert. Den Übergang tropfbarflüssiger Körper in den luftförmigen Aggregatzustand nennen wir Verdunstung und die dadurch erzeugte Kälte Verdunstungskälte.

Wenn nämlich starre Körper flüssig und flüssige luft- oder gasförmig werden, so verschwindet dabei stets ein Teil der Wärme für unser Gefühl, er wird latent oder gebunden. Es wird sonach durch eine derartige Veränderung des Aggregatzustandes der Körper eine Temperaturerniedrigung hervorgerufen, die am deutlichsten bei dem Übergange flüssiger Körper in den gasförmigen Zustand beobachtet werden kann und zuweilen so bedeutend ist, daß keine natürliche klimatische Kälte damit verglichen werden kann, eine Kälte, die viel

Latente Wärme, Verdunstung, Verdunstungskälte.

größer ist als diejenige, welche als Temperaturminimum in Polargegenden beobachtet wurde. Wer Gelegenheit hat, mit flüssiger Luft zu experimentieren, dem springen diese Verhältnisse besonders deutlich in die Augen; indessen lassen sie sich auch bei Flüssigkeiten von weniger niedrigem Siedepunkt sehr wohl beobachten.

Stellen wir ein mit Äther zur Hälfte gefülltes Kölbchen auf eine etwas Wasser enthaltende Glasschale, die auf einem schlechten Wärmeleiter steht, und beschleunigen wir die Verdunstung des Äthers in der Weise, daß wir mittels eines Blasebalges durch denselben einen raschen und starken Luftstrom treiben, so bereift sich das Kölbchen in wenigen Minuten, und sehr bald friert auch das Wasser an der Glasschale an, so daß man das Kölbchen mit der angefrorenen Schale emporheben kann.

Die sogenannte latente, scheinbar verschwundene Wärme kommt wieder zum Vorschein, wenn ein gasförmiger Körper in den flüssigen oder ein flüssiger in den starren Aggregatzustand übergeht¹⁾. Sie hat also jedenfalls dazu gedient, den starren Körper flüssig, den flüssigen gasförmig zu machen und in diesem Aggregatzustande zu erhalten; sie hat sich in eine Bewegung umgesetzt, welche dahin strebt, die Moleküle der Körper voneinander zu entfernen.

Nicht alle Körper kennen wir in allen drei Aggregatzuständen, und wenn wir auch in demselben Maße, wie es uns gelingen wird, noch höhere Hitzegrade und noch niedrigere Temperaturen zu erzielen, noch viele Aggregatzustandsänderungen werden hervorrufen können, so ist es doch zweifelhaft, ob wir jemals imstande sein werden, alle Körper in allen drei Aggregatzuständen zu erhalten, da es viele gibt, die hohe Temperaturen nicht ertragen, indem sie sich in der Hitze zersetzen, d. h. in ihrer Natur ändern.

Schmelzbarkeit, Flüchtigkeit, Nichtflüchtigkeit der Körper.

Starre Körper, die flüssig werden können, nennen wir schmelzbar; starre und tropfbarflüssige Körper, die ohne Zersetzung in den luftförmigen Aggregatzustand übergeführt werden können, nennen wir flüchtig; solche, die diese Eigenschaft nicht besitzen, nichtflüchtig.

Gase und Dämpfe.

Gase nennen wir im allgemeinen alle luftförmigen Körper. Bei genauer Betrachtung haben wir jedoch zwei verschiedene Gruppen von luftförmigen Körpern zu unterscheiden, von denen nur der einen der Name Gas im engeren Sinne zukommt; es sind dies diejenigen luftförmigen Körper, welche bei gewöhnlicher Temperatur durch keinen noch so starken Druck zur Verflüssigung gebracht werden können. Die zweite Gruppe nennen wir Dämpfe. Dieser Name ist besonders gebräuchlich für solche luftförmigen Körper, welche nur in der Hitze ihren Aggregatzustand beibehalten, beim Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur aber in den tropfbarflüssigen oder festen Zustand übergehen.

¹⁾ Über die praktische Bedeutung und nutzbringende Verwertung dieser latenten Wärme vgl. z. B. bei Wasser und bei Natriumacetat.

Diejenigen Dämpfe, bei denen zu dieser Verwandlung in eine Flüssigkeit der Atmosphärendruck nicht genügt, nennt man unvollkommene (koercible) Gase und bezeichnet dann im Gegensatz hierzu die Gase im engeren Sinne als vollkommene (permanente) Gase.

Der Ausdruck „permanente Gase“ hat sich aus einer mittlerweile als irrig erkannten früheren Anschauung historisch entwickelt. Man glaubte nämlich, daß es Gase gäbe, welche unter keinen Umständen in den flüssigen Zustand überführbar wären. Neuerdings hat man gelernt, daß alle Gase verflüssigt werden können, aber nur unterhalb einer ganz bestimmten Temperatur, welche als kritische Temperatur bezeichnet wird. Oberhalb dieser bestimmten Temperatur, welche für jedes Gas und für jeden Dampf verschieden ist, bleibt der Körper unter allen Umständen gasförmig, mag der Druck auch bis zu den größten Werten gesteigert werden. Man ermittelt die kritische Temperatur mit hinlänglicher Genauigkeit, wenn man ein Glasrohr, welches den zu untersuchenden Stoff zum Teil in gasförmigem, zum Teil in verflüssigtem Zustande enthält, im zugeschmolzenen Zustande langsam erhitzt, bis unter Nebelbildung die Grenzlinie zwischen Gas und Flüssigkeit (der Meniskus) plötzlich verschwindet. Dieses Verschwinden beruht darauf, daß das Gas, dessen Dichte durch die Verdunstung der Flüssigkeit ständig zunimmt, schließlich dasselbe spezifische Gewicht erreicht wie die Flüssigkeit, deren Dichte beim Erwärmen infolge der Ausdehnung abnimmt. Der Druck, welcher mindestens notwendig ist, damit das Gas diesen Zustand bei der kritischen Temperatur erreicht, heißt kritischer Druck; wird er überschritten, so tritt eine Trennung beider Phasen nicht mehr ein; bei Abkühlung geht dann das Gas ohne Störung der Kontinuität in den flüssigen Zustand über. Die Dichte, welche das Gas bei dem kritischen Druck und bei der kritischen Temperatur besitzt, nennen wir kritische Dichte.

Die Bestimmung dieser Konstanten stößt auf praktische Schwierigkeiten. Eine Reihe der bis jetzt ermittelten Werte, welche freilich noch nicht auf äußerste Genauigkeit Anspruch machen können, werden gleichwohl in der umstehenden Tabelle zugleich mit den kritischen Temperaturen angegeben, da diese Daten in theoretischer Hinsicht von Bedeutung sind (vgl. S. 33). So kann man z. B. aus dem kritischen Drucke ihres Dampfes durch eine einfache Proportion den Dampfdruck einer Flüssigkeit (Tension) für jede andere Temperatur, also auch ihren Siedepunkt bei gewöhnlichem Luftdruck, mit leidlicher Annäherung berechnen. Die kritische Temperatur wird daher auch als der absolute Siedepunkt bezeichnet (L. Meyer).

Gase sind also luftförmige Körper, deren kritische Temperatur unter 0° liegt; Äthylen, Kohlendioxyd, Chlor bilden bereits den Übergang zu den Dämpfen und sind, wenn man sie überhaupt noch mit dem Namen von Gasen belegen will, als unvollkommene, leicht verdichtbare Gase von den Gasen im engeren Sinne zu scheiden.

Tabelle einiger kritischer Konstanten von Gasen und Dämpfen.

	Kritische Temperatur in Graden	Kritischer Druck in Atmosphären	Kritische Dichte (Wasser = 1)
Wasserstoff	— 238	15	0,027
Stickstoff	— 149	28	0,370
Sauerstoff	— 119	58	0,850
Grubengas	— 82	56	—
Äthylen	+ 9	58	0,221
Kohlendioxyd	+ 31	72	0,463
Stickoxydul	+ 36	73	0,411
Ammoniak	+ 131	113	—
Chlor	+ 146	93	—
Schwefeldioxyd	+ 155	79	0,553
Alkohol	+ 244	63	0,288
Benzol	+ 289	48	0,354
Wasser	+ 370	196	0,430.

Dampf im
volkstüm-
lichen Sinne
des Wortes.

Besonders muß noch betont werden, daß das Wort Dampf in unserer Wissenschaft in einer ganz anderen Bedeutung gebraucht wird als im gewöhnlichen Leben. Im wissenschaftlichen Sinne bedeutet Dampf niemals jenes graue, dem Auge leicht wahrnehmbare Gemisch von luftförmiger und tropfbarflüssiger Materie, aus welchem sich infolge feiner Verteilung die Flüssigkeitströpfchen so überaus langsam zu Boden senken, und welches der Laie als „Dampf“ auszusprechen pflegt. Für uns ist ein Dampf stets ein klar durchsichtiger, meist (wenn er nicht gefärbt ist) unsichtbarer luftförmiger Körper, zwar verdichtbar durch Abkühlung oder stärkeren Druck, aber, solange er sich unverändert im dampfförmigen Zustande befindet, frei von verdichteten, trübenden Bestandteilen.

In diesem Sinne spricht man von Wasserdampf, Schwefeldampf, Joddampf usw., und daher rührt auch der Name Verdampfung für die Überführung flüssiger Körper in Dampf, d. h. in den luftförmigen Aggregatzustand.

Sieden und
Ver-
dampfen.

Unter Sieden oder Kochen versteht man gewöhnlich die Verwandlung einer Flüssigkeit in Dampf zunächst durch Erhitzen, wobei die Erscheinungen stattfinden, welche man im gewöhnlichen Leben mit Aufwallen und Siedegeräusch bezeichnet. Wird nämlich eine in einem beliebigen Gefäße enthaltene Flüssigkeit erhitzt, so wirkt die Wärme zunächst auf die dem Boden des Gefäßes anliegenden Flüssigkeitsteilchen. Steigt nun die Temperatur bis zu jener Höhe, bei welcher sich die Flüssigkeit in Dampf verwandelt, so sind es diese Flüssigkeitsteilchen, welche zuerst in Dampf verwandelt werden. Es lösen sich daher von den Wandungen die Blasen dieses Dampfes ab, steigen durch die Flüssigkeit an die Oberfläche und bedingen auf diese Weise das Aufwallen oder Blasenwerfen; indem sie ferner hier platzen, erzeugen sie das dem Sieden eigentümliche singende Geräusch. Das

Sieden einer Flüssigkeit findet aber immer statt, wenn die Dämpfe derselben eine Expansivkraft erreicht haben, die dem auf der Flüssigkeit lastenden Druck (Atmosphärendruck) das Gleichgewicht hält. Man kann daher eine Flüssigkeit auch durch Verminderung des auf ihr lastenden Druckes zum Sieden bringen.

Unter Verdampfen verstehen wir die Operation überhaupt, durch welche wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, gleichgültig ob diese dabei ins Sieden kommt oder nur langsam verdunstet. Die Verdampfungswärme, d. h. diejenige Wärmemenge, welche man einer Flüssigkeit zuführen muß, um sie in luftförmigen Dampf von gleicher Temperatur zu verwandeln, ist gleich der Verdunstungskälte (S. 23). Diese Wärmemenge, welche bei der Verdampfung verschwindet, gibt ein Maß derjenigen Kräfte, welche die kleinsten Teilchen der Flüssigkeit aneinander fesseln, und der Arbeit, welche erforderlich ist, um sie voneinander zu trennen. Nach dem Vorgange von Stefan berechnet man daher aus den Verdampfungswärmen die Binnendrucke von Flüssigkeiten (S. 21).

Verdampfungswärme.

Destillation ist diejenige Operation, vermittelt deren wir eine Flüssigkeit in Dampf verwandeln, den Dampf aber wieder durch Abkühlung verdichten, d. h. in den tropfbarflüssigen Aggregatzustand zurückführen. Ihr Zweck ist die Trennung einer Flüssigkeit von einem starren, darin aufgelösten, nicht flüchtigen Körper oder aber von einer nicht oder weniger flüchtigen Flüssigkeit. Wenn wir z. B. ein Stück Zucker in Wasser auflösen, und wir wollen diesen Zucker wieder in seiner ursprünglichen starren Gestalt erhalten, so verdampfen wir die Lösung, wir verjagen das Wasser. Wenn wir dagegen das reine Wasser wieder gewinnen wollen, so destillieren wir die Lösung, d. h. wir verdampfen das Wasser, verdichten aber die Wasserdämpfe durch Abkühlung. Die Apparate, in welchen wir diese Operation vornehmen, heißen Destillationsapparate. Dieselben bestehen aus drei Teilen: 1. aus einem Gefäße, in welchem die zu destillierende Flüssigkeit erhitzt, d. h. in Dampf verwandelt wird (Retorte, Kolben, Destillationsblase); 2. aus einer Vorrichtung, in welcher der Dampf durch Abkühlung verdichtet wird (Kühler); 3. aus einem Gefäße, in welchem die durch Verdichtung der Dämpfe erhaltene Flüssigkeit aufgesammelt wird (Vorlage).

Destillation.

Sublimation ist die Überführung eines flüchtigen starren Körpers in Dampf und die Verdichtung des Dampfes durch Abkühlung zu dem ursprünglichen starren Körper. Wir nehmen diese Operation vor, wenn wir einen flüchtigen starren Körper von einem nichtflüchtigen trennen wollen. Der käufliche Indigo z. B., sowohl der künstliche wie der natürliche, ist ein Gemenge von einem flüchtigen Körper und gewissen nichtflüchtigen Verunreinigungen. Wenn wir den Indigo sublimieren, so ist das Sublimat reiner Indigo, während die nichtflüchtigen Verunreinigungen zurückbleiben.

Sublimation

Wenn starren Körpern Flüssigkeiten in variabler Menge mechanisch anhängen, so nennen wir sie feucht. Die Feuchtigkeit der starren Körper beruht in den bei weitem gewöhnlichsten Fällen auf einem mechanisch zurückgehaltenen Wassergehalte. Das Wasser aber ist eine Flüssigkeit,

Trocknen.

welche durch Wärme vollkommen luftförmig wird. Wenn wir daher feuchte nichtflüchtige oder doch z. B. bei der Temperatur des kochenden Wassers nicht flüchtige Körper in einen Raum bringen, der die Temperatur des kochenden Wassers hat, so geht ihr Wassergehalt namentlich beim Überleiten von Luft leicht als Wasserdampf fort, und sie werden wasserfrei. Diese Operation ist das Trocknen.

Veränderung der Körper durch die Wärme. Temperaturmessung.

Die Wärme als Bewegung der kleinsten Teilchen.

Die kleinsten Teile (Moleküle) aller Körper, gleichviel ob sie sich im festen, flüssigen oder gasförmigen Aggregatzustande befinden, sind in Bewegung. Diese feine Art der Bewegung wird von uns als Wärme empfunden. Bringen wir zwei verschiedene Körper miteinander in Berührung, oder lassen wir sie einige Zeit in demselben Raume verweilen, so teilt sich die Wärmebewegung des einen Körpers dem anderen mit, der eine Körper wird im allgemeinen kälter, der andere wärmer, als er vor Anstellung der Versuche war. Nach welchen eigentümlichen Gesetzen dieser Wärmeaustausch stattfindet, werden wir an der Hand eingehender Kenntnis der chemischen Natur der Körper später ermitteln können; hier genügt es zu betonen, daß durch diesen Austausch sich nach einiger Zeit ein Gleichgewichtszustand zwischen beiden Körpern und ihrer Umgebung herstellt. Wir sagen dann, beide Körper besitzen die gleiche Temperatur. Die Temperatur eines Körpers läßt sich verhältnismäßig leicht und schnell feststellen; schwerer die in einem Körper von bestimmter Temperatur vorhandene Wärmemenge. Dem ersten Zwecke dient das Thermometer (S. 29), dem zweiten das Kalorimeter (S. 73).

Ausdehnung

Durch Erwärmung entfernen sich die Moleküle der Körper voneinander, und letztere vergrößern dadurch ihr Volumen, sie dehnen sich aus. Ausdehnung der Körper ist die allgemeinste Wirkung ihrer Erwärmung, gleichviel ob sie starr, tropfbarflüssig oder gasförmig sind.

und

Zusammenziehung der Körper.

Temperaturerniedrigung dagegen nähert die kleinsten Teilchen oder Moleküle einander, sie vermindert daher das Volumen. Durch Kälte ziehen sich die Körper auf ein geringeres Volumen zusammen, gleichgültig ob sie starr, flüssig oder gasförmig sind. Durch Erwärmung ausgedehnte Körper ziehen sich beim Erkalten auf ihr ursprüngliches Volumen wieder zusammen.

Starre Körper dehnen sich durch Erwärmung weniger aus als flüssige, gasförmige aber noch viel beträchtlicher als flüssige.

Die Ausdehnung ferner, welche starre und tropfbarflüssige Körper erleiden, ist bei den verschiedenen starren und flüssigen Körpern eine verschiedene bei gleichen Temperaturen, während sich alle Gase für gleiche Temperaturen nahezu gleich stark ausdehnen.

Wenn man z. B. eine Stange Blei von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers erwärmt, so wird sie auf je

351 Masteile (Zentimeter, Millimeter usw.) um 1 Masteil länger; wird eine Goldstange ebenso erwärmt, so wird sie erst auf je 682 Masteile um 1 Masteil länger. Man sieht aus diesem Beispiele zugleich, daß die Ausdehnung der starren Körper im ganzen eine ziemlich geringe ist. Auch bei den Flüssigkeiten dehnen sich einige viel beträchtlicher aus als andere. Erwärmt man z. B. Toluol, Wasser und Quecksilber von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu der des kochenden Wassers, so werden 9 Maß Toluol zu 10 Maß, 22,7 Maß Wasser zu 23,7 Maß, und 55,5 Maß Quecksilber werden zu 56,5 Maß. Toluol dehnt sich also sechsmal stärker aus als Quecksilber. Wenn wir dagegen 1 Masteil eines beliebigen Gases von der Temperatur des schmelzenden Eises bis zu jener des kochenden Wassers erwärmen, so wird dieser Masteil zu 1,3663 Masteilen: der Ausdehnungskoeffizient für alle Gase ist nahezu gleich und beträgt für je einen Temperaturgrad 0,003 663.

Auf den Gesetzen der Ausdehnung und Zusammenziehung der Körper beruhen zahlreiche Erscheinungen des gewöhnlichen Lebens, so die Verstimmung der Saiteninstrumente bei Temperaturwechsel; das Vorgehen der Uhren, welche metallene Pendel haben, im Winter und ihr Nachgehen im Sommer; das Springen der Glas- und Porzellangefe, wenn man, ohne sie vorher anzuwärmen, heißes Wasser oder heiße Flüssigkeiten überhaupt hineingiet, und andere Tatsachen mehr. Auf den Gesetzen der Ausdehnung der Körper durch die Wärme und ihrer Zusammenziehung durch die Kälte beruht das Thermometer, und der am häufigsten angewandte Körper, durch dessen Volumveränderungen man die Temperatur mißt, ist das Quecksilber.

Erscheinungen, welche auf der Ausdehnung der Körper beruhen.

Das Thermometer.

Man wendet das Quecksilber vorzugsweise deshalb an, weil starre Körper sich zu wenig ausdehnen, um sehr geringe Temperaturdifferenzen erkennen zu lassen, weil sich ferner die Gase schon durch geringe Wrmeerhhung so sehr ausdehnen, daß sie für gewöhnliche Zwecke nicht geeignet sind, und weil endlich die Flüssigkeiten zwischen diesen Extremen nicht allein eine geeignete Mitte halten, sondern das Quecksilber ganz besonders durch die Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung innerhalb weiter Temperaturgrenzen vor anderen Flüssigkeiten ausgezeichnet ist.

Das Quecksilberthermometer besteht im wesentlichen aus einer feinen Glasröhre, welche an dem einen Ende kugel- oder zylinderförmig erweitert (Kugel) und bis zu einer gewissen Höhe mit Quecksilber gefllt ist. Das Quecksilber fllt die Erweiterung und einen Teil der engen Röhre, welche oberhalb des Quecksilbers luftleer gemacht und an ihrem oberen Ende zugeschmolzen ist. Wird die Kugel eines derartigen Instrumentes erwärmt, so sieht man das Quecksilber infolge der dadurch bewirkten Ausdehnung desselben in der Röhre in die Höhe steigen. Um dem Instrumente eine Gradeinteilung (Skala) zu geben, ermittelt man zuerst zwei feste Punkte, bis zu welchen das Quecksilber bei einer gewissen Erwärmung steigt und bei einer gewissen Abkühlung fllt. Zu diesem Behufe taucht man die Kugel des Instrumentes in schmelzendes Eis und macht einen feinen Teilstrich, um diese Stellung des Quecksilberfadens ein für allemal zu fixieren. Diesen Punkt nennt man Gefrierpunkt oder Eispunkt. Hierauf taucht man die Kugel des

Instrumentes bei normalem Luftdruck in strömenden Wasserdampf. Die Folge ist ein rasches Steigen des Quecksilbers in der Röhre bis zu einem gewissen Punkte, der sich aber gleich bleibt, man mag den Versuch wiederholen, so oft man will. Man markiert ihn und nennt ihn Siedepunkt. Den Zwischenraum nun zwischen diesen beiden festen Punkten teilt man in 100 gleich große Teile oder Grade.

Indem die Teilstriche genau nach derselben Abstandsgröße über den Siedepunkt und unter den Gefrierpunkt bei den Instrumenten fortgesetzt werden, erhält man die Gradeinteilung für die höheren und niederen Temperaturen, als die des kochenden Wassers und des schmelzenden Eises sind. Alle Grade über 0 werden mit + bezeichnet und auch wohl Wärmegrade genannt, während die unter 0 liegenden mit — bezeichnet und im gewöhnlichen Leben Kältegrade genannt werden.

Dieses hunderttheilige Thermometer wurde um die Mitte des 18. Jahrhunderts von den Schweden Celsius und Stroemer vorgeschlagen; Celsius bezeichnete den Siedepunkt des Wassers mit 0°, während Stroemer die jetzt übliche Einteilung einführte, welche von der Temperatur des schmelzenden Eises als Normaltemperatur ausgeht.

Das hunderttheilige Thermometer ist gegenwärtig das in der Wissenschaft allein übliche. Von veralteten Thermometerskalen seien hier erwähnt diejenige von Réaumur, welche den Zwischenraum zwischen Gefrierpunkt und Siedepunkt des Wassers in 80 Teile einteilt, und diejenige von Fahrenheit, welche nicht einmal bezüglich des Nullpunktes mit dem hunderttheiligen Thermometer übereinstimmt. Von den Engländern noch mit Zähigkeit festgehalten, ist die Fahrenheit'sche Skala doch vom wissenschaftlichen Standpunkte aus eine hervorragend schlechte Gradeinteilung, weil sie von einem ganz willkürlichen Nullpunkte (— 17,78 Grad Celsius) ausgeht und den Schmelzpunkt des Eises ebenso willkürlich mit + 32 Grad bezeichnet.

Umrechnung veralteter Thermometerangaben auf Grade der hunderttheiligen Skala.

Um Fahrenheit'sche Grade in Celsius'sche umzuwandeln, zieht man von der gegebenen Gradzahl 32 ab und multipliziert den Rest mit $\frac{5}{9}$. Um Réaumur'sche Grade in solche des hunderttheiligen Thermometers umzurechnen, hat man die Zahl der Réaumur'schen Grade nur mit 5 zu multiplizieren und das Produkt durch 4 zu teilen. Was die absolute Größe anbetrifft, so sind, abgesehen von den verschiedenen Nullpunkten, 9 Fahrenheit'sche Grade gleich 5 Celsius- oder 4 Réaumur-Graden.

Die Anwendung des Quecksilberthermometers findet in den Eigenschaften des Quecksilbers sowohl bei niedriger als auch bei hoher Temperatur eine Grenze. Sinkt nämlich die Temperatur bis auf — 39°, so gefriert das Quecksilber, und steigt sie auf + 320°, so verdampft es in störendem Maße; es siedet bei 357°. Daher sind Quecksilberthermometer unterhalb — 39° überhaupt nicht zu gebrauchen. Wohl aber lassen sich Quecksilberthermometer konstruieren, welche, wenn auch mit verminderter Genauigkeit, bis 550° und sogar bis 750° über Null anzeigen. Diese Instrumente sind mit Stickstoff unter etwa 10 Atmosphären Druck oder mit Kohlensäuregas unter etwa 20 Atmosphären Druck gefüllt. Unter so starkem Drucke siedet das Quecksilber erst bei viel höherer Temperatur. Freilich erweicht bei so hohen Temper-

aturen bereits das sonst für Thermometerröhren vorzüglich geeignete Jenaer Geräteglas; man verwendet daher für diese Druckthermometer ein besonderes, schwer schmelzbares Borosilikatglas oder noch besser geschmolzenen Quarz; oder man schließt das Quecksilber in ein Metallgefäß ein, mit dem ein gläsernes Kapillarrohr durch Verschraubung vollkommen dicht verbunden wird.

Die mit Weingeist gefüllten Thermometer, welche für höhere Temperaturen gar nicht zu gebrauchen sind, aber für den Hausgebrauch wegen der Giftigkeit des Quecksilbers den Vorzug verdienen, geben die Temperatur noch unter dem Gefrierpunkte des Quecksilbers an. Toluolthermometer sind bis -100° , Pentanthermometer bis gegen -200° brauchbar.

Weingeistthermometer.

In Ermangelung eines solchen Thermometers ist mitunter ein Röhrcben mit Chloroform geeignet, um zu prüfen, ob eine sehr niedere Temperatur erreicht worden ist (z. B. durch eine Mischung von fester Kohlensäure mit Äther), da das Chloroform bei -83° sofort erstarrt und oberhalb dieser Temperatur sich sogleich wieder verflüssigt. Ganz das nämliche Prinzip dient für die Messung hoher Temperaturen und ist, namentlich für die Zwecke der Keramik, systematisch ausgebildet worden. Soll beispielsweise die Temperatur in einem Ofen bestimmt werden, so bringt man auf Unterlagen von Schamotte kleine Schnitzel von verschiedenen Metallen hinein, von denen die einen zum Schmelzen kommen, während die anderen feuerfesteren unverändert bleiben. Indem man die Legierungen des Kupfers, Silbers, Goldes und Platins zu Hilfe nahm, hat man eine vollständige Skala geschaffen, welche es gestattet, die Temperaturen der Öfen bis zu den höchsten mit Gasfeuerung erreichbaren mit einer Genauigkeit von etwa 50° zu bestimmen (siehe nachstehende Tabelle).

Temperaturmessung durch den Schmelzpunkt von Chloroform, von Metallen und Legierungen.

Metall bzw. Legierung	Schmelzpunkt Grad	Praktische Verwendung der betreffenden Temperatur in der Keramik
Kadmium	322	} Glasfeuer.
Zink	419	
Aluminium	660	
80 Teile Silber, 20 Teile Kupfer .	850	
95 " " 5 " "	900	} Feuer für Schmelzfarben, Glanzgold und Poliergold.
Feinsilber	955	
40 Teile Silber, 60 Teile Gold .	1025	} Feuer für Steingut.
Feingold	1064	
80 Teile Gold, 20 Teile Platin .	1190	
60 " " 40 " "	1320	
40 " " 60 " "	1460	} Feuer für Porzellan.
20 " " 80 " "	1610	
Platin, rein	1775	

Dem gleichen Zwecke dienen die Seger'schen Normalkegel: kleine Tetraëder aus Ton oder aus mehr oder weniger leicht schmelzbaren Silikatmischungen. Eine Schätzung der in einem Ofen herrschenden hohen Temperaturen läßt sich auch aus den von den erhitzten Körpern ausgehenden verschiedenfarbigen Lichtstrahlen herleiten. Kommen schwer flüchtige Körper ins Glühen, so ist ihr Aussehen fast nur noch von der Temperatur, weniger von der Natur des glühenden Körpers abhängig. Man rechnet:

Beginnende Rotglut . . . bei 525°	Gelbglut bei 1100°
Dunkelrotglut „ 700°	Weißglut „ 1300°
Hellrotglut „ 950°	Blauglut „ 1500°.

Thermo-
elektrische
Methode zur
Bestimmung
hoher Tem-
peraturen.

Optische und bolometrische Methoden zur Messung hoher Temperaturen gaben Lummer, Pringsheim, Hempel und Kurlbaum an. Auf Grund der Arbeiten von Le Chatelier (1891) ist durch Heräus ein Instrument in Gebrauch gekommen, welches auch das Steigen und Fallen der Temperatur in einem beispielsweise auf Glühhitze gehaltenen Raume oder z. B. in einem durch flüssige Luft abgekühlten Gefäße ebenso bequem zu beobachten gestattet, wie dies mit den Quecksilberthermometern nur innerhalb gewisser Temperaturgrenzen möglich ist. Der wesentlichste Teil dieses Pyrometers besteht aus zwei an einem Ende miteinander verlöteten meterlangen Drähten, von denen der eine aus Platin, der andere aus Platinrhodium besteht. Die Lötstelle wird der zu messenden Temperatur ausgesetzt, die kalten Enden der Drähte aber werden mit einem Galvanometer verbunden, welches die Stärke des entstandenen Thermostromes und damit die Höhe der zu messenden Temperatur auf einer Skala abzulesen gestattet. Für niedere Temperaturen benutzt man ein Drähtepaar aus Eisen und Konstantan.

Wasserstoff-
thermo-
meter.

Als Norm für die Prüfung und Kalibrierung aller dieser Thermometer bedient man sich laut Beschluß des internationalen Komitees für Gewichte und Maße vom Jahre 1887 des Wasserstoffthermometers: eines mit Wasserstoffgas bei einem Anfangsdrucke von 1 m Quecksilber oder von 1,3158 Atmosphären gefüllten Gefäßes. Dieses Instrument ist frei von den Mängeln der bisher beschriebenen Thermometer, welche darin ihren Grund haben, daß die Flüssigkeiten sich namentlich in der Nähe ihres Schmelzpunktes und ihres Siedepunktes nicht gleichmäßig ausdehnen.

Helium-
thermo-
meter.

Bei extrem niederer Temperatur verliert freilich auch der Wasserstoff seine Elastizität; man kann sich aber in solchen Fällen dadurch helfen, daß man den Wasserstoff durch das Helium, ein nicht verdichtbares Edelgas ersetzt. Man ist hierzu um so mehr berechtigt, als die Ausdehnung des Heliums bei steigender Temperatur genau in gleicher Weise wie beim Wasserstoff erfolgt. Nach den Untersuchungen von Travers, Senter und Jaquerod ist zwischen 0 und 100° der Ausdehnungskoeffizient beider Gase genau gleich 0,003 662 55.

Absolute
Temperatur.

Wenn man das Wasserstoffthermometer als Normalthermometer der Temperaturmessung zu Grunde legt, so erscheint natürlich der Nullpunkt unserer gewöhnlichen Thermometer, der Schmelzpunkt des Eises, als ein ganz willkürlicher. Wir können uns von dieser Willkürlichkeit frei machen, wenn wir diejenige Temperatur als die doppelte

einer beliebigen Anfangstemperatur betrachten, bei welcher das Gas den doppelten Raum einnimmt. Gehen wir beispielsweise von der Temperatur des schmelzenden Eises als Anfangstemperatur aus und erhitzen das Gasthermometer, bis das eingeschlossene Gasquantum den doppelten Raum einnimmt, so zeigt ein hundertteiliges Normalthermometer $+273^{\circ}$. Die Temperatur $+273^{\circ}$ ist also nach absolutem Maße die doppelte von der Temperatur des schmelzenden Eises.

Tatsächlich stellt man die Messung mit dem Gasthermometer meist in einer etwas anderen Weise an, welche für hohe Temperaturen zu ganz denselben Werten führt, aber für sehr niedrige Temperaturen den Vorteil größerer Genauigkeit darbietet. Statt nämlich die Ausdehnung des im Thermometergefäße eingeschlossenen Gasquantums bei dem (ja doch ganz willkürlichen) Atmosphärendrucke zu bestimmen, können wir das Volumen dieses Gasquantums konstant halten und den Druck messen, den es bei einer bestimmten Temperatur ausübt. Bei der doppelten Temperatur messen wir dann den doppelten Druck, also z. B. beim Erhitzen von 0° auf $+273^{\circ}$ steigt der Druck eines beliebigen, fest eingeschlossenen Gasquantums auf das Doppelte.

Der Nullpunkt der absoluten Temperaturskala, welcher auf der Skala von Celsius mit $-273,01^{\circ}$ zu bezeichnen wäre, bedeutet also einen Zustand, in welchem die Gase keinen Druck mehr auf die Gefäßwände ausüben. Da dieser Druck nur durch die Wärmebewegung der Gasmoleküle veranlaßt wird, so bezeichnet dieser Zustand in der Tat einen absoluten Nullpunkt der Temperatur, d. h. das Fehlen jeder Wärmebewegung. In Wirklichkeit können wir uns einem solchen nur nähern, ihn aber nie vollständig erreichen, da uns keine Mittel zu Gebote stehen, um den Molekülen der Körper jede Eigenbewegung zu nehmen und die Übertragung einer solchen Wärmebewegung, z. B. von den Wänden des Gefäßes auf den Gefäßinhalt, völlig zu verhindern. Immerhin sind in den letzten Jahren die Hilfsmittel zur Erzielung sehr niedriger Temperaturen so außerordentlich vervollkommen worden, daß -200° eine leicht erreichbare Temperatur genannt werden kann, und die Möglichkeit besteht, bis auf eine Entfernung von wenigen Graden zum absoluten Nullpunkte vorzudringen. (Vgl. unten bei Wasserstoff und bei Helium.)

Temperaturangaben, welche nach absolutem Maße gemacht werden, werden mit T bezeichnet, während man die Ablesungen am Celsius-Thermometer t zu nennen pflegt. Die Umrechnung ist eine sehr einfache:

$$T = t + 273^{\circ};$$

$$t = T - 273^{\circ}.$$

Die Angabe der Temperaturen nach absolutem Maße bringt außerordentliche Bequemlichkeit mit sich, da sich fast alle Gasgesetze dadurch sehr viel einfacher gestalten. Aber auch bei Flüssigkeiten hat man in neuerer Zeit eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten entdeckt, bei denen der absolute Nullpunkt eine Rolle spielt. So vermutet man z. B., daß die Dichte der Flüssigkeiten beim absoluten Nullpunkte das Vierfache ihrer kritischen Dichte (S. 25) betrage.

Aus den vorstehend mitgeteilten Tatsachen und aus zahlreichen anderen Erscheinungen, die dem Gebiete der Physik angehören, lassen

Absoluter Nullpunkt der Temperatur liegt bei -273° des Celsius-Thermometers.

Mechanische Wärme-theorie.

sich ganz bestimmte Schlüsse über die Natur der Gase ziehen. Wir haben oben gesehen, daß die Spannkraft der Gase, d. h. der Druck, welchen sie auf die Gefäßwände ausüben, lediglich von der Wärmebewegung ihrer Moleküle herrührt. Für die Rechnung wäre es am einfachsten, wenn man annehmen dürfte, daß die Bewegung der Gas-
 Ideales Gas. moleküle, solange sie keinen Zusammenstoß erleiden, eine geradlinige ist, und daß der Raum, den die Moleküle einnehmen, sehr klein ist gegen den Raum, den das Gas einnimmt. Bei den vollkommenen Gasen (S. 25) scheint dies annähernd zuzutreffen, wenn sie sich in genügend verdünntem Zustande befinden. Ein Gas, von dem man voraussetzt, daß es die genannten Bedingungen uneingeschränkt erfüllt, bezeichnet man als ideales Gas.

Ein mit einem solchen Gase angefüllter Raum ist vergleichbar mit einem Felde, auf welchem von allen Seiten her ein lebhaftes Feuer aus kleinkalibrigen Infanteriegewehren unterhalten wird. Vollkommen ideal ist kein wirkliches Gas, denn so klein die Gasmoleküle auch gegen die zwischen ihnen befindlichen leeren Zwischenräume sein mögen, einen gewissen Raum nehmen sie doch ein, wie sich daraus ergibt, daß das Volumen der Gase bei noch so großer Abkühlung doch niemals gleich Null wird, und eine gewisse Anziehungskraft, welche die Geradlinigkeit ihrer Flugbahnen beeinträchtigt, üben ebenfalls die Moleküle aller Gase aufeinander aus; dies ersehen wir daraus, daß sie bei genügender Verlangsamung ihrer Fluggeschwindigkeit (Abkühlung) nicht mehr jeden beliebigen ihnen dargebotenen Raum ausfüllen (Übergang in den flüssigen oder festen Zustand). Aber alle Gase im engeren Sinne (vollkommene Gase) stehen doch dem Zustande eines idealen Gases, welcher der Rechnung sehr viel geringere Schwierigkeiten darbietet, recht nahe, so daß auf sie das oben gewählte Beispiel von Infanterief Feuer ganz gut paßt. Der Raum, den die kleinkalibrigen Geschosse einnehmen, ist in der Tat sehr klein gegenüber der Größe des ganzen Schlachtfeldes, welches ihre Flugbahnen durchkreuzen, und diese Flugbahnen nähern sich um so mehr geraden Linien, je stärker die Ladung ist. Wir haben uns nur noch vorzustellen, daß zusammenstoßende Geschosse ohne Energieverlust voneinander abprallen.

Lebendige
Kraft der
Gasmole-
küle.

Den Druck, welchen ein Gas auf die Wände des einschließenden Gefäßes ausübt, verursachen die Stöße seiner an die Wände anprallenden Moleküle. Er ist abhängig von dem Gesamtgewichte der Moleküle, das wir mit Σm bezeichnen wollen, und von ihrer Geschwindigkeit v . Wir würden aber einen großen Fehler begehen¹⁾, wenn wir ihn mit $\Sigma m \cdot v$ bezeichnen wollten. Der Masse ist er freilich direkt proportional, nicht aber der Geschwindigkeit, sondern ihrem Quadrat. Denn wenn wir z. B. die Geschwindigkeit der Moleküle verdoppeln, so verdoppelt sich nicht nur die Wucht, sondern auch die Anzahl der Stöße; ein und dasselbe Molekül braucht dann nur die halbe Zeit, um von einer Wand zur anderen zu fliegen und zum zweiten Male anzuprallen. Der Druck, den ein Gas ausübt, wird also durch $\Sigma m \cdot v^2$ gemessen.

¹⁾ In diesen Fehler ist Julius Robert Mayer (1814 bis 1878) seinerzeit in der Tat verfallen.

Mißt man nun den Druck, den ein Gas auf die Flächeneinheit der Gefäßwand ausübt, und bestimmt man außerdem das Gewicht der Volumeinheit des Gases, welches ja die Summe der Gewichte aller seiner Moleküle ist, so kann man die Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle des Gases bewegen, berechnen. 1 ccm Wasserstoff (S. 12) wiegt nur 0,00009 g; diese kleine Masse muß eine sehr große Geschwindigkeit besitzen, um den pro Quadratcentimeter etwa der Schwere von 1 kg entsprechenden Druck auf die sechs Flächen des Würfels ausüben zu können. So legen die Moleküle des Wasserstoffgases bei einer Temperatur von 0° im Mittel einen Weg von 1859 m in der Sekunde zurück, diejenigen des Sauerstoffgases, welches fast 16 mal so schwer ist, nur 465 m, die des Kohlenoxydgases 497 m, die des Kohlendioxydgases 396 m.

Wichtiger noch als diese absoluten Zahlen selbst ist für uns der Umstand, daß diese Zahlenwerte in einer ganz bestimmten Beziehung zu dem spezifischen Gewichte stehen, welches die verschiedenen Gase unter gleichen äußeren Umständen, z. B. unter Atmosphärendruck, zeigen. Ist ein Gas z. B. 16 mal so leicht als ein anderes, so ist die Geschwindigkeit, mit der sich seine Moleküle bewegen, viermal so groß. Diese Geschwindigkeiten der Moleküle kann man nach dem Vorgange von Bunsen auf überaus einfache Weise messen, indem man die Gase unter gleichen äußeren Umständen durch eine sehr feine Öffnung ausströmen läßt (S. 72). Je spezifisch schwerer ein Gas ist, desto langsamer strömt ein und dasselbe Volumen durch die feine Öffnung aus, und zwar verhalten sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten umgekehrt wie die Wurzeln aus den spezifischen Gewichten. Das 16 mal so schwere Sauerstoffgas z. B. braucht viermal so viel Zeit als das Wasserstoffgas.

Bunsen's
Methode.

Die Temperatur ist, wie aus dem Vorstehenden erhellt, gar kein direktes Maß für die Geschwindigkeit der Gasmoleküle. Diejenige Temperatur, bei welcher ein Gas die doppelte Molekulargeschwindigkeit besitzt, nennen wir nicht die doppelte, sondern die vierfache der Anfangstemperatur.

Damit z. B. das Sauerstoffmolekül in der Sekunde nicht 465 m, sondern 2.465 oder 930 m zurücklegt, müssen wir es von 0° ($T = 273$) auf die vierfache absolute Temperatur ($T = 1092$), also auf 819° erhitzen. Dann zeigt das Gas den vierfachen Druck und die doppelte Ausströmungsgeschwindigkeit als bei 0°. Oder wenn wir das Gas bei der hohen Temperatur sich auf das vierfache Volumen ausdehnen lassen, so zeigt es wieder Atmosphärendruck, aber nur die halbe Ausströmungsgeschwindigkeit als bei der Anfangstemperatur, weil seine Moleküle sich zwar doppelt so schnell bewegen, aber viermal so dünn gesät sind.

Ferner ergibt sich als notwendige und sehr wichtige Folge der besprochenen eigenartigen Struktur der Gase, daß alle Gase in gleichen Räumen unter gleichen äußeren Bedingungen gleich viel Moleküle enthalten, denn die Wärmebewegung teilt sich nach den Gesetzen der Mechanik von einem Molekül dem anderen in der Weise mit, daß nach erfolgtem Temperatúrausgleich nicht etwa alle Moleküle die gleiche

Geschwindigkeit besitzen, auch nicht die gleiche „Bewegungsgröße“ mv , sondern die gleiche „lebendige Kraft“ $\frac{1}{2} m \cdot v^2$.

Avogadro's Regel.

Mit dieser gleichen lebendigen Kraft erkämpft sich aber unter gleichen äußeren Bedingungen (gleichem Druck) jedes Molekül auch den gleichen Raum, indem die schweren Moleküle wesentlich durch die Wucht ihrer Stöße, die leichten aber durch deren Häufigkeit wirken. Diese Tatsache, daß sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viele Moleküle befinden, ist zuerst von Avogadro aufgefunden und zunächst für ein selbständiges Gesetz gehalten worden. Erst später hat man erkannt, daß dieses Gesetz eine notwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase ist.

Das Gewicht der Moleküle der Gase ist somit direkt proportional dem spezifischen Gewichte der Gase.

Formel von van der Waals.

Betrachtet man ein Gasvolumen V , welches unter Normalbedingungen einen Liter einnimmt, bei verschiedenen Drucken P und Temperaturen T , so sollte nach Boyle und Gay-Lussac unter allen Umständen

$$VP = 0,003\ 663\ T$$

sein. Diese Gleichung müßte genaue Gültigkeit haben, wenn die Gasmoleküle gar keinen Raum einnehmen und gar keine anziehenden Wirkungen aufeinander ausüben. In Wirklichkeit erhält man aus dem gemessenen Gasvolumen V den für die Kompression tatsächlich zur Verfügung stehenden Raum erst durch Abzug des von den Molekülen selbst eingenommenen Raumes v (Bernoulli, Budde), und die kinetische Energie eines Gases wird durch den Druck P nicht ihrem vollen Umfange nach gemessen, da ein mit zunehmender Kompression wachsender Betrag für die Überwindung der Attraktion der Gasmoleküle verbraucht wird (van der Waals). Da dieser letztere Betrag also vom Volumen in hohem Grade abhängig ist, pflegt man ihn durch den Ausdruck $\frac{p}{V^2}$ zu messen. Man erhält also die Gleichung:

$$(V - v) \left(P + \frac{p}{V^2} \right) = 0,003\ 663\ T.$$

Dieser Ausdruck gibt in der Tat das Verhalten eines Gases innerhalb weiter Druck- und Temperaturgrenzen sehr genau wieder und bestätigt damit die Richtigkeit der den Betrachtungen zugrunde gelegten Anschauung über die Natur der Gase.

Konstanten der Gasmoleküle.

Durch diese und ähnliche Betrachtungen lassen sich die Konstanten der Gasmoleküle ermitteln. Für einige bekannte Gase mögen diese Zahlen, welche Maxwell berechnet hat, hier Platz finden (siehe nebenstehende Tabelle).

Molekulargröße.

Die Moleküle sind also äußerst klein, verglichen mit allen dem unbewaffneten oder bewaffneten Auge wahrnehmbaren Gegenständen. Auch sind die Dimensionen eines Gasmoleküls ziemlich klein gegen den Weg, welchen es von einem Zusammenstoße bis zum anderen zurücklegt. Thomson berechnet aus dem elektrischen Verhalten der Gase, daß in 1 cem eines jeden Gases rund 36 Trillionen Moleküle vorhanden sind. Diese Zahl befindet sich in guter Übereinstimmung mit Maxwell's älteren Werten; auch die Schätzungen von O. E. Meyer gehören der gleichen Größenordnung an wie die Zahlen in nachstehender Tabelle. Etwas abweichend sind die Berechnungen von van der Waals, der den Durchmesser des Moleküls der

Hauptgase nur auf 0,1 bis 0,3 $m\mu$ schätzt. Das zur Dissoziation neigende Chlorgas hat aber jedenfalls einen größeren Molekulardurchmesser (nach Jäger 0,66 $m\mu$), das Stärkemolekül erreicht mit 5 $m\mu$ Durchmesser bereits etwa den hundertsten Teil der Lichtwellenlänge. Daher polarisiert die kolloidale Stärkelösung das seitlich reflektierte Licht (Lobry de Bruyn).

Durchmesser der Moleküle.

	Wasserstoffgas	Sauerstoffgas	Kohlenoxydgas	Kohlendioxyd
Spezifische Gewichte (abgerundet)	2	32	28	44
Mittlere Geschwindigkeit der Moleküle in Metern pro Sekunde . .	1859 m	465 m	497 m	396 m
Mittlerer Weg, den das Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zurücklegt, in tausendstel Mikra	96,5 $m\mu$	56,9 $m\mu$	48,2 $m\mu$	37,9 $m\mu$
Anzahl der Zusammenstöße in Millionen pro Sekunde	17 750	7646	9489	9720
Durchmesser der Moleküle in tausendstel Mikra	0,58 $m\mu$	0,76 $m\mu$	0,83 $m\mu$	0,93 $m\mu$
Absolutes Gewicht des Moleküls in Grammen	$46 \cdot 10^{-25}$	$731 \cdot 10^{-25}$	$639 \cdot 10^{-25}$	$1004 \cdot 10^{-25}$

Neuerdings ist die Sichtbarmachung kleinster materieller Teilchen weit über die bekannten, durch Abbé festgesetzten Grenzen hinaus ermöglicht worden durch die Methode von Siedentopf. Sie besteht im wesentlichen darin, daß die zu untersuchenden Gegenstände mittels eines Kondensorsystems scharf beleuchtet und senkrecht zu der Achse des Lichtkegels durch ein Mikroskopobjektiv beobachtet werden. Die kleinsten so noch sichtbar zu machenden materiellen Größen sind von der Dimension 3,9 bis 6,9 $m\mu$, liegen also im allgemeinen noch unterhalb der für das Stärkemolekül berechneten Lineardimension. (Vgl. bei Goldsoln.)

Ultra-mikroskop.

Schon im klassischen Altertume wurden von der Stoischen Schule, um die Anschauungen der Atomisten über die endliche Größe der kleinsten Stoffteilchen zu widerlegen, Experimente über die Empfindlichkeit des Geruchssinnes angestellt. Während man damals glaubte, mit der Verdünnung der Geruchsstoffe (Weihrauch und dergl.) beliebig weit gehen zu können, zeigten in der Mitte des 19. Jahrhunderts die exakteren Versuche von Valentin, daß sich ganz bestimmte Grenzen der Wahrnehmung feststellen lassen, die er für Brom zu $\frac{1}{600}$ mg, für Schwefelwasserstoff zu $\frac{1}{5000}$ mg, für Rosenöl zu $\frac{1}{20000}$ mg fand. Emil Fischer und Penzoldt konnten noch $\frac{1}{400000}$ mg Chlorphenol und $\frac{1}{400000}$ mg Merkaptan durch den Geruchssinn wahrnehmen. Emich zeigte neuerdings, daß $2 \cdot 10^{-13}$ mg Wasserstoff noch durch Lichtemission in der Kapillare eines Plückerrohres kenntlich wird. Dies sind obere Grenzen für die absoluten Molekulargewichte, die mit den oben mitgeteilten, auf ganz anderen Grundlagen beruhenden Bestimmungen der Größenordnung der Moleküle sehr gut harmonieren. (Vgl. Beilage II.)

Absolute Größe der Molekulargewichte.

Von größter Bedeutung ist das Verhältnis der Gewichte der Moleküle, welches auf chemischem Wege mit sehr großer Genauigkeit ermittelt werden kann. Da sich bei näherer Untersuchung herausgestellt

hat, daß das Molekül des Wasserstoffs kein ganz einfaches Molekül ist (vgl. S. 42), sondern noch aus zwei gleichen Teilen besteht, so bezieht man die Molekulargewichte aller Körper, ebenso wie die spezifischen Gewichte der Gase (S. 12) nicht auf Wasserstoffgas = 1, sondern auf Wasserstoffgas = 2. Die in der Tabelle a. v. S. wiedergegebenen spezifischen Gewichte der Gase sind also zugleich ihre Molekulargewichte, denen wir noch die analog ermittelten einiger Edelgase beifügen.

Wasserstoffgas	2	Sauerstoffgas	32
Helium	4	Kohlendioxyd	44
Neon	20	Krypton	81
Kohlenoxyd	28	Xenon	127.

Molekulargewicht flüssiger und fester Körper aus dem osmotischen Druck.

Erst in neuerer Zeit ist es gelungen, auch die Molekulargewichte der flüssigen und festen Körper, welche schwer flüchtig sind, zu bestimmen. Wie van't Hoff gezeigt hat, braucht man solche Körper nur in einem indifferenten (die zu untersuchenden Körper nicht stofflich verändernden) Lösungsmittel aufzulösen, mit dieser Lösung ein geschlossenes Gefäß mit poröser Wand zu füllen und dieses Gefäß in ein größeres, mit demselben Lösungsmittel angefülltes zu versenken. Der gelöste Körper verhält sich dann in dem Gefäße wie ein Gas; seine Moleküle, in ihrer Wechselwirkung durch die Moleküle des indifferenten Lösungsmittels gehindert, bewegen sich unabhängig, wirken nur durch ihre Anzahl und üben auf die Wände des Gefäßes, wenn diese für das Lösungsmittel durchlässig, für den gelösten Körper aber undurchlässig sind, einen Druck aus, einer Schar kleiner Fische in einem ins Wasser versenkten geschlossenen Netze vergleichbar. Dieser Druck, welcher auch die bekannten Erscheinungen der Diffusion¹⁾ veranlaßt und, wie Pfeffer gezeigt hat, von der größten Bedeutung für die mechanischen Vorgänge im Pflanzen- und Tierkörper ist, wird als osmotischer Druck bezeichnet.

Halbdurchlässige Gefäße.

Osmotischer Druck des Blutes.

Der osmotische Druck des Blutes beträgt etwa 5 Atmosphären und ist gleich demjenigen einer Kochsalzlösung, die 6,5 g Salz im Liter enthält. Eine solche Lösung verhält sich daher indifferent gegen menschliche oder tierische Gewebe. In konzentrierten Salzlösungen schrumpfen die tierischen und pflanzlichen Zellen infolge des überwiegenden osmotischen Außen drucks, in reinem Wasser erfahren sie durch den osmotischen Innendruck eine Dehnung, die bei zarten Zellen zur Zerreißung führen kann. Sehr erheb-

¹⁾ Selbst bei verhältnismäßig hohen osmotischen Drucken sind die Diffusionsgeschwindigkeiten gering. Durch einen Zylinder von 1 qcm Querschnitt und 1 cm Höhe gehen z. B. aus einer einprozentigen Zuckerlösung im Laufe eines ganzen Tages noch nicht $\frac{1}{8}$ g Zucker hindurch, selbst wenn auf der einen Seite die Zuckerlösung, auf der anderen das Wasser ständig erneuert wird. Hierin besteht also ein sehr auffallender Unterschied zwischen dem Verhalten einer Lösung gegen das Lösungsmittel und dem Verhalten eines Gases gegen den luftleeren Raum. Man pflegt die Langsamkeit, mit welcher die Diffusion sich vollzieht, damit zu erklären, daß die Teile des gelösten Stoffes beim Durchgange durch das Lösungsmittel einen sehr starken Reibungswiderstand zu überwinden haben.

lich sind die osmotischen Drucke, welche konzentriertes Ammoniak oder Alkohol gegen Wasser ausüben. Schon der italienische Physiker G. B. Beccaria (1716 bis 1781) beobachtete, daß der osmotische Druck imstande ist, eine starke tierische Blase zu sprengen, wenn man ein mit Weingeist bis zum Rande gefülltes Gefäß mit der Membran zubindet und in Wasser versenkt.

Beträgt der osmotische Druck einer Lösung gerade eine Atmosphäre, so enthält die Lösung im Liter ebenso viele Moleküle des gelösten Stoffes, als ein Liter eines Gases Gasmoleküle enthält, und das Gewicht der gelösten Substanz ist dann direkt vergleichbar mit den unter Atmosphärendruck gewogenen Gasmengen, die das gleiche Volumen einnehmen. Da nun 2 g Wasserstoff, 32 g Sauerstoff, 28 g Kohlenoxyd oder 44 g Kohlendioxyd bei Zimmertemperatur und mittlerem Luftdruck etwa 24 Liter einnehmen, so hat man ein Grammolekül oder Mol irgend eines Körpers in 24 Litern einer beliebigen Flüssigkeit aufzulösen, um eine Lösung zu erhalten, deren osmotischer Druck gerade eine Atmosphäre beträgt. Lösungen, welche ein Grammolekül oder Mol im Liter enthalten (molare Lösungen), üben also im allgemeinen gegen das reine Lösungsmittel einen osmotischen Druck von 24 Atmosphären bei Zimmertemperatur oder von 22,24 Atmosphären bei 0 Grad aus.

Mol oder
Gramm-
molekül.

Molare Lö-
sungen.

Dies trifft nur bei solchen Lösungen zu, welche den elektrischen Strom nicht leiten; die bei Elektrolyten auftretenden höheren osmotischen Drucke erklärt man sich durch Spaltung der Moleküle in elektrisch geladene Teilchen oder Ionen (vgl. S. 44). Dabei darf man freilich nicht außer acht lassen, daß schon die Lehre vom osmotischen Drucke etwas Hypothetisches an sich trägt, insofern sie die bei den Gasen festgestellten Tatsachen ohne weiteres zur Erklärung der viel komplizierteren Vorgänge benutzt, die sich zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel abspielen, wenn diese durch eine halbdurchlässige Wand getrennt sind. Der Druck, welchen ein fest eingeschlossenes Gasvolumen auf die Gefäßwände ausübt, kann freilich gar nicht anders erklärt werden als durch mechanische Stoßwirkung der Gasmoleküle. Die Vorstellung, daß die Druckerscheinungen, welche man unter ganz bestimmten Bedingungen bei Lösungen beobachten kann, in ähnlicher Weise durch die aktive Bewegung der Moleküle des gelösten Körpers hervorgerufen werden, hat aber nichts Zwingendes; man kann diese Erscheinungen ebenso gut als die Folge einer Veränderung auffassen, welche das Lösungsmittel durch die Verunreinigung (Hinzufügung eines fremden, löslichen Körpers) erlitten hat. Was bei der Wechselwirkung zwischen einer Lösung und dem reinen Lösungsmittel tatsächlich beobachtet wird, ist lediglich ein mit mehr oder minder großer Kraft stattfindendes Eintreten des Lösungsmittels in die Lösung. Da wir nun in allen Flüssigkeiten Binnendrucke annehmen müssen (S. 21), welche nach Tausenden von Atmosphären zählen, so wird eine Verminderung dieses Binnendrucks um einige Atmosphären genügen, um ein so kräftiges Einströmen des reinen Lösungsmittels in die Lösung zu veranlassen, wie es tatsächlich beobachtet wird. Wenn wir also mit der sehr bequemen Hypothese vom osmotischen Drucke operieren, werden wir doch gut tun, uns gegenwärtig zu halten, daß es sich dabei im Grunde auch nur um eine jener Störungen in den Eigenschaften des Lösungsmittels handelt, wie sie bei planmäßiger Verunreinigung mit gewogenen Mengen eines löslichen Körpers vielfach beobachtet worden sind. In allen diesen Fällen hat sich herausgestellt, daß der zahlenmäßige Betrag der Störung proportional der Anzahl der störenden Teilchen ist, also

Ionen.

umgekehrt proportional dem Molekulargewicht des gelösten Körpers. Voraussetzung ist dabei nur, daß der Körper beim Lösen nicht gespalten wird oder sonstige Veränderungen erleidet.

Bestimmung des Molekulargewichts durch Kryoskopie und Tonometrie.

Theoretisch läßt sich also das Molekulargewicht jedes festen oder flüssigen Körpers aus seinem osmotischen Drucke berechnen. Diese Art von Bestimmungen ist indessen nicht gerade sehr bequem, und man benutzt daher lieber einige andere Eigenschaften der Lösungen zur Molekulargewichtsbestimmung. Die physikalischen Konstanten eines Lösungsmittels, vornehmlich der Siedepunkt und der Schmelzpunkt, ändern sich nämlich, wenn man in dem Lösungsmittel eine Substanz auflöst, und zwar proportional dem osmotischen Drucke des gelösten Körpers. So kann man denn auch aus den Störungen, welche die Verunreinigung eines Lösungsmittels mit gewogenen Mengen eines löslichen Körpers bei dem Krystallisieren (Kryoskopie) oder Verdampfen des Lösungsmittels (Tonometrie) verursacht, das Molekulargewicht des beigemengten Körpers berechnen.

Molekulargewicht der Metalle in Lösung.

Bei den Metallen, welche uns als chemisch einfache Körper hier in erster Linie interessieren, haben Heycock und Neville die Molekulargewichte kryoskopisch, Ramsay (S. 79) tonometrisch festgestellt. Als Lösungsmittel wurde von Heycock und Neville das Zinn, außerdem das Wismut, das Kadmium und das Blei, von Ramsay das Quecksilber angewandt. Es ergaben sich z. B. in allen diesen Lösungsmitteln übereinstimmend folgende Molekulargewichte:

Natrium	23	Platin	193
Kupfer	63	Gold	196
Palladium	106	Thallium	203
Silber	107	Blei	205.

Nur ein Teil der Metalle ist im Gaszustande bekannt; aus der Dampfdichte sind folgende Molekulargewichte bestimmt:

Natrium	23	Kadmium	112
Kalium	39	Quecksilber	199.
Zink	65		

Doch nicht nur der Druck, welchen die Körper im Gaszustande und im gelösten Zustande auf die Gefäßwände ausüben, ist ein Maß für die ihnen innewohnende Wärmeenergie und damit ein Maß für die Größe ihrer Moleküle. Man kann auch direkt die Wärmemenge messen, welche notwendig ist, um ein bestimmtes Gewicht der Körper auf eine gewisse Temperatur zu bringen, und daraus Schlüsse auf ihre Molekulargröße ziehen.

Spezifische Wärme.

Sowie die verschiedenen Körper in ihrem Vermögen, die Wärme zu leiten und fortzupflanzen oder abzugeben, sehr große Verschiedenheiten zeigen, so bedürfen sie auch, um sich um gleiche Temperaturunterschiede zu erwärmen, sehr verschiedener Wärmemengen.

Um z. B. 1 kg Wasser von 0° bis auf 100° zu erwärmen, braucht man etwa das Dreißigfache derjenigen Wärmemenge, welche nötig ist, um 1 kg Quecksilber von 0° auf 100° zu erwärmen.

Die relativen Wärmemengen, welche erfordert werden, um eine bestimmte Gewichtseinheit der verschiedenen Körper um 1° oder von 0° auf 100° usw. zu erwärmen, nennt man ihre spezifische Wärme oder Wärmekapazität.

Wenn ich daher sage, die spezifische Wärme des Eisens sei 0,111, so heißt das: Wenn 1 kg Wasser, um von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ auf $15\frac{1}{2}^{\circ}$ erwärmt zu werden, eine Wärmemenge = 1 braucht, so ist diese Wärmemenge für 1 kg Eisen nur 0,111. Hieraus folgt die Bedeutung aller ähnlichen Angaben von selbst. Z. B. spezifische Wärme des Quecksilbers 0,033, des Schwefels 0,171 usw.

Gewöhnlich setzt man die spezifische Wärme eines Kilogramms Kalorie. Wasser = 1, d. h. man versteht darunter als Einheit diejenige Wärme, welche 1 kg Wasser um 1° und zwar von $14,5$ auf $15,5^{\circ}$ erwärmt.

Außer dieser großen Kalorie (abgekürzt Kal) wird auch noch eine kleine Kalorie (abgekürzt kal) und eine Ostwald'sche Kalorie *K* benutzt. Die kleine Kalorie ist die Wärmemenge, welche 1 g Wasser zur Erwärmung von $14\frac{1}{2}^{\circ}$ auf $15\frac{1}{2}^{\circ}$ braucht; die Ostwald'sche Kalorie *K* aber diejenige Wärmemenge, welche 1 g Wasser abgibt, wenn es sich von 100° auf 0° abkühlt. 1 Kal ist also genau gleich 1000 kal und 1 *K* ungefähr, aber nicht genau, gleich 100 kal. Das mechanische Äquivalent (S. 20) von 1 kal ist 0,427 mkg.

Bei den Metallen im festen Zustande erhält man die in folgender Tabelle zusammengestellten Werte, wenn man ihre spezifische Wärme (S. 73) in die Molekularwärme hineindividiert. Letztere ist, namentlich bei den vollkommenen Metallen, ziemlich konstant gleich 6,4. Auch einige Halbmetalle sind hier beigefügt, während andere fortgelassen sind, deren spezifische Wärme mit wechselnder Temperatur nicht konstant bleibt.

Molekulargewicht der Metalle aus der spezifischen Wärme.

Elemente	Molekulargewicht	Elemente	Molekulargewicht
Antimon	119	Molybdän	95
Arsen	74	Natrium	23
Blei	205	Nickel	58
Eisen	55	Osmium	190
Gold	196	Palladium	106
Indium	114	Platin	193
Iridium	192	Quecksilber	199
Jod	126	Rhodium	102
Kadmium	112	Silber	107
Kalium	39	Tellur	$126\frac{1}{2}$
Kobalt	59	Thallium	203
Kupfer	63	Wismut	207
Lithium	7	Wolfram	183
Magnesium	24	Zink	65
Mangan	$54\frac{1}{3}$	Zinn	118.

Konstante spezifische Wärmen zeigen nach Fliegner auch die Hauptgase, wenigstens bei Temperaturen bis 2000 Grad. Wir setzen bei den Hauptgasen die Molekularwärme ein wenig höher als bei den

Metallen, nämlich 6,8, bei den Edelgasen und Metaldämpfen dagegen nur 5,0 und erhalten dann in genauer Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen (vgl. S. 38 u. 40) gewonnenen Werten:

Wasserstoff	2	Helium	4
Stickstoff	28	Argon	39½
Sauerstoff	32	Quecksilber	199.

Verhältnis
der spezi-
fischen
Wärmen bei
konstantem
Druck und
konstantem
Volumen.

Bei der Ermittlung der spezifischen Wärme von Gasen ist noch ein besonderer Punkt von großer Wichtigkeit. Die oben mitgeteilten Molekulargewichtszahlen werden erhalten, wenn man die Gase sich während der Erwärmung ausdehnen läßt, also ihre spezifische Wärme unter konstantem Außendruck bestimmt. Schließt man die Gase fest in ein geschlossenes Gefäß ein, so verbrauchen sie zur Erhöhung ihrer Temperatur eine viel geringere Wärmemenge, weil sie dabei nicht jene Arbeit zu leisten brauchen, die bei der Ausdehnung mit der Überwindung des Druckes verknüpft ist. Für ein ideales Gas kann man das Verhältnis dieser beiden Werte: der spezifischen Wärme bei konstantem Druck und der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen, berechnen. Es ergibt sich das Verhältnis 5 zu 3, d. h. $\frac{5}{3}$ der zur Erhitzung eines eingeschlossenen Gasquantums notwendigen Wärmemenge sind weiter erforderlich, um die mit der Ausdehnung des Gases verbundene Arbeit zu leisten. Während nun das Quecksilbergas, das Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon sich in dieser Hinsicht vollkommen normal verhalten, zeigen die übrigen nicht metallischen Gase, und zwar selbst diejenigen, welche sonst in ihren Eigenschaften einem idealen Gase sehr ähnlich sind, außerordentlich starke Abweichungen.

	Verhältnis der beiden spezi- fischen Wärmen		Verhältnis der beiden spezi- fischen Wärmen
Helium	1,67	Wasserstoff	1,41
Neon	1,67	Stickstoff	1,41
Argon	1,67	Sauerstoff	1,40
Krypton	1,67	Stickoxyd	1,40
Xenon	1,67	Kohlenoxyd	1,41
Quecksilbergas	1,67	Chlorwasserstoffgas	1,42.

Innermole-
kulare Be-
wegung.

Die Ursache für diese auffallende Erscheinung liegt darin, daß das Wasserstoffgas, das Stickgas, das Sauerstoffgas ebenso wie das Stickoxyd, das Kohlenoxyd und das Chlorwasserstoffgas nicht aus einfachen, sondern aus zusammengesetzten Molekülen bestehen und eine innermolekulare Bewegung besitzen, die mit der Temperatur stark zunimmt.

Diese Betrachtungen gewinnen eine starke Stütze durch das Verhalten einer anderen Gruppe von Gasen, welche noch stärkere Abweichungen von der Theorie zeigen:

	Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen
Chlor	1,30
Brom (gasförmig)	1,29.

Diese Gase, ebenso das Stickstofftetroxyd, verhalten sich aber auch schon beim Erhitzen anomal: sie nehmen bei hoher Temperatur an Volumen auf-

fallend stark zu, ein Zeichen dafür, daß die Zahl der vorhandenen Moleküle zunimmt. Dies ist nicht anders erklärlich als durch die Annahme, daß die Moleküle dieser Gase infolge der stärkeren Wärmebewegung in einfachere Moleküle zerfallen. Bei dem Dampfe des dem Chlor und dem Brom sehr ähnlichen Jods läßt sich diese Zersetzung bei heller Glühhitze so weit treiben, daß sich aus dem Volumen des Joddampfes bei hoher Temperatur die Anwesenheit von genau doppelt so vielen Molekülen berechnet, als in dem Joddampfe bei mäßiger Temperatur vorhanden sind. Bei dem Chlor, Brom und Jod ist es also sofort klar, warum sie Unregelmäßigkeiten in der spezifischen Wärme zeigen: ein erheblicher Teil der zugeführten Wärmeenergie wird dazu verbraucht, um die beiden Teilchen, welche erst zusammen ein Molekül dieser Körper ausmachen, für sich selbständig in Bewegung zu setzen, dadurch gewissermaßen das sie vereinigende Band zu lockern und schließlich die Sprengung des zusammengesetzten Moleküls in zwei einfache Moleküle zu bewirken. Diesen Vorgang bezeichnet man als Dissoziation der Gasmoleküle; den bei der Abkühlung beobachteten entgegengesetzten Vorgang dagegen als Polymerisation. Die früher verbreitete Vorstellung, daß der Übergang aus dem gasförmigen Zustande in den flüssigen und von diesem in den festen in einer immer weitergehenden Polymerisation beruhe, hat sich durch neuere Untersuchungen von Guye, Ramsay und Shields (S. 75), Fock, Schenck, Rothmund u. a. nicht bestätigt. Im Gegenteil sprechen viele Gründe dafür, daß die im gasförmigen oder flüssigen Zustande polymerisierten Moleküle beim Übergange in den starren Zustand unter dem Einflusse starker, von Molekül zu Molekül wirkender Richtungskräfte wieder dissoziieren. So deuten die auf S. 41 angegebenen Daten für Antimon, Arsen, Jod darauf hin, daß diesen Elementen im festen, metallglänzenden Zustande ein einfacheres Molekulargewicht zukommt, als bei ihrem Siedepunkte.

Dissoziation und Polymerisation von Gasmolekülen.

Von Wichtigkeit für die Chemie ist auch das Verhalten der Stoffe gegen die elektrische Energie. Deren „Kapazitätsfaktor“ oder die Stromstärke i ist nach dem Ohm'schen Gesetz gleich der Spannungsdifferenz e dividiert durch den Widerstand w . Leitfähigkeit ist der reziproke Wert von w . Der spezifische Widerstand eines Materials ist w mal Querschnitt durch Länge. Einheit des Widerstandes ist das Ohm, Einheit des spezifischen Widerstandes ein Stoff, von dem eine Säule von 1 cm Länge und 1 cm² Querschnitt den Widerstand 1 Ohm besitzt (30 Proz. Schwefelsäure entspricht bei 35° ungefähr dieser Bedingung).

Ohm'sches Gesetz: $i = \frac{e}{w}$.

Alle Metalle, d. h. alle einfachen, nicht polymerisierten Grundstoffe, deren Moleküle nur aus einem einzigen Atome bestehen (vgl. S. 40, 73, 79), leiten Wärme und Elektrizität. Setzt man die Leitfähigkeit des Silbers gleich 100, so ergeben sich für andere Gebrauchsmetalle folgende Werte.

Leitfähigkeit.

Leitfähigkeit einiger Metalle für Wärme und Elektrizität.

	Wärme	Elektrizität		Wärme	Elektrizität
Silber	100	100,0	Platin	17	14,8
Kupfer	91	96,0	Blei	8	7,6
Gold	69	69,5	Wismut	2	1,3.
Eisen	14—17	10,7—17,8			

Für praktische Zwecke merke man sich, daß der Widerstand eines Leiters von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt für Kupfer $\frac{1}{43}$, für Messing, Eisen, Platin, Zink, Zinn etwa $\frac{1}{10}$, für Neusilber und ähnliche Legierungen $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$, für Quecksilber rund 1 (bei 0° genau 0,941) Ohm, für Kohle aber je nach ihrer mehr oder weniger graphitartigen Beschaffenheit 100 bis 1000 Ohm beträgt.

Leiter erster Klasse.

Es ist eine Eigenschaft der aus freien Atomen bestehenden Moleküle, diejenige Form der Bewegung, welche wir als Wärme oder Elektrizität bezeichnen, von Molekül zu Molekül zu übertragen. Man nennt solche Elektrizitätsleiter Leiter erster Klasse. Verunreinigung stört die Leitfähigkeit der Leiter erster Klasse erheblich; ebenso Erwärmung. Das Kupfer z. B. zeigt bei verschiedenen Temperaturen folgende ganz verschiedene Widerstände:

Temperatur . . .	+100°	+ 21,4°	0°	— 103°	— 200°
Widerstand . . .	5,17	3,93	3,61	2,07	0,41.

Der Widerstand der Metalle nimmt also mit sinkender Temperatur sehr stark ab und wird vermutlich beim absoluten Nullpunkt für alle wahren Metalle Null.

Die Zunahme des Leitungswiderstandes beträgt für reine Metalle rund 0,4 Prozent für jeden Grad; diese Gesetzmäßigkeit kann zur Temperaturmessung benutzt werden. Offenbar übt die Wärmebewegung einen störenden Einfluß auf die Elektrizitätsleitung aus; aber auch die mit der Temperaturerhöhung verbundene Verminderung der Dichte spielt hier eine Rolle. Verdichtet man die Metalle durch Drucke bis zu 1000 Atmosphären, so erzielt man dem entsprechend eine Vermehrung der Leitfähigkeit (Lussana).

Nichtmetallische Leiter.

Einige nichtmetallische Stoffe, wie Kohlenstoff in graphitischer Form, Bleisuperoxyd, Mangansuperoxyd, Silicium, Karbide, leiten den Strom gleichfalls, jedoch steigt die Leitfähigkeit, umgekehrt wie bei den Metallen, mit zunehmender Temperatur. Folgende Zahlen drücken die Änderung aus, die der Widerstand eines Kohlefadens, wie er für Glühlampen Verwendung findet, mit fallender Temperatur erleidet. Wenn die Lampe brennt, also bei Weißglut, beträgt ihr Widerstand nur 200 Ohm.

Temperatur	100°	0°	— 100°	— 182°
Widerstand in Ohm	384	395	408	418.

Es ist bemerkenswert, daß alle diese nichtmetallischen Leiter undurchsichtig wie die Metalle und von dunkler Farbe sind. Übrigens ist ihre Leitfähigkeit klein im Verhältnis zu derjenigen der Metalle; so leitet reiner Graphit bei 8° 1400 mal schlechter als Silber.

Kation. Anion.

Eine große Zahl chemischer Verbindungen leitet den Strom nur in geschmolzenem Zustande oder im Zustande der wässerigen Lösung; hierher gehören alle starken Säuren und Basen, sowie alle Salze. Es hat sich gezeigt, daß diese Stoffe in wässriger Lösung in einen elektropositiven und einen elektronegativen Bestandteil zerfallen, und daß die Stromleitung mit einem Wandern dieser Bestandteile, die man

daher als Ionen (S. 39) bezeichnet, verbunden ist. Das positive Ion (vom griechischen *ἰόν*, *ion*, das Gehende) oder Kation wandert in der Richtung des positiven Stromes, das Anion bewegt sich in entgegengesetzter Richtung.

Man bezeichnet nämlich, die fließende Elektrizität mit dem talwärts sich bewegende Flüssen vergleichend, die Eintrittsstelle des Stromes als obere Strecke oder Anode (vom griechischen *ἀνά*, *ana*, oben, und *ὁδός*, *hodos*, der Weg) und die Austrittsstelle des Stromes als untere Strecke oder Kathode (vom griechischen *κατά*, *kata*, unten, und *ὁδός*).

Anode und Kathode.

Zum Unterschiede von den metallischen Leitern hat man die Körper, bei denen die Stromleitung mit einem Transport von Materie verknüpft ist, als Leiter zweiter Klasse bezeichnet. Während die Leitfähigkeit der Metalle mit steigender Temperatur abnimmt, wächst die der Leiter zweiter Klasse in der Wärme. Wie für die metallischen Leiter hat das Ohm'sche Gesetz auch für die elektrolytischen Leiter volle Gültigkeit (Kohlrausch, Nernst).

Leiter zweiter Klasse.

Bei den Gasen ist die Verminderung der Leitfähigkeit durch Kompression, die Verbesserung durch Verdünnung eine so starke, daß man die verdünnten Gase gelegentlich auch als Leiter dritter Klasse bezeichnet hat (Ebert). Gase von Atmosphärendruck und höheren Drucken sind Nichtleiter, es kann ihnen jedoch durch bestimmte äußere Einflüsse (Bestrahlung mit ultraviolettem Licht, mit Kathodenstrahlen, mit Radiumstrahlen) ein gewisses Leitvermögen erteilt werden. (Vgl. bei Radium.) Für die Elektrizitätsleitung durch Gase gilt das Ohm'sche Gesetz nicht unbedingt. Indessen scheint doch die Verschiedenheit der Leiter aller drei Klassen keine prinzipielle zu sein. Auch bei den Gasen zeigen diejenigen eine hervorragende Leitfähigkeit, deren Moleküle wie die der Metalle nur aus einem Atom bestehen (die Edelgase). Und ein Zunehmen der Leitfähigkeit mit der Verdünnung ist in gewissem Sinne auch bei vielen geschmolzenen und feuchten Leitern zu beobachten, welche entschieden den Leitern zweiter Klasse zugerechnet werden.

Leiter dritter Klasse.

Neuerdings ist von verschiedenen Seiten die Vermutung ausgesprochen worden, daß die negativen Gasionen oder Elektronen sich durch ein besonders geringes Gewicht, etwa $3 \cdot 10^{-26}$ g, auszeichnen und als Teilstücke der Atome zu betrachten seien (Thomson, Preston, Rutherford und Mc Clung); indessen dürfte für diesen neueren Ausbau der Ionen-theorie die Bestätigung noch abzuwarten sein.

Elektronen.

Bildet ein Leiter zweiter Klasse den gesamten Stromkreis, so bringt der Stromdurchgang keine nachweisbare Veränderung hervor; diese Bedingung läßt sich realisieren, wenn man an einem Ruhmkorff'schen Induktor die sekundäre Spule durch eine mit Kochsalzlösung gefüllte gläserne Spirale ersetzt, deren Enden durch ein mit derselben Lösung gefülltes Glasrohr verbunden sind. Ist aber der Stromkreis aus Leitern erster und zweiter Klasse zusammengesetzt, so spielen sich an den Übergangsstellen zwischen beiden eigentümliche chemische Prozesse ab, die nach dem Vorgange von Faraday unter dem Namen Elektrolyse zusammengefaßt werden. Die den Strom zuführenden Leiter

Elektrolyse.

erster Klasse heißen Elektroden, der Leiter zweiter Klasse (Schmelze oder Lösung) heißt der Elektrolyt.

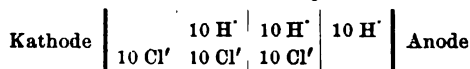
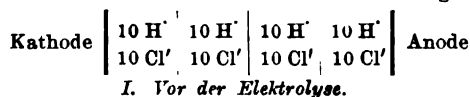
Die Leitfähigkeit der Elektrolyte ist noch weit kleiner als die der oben aufgeführten nichtmetallischen Leiter; z. B. leitet 30 prozentige Schwefelsäure 100 000 mal schlechter als Silber. Wie beim Graphit nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zu. Die spezifische Leitfähigkeit geschmolzener Salze ist in der Nähe ihres Schmelzpunktes auch nur von der Größenordnung 10^{-4} gegenüber der des Quecksilbers als Einheit. In der Nähe des Schmelzpunktes ist aber der Temperaturkoeffizient der Leitfähigkeit außerordentlich hoch.

Positive und negative Ionen.

Man bezeichnet die positiven Ionen dadurch, daß man über dem ihre Zusammensetzung darstellenden Formelzeichen (S. 68) einen Punkt anbringt, während bei den negativen Ionen ein Strich gesetzt wird. Für die Ionen des Wasserstoffs und des Kaliums schreibt man H' und K' ; für diejenigen des Chlors und Jods Cl' und J' . Es gibt jedoch auch Ionen, die sich mit mehr als einer Einheit der Elektrizitätsmenge beladen können; solche Ionen bezeichnet man als mehrwertig und versieht ihre Zeichen mit mehreren Punkten oder Strichen. So schreibt man das Ion des zweiwertigen Calciums und des dreiwertigen Eisens Ca'' und Fe''' , die Ionen der zweibasischen Schwefelsäure oder der dreibasischen Phosphorsäure aber SO_4'' und PO_4''' .

Wanderung der Ionen.

Elektrolysiert man konzentrierte Salzsäure, d. i. eine wässrige Lösung von Chlorwasserstoff, zwischen parallel gestellten ebenen Platinblechen als Elektroden, und denkt man sich die Flüssigkeit durch Schnitte parallel zu diesen in eine sehr große Anzahl von Schichten zerlegt, deren jede eine sehr kleine Menge, nehmen wir an 10 Wasserstoff- und 10 Chlorionen, enthält (I), so wird nach einer unendlich kleinen Zeit die der Kathode anliegende Schicht ihre Wasserstoffionen, die der Anode anliegende ihre Chlorionen verloren haben, indem 10 Atome Wasserstoff und 10 Atome Chlor freigeworden sind (II):

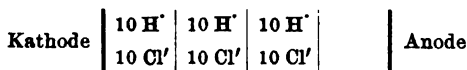


II. Nach Weggang von 10 At. Wasserstoff und 10 At. Chlor.

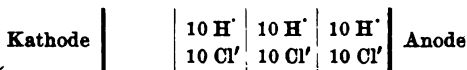
Das gestörte Gleichgewicht kann nun dadurch wieder hergestellt werden, daß aus jeder Schicht (mit Ausnahme der kathodischen) 10 Wasserstoffionen in die nach der Kathode zu folgende Schicht übertreten (III), oder daß das Analoge in der umgekehrten Richtung mit je 10 Chlorionen geschieht (IV) oder daß endlich $10-x$ Wasserstoffionen und x Chlorionen nach entgegengesetzten Richtungen durch jede Grenzfläche zweier Schichten gehen. Das letztere ist tatsächlich der Fall, und zwar wandern in gleichen Zeiten etwa 8 Wasserstoff- und 2 Chlorionen (V). Das Verhältnis der Anzahl der durch einen beliebigen Querschnitt gehenden Kationen zur Zahl sämtlicher in derselben Zeit durch den Querschnitt gehenden Ionen nennt man die Überführungszahl des Kations (Hittorf). Die Überführungszahl des Kations in der Salzsäure ist also 0,8.

Überführungszahlen.

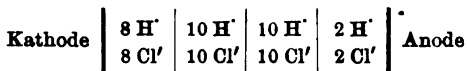
Schematisch lassen sich die eben erörterten Vorgänge auf folgende Weise veranschaulichen:



III. Wanderung des Kations (willkürlich angenommen).



IV. Wanderung des Anions (willkürlich angenommen).



V. Wanderung von 8 Kationen und 2 Anionen (faktisch).

Diese Schemata zeigen zugleich sehr deutlich zweierlei: Erstens, daß (wenn man von Diffusion und Zirkulation im Elektrolyten absieht) die Konzentration sich nur in unmittelbarer Nähe der Elektroden ändert; zweitens, daß das Verhältnis der Konzentrationsänderungen an den Elektroden ein Maß für die Überführungszahlen darstellt. Tatsächlich sind durch die Untersuchungen von Hittorf die Überführungszahlen aus Konzentrationsänderungen an den Elektroden erschlossen worden.

Die Menge der aus einem und demselben Elektrolyten in einer bestimmten Zeit abgeschiedenen Kationen (oder Anionen) ist demjenigen Faktor der elektrischen Energie proportional, den man als Stromstärke bezeichnet. Als Einheit der Stromstärke gilt das Ampère, das man wegen der Proportionalität zwischen Stromstärke und magnetischer Wirkung aus dieser definiert, also auf das absolute Kraftmaß des Dyns zurückgeführt hat. Nachdem nun einmal festgestellt worden ist, wieviel Silber, Kupfer, Wasserstoff, Sauerstoff usw. ein Ampère in einer Sekunde abscheidet, hat man ein sehr bequemes Mittel, elektrochemisch die Einheit der Stromstärke zu reproduzieren. Da sich von allen in Betracht kommenden Stoffen das Silber am bequemsten und sichersten zur Wägung bringen läßt, und da 1 Ampère in der Sekunde 1,1181 mg Silber abscheidet, so ist diese Zahl der gesetzlichen Definition des Ampère (Deutsches Reichsgesetz vom 1. Juni 1898) zugrunde gelegt worden. Eine Ampère-Sekunde führt als Einheit den Namen Coulomb.

Magnetische und elektrolytische Wirkung sind proportional.

Ampère.

Coulomb.

Vergleicht man die Mengen der aus verschiedenen Elektrolyten durch Ströme von gleicher Stärke in gleichen Zeiten abgeschiedenen Stoffe, so zeigt sich, daß diese Mengen im Verhältnis der Äquivalentgewichte stehen.

Faraday'sches Gesetz.

Verbindungsgewichte oder Äquivalentgewichte (S. 63) können wir bei jedem Grundstoff leicht berechnen, indem wir sein Atomgewicht (S. 58) durch die Valenzzahl dividieren, die ihm im gegebenen Falle zukommt; so ist z. B. das Äquivalentgewicht des Silbers in seinen meisten Verbindungen gleich dem Atomgewicht, da seine Valenzzahl gleich 1 ist. Für das Kupfer trifft dies nur für die Cuproverbindungen zu; in den Cupriverbindungen ist $n = 2$ und daher das Äquivalentgewicht des Kupfers 31,56. Das Äquivalentgewicht des Eisens in den Ferroverbindungen ($n = 2$) ist 27,74, in den Ferrisalzen ($n = 3$) aber 18,49; dasjenige des Zinns in den Stannoverbindungen ($n = 2$) ist 59,05, in den Stannverbindungen ($n = 4$) dagegen 29,53.

Elektrochemisches Äquivalent.

Wenn nun ein Strom von 95805 Ampère Stärke in einer Sekunde 107,11 g Silber niederschlägt, so fällt er in einer Sekunde

aus Kupfervitriollösung 31,56 g, aus Kupferchlorürlösung 63,12 g Kupfer.

Serien-
schaltung.

Am einfachsten erreicht man die Gleichheit der Stromstärke in zwei oder mehr elektrolytischen Zellen, wenn man sie alle zu Teilen eines einzigen unverzweigten Stromkreises macht, oder, wie der Fachausdruck lautet, hintereinander (in Serie) schaltet. Leitet man auf diese Weise denselben Strom gleichzeitig durch Zellen mit Schwefelsäure, Natronlauge, Salzsäure und fängt die an Platinelektroden entwickelten Gase getrennt auf, so erhält man genau gleiche Volumina

Fig. 8.

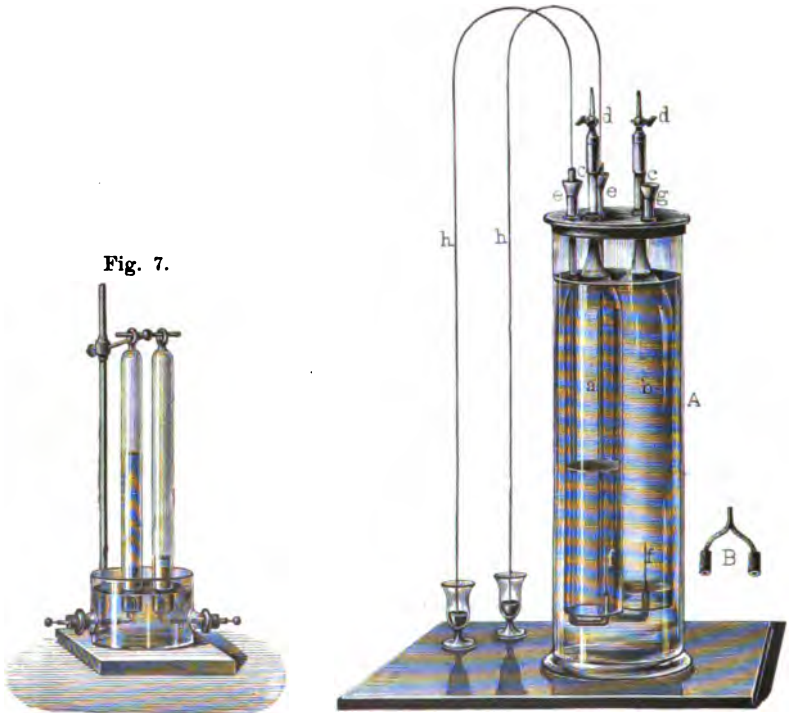


Fig. 7.

*Einfacher Apparat zur
Elektrolyse.*

Zersetzung im Buff'schen Apparate.

Wasserstoff aus allen drei Zellen, ein gleich großes Volumen Chlor aus der dritten und ein halb so großes Volumen Sauerstoff aus den beiden ersten Zellen. Diese interessanten Beziehungen sind von Faraday entdeckt und nach ihm das Faraday'sche Gesetz genannt worden.

Die elektrolytische Zersetzung wässriger Lösungen zeigt der von Buff angegebene Apparat, Fig. 8. Der Glaszylinder A ist mittels einer übergreifenden Metallfassung geschlossen, in der sich fünf Öffnungen befinden. Durch die Öffnungen cc gehen die Häuse der sich stark verjüngenden Glasglocken ab, die durch die Hähne dd geschlossen werden. Durch die Mün-

dungen *ee* sind Glasröhren eingesetzt, die die Poldrähne *hh* aufnehmen, welche in die Platindrähne *ff* endigen. Der untere, gebogene Teil dieser Glasröhren enthält etwas Quecksilber. Durch die Öffnung *g* wird die zersetzende Lösung, z. B. mit Schwefelsäure stark angesäuertes Wasser, eingefüllt. Wird der Strom geschlossen, so entwickelt sich an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff, und zwar beträgt das Volumen des Wasserstoffs das Doppelte von dem des Sauerstoffs. Durch Öffnen der Hähne *dd* kann man die Gase austreten lassen und ihre Eigenschaften prüfen. Will man darauf verzichten, so genügt die durch Fig. 7 erläuterte Anordnung.

Die für einen elektrolytischen Prozeß aufgewendete Arbeit ist offenbar gleich dem Produkt aus Zeit, Stromstärke und Spannungsverlust, denn diese drei Faktoren bestimmen die in Wattsekunden (S. 20) gemessene elektrische Energie. Nach dem Gesetze von Faraday muß für die Abscheidung äquivalenter Mengen verschiedener Stoffe das Produkt aus Zeit und Stromstärke die gleiche Größe sein, nämlich 95 805 Amperesekunden für jedes Grammäquivalent (also für 107,11 g Silber, 1 g Wasserstoff oder 7,94 g Sauerstoff). Da diese Zahl unveränderlich feststeht, so ergibt der dritte Faktor, die in Volt gemessene Spannung, das alleinige Maß für die zur Abscheidung eines Grammäquivalents erforderliche Kraft. So erfordert die Zersetzung von Kochsalz in wässriger Lösung eine Spannung von rund 2 Volt; die Abscheidung von 35,18 g Chlor, 1 g Wasserstoff und 39,76 g Ätznatron aus Kochsalzlösung verlangt also theoretisch einen Energieaufwand von $2 \cdot 95\,805 = 191\,610$ Wattsekunden. Die Zersetzungsspannung von normaler Kupfervitriollösung bei 20° beträgt 1,49 Volt, die elektrolytische Arbeit für die Zerlegung von Kupfervitriol und Wasser in 31,56 g Kupfer, 7,94 g Sauerstoff und 48,67 g Schwefelsäure ist also gleich $1,49 \cdot 95\,805 = 142\,750$ Wattsekunden.

Arbeit elektrolytischer Prozesse.

In der Thermochemie bezeichnet man die bei der Bildung oder Zersetzung eines Grammmoleküls frei werdende oder gebundene Wärmemenge, gemessen in Grammkalorien, als die Wärmetönung Q dieses Prozesses. Vergleicht man diese Wärmetönung mit der elektrolytischen Zerlegungsarbeit, wie wir sie oben berechnet haben, so ist zunächst zu berücksichtigen, daß die elektrische Arbeit auf das Grammäquivalent bezogen ist. Beseitigt man diese Differenz, indem man die elektrische Arbeit noch mit der Valenzziffer n (im Falle des Kupfervitriols mit 2) multipliziert, und wandelt man noch die Wattsekunden durch Multiplikation mit 0,24 in kleine Kalorien um, so sollte, wenn π allgemein die Zersetzungsspannung bezeichnet, aus dem Prinzip von der Erhaltung der Energie folgen

Wärmetönung.

$$n \cdot \pi \cdot 95\,805 \cdot 0,24 = Q$$

$$\pi = \frac{Q}{n \cdot 22\,993} \text{ Volt;}$$

d. h. die Zersetzungsspannung sollte mittels dieser Gleichung, die von Thomson aufgestellt worden ist, aus der Wärmetönung zu berechnen

Thomson'sche
Regel.

sein. Tatsächlich trifft die Thomson'sche Regel nur in seltenen Fällen zu, da die Zersetzungsspannung von der Temperatur und von der Konzentration des Elektrolyten abhängt, in der Weise, daß sie im allgemeinen mit steigender Temperatur fällt und mit fallender Konzentration steigt. Für das oben gewählte Beispiel (Kupfervitriol) beträgt die berechnete Zersetzungsspannung nur 1,23 Volt, so daß 17,5 Proz. der aufgewendeten elektrischen Energie in Form von Wärme verloren gehen. Helmholtz und Nernst haben, der eine auf Grund des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik, der andere auf Grund der osmotischen Theorie der Lösungen, zwei Gleichungen aufgestellt, die Zersetzungsspannungen mit großer Annäherung zu berechnen gestatten.

Gleichungen
von Helmholtz
und Nernst.

Lösungsdruck der
Metalle.

Nach der von Nernst eingeführten Anschauung kommt überhaupt jedem Metalle, das mit Wasser oder einer wässerigen Flüssigkeit in Berührung ist, ein bestimmter Lösungsdruck zu. Nur wenn der auf die Lösung ausgeübte Elektrizitätsdruck größer ist als der Lösungsdruck des betreffenden Metalles, kann das Metall an der Kathode zur Abscheidung gelangen; wird ein solcher Elektrizitätsdruck auf die Lösung nicht ausgeübt, so geht umgekehrt das Metall von der Elektrode in Lösung und drückt dafür eine gleiche Anzahl anderer positiver Ionen, welche einen geringeren Lösungsdruck besitzen, nach der anderen Elektrode aus der Lösung heraus, dabei einen Strom in umgekehrter Richtung liefernd. Unter solchen Umständen wird die elektrolytische Zelle zu einer stromliefernden Zelle oder zu einem galvanischen Element (vgl. über umkehrbare galvanische Zellen bei Blei).

Elektrochemische
Theorie der
Lösungen.

Seit Clausius wissen wir, daß der elektrische Strom in einem Elektrolyten die Ionen nicht erst erzeugt, sondern daß solche in dem flüssigen Leiter bereits vorhanden sind. Im geschmolzenen Chlorsilber z. B. haben wir also freie Silberatome anzunehmen, mit positiver Elektrizität beladen (Silberionen), und freie Chloratome, mit negativer Elektrizität beladen (Chlorionen); ebenso enthält eine wässerige Lösung von Chlornatrium positiv geladene Natriumatome und negativ geladene Chloratome in freiem Zustande. Arrhenius hat gezeigt, daß die elektrolytische Dissoziation gerade bei den aus starken Säuren mit starken Basen entstehenden Salzen bedeutend ist, während bei den Salzen schwacher Säuren und schwacher Basen die hydrolytische Dissoziation überwiegt, so daß man also in der Leitfähigkeit wässriger Lösungen bis zu einem gewissen Grade ein Maß zur Bestimmung von Affinitätsgrößen besitzt. Entsprechend der oben angegebenen geringen Leitfähigkeit, welche die Metalle in solchen Lösungen aufweisen, muß man aber annehmen, daß die Zahl der in freiem Zustande vorhandenen Metallatome stets nur einen Bruchteil der Gesamtzahl ausmacht.

Das Wesen der stofflichen Veränderung.

Die Aufgabe der Chemie und ihre Abgrenzung gegen verwandte Wissenschaften.

Seit Auguste Comte (1798 bis 1857) betrachtet man die Mathematik als die Grundlage aller exakten Wissenschaften (S. 1). Comte hat uns eine Anordnung der Wissenschaften gegeben, welche vom Einfachen zum Zusammengesetzten vorschreitet. In dieser Anordnung folgt auf die Mathematik die Physik und auf diese die Chemie: drei Wissenschaften, deren jede vorhergehende die Vorstufe und Voraussetzung der nächsten bildet.

Die Mathematik operiert nur mit Zahl und Form. Von anderen Gebieten der Mathematik, wie Farbe, Härte, Schwere, sieht der Mathematiker völlig ab; er wird z. B. ein blaues Dreieck für kongruent mit einem roten Dreieck erklären, falls nur die Winkel und die Seitenlängen beider gleich sind.

Die Physik beschäftigt sich dagegen mit allen diesen näheren Eigenschaften der Körper, welche durch Bewegungsvorgänge wahrgenommen und, wie ein näheres Studium lehrt, durch verschiedene Formen der Bewegung verändert werden können. Mit der grobsinnlichen Massenbewegung hat die Mechanik zu tun, mit einer feineren rhythmischen die Akustik. Mit noch feineren Arten der Bewegung, welche nicht mehr ohne weiteres als solche wahrgenommen werden können, beschäftigen sich die übrigen Teile der Physik: Arten der Bewegung, welche als Wärme und Licht oder als Elektrizität auftreten. Die Physik prüft nun, welche Zustandsänderungen diese Bewegungen an den Stoffen — so nennt man die Körper, wenn man auf Menge und Form keine Rücksicht nimmt — hervorbringen.

Wenn man z. B. eine Glas- oder Siegelackstange mit einem Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körper, wie Papierschnitzel, Flaumfedern, Holundermarkkugeln und dergleichen mehr; anzuziehen. Die Stange hat aber im übrigen keine wahrnehmbare Veränderung erlitten. Glas ist Glas, Siegelack ist Siegelack geblieben, und bei der genauesten Untersuchung ist es nicht möglich, eine Veränderung des Wesens dieser Körper, ihrer äußeren Eigenschaften, ihres Gewichtes, ihrer Zusammensetzung zu entdecken. Diese einzige neue Eigenschaft endlich, welche Glas und Siegelack zeigen, wenn sie mit einem Tuche gerieben werden — leichte Körper anzuziehen —, ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit.

Streichet man eine Stahlstange mit einem Magneten, so erhält der Stahl auf längere Zeit die Eigenschaft, eiserne Gegenstände anzuziehen; allein wir mögen die so behandelte Stahlstange wie auch immer untersuchen, es wird uns nicht gelingen, auch nur die geringste sonstige Veränderung des Stahles nachzuweisen. Er ist geblieben, was er früher war: Stahl, nur mit dem einzigen Unterschiede, daß er Eisen anzieht, welche Fähigkeit ihm früher abging. Durch Erhitzen kann ihm die Eigenschaft wieder genommen werden.

Veränderungen, welche dem Gebiete der Physik angehören, haben demnach alle etwas Gemeinsames: nach dem Aufhören der Bewegung

Bei physikalischen Vorgängen bleibt die stoffliche Natur der Körper ungedändert.

oder dem Zurückkehren in die frühere Bewegungsform bleibt keine wesentliche, stoffliche Änderung zurück.

Nicht nur der geworfene Stein, die in Schwingung versetzte Stimmgabel zeigen alle früheren Eigenschaften, wenn sie wieder zur Ruhe kommen, sondern auch das geschmolzene Eis, das verdampfte Wasser, das geglühte Platin, der elektrisch gemachte Schwefel oder Siegellack und die magnetisierten Stahlstäbe kehren in den ursprünglichen Zustand völlig zurück, wenn die eigentümlichen Arten der Bewegung, in der sie sich befanden, ihnen wieder genommen werden.

Bei chemischen Reaktionen verschwinden Stoffe und neue erscheinen an ihrer Stelle.

Wesentlich verschieden von diesen physikalischen Vorgängen sind diejenigen Prozesse, bei denen Stoffe mit ihren spezifischen Eigenschaften verschwinden und solche an ihrer Stelle erscheinen, die ganz anderer Natur sind. Diese Vorgänge der Stoffveränderung nennen wir chemische Vorgänge oder chemische Reaktionen.

Wenn wir z. B. Kalium mit Wasser in Berührung bringen, so wird es augenblicklich jedermann klar, daß hier eine tiefgreifende Veränderung dieser beiden Körper, des Kaliums und des Wassers, vor sich geht. Das silberglänzende Metall entzündet sich, brennt mit violetter Flamme, fährt auf der Wasseroberfläche zischend umher, und es entwickelt sich aus dem Wasser gleichzeitig eine Luftart, die, wenn man sie aufammelt, sich von der atmosphärischen Luft ganz verschieden zeigt; allmählich verschwindet das Kalium ganz, und man hat nun eine Flüssigkeit, welche nicht mehr reines Wasser ist. Sie schmeckt laugenhaft (wie verdünnte Seifensiedelauge) und hat unter anderem die Eigenschaft, das Rot gewisser Pflanzenfarben in Blau, das Gelb anderer in Braun zu verwandeln. Das Kalium ebenso wie das Wasser haben, indem sie miteinander in Berührung kamen, eine tiefgreifende Veränderung erfahren, so zwar, daß daraus ganz neue wesentlich verschiedene Körper entstanden sind.

Jedermann kennt die Veränderung, welche blankes Eisen oder Stahl in Berührung mit feuchter Luft erleidet. Längere Zeit letzterer ausgesetzt, verlieren Eisen und Stahl ihren Glanz. Sie bedecken sich allmählich mit einer braunroten, grobpulverigen Substanz, die wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden. Rost aber ist nicht mehr Eisen, Rost zeigt keine einzige derjenigen Eigenschaften, welche für das Eisen charakteristisch sind. Hat man das Eisen, bevor die Luft darauf einwirkte, genau gewogen, und man wägt nach der Einwirkung den gebildeten Rost, vorausgesetzt, daß sämtliches Eisen in Rost verwandelt wäre, so findet man, daß der Rost schwerer wiegt als das Eisen, eine Tatsache, welche erst verhältnismäßig spät zu allgemeiner Anerkennung gelangte.

Schon im Altertum gab es freilich naturwissenschaftlich und technisch gebildete Leute, die richtig beobachteten, und denen solche Gewichtsveränderungen nicht entgehen konnten. Sie blieben jedoch in der Minderzahl, und ein Plato, der, als feinführender Schöngestirne und glänzender Literat berühmt geworden, sich ohne die gebührende Selbstbeschränkung und ohne die mindeste Kenntnis der namentlich in Ägypten damals schon hoch entwickelten Industrie leider auch ein Urteil in chemischen Dingen anmaßte, konnte Glauben finden mit seiner Behauptung: der Vorgang des Rostens bestehe in dem Entweichen eines im metallischen Eisen wirksamen Stoffes. Noch vor 200 Jahren hat Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine geistreiche, aber natürlich hinfallige Theorie der Verbrennung, die *Phlogistontheorie*, auf diese falsche Prämisse Platos gegründet. In Wirklichkeit beruht die Bildung

des Rostes darauf, daß das Eisen sich mit gewissen in der Luft enthaltenen Stoffen vereinigt.

Wenn wir Eisenpulver oder feine Eisenfeile mit Schwefel in einer Reibschale innig mengen, so erhalten wir am Ende ein Pulver, welches weder die äußeren Eigenschaften des Eisens, noch jene des Schwefels zeigt, so daß man auf den ersten Blick glauben könnte, es sei aus dem Eisen und dem Schwefel infolge ihrer gegenseitigen Einwirkung ein neuer Körper entstanden. Dem ist aber nicht so; denn sobald wir das scheinbar gleichförmige Pulver unter der Lupe oder dem Mikroskope betrachten, können wir ohne Schwierigkeit die einzelnen Schwefelteilchen von den Eisenteilchen unterscheiden und erkennen, daß, wengleich sehr fein verteilt, doch der Schwefel Schwefel und das Eisen Eisen geblieben ist. Wenn wir ferner dieses innige Gemenge von Schwefel und Eisen mit Wasser übergießen, so sehen wir, daß der leichtere Schwefel sich in dem Wasser verteilt und allmählich, bei wiederholtem Erneuern und Abgießen des Wassers, vom Eisen getrennt werden kann, welches als ein schwerer Körper am Grunde des Gefäßes liegen bleibt.

Ganz anders aber gestaltet sich die Sache, wenn wir das innige Gemenge von Eisen und Schwefel gelinde erwärmen. Dann zeigt sich plötzlich eine sehr glänzende Feuererscheinung, und wenn dieselbe zu Ende ist, so ist in der nun schwarzen, zusammengebackenen Masse kein Eisen und kein Schwefel als solcher mehr enthalten; es ist durch die Einwirkung dieser beiden Körper aufeinander bei erhöhter Temperatur ein ganz neuer Körper entstanden, welcher weder die Eigenschaften des Eisens noch jene des Schwefels, sondern ganz andere, nur ihm eigentümliche Eigenschaften besitzt.

In das Gebiet der Chemie fallen also alle jene bei der Einwirkung der Stoffe aufeinander stattfindenden Erscheinungen, welche von einer dauernden, tiefgreifenden Veränderung des Wesens der Körper, von einer materiellen Änderung ihrer Qualität begleitet sind, alle diejenigen Veränderungen, welche die Bildung neuer Körper anzeigen.

Gebiet der Chemie.

Es ist die Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie, den Anfänger mit den Grunderscheinungen bei der gegenseitigen Einwirkung der Körper bekannt zu machen, und zwar, soweit es möglich ist, durch das Experiment selbst, indem sie diese Erscheinungen wirklich hervorrufft und vor Augen führt. Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel, Phosphor z. B. sind tote Worte für den, der die Eigenschaften dieser Körper nicht kennt; für den, der sie kennt, sind sie der Inbegriff dieser Eigenschaften.

Aufgabe der Elementar- oder Experimentalchemie.

In das Gebiet der Chemie fallen, wie bereits an Beispielen erläutert wurde, eine große Anzahl durch die wechselseitige Berührung hervorgerufener Veränderungen der Körper. Da wir aber unmöglich beurteilen können, ob durch die gegenseitige Berührung der Körper eine Veränderung derselben hervorgerufen wurde, wenn uns ihre Eigenschaften vor der Einwirkung unbekannt waren, so hat die Elementarchemie auch die Aufgabe, die Naturkörper überhaupt, ihren Ursprung, ihre Bildung, ihr Vorkommen, ihre allgemeinen Eigenschaften, ihre Zusammensetzung, ihre Gewinnung, endlich ihr Verhalten gegen andere Körper kennen zu lernen.

Die Grenzen der Chemie fallen mit denen der Welt zusammen, in der wir leben; denn wo Körper sind, da wirken sie auch aufeinander ein, und eine Menge alltäglich vor unseren Augen stattfindender Vor-

Grenzen der Chemie.

gänge fällt in den Bereich der Chemie. Das Rauchen jeder Zigarre, das Leuchten der Gasflammen, das Brennen des Öles in unseren Lampen, der Kohlen im Ofen, das Kochen unserer Speisen, das Atmen — es sind Vorgänge, zu deren Verständnis die Chemie allein den Schlüssel liefert. Sehr wichtige Funktionen unseres Lebensprozesses, des Lebensprozesses der Pflanzen, das Wachsen und Gedeihen der letzteren und ihr Verhältnis zum Boden, die Bildung unserer Erdrinde, eine Menge von Gewerben und Fabrikationszweigen beruhen auf chemischen Gesetzen und Vorgängen. Die Chemie hat daher neben dem allgemeinen Interesse, welches sie darbietet, auch ein besonderes, und dem entsprechend unterscheidet man die allgemeine oder theoretische Chemie von der angewandten. Letztere nennt man auch technische Chemie, insoweit sie die Grundlage der zu mächtiger Entwicklung gelangten chemischen Industrie geworden ist. Diese angewandte Chemie zerfällt wieder in eine Anzahl einzelner Zweige: man unterscheidet z. B. die Technik der chemischen Großindustrie im engeren Sinne, welche sich mit der Darstellung der zu Massenartikeln gewordenen Salze, Säuren und Alkalien beschäftigt, von der Hüttenchemie, die sich an den Bergbau anlehnt und die Gewinnung der Metalle und Metallpräparate auf pyrochemischem Wege zum hauptsächlichsten Gegenstande hat. Auch die Farbenchemie, die Parfümchemie, die Nahrungsmittelchemie, die Chemie der pharmazeutischen Präparate und Medikamente, sowie die Chemie der landwirtschaftlichen Produkte sind solche Zweige der angewandten Chemie.

Allgemeine
und ange-
wandte
Chemie.

Die mit Hilfe des elektrischen Stromes erzeugten chemischen Umwandlungen werden auch als besonderes Kapitel unter dem Namen Elektrochemie zusammengefaßt. Die Elektrochemie gehört zum Teil zur allgemeinen und theoretischen Chemie, hat aber auch für einige Gebiete der angewandten Chemie, z. B. für die chemische Großindustrie und für die Gewinnung der Metalle, eine große Bedeutung erlangt.

Elektro-
chemie.

Auch die allgemeine oder theoretische Chemie zerfällt in eine Reihe von Unterabteilungen. Eine Anzahl von Erscheinungen, die auf dem Grenzgebiete zwischen Chemie und Physik liegen, werden unter dem Namen physikalische Chemie abgetrennt; außerdem unterscheidet man als besondere Zweige die analytische Chemie, die physiologische Chemie u. a. m.

Eine weitere Unterscheidung der Chemie in anorganische und organische ist eine durch die historische Entwicklung unserer Wissenschaft gerechtfertigte. Die anorganische Chemie betrachtet zunächst die in der unbelebten Natur, dem sogenannten Mineralreiche, vorkommenden Materien, während sich die organische Chemie mit den in der belebten Natur sich findenden Körpern, mit den durch den Lebensprozeß der Pflanzen und Tiere gebildeten und anderen aus diesen sich ableitenden Stoffen beschäftigt. Als man dann einsah, daß durch diesen Lebensprozeß wesentlich neue Bedingungen für den chemischen Umsatz

Anorgani-
sche und
organische
Chemie.

durchaus nicht geschaffen werden, hat man doch aus Zweckmäßigkeitsgründen die Sitte beibehalten, die große Schar komplizierter Kohlenstoff- und Stickstoffverbindungen, welche zum Teil im Pflanzen- und Tierkörper eine wichtige Rolle spielen, als „organische Körper“ gesondert zu behandeln.

Die Abstammung und Bedeutung des Wortes „Chemie“ ist bis jetzt nicht mit voller Sicherheit festgestellt worden. Man hat an die griechischen Worte *χέω*, *cheo*, ich gieße, und *χυμός*, *chymos*, der Saft, gedacht; es ist aber sehr unwahrscheinlich, daß unser Wort, welches bei altgriechischen Schriftstellern in den Formen *χημία*, *χημεία*, *χημειοτική* vorkommt, wirklich griechischen Ursprungs ist. Viel wahrscheinlicher ist die zuerst von Alexander v. Humboldt ausgesprochene Ansicht, daß das Wort „Chemie“ von der Benennung abzuleiten sei, welche die Ägypter ihrem Lande gaben. Ägypten heißt nämlich *Chemi*, *Cham* oder *Chami*, das Land der schwarzen Erde, wie auch noch jetzt im Koptischen *cham* schwarz heißt. Chemie wäre sonach die Wissenschaft von *Chemi* oder dem schwarzen Lande, die Wissenschaft Ägyptens, des Landes, in welchem Chemie in der Tat mit besonderem Eifer betrieben wurde¹⁾. Als die Araber die Erbschaft des alten Industrielandes Ägypten übernahmen, wurde dem Namen unserer Wissenschaft der arabische Artikel vorgesetzt; sie hieß von da an das Mittelalter hindurch Alchemie oder auch Alchymie. Später kehrte man zu dem einfachen Namen Chemie zurück.

Etymologie
des Wortes
Chemie.

Grundgesetze des chemischen Umsatzes.

Bei den physikalischen Vorgängen bleibt das Gewicht der untersuchten Stoffe stets dasselbe. Anders bei chemischen Reaktionen. Wir wollen zwei einfache Fälle chemischer Umsetzung näher betrachten.

Das Magnesium ist ein weißes, leichtes Metall, welches durch seine Verwendung in der Photographie und in der Feuerwerkerei bekannt ist. Nähern wir ein Stück Magnesiumband einer Flamme, so verbrennt es mit lebhaftem Glanze und verwandelt sich in ein lockeres, weißes Pulver, welches man gebrannte Magnesia zu nennen pflegt.

Das „rote Präzipitat“ oder Quecksilberoxyd ist ein hochrotes, schweres Pulver. Erhitzen wir es stark in einem Reagierrohre oder in einer kleinen Retorte, so verschwindet das rote Pulver schließlich vollständig, indem sich an den kälteren Teilen des Glases Tropfen von metallischem Quecksilber niederschlagen.

In beiden Fällen ist der chemische Umsatz mit einer starken Gewichtsveränderung verbunden. Sammelt man die freilich sehr leicht verstäubende weiße Magnesia ohne Verlust, so erhält man aus 3 g Magnesium 5 g gebrannte Magnesia; von dem Quecksilberoxyd liefern dagegen 27 g nur 25 g Quecksilbermetall. Im ersten Falle ist eine starke Gewichtsvermehrung, im zweiten eine Gewichtsverminderung ein-

Bei chemischen Reaktionen treten Gewichtsveränderungen ein.

¹⁾ Auch das deutsche Wort „Schwarzkunst“ hat man auf denselben Ursprung zurückführen wollen, aber wohl mit Unrecht. Aus Nekromantie (der Kunst der Totenbeschwörung) scheint vielmehr lediglich durch Mißverständnis das Wort „Nigromantie“ entstanden zu sein, welches dann mit „Schwarzkunst“ verdeutscht wurde.

Wie gestalten sich die einfachsten chemischen Prozesse?

getreten, und die nähere Untersuchung zeigt, daß bei der Verbrennung des Magnesiums außer dem Magnesiummetall (3 g) auch noch eine gewisse Menge Sauerstoff der Luft (2 g) verschwunden, im zweiten Falle aber neben dem metallischen Quecksilber (25 g) auch noch eine gewisse Menge Sauerstoffgas (2 g) entstanden ist. Merkwürdigerweise lehrt nun die Erfahrung, daß diese beiden Arten von Umsetzungen die einfachsten sind, welche in der Chemie vorkommen. Anscheinend wäre es doch ein sehr viel einfacherer Prozeß, wenn ein Körper verschwände und nur ein neuer Stoff an dessen Stelle aufträte; dies beobachtet man aber verhältnismäßig selten, meist nur bei kompliziert zusammengesetzten Substanzen. In der Regel verschwinden mindestens zwei verschiedene Stoffe, wenn sich ein neuer Stoff bildet, oder wenn nur ein Stoff verschwindet, wie bei der Erhitzung des Quecksilberoxyds, so treten an dessen Stelle mindestens zwei neue Stoffe auf (das Quecksilbermetall und der Sauerstoff).

Dieser Umstand verdient als die erste grundlegende Erkenntnis über die Natur der chemischen Umsetzung ganz besonders hervorgehoben zu werden, denn im Verein mit den gleich zu besprechenden Gewichts- und Volumverhältnissen bildet dieser Tatbestand den sichersten Beweis für die Richtigkeit der Atomlehre, von deren Notwendigkeit uns bereits viele Beobachtungen mehr physikalischer Art, namentlich bei den Gasen und Dämpfen, überzeugt haben (S. 34 bis 43).

Synthetische und analytische Prozesse.

Wir haben also bereits bei den einfachsten chemischen Reaktionen zwei Arten wohl voneinander zu unterscheiden:

1. aus zwei Stoffen bildet sich ein neuer Stoff (synthetischer Prozeß);
2. aus einem Stoff bilden sich zwei neue Stoffe (analytischer Prozeß).

Die Bildung der weißen Magnesia aus Magnesium und Sauerstoff ist also ein synthetischer Prozeß, die Entstehung des Quecksilbers und des Sauerstoffs aus dem roten Präzipitat dagegen ein analytischer Prozeß; Magnesium und Sauerstoff vereinigen sich zu weißer Magnesia, rotes Präzipitat zerfällt in Quecksilber und Sauerstoff. Die Gewichte des Magnesiums (3 g) und des Sauerstoffs (2 g) stehen in dem festen Verhältnisse 3:2 und sind zusammen gleich demjenigen der Magnesia (5 g), woraus sich für synthetische Prozesse folgendes Gesetz ergibt:

Die Gewichte der sich zu einem neuen Stoffe vereinigenden Substanzen stehen zueinander, sowie zu dem Gewichte des gebildeten Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Bei analytischen Prozessen zeigen sich ganz analoge Gesetzmäßigkeiten; bei der als Beispiel angeführten Reaktion werden stets aus 27 g Quecksilberoxyd gerade 25 g Quecksilber und 2 g Sauerstoffgas erhalten und allgemein gilt das Gesetz:

Die Gewichte der aus einem Stoffe gebildeten neuen Stoffe stehen zueinander, sowie zu dem Gewichte des ursprünglichen Stoffes in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Denken wir uns eine größere Reihe von aufeinander folgenden teils synthetischen, teils analytischen Prozessen, und greifen wir aus der Anzahl der in diese Reaktionen eintretenden Stoffe beliebig einen heraus und ebenso einen aus der Zahl der entstandenen Stoffe, so können wir die erläuterten Gesetzmäßigkeiten in folgende allgemeine Form fassen:

Entsteht aus einem Stoffe durch chemische Umsetzung ein neuer, so steht das Gewicht des ursprünglichen Stoffes zu demjenigen des entstandenen in einem unveränderlichen Verhältnisse.

Die schärfsten Beweise für die Richtigkeit dieser Sätze hat der belgische Chemiker Stas durch eine Reihe bewundernswerter Untersuchungen erbracht. Stas, Landolt, Heydweiller, sowie ganz neuerdings A. lo Surdo haben auch Beobachtungen darüber angestellt, ob die Summe der Gewichte vor einer chemischen Reaktion ganz genau gleich der Summe der Gewichte nach der Reaktion ist. Die gelegentlich wahrgenommenen kleinen Änderungen lagen stets innerhalb der Beobachtungsfehler. Also bewährt sich auch bei chemischen Umsetzungen das allgemein gültige Gesetz von der Erhaltung der Materie (Unzerstörbarkeit und Unerschaffbarkeit des wägbaren Stoffes).

Erhaltung
der Materie.

Wir haben oben bereits zwei Arten von chemischen Prozessen kennen gelernt, nämlich die analytischen oder zerlegenden Prozesse einerseits und die synthetischen oder aufbauenden Prozesse andererseits. Während wir durch synthetische Prozesse immer zu komplizierteren Körpern gelangen, liefern uns die analytischen Prozesse Stoffe, welche einfacherer Natur sind, als das Ausgangsmaterial. Das Bleisulfat läßt sich z. B. in Bleiglätte und Schwefeltrioxyd spalten, die Bleiglätte wieder in Blei und Sauerstoff, das Schwefeltrioxyd in Schwefel und Sauerstoff. Bald gelangen wir aber zu einer Grenze: wir erhalten Stoffe, welche sich analytischen Prozessen nicht mehr unterwerfen lassen, also chemisch nicht mehr zerlegt werden können. Diese Stoffe, von denen es nur eine ganz beschränkte Anzahl gibt, bezeichnen wir als Grundstoffe oder Elemente. Man kennt gegenwärtig 78 solcher chemischen Elemente, hat aber Grund anzunehmen, daß die Zahl der wirklich vorhandenen chemischen Elemente etwas größer ist. Die Tatsache nämlich, daß noch in den letzten Jahren neue chemische Elemente entdeckt worden sind, welche sich durch die Seltenheit ihres Vorkommens bis dahin der Wahrnehmung entzogen hatten, läßt darauf schließen, daß auch in der Zukunft noch weitere Entdeckungen seltener Elemente bevorstehen (vgl. hierüber auch das Kapitel über das periodische System der Elemente am Schlusse dieses Buches). Wir können demnach die Zahl der auf der Erde vorhandenen Elemente auf ungefähr 100 schätzen, eine genaue Zahl läßt sich bis jetzt nicht angeben. Die Namen der bisher bekannten Elemente, mit den als Abkürzung benutzten Zeichen und mit den Zahlen, welche die auf Wasserstoff = 1 bezogenen Gewichte ihrer kleinsten Teile oder Atome angeben, sind in nachfolgender Tabelle in alphabetischer Ordnung zusammengestellt.

Elemente.

Atomgewichte der chemischen Grundstoffe.

Name	Zeichen	Atomgewichte			Name	Zeichen	Atomgewichte		
		original ¹⁾	gekürzt	mit zwei Dezimalen			original ¹⁾	gekürzt	mit zwei Dezimalen
Aluminium . . .	Al	26,9	27	26,9 ₁	Nickel	Ni	58,3	58	58,3 ₀
Antimon	Sb	119,3	119	119,3 ₄	Niob	Nb	93,3	93	93,2 ₅
Argon	A	39,6	39½	39,6 ₀	Osmium	Os	189,6	190	189,5 ₅
Arsen	As	74,4	74	74,4 ₅	Palladium	Pd	105,7	106	105,7 ₄
Baryum	Ba	136,4	136	136,3 ₉	Phosphor	P	30,77	31	30,77
Beryllium	Be	9,03	9	9,03	Platin	Pt	193,3	193	193,3 ₄
Blei	Pb	205,35	205	205,35	Praseodym	Pr	139,4	139½	139,4 ₁
Bor	B	10,9	11	10,8 ₆	Quecksilber	Hg	198,5	199	198,5 ₀
Brom	Br	79,36	79	79,36	Radium	Ra	223,3	223	223,3 ₃
Calcium	Ca	39,7	40	39,7 ₄	Rhodium	Rh	102,2	102	102,2 ₃
Cäsium	Cs	131,9	132	131,8 ₉	Rubidium	Rb	84,9	85	84,8 ₅
Cer	Ce	139,2	139	139,2 ₀	Ruthenium	Ru	100,9	101	100,9 ₁
Chlor	Cl	35,18	35	35,18	Samarium	Sa	149,2	149	149,1 ₅
Chrom	Cr	51,7	52	51,7 ₄	Sauerstoff	O	15,88	16	15,88
Eisen	Fe	55,5	55	55,47	Scandium	Sc	43,8	44	43,7 ₈
Erbium	Er	164,7	165	164,7 ₀	Schwefel	S	31,82	32	31,82
Fluor	F	18,9	19	18,9 ₁	Selen	Se	78,6	78½	78,5 ₈
Gadolinium	Gd	154,8	155	154,8 ₄	Silber	Ag	107,11	107	107,11
Gallium	Ga	69,5	70	69,5 ₀	Silicium	Si	28,2	28	28,1 ₈
Germanium	Ge	72	72	71,9 ₃	Stickstoff	N	13,93	14	13,93
Gold	Au	195,7	196	195,7 ₄	Strontium	Sr	86,94	87	86,9 ₄
Helium	He	4	4	3,9 ₄	Tantal	Ta	181,6	182	181,5 ₅
Indium	In	114,1	114	114,0 ₆	Tellur	Te	126,6	126½	126,6 ₄
Iridium	Ir	191,5	192	191,5 ₆	Terbium	Tb	158,8	159	158,8 ₀
Jod	J	126,01	126	126,0 ₁	Thallium	Tl	202,6	203	202,6 ₁
Kadmium	Cd	111,8	112	111,5 ₅	Thor	Th	230,8	231	230,8 ₀
Kalium	K	38,85	39	38,85	Thulium	Tu	169,7	170	169,6 ₅
Kobalt	Co	58,55	59	58,55	Titan	Ti	47,7	48	47,7 ₄
Kohlenstoff	C	11,91	12	11,91	Uran	U	236,7	237	236,7 ₄
Krypton	Kr	81,2	81	81,2 ₀	Vanadin	V	50,8	51	50,8 ₄
Kupfer	Cu	63,1	63	63,1 ₂	Wasserstoff	H	1,000	1	1,00
Lanthan	La	137,9	138	137,8 ₅	Wismut	Bi	206,9	207	206,8 ₅
Lithium	Li	6,93	7	6,98	Wolfram	W	182,6	183	182,6 ₀
Magnesium	Mg	24,18	24	24,18	Xenon	X	127	127	127,1 ₀
Mangan	Mn	54,6	54½	54,57	Ytterbium	Yb	171,7	172	171,7 ₄
Molybdän	Mo	95,3	95	95,2 ₆	Yttrium	Y	88,3	88	88,3 ₄
Natrium	Na	22,88	23	22,88	Zink	Zn	64,9	65	64,9 ₁
Neodym	Nd	142,5	143	142,5 ₂	Zinn	Sn	118,1	118	118,1 ₀
Neon	Ne	19,9	20	19,8 ₆	Zirkon	Zr	89,9	90	89,8 ₆

¹⁾ Internationale Atomgewichte für 1905. Vgl. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 1905, 38, 10.

Namentlich auf dem Gebiete der seltenen Erden sind bei weiterem Studium noch einige neue Grundstoffe zu erwarten. Der Bestätigung bedarf das Holmium und das dem Cer und Lanthan ähnliche Decipium; unsicher ist das Europium Demarçay's, das Carolinum von Baskerville und das Euxenium von K. A. Hofmann. Ähnlich steht es mit dem „Radioblei“ als angeblichem Bestandteil radioaktiver Stoffe; besser begründet ist die elementare Natur bei dem lanthanartigen Actinium (Debierne) oder Emanium (Giesel) und bei dem Radiotellur (Markwald).

Unsichere
Elemente.

Derartige auf spärliches Material gegründete Angaben sind aber mit großer Vorsicht aufzunehmen, da selbst ausgezeichnete Forscher sich bei Ankündigung neuer Grundstoffe nicht selten geirrt haben. So wurde das Didym nicht nur von Mosander 1842 als neuer Grundstoff beschrieben, sondern auch von Marignac, Hermann, Cleve, sowie von Hillebrand und Norton ziemlich eingehend untersucht, bis endlich Auer von Welsbach fand, daß die anscheinend einheitlichen Didymisalze aus einer Mischung grüner Praseodymsalze mit dem amethystfarbenen Neodymsalzen bestehen. Chruschtschoff will sogar noch ein Glaukodym daraus isoliert haben, und auch von anderen Seiten wird neuerdings die Einheitlichkeit des Praseodyms bestritten.

Angebliche
Grundstoffe.

Alle übrigen chemischen Stoffe, außer den 78 in obiger Tabelle enthaltenen, werden als Verbindungen derjenigen Grundstoffe bezeichnet, aus denen sie sich durch synthetische Prozesse bilden, und in die sie durch analytische Prozesse gespalten werden können. So sind wir z. B. berechtigt, die oben erwähnte weiße Magnesia eine Verbindung von Magnesium und Sauerstoff zu nennen, weil sie sich aus diesen beiden Elementen durch eine synthetische Reaktion bildet; mit demselben Rechte nennen wir aber auch das rote Präzipitat eine Verbindung von Quecksilber und Sauerstoff, weil es durch eine analytische Reaktion in diese beiden Elemente zerfällt.

Verbindun-
gen.

Die Grundstoffe, welche durch keinen analytischen Prozeß zerlegt werden können, unterscheiden sich auch bei synthetischen Reaktionen sehr wesentlich von den chemischen Verbindungen. Wirken zwei Grundstoffe aufeinander ein, so entsteht eine Verbindung, wie z. B. die Magnesia aus Magnesiummetall und Sauerstoff. Wirkt dagegen ein Grundstoff auf eine Verbindung ein, so kann zwar auch eine einfache Addition eintreten, dies ist aber nur ein seltener Fall. In der Regel tritt eine Substitution ein, welche zur Bildung von zwei verschiedenen Stoffen Veranlassung gibt. Das ist sehr wichtig für die Entscheidung der Frage, ob ein chemischer Stoff als Verbindung oder als Element zu bezeichnen ist.

Es gibt ver-
schiedene
Arten syn-
thetischer
Prozesse:

Addition,

Substitution

So hat es z. B. sehr lange gedauert, bis man gelernt hat, die Flußsäure in ihre Elemente (Fluor und Wasserstoff) zu zerlegen; die Flußsäure setzte jedem analytischen Prozesse, den man mit ihr auszuführen bestrebt war, den hartnäckigsten, erst im Jahre 1886 durch Moissan überwundenen Widerstand entgegen. Trotzdem ist es keinem Chemiker eingefallen, die Flußsäure als einen Grundstoff zu bezeichnen; denn wenn man Natriummetall auf die Flußsäure einwirken läßt, so entsteht nicht etwa eine Verbindung der Flußsäure mit Natrium, sondern das Natrium ersetzt den Wasserstoff in der Flußsäure, und durch diesen Substitutionsvorgang entstehen gleichzeitig zwei verschiedene Stoffe: Wasserstoffgas neben Fluornatrium.

Auch wenn zwei Verbindungen aufeinander einwirken, kann eine kompliziertere Verbindung das ausschließliche Reaktionsprodukt

und
doppelter
Umsatz.

sein; in den meisten Fällen tritt aber doppelte Umsetzung ein, welche wieder zur Bildung zweier verschiedener Stoffe führt.

So bildet sich aus Chlorsilber und Jodkalium Jodsilber und Chlorkalium, aus Quecksilberoxyd und Zinkchlorid Quecksilberchlorid und Zinkoxyd; aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure Schwefel und Wasser, aus Bleiglätte und Bleiglanz metallisches Blei und Schwefeldioxyd.

Grundstoffe verhalten sich bei chemischen Reaktionen ganz anders als Verbindungen.

Das Merkmal der Grundstoffe im Gegensatz zu den Verbindungen besteht also darin, daß ein Element analytischen Prozessen gar nicht unterworfen werden kann, und daß zwei Elemente, einem synthetischen Prozesse unterworfen, stets nur zur Bildung eines neuen Stoffes führen, welcher nie ein Element, sondern stets nur eine Verbindung sein kann.

Eine scheinbare Ausnahme von dem Satze, daß bei der Verbindung zweier Elemente nur ein neuer Stoff entsteht, wird auf S. 64 durch das Gesetz der multiplen Proportionen erklärt werden.

Verbreitung der chemischen Elemente.

Hinsichtlich der Häufigkeit ihres Vorkommens sind die chemischen Elemente voneinander ganz außerordentlich verschieden. Nachstehende Tabelle, die sich im wesentlichen auf die Berechnungen von F. W. Clarke stützt, gibt ein Bild von der Verbreitung der 18 häufigsten Grundstoffe:

	Feste Erdkruste	Weltmeer	Mittel, einschließlich der Atmosphäre
Sauerstoff	47,29 Proz.	85,79 Proz.	49,98 Proz.
Silicium	27,21 "	— "	25,30 "
Aluminium	7,81 "	— "	7,26 "
Eisen	5,46 "	— "	5,08 "
Calcium	3,77 "	0,05 "	3,51 "
Magnesium	2,68 "	0,14 "	2,50 "
Natrium	2,36 "	1,14 "	2,28 "
Kalium	2,40 "	0,04 "	2,23 "
Wasserstoff	0,20 "	10,67 "	0,94 "
Titan	0,33 "	— "	0,30 "
Kohlenstoff	0,22 "	— "	0,21 "
Chlor	0,01 "	2,08 " ¹⁾	0,15 "
Phosphor	0,10 "	— "	0,09 "
Mangan	0,08 "	— "	0,07 "
Schwefel	0,03 "	0,09 "	0,04 "
Baryum	0,03 "	— "	0,03 "
Stickstoff	0,01 "	— "	0,02 "
Chrom	0,01 "	— "	0,01 "
	100,00 Proz.	100,00 Proz.	100,00 Proz.

¹⁾ Einschließlich 0,008 Proz. Brom.

In dieser Tabelle über die chemische Zusammensetzung unserer Erde sind alle diejenigen Mengen, welche weniger als $\frac{1}{100}$ Proz. der gesamten Erdmasse betragen, vernachlässigt. Auch im übrigen sind die Zahlen, die größtenteils auf Schätzung beruhen, nur als angenäherte und nicht absolut feststehende zu betrachten. Aber auch mit dieser Einschränkung bleibt die Zusammenstellung sehr lehrreich. Sie zeigt, daß ein einziges Element, der Sauerstoff, dem Gewichte nach fast die Hälfte aller dem Menschen zugänglichen Stoffmassen ausmacht, und ein zweites Element, das Silicium, wieder mehr als die Hälfte des noch übrig bleibenden Anteils. Nach ganzen Prozenten nehmen dann nur noch die sechs Metalle Aluminium, Eisen, Calcium, Magnesium, Kalium und Natrium und allenfalls der Wasserstoff an der Zusammensetzung unserer Erdrinde teil, während die übrigen genannten Grundstoffe nur Zehntelprozente oder gar nur Hundertstelprozente des Ganzen ausmachen. Im ganzen finden aber nur 18 Elemente in der Tabelle Platz, während die übrigen 60 Elemente alle zusammengenommen kaum $\frac{1}{100}$ Prozent vom Gewicht der Erdkruste ausmachen. Diese so außerordentlich ungleichmäßige Häufigkeit der Elemente macht es verständlich, daß diejenigen Grundstoffe, welche nur ganz sporadisch und in minimalen Mengen auftreten, erst sehr spät entdeckt worden sind und zum Teil noch der genauen Charakterisierung harren (vgl. S. 60).

Nachdem wir die Erkenntnis gewonnen haben, daß sich unter den chemischen Körpern Grundstoffe befinden, welche nach ihrem Verhalten und ihren Eigenschaften streng von den Verbindungen zu unterscheiden sind, erscheinen die auf S. 56 erörterten Gesetzmäßigkeiten des chemischen Umsatzes in einem neuen Lichte. Die Gewichtsmengen, in denen sich die Elemente miteinander vereinigen, gewinnen ein ganz besonderes theoretisches Interesse insofern, als sie uns über die speziellen Eigenschaften der Elemente etwas Bestimmtes aussagen, und ein hervorragendes praktisches Interesse knüpft sich gleichzeitig an die Frage: wieviel von einem bestimmten Grundstoffe muß angewendet werden, um eine gewisse Menge einer Verbindung zu erhalten?

Stöchiometrie.

Derjenige Teil unserer Wissenschaft, welcher über die Gewichtsverhältnisse beim chemischen Umsatz Auskunft gibt, wird als Stöchiometrie bezeichnet (vom griechischen *στοιχείον*, *stoicheion*, der Bestandteil). Der Grundsatz der Stöchiometrie leitet sich direkt von den auf S. 56 entwickelten Grundregeln des chemischen Umsatzes ab, stützt sich ebenso wie jene ausschließlich auf die durch tausendfältige experimentelle Prüfung gewonnenen Erfahrungstatsachen und lautet:

Unveränderliche Gewichtsverhältnisse bei chemischen Verbindungen.

Das Gewichtsverhältnis der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Bestandteile ist ein unveränderliches; wenn Körper sich zu neuen zusammengesetzten Körpern vereinigen, so geschieht dies stets nach bestimmten, unveränderlichen relativen Gewichtsmengen ihrer Bestandteile.

Gerade in dieser Unveränderlichkeit der Gewichtsverhältnisse der Bestandteile liegt ein sehr bezeichnender Unterschied einer chemi-

schen Verbindung und eines Gemenges, in welchem die Bestandteile in veränderlichen, ganz unbestimmten und willkürlichen Verhältnissen zugegen sein können.

So vereinigen sich Chlor und Wasserstoff, zwei Elemente, zu einer chemischen Verbindung, welche wir Chlorwasserstoff nennen. Bestimmen wir das Gewichtsverhältnis, in welchem die beiden Elemente in dieser Verbindung enthalten sind, so finden wir es, wir mögen den Chlorwasserstoff analysieren, so oft wir wollen, stets unveränderlich: stets vereinigen sich zu 36,2 Gewichtsteilen Chlorwasserstoff 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 35,2 Gewichtsteile Chlor. Im Zinnober, einer Verbindung von Quecksilber und Schwefel, sind die beiden Elemente stets mit dem Gewichtsverhältnis von 4 Gewichtsteilen Schwefel auf 25 Gewichtsteile Quecksilber enthalten.

Das Gewichtsverhältnis, in welchem die Bestandteile sich in einer chemischen Verbindung finden, ist aber auch dasjenige, in welchem allein die chemische Vereinigung der Bestandteile zu der neuen chemischen Verbindung erfolgt.

Bringen wir daher, wenn wir chemische Verbindungen erzeugen wollen, ihre Bestandteile unter sonst geeigneten Bedingungen genau in dem richtigen Gewichtsverhältnisse zusammen, so vereinigen sie sich geradeauf. Wenn wir Chlorwasserstoff erzeugen wollen, so müssen wir auf 35,2 Gewichtsteile Chlor 1 Gewichtsteil Wasserstoff nehmen oder, was dasselbe ist, auf 70,4 Gewichtsteile Chlor 2 Gewichtsteile Wasserstoff usw. Was geschieht aber, wird man vielleicht fragen, wenn man zwei Körper, die sich miteinander zu einer chemischen Verbindung vereinigen können, nicht in den Gewichtsverhältnissen zusammenbringt, in welchen allein die Vereinigung erfolgt? Es vereinigen sich dann nur solche Mengen der Bestandteile, welche dem gedachten Gewichtsverhältnisse entsprechen, und das übrige bleibt unverbunden.

Wenn wir z. B. 2 Gewichtsteile Wasserstoff mit 35,2 Gewichtsteilen Chlor zusammenbringen, so vereinigt sich 1 Gewichtsteil Wasserstoff mit den 35,2 Gewichtsteilen Chlor, und 1 Gewichtsteil Wasserstoff bleibt übrig. Nehmen wir auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 38,7 Gewichtsteile Chlor, so bleiben 3,5 Gewichtsteile Chlor unverbunden.

Man hat aber stets festzuhalten, daß die Gewichtszahlen, in welchen sich die Körper miteinander vereinigen, keine absoluten, sondern nur relative, d. h. Verhältniszahlen sind, daß man daher, um Chlorwasserstoff zu bilden, nicht nötig hat, gerade 1 g Wasserstoff und 35,2 g Chlor zu nehmen, sondern nur Gewichtsmengen, welche diesem Verhältnis entsprechen. Wenn man 35,2 kg Chlor und 1 kg Wasserstoff zusammenbringt, so erhält man daraus 36,2 kg Chlorwasserstoff. Nimmt man 70,4 kg Chlor und 2 kg Wasserstoff, so erhält man 72,4 kg Chlorwasserstoff; nimmt man $2\frac{1}{4}$ kg Wasserstoff und $97\frac{1}{4}$ kg Chlor, so erhält man 100 kg Chlorwasserstoff.

Alles hier Gesagte gilt natürlich nicht bloß von den beispielsweise angeführten chemischen Verbindungen, sondern von allen überhaupt. Und zwar zeigt sich weiter folgende Gesetzmäßigkeit:

Die Gewichtsmengen, in welchen sich die Grundstoffe miteinander vereinigen, sind die gleichen (oder stehen in einem einfachen Verhältnis zu denjenigen), in welchen sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten.

Die Gewichte, in welchen sich die Körper vereinigen, sind auch diejenigen, in welchen sie sich in Verbindungen gegenseitig vertreten.

Wasserstoff und Jod vereinigen sich in dem Verhältnis von 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 126 Gewichtsteilen Jod zu einer Verbindung, die wir Jodwasserstoff nennen; lassen wir auf diesen Körper Chlor einwirken, ein Element, von welchem sich 35,2 Gewichtsteile mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff vereinigen, so beobachten wir in der Tat, daß an die Stelle der 126 Gewichtsteile Jod 35,2 Gewichtsteile Chlor treten, welche sich mit dem 1 Gewichtsteile Wasserstoff zu Chlorwasserstoff vereinigen.

Die Zahlen 126 und 35,2 drücken das Gewichtsverhältnis aus, in welchem sich Jod und Chlor mit Wasserstoff vereinigen. 35,2 Gewichtsteile sind aber zugleich die Gewichtsmenge Chlor, welche erforderlich ist, um 126 Gewichtsteile Jod aus Verbindungen auszuschleiden. 35,2 Gewichtsteile Chlor und 126 Gewichtsteile Jod sind endlich die Gewichtszahlen, in denen sich Jod und Chlor miteinander vereinigen können.

Kennt man sonach das Gewichtsverhältnis, in welchem sich ein Element mit den übrigen verbindet, so kennt man damit auch die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich alle übrigen unter sich verbinden oder vertreten können.

Den einfachsten Ausdruck für diese Gewichtsverhältnisse erhält man, wenn man ein Element konventionell = 1 setzt und die Gewichtsmengen der übrigen Elemente damit vergleicht, welche sich mit diesem einen Gewichtsteil der angenommenen Einheit vereinigen.

Die Zahlen, welche man erhält, wenn man ein Element als Einheit annimmt und vergleicht, welche kleinsten Gewichtsmengen der übrigen Elemente sich mit dieser als Einheit angenommenen Gewichtsmenge vereinigen, nennt man Verbindungsgewichte oder Äquivalentgewichte, und zwar deshalb, weil diese Zahlen das Gewichtsverhältnis anzeigen, in welchem sich die Elemente untereinander verbinden oder vertreten.

Verbindungsgewichte oder Äquivalentgewichte.

Nach dem bisher Mitgetheilten entsteht von selbst die Frage: Verbinden sich zwei Elemente stets nur in einem einzigen Gewichtsverhältnisse zu einer und derselben Verbindung, oder gibt es nicht auch Fälle, wo zwei Elemente sich miteinander in mehreren Gewichtsverhältnissen zu natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können, wo also die Verschiedenheit der Verbindungen nicht durch die qualitative Verschiedenheit der Bestandteile, sondern durch das verschiedene Gewichtsverhältnis derselben bedingt wird?

Gesetz der multiplen Proportionen.

Auch auf diese Frage gibt die Erfahrung genügende Antwort.

Zwei Elemente können sich unter ungleichen Umständen in mehr als einem Gewichtsverhältnisse zu natürlich verschiedenen Verbindungen vereinigen. Betrachtet man aber diese verschiedenen Gewichtsverhältnisse näher, so findet man stets, daß sie einfache Multipla des kleinsten Gewichtsverhältnisses darstellen.

Dieses Gesetz der multiplen Proportionen läßt sich sehr anschaulich durch die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff und mit dem Sauerstoff erläutern. Mit ein und derselben Menge Stickstoff (14 g) sind im Ammoniak 3 g Wasserstoff vereinigt, im Hydrazin 2 g, im Stickstoffammonium (stickwasserstoffsäuren Ammonium) dagegen nur 1 g Wasserstoff. Mit dem Sauerstoff gibt der Stickstoff nicht weniger als fünf verschiedene chemische Verbindungen nach folgenden Verhältnissen:

- 14 g Stickstoff auf 8 g Sauerstoff im Stickoxydul,
- 14 g Stickstoff auf 16 g Sauerstoff im Stickoxyd,
- 14 g Stickstoff auf 24 g Sauerstoff im Salpetrigsäureanhydrid,
- 14 g Stickstoff auf 32 g Sauerstoff im Stickstoffdioxyd,
- 14 g Stickstoff auf 40 g Sauerstoff im Salpetersäureanhydrid.

Jede dieser fünf Verbindungen von Stickstoff und Sauerstoff besitzt andere Eigenschaften, weil die Mengen von Sauerstoff, welche mit ein und derselben Menge von Stickstoff vereinigt sind, verschieden sind. Diese Sauerstoffmengen stehen aber, wie man sofort sieht, zueinander in dem einfachen Verhältnis:

$$1 : 2 : 3 : 4 : 5.$$

Der Schwefel gibt zwei verschiedene Verbindungen mit dem Chlor:

- 31,8 g Schwefel können 35,2 g Chlor zu Einfach-Chlorschwefel,
- 31,8 g Schwefel können aber auch 140,8 g Chlor zu Vierfach-Chlorschwefel binden.

Diese Gewichte von Chlor, welche sich mit derselben Menge von Schwefel zu vereinigen vermögen, stehen zueinander ganz genau in der einfachen Proportion 1 : 4.

Wie bei diesen Beispielen, so verhält es sich in allen Fällen. So kompliziert auch an sich das Gewichtsverhältnis sein mag, in welchem sich zwei Elemente miteinander vereinigen, die einfachsten Proportionen ergeben sich sofort, sobald wir in der Lage sind, mehrere verschiedene Verbindungen zweier Elemente vergleichen zu können. Dabei ist noch besonders zu betonen, daß das Gesetz der multiplen Proportionen mit absoluter Genauigkeit gilt.

Wir haben oben der Kürze halber angegeben, daß in den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs auf 1, 2 oder 3 g Wasserstoff immer 14 g Stickstoff enthalten seien; die genaue Zahl ist aber nicht 14,00, sondern 13,93 g (vgl. S. 58). Auch das Gewichtsverhältnis von Stickstoff zu Sauerstoff in den fünf oben genannten Stickoxyden läßt sich in Wirklichkeit nicht durch einfache runde Zahlen wiedergeben; der genaue Sauerstoffgehalt ist etwas geringer, wie bereits Stas mit aller Schärfe nachgewiesen hat. Im Stickoxydul sind nach den neuesten Untersuchungen auf 13,93 g Stickstoff nur 7,94 g Sauerstoff enthalten. Gleichzeitig hat sich aber auch gezeigt, daß im Stickoxyd auf 13,93 g Stickstoff genau 15,88 g Sauerstoff, im Salpetrigsäureanhydrid 23,82 g, im Stickstoffdioxyd 31,76 g, im Salpetersäureanhydrid 39,70 g Sauerstoff enthalten sind. Diese weniger einfachen fünf Sauerstoffgewichte, für die wir der Kürze wegen in den oben gegebenen Beispielen ganze Zahlen gesetzt haben, stehen aber untereinander ganz genau in demselben einfachen Verhältnisse wie die abgerundeten Zahlen.

Das Gesetz der multiplen Proportionen ist auf Grund der Atomlehre aufgefunden worden, und erst auf Grund dieser Lehre sind plötzlich die ungeheuren Schwierigkeiten verschwunden, welche die bis jetzt erörterten chemischen Tatsachen dem Verständnis entgegenstellten. Die Tatsachen haben somit zur Annahme der Atomlehre gezwungen.

Atomistisch-molekulare Theorie.

Die Frage nach der Konstitution der Materie steht in der neuesten Zeit ebenso im Mittelpunkte des allgemein wissenschaftlichen Interesses wie bereits im klassischen Altertum. Im wesentlichen kommen nur zwei grundverschiedene Anschauungen über den Bau der Materie in Betracht. Nach der einen, welche im Altertum von Anaxagoras vertreten wurde, ist die Materie unbegrenzt teilbar, und die Teile homogener Stoffe gleichen in jeder Hinsicht dem Ganzen, wie weit man sich auch die Teilung fortgesetzt denken möge.

Konstitution der Materie.

Anaxagoras

und

Diese Theorie des Anaxagoras war aufgestellt worden im Gegensatz zu den Angaben des klassischen Naturforschers Demokrit, welcher lehrte, daß alle Körper aus sehr kleinen Teilen von endlicher Größe bestehen, welche durch verhältnismäßig große leere Zwischenräume voneinander getrennt sind. Er nannte diese kleinen, nicht mehr zerlegbaren Teilchen Atome (von dem griechischen τέμνω, *temno*, ich schneide, mit vorgesetztem α privativum) und lehrte weiter, daß es verschiedene Atome gibt, die bestimmte Gestalt und verschiedene Gewichte besitzen.

Demokrit.

Diese Atomlehre des Demokrit ist im Altertum von Epikur und Lukrez, im Beginn des 17. Jahrhunderts namentlich durch Sennert und Gassendi weiter gepflegt und zu Anfang des 19. Jahrhunderts von Dalton in seinem „Neuen System der chemischen Weltweisheit (New system of chemical philosophy)“ für die stöchiometrischen Beziehungen der modernen Chemie verwertet worden. Seitdem sind Avogadro, Maxwell und van 't Hoff die bedeutendsten Vertreter und Förderer der Atomlehre gewesen. Es hat sich als unmöglich herausgestellt, auf Grund der Homöomerie (*ὁμοιομερία*) des Anaxagoras oder auf Grund irgend einer anderen von der Atomlehre Demokrits abweichenden Grundanschauung aus die chemischen Tatsachen zu erklären. Schon die Grundgesetze des chemischen Umsatzes, die wir auf S. 55 bereits ohne jede theoretische Voraussetzung abgeleitet haben, spotten jedes derartigen Versuches und können daher als vollgültige Beweise für die Richtigkeit der Atomlehre gelten. Nicht minder ist dies bei den auf rein physikalischer Grundlage ruhenden Gasgesetzen (S. 34 ff.) der Fall; auch die Tatsache, daß es eine beschränkte Anzahl chemischer Grundstoffe (S. 57) gibt, die sich bei chemischen Reaktionen ganz anders verhalten, als die gewaltig große Schar der chemischen Verbindungen, wird erst durch die Annahme der Atomlehre verständlich.

Entwicklung der Atomlehre im Altertum und in der Neuzeit.

Die chemischen Tatsachen lassen sich nur auf Grund der Atomlehre erklären.

Die Gasgesetze sind ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Lehre.

Energetik. Es ist der Versuch gemacht worden, die Atomlehre durch energetische Anschauungen zu ersetzen, aber ohne jeden Erfolg. Namentlich L. Boltzmann hat demgegenüber nachgewiesen, daß die Atomistik für alle exakten Naturwissenschaften unentbehrlich ist (vgl. S. 7).

Seit Avogadro unterscheidet man:

Molekül. 1. Moleküle, kleinste Massenteilchen der Körper, welche einer weiteren Teilbarkeit im physikalischen Sinne nicht mehr fähig sind, d. h. welche nicht weiter geteilt werden können, ohne in ungleichartige Teilungsstücke zu zerfallen, und

Atom. 2. Atome, kleinste Massenteilchen, welche weder im physikalischen noch im chemischen Sinne weiter teilbar sind, d. h. welche auch keine ungleichartigen Teilungsstücke mehr liefern.

Avogadro bezeichnete das Atom als „*molécule intégrante*“ oder „*molécule élémentaire*“ und nannte unser Molekül im Gegensatz dazu „*molécule constituante*“.

Diese Unterscheidung fußt demnach auf der Annahme einer doppelten Teilbarkeit: einer physikalischen, bei welcher die einzelnen Teilungsstücke unter sich gleich und gleichartig sind, und einer chemischen, bei welcher die einzelnen Teilungsstücke unter sich ungleich und ungleichartig sind.

Der Zinnober z. B. ist, wie wir bereits auf Seite 62 anführten, eine chemische Verbindung von Quecksilber und Schwefel. Ein Molekül Zinnober ist ein an der Grenze der physikalischen Teilbarkeit angelangtes, unmeßbar kleines, aber immer noch aus zwei Elementen: Quecksilber und Schwefel, bestehendes Zinnoberteilchen. Da wir aber wissen, daß der Zinnober in seine Elemente: in Schwefel und Quecksilber, zerfallen kann, so folgt daraus ohne weiteres, daß ein Molekül Zinnober einer weiteren Teilung im chemischen Sinne noch fähig sein müsse; es wird in ein kleinstes Quecksilber- und Schwefelteilchen zerfallen können, welche aber ihrerseits weder im physikalischen noch im chemischen Sinne weiter teilbar sind, denn die Elemente, und zu ihnen gehören Quecksilber und Schwefel, sind für uns unzerlegbare Körper. Ein Molekül Zinnober wird daher in Quecksilber- und Schwefel-Atome zerfallen.

Die Moleküle chemischer Verbindungen entstehen durch die Aneinanderlagerung der Atome der Grundstoffe.

Aus dem Gesagten folgt von selbst, daß von Atomen nur bei chemisch unzerlegbaren Körpern: bei den Grundstoffen die Rede sein kann, während uns diese Betrachtung darüber, ob bei den Elementen die Begriffe Molekül und Atom notwendigerweise zusammenfallen, noch im unklaren läßt. Sicher aber ist es, daß bei zusammengesetzten Körpern, bei chemischen Verbindungen, diese Begriffe auseinander fallen. Chemische Verbindungen entstehen durch die chemische Vereinigung der Elemente. Die Moleküle chemischer Verbindungen müssen daher aus Ansammlungen von Atomen bestehen, sie müssen deren mindestens zwei enthalten.

Nimmt man nun an, daß die Atome eines und desselben Grundstoffes gleich schwer, die Atome verschiedener Grundstoffe aber ver-

schieden schwer sind, so erklärt sich die Unveränderlichkeit der Zusammensetzung chemischer Verbindungen auf das ungezwungenste unter der Voraussetzung, daß die Gewichtsverhältnisse, in welchen sich die Elemente zu chemischen Verbindungen vereinigen, die relativen Gewichte ihrer Atome darstellen oder zu ihnen in nächster Beziehung stehen; denn es ist an und für sich klar, daß das Gewichtsverhältnis, in welchem sich Massen von Atomen miteinander vereinigen, in nächster Beziehung zu den relativen Gewichten der einzelnen Atome stehen müsse. Unter diesen Voraussetzungen ist es fernerhin möglich, daß das Molekül einer chemischen Verbindung durch die Vereinigung zweier oder aber mehrerer Atome entsteht, denn es kann sich ein Atom eines Elementes an ein Atom eines anderen Elementes chemisch anlagern, es können sich aber ebensogut zwei oder mehrere Atome des einen Elementes mit einem oder mehreren Atomen des anderen Elementes chemisch vereinigen.

Die Verbindungs-
gewichte
drücken die
relativen
Gewichte
der Atome
aus oder
stehen dazu
in einfachen
rationalen
Verhält-
nissen.

Moleküle
chemischer
Verbindun-
gen können
durch die
Vereinigung
zweier oder
mehrerer
Atome
entstehen.

Die Tatsachen entsprechen diesen chemischen Prämissen vollkommen. Sie ergeben, wie wir bereits wissen, daß sich die Elemente nicht selten in mehreren verschiedenen Gewichtsverhältnissen zu dann natürlich verschiedenen chemischen Verbindungen vereinigen können. Betrachtet man aber diese Gewichtsmengen näher, so findet man, daß sie stets einfache Multipla voneinander sind (Gesetz der multiplen Proportionen, vgl. S. 63). Da die Atome einer weiteren Teilung nicht fähig sind, werden auch ihre Gewichte unteilbare Größen darstellen, und es werden sich wohl zwei und mehr Atome der Elemente miteinander vereinigen können, nicht aber Bruchteile von Atomen; die Gewichtsverhältnisse der sich vereinigenden Elemente, wenn ein Element mit einem anderen in verschiedenen Gewichtsmengen zu dann natürlich auch qualitativ verschiedenen Verbindungen sich vereinigen kann, werden daher, auf dieselbe Einheit bezogen, stets einfache Multipla des einfachsten Gewichtsverhältnisses sein: in der Tat ein Gesetz, welches ohne Ausnahme ist. Ebensowenig, wie wir einen Körper als chemische Verbindung zu betrachten berechtigt sind, welcher die Bestandteile in veränderlichen, wechselnden Gewichtsverhältnissen enthielte, ebensowenig dürfen wir einen solchen als chemische Verbindung betrachten, dessen Bestandteile in einem Gewichtsverhältnisse vorliegen, welches weder das der Atomgewichte noch eines Vielfachen dieser Atomgewichte ist.

Gesetz der
multiplen
Proportio-
nen.

Das Meerwasser z. B. kann natürlich nicht eine chemische Verbindung von Kochsalz und Wasser genannt werden, denn es enthält diese Bestandteile in wechselnden Gewichtsverhältnissen; aber auch das Messing verdient den Namen einer chemischen Verbindung von Zink und Kupfer nicht. Freilich wird Messing für feinere Zwecke von recht konstanter Zusammensetzung geliefert; in dem Gußmessing für Musikinstrumente pflegt immer auf 20 Proz. Zink 80 Proz. Kupfer enthalten zu sein. Aber diese Zahlen stehen in keiner einfachen Beziehung zu den Atomgewichten des Kupfers und Zinks, und dieser Umstand berechtigt uns bereits zu dem Schlusse, daß es sich hier nicht um eine chemische Verbindung handelt.

Die Atomgewichte werden in diesem Buche auf den Wasserstoff als Einheit bezogen.

Die absoluten Gewichte der Atome sind sehr klein, sie sind von derselben Größenordnung wie die Gewichte der Moleküle, von denen wir auf Seite 37 einige angegeben haben. Man pflegt daher die Atomgewichte nicht in Grammen auszudrücken, sondern als Verhältniszahlen. So wie man als Einheit für die Volumgewichte flüssiger und starrer Körper das Wasser wählt, so pflegt man auch bei der Angabe der Atomgewichte von einem der beiden im Wasser enthaltenen Grundstoffe, dem Wasserstoff oder dem Sauerstoff, als Einheit auszugehen. Eine Einigung darüber, welcher dieser beiden Stoffe zweckmäßiger sich als chemisches Normalgewicht eigne, ist leider bis zum heutigen Tage nicht erzielt worden. In dem vorliegenden Buche soll das Gewicht eines Atomes Wasserstoff als Einheit angenommen werden. Das Wasserstoffatom ist nämlich das leichteste aller bekannten chemischen Atome und das Wasserstoffgas laut internationaler Vereinbarung das Normalgas der Physiker für die gesamte Wärmemessung (S. 32).

Ordnet man die auf Seite 58 genannten 78 Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte, so erhält man nebenstehende Tabelle. Diese einfache Anordnung gewinnt noch eine tiefere Bedeutung durch die periodisch wiederkehrenden ähnlichen Eigenschaften der Elemente. Diese Perioden, welche in der Tabelle durch Querstriche angedeutet sind, werden im Schlußkapitel genauer behandelt.

Entstehung der Zeichen für die Elemente.

Die Symbole oder Zeichen, welche in der zweiten Rubrik der Tabellen auf S. 58 u. 69 angegeben sind, haben sich in folgender Weise entwickelt. Seit dem Mittelalter benutzte man für einige Metalle alchemistische Zeichen, die an die bekannten Planetenzeichen anknüpften. Dalton übernahm diese Zeichen für die Atome dieser Elemente und bezeichnete die Atome der übrigen Elemente durch Kreise, in welche der lateinische Name des betreffenden Elementes oder eine Abkürzung desselben eingeschrieben wurde, da für die stark angeschwollene Zahl der Grundstoffe einfache geometrische Zeichen nicht mehr ausreichten. Später ließ man den das räumlich ausgedehnte Atom andeutenden Kreis ganz fort und benutzte jetzt lediglich die eingeschriebenen Buchstaben zur Bezeichnung des Atoms. Ein solches Symbol bedeutet also für den Chemiker nicht nur den betreffenden Grundstoff, sondern stets eine bestimmte Gewichtsmenge desselben, und zwar als Atomgewicht bezeichnete.

Bedeutung dieser Zeichen oder Symbole.

So bedeutet O Sauerstoff (Oxygenium), aber zugleich 15,9 Gewichtsteile Sauerstoff; H Wasserstoff (Hydrogenium), und zwar 1 Gewichtsteil; S Schwefel (Sulfur), und zwar 31,8 Gewichtsteile; N Stickstoff (Nitrogenium), und zwar 13,9 Gewichtsteile; Cl Chlor, und zwar 35,2 Gewichtsteile usw.

Da nun z. B. die Salzsäure auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 35,2 Gewichtsteile Chlor enthält, so drückt der Chemiker die Zusammensetzung der Salzsäure aus durch HCl. Die doppelte Menge Salzsäure schreibt man 2 HCl, die dreifache 3 HCl, die sechsfache 6 HCl usw.

Verbindet sich ein Element mit einem anderen nicht direkt im Verhältnis der Atomgewichte, sondern vereinigen sich zwei oder mehrere

Atomgewichte der Elemente
nach der Größe geordnet.

Name	Symbol	Atomgewicht	Name	Symbol	Atomgewicht
Wasserstoff	H	1	Zirkon	Zr	90
Helium	He	4	Niob (Kolumbium)	Nb	93
Lithium	Li	7	Molybdän	Mo	95
Beryllium	Be	9	Ruthenium	Ru	101
Bor	B	11	Rhodium	Rh	102
Kohlenstoff	C	12	Palladium	Pd	106
Stickstoff	N	14	Silber	Ag	107
Sauerstoff	O	16	Kadmium	Cd	112
Fluor	F	19	Indium	In	114
Neon	Ne	20	Zinn	Sn	118
Natrium	Na	23	Antimon	Sb	119
Magnesium	Mg	24	Jod	J	126
Aluminium	Al	27	Tellur	Te	128½
Silicium	Si	28	Xenon	X	127
Phosphor	P	31	Cäsium	Cs	132
Schwefel	S	32	Baryum	Ba	136
Chlor	Cl	35	Lanthan	La	138
Kalium	K	39	Cer	Ce	139
Argon	A	39½	Praseodym	Pr	139½
Calcium	Ca	40	Neodym	Nd	143
Scandium	Sc	44	Samarium	Sa	149
Titan	Ti	48	Gadolinium	Gd	155
Vanadin	V	51	Terbium	Tb	159
Chrom	Cr	52	Erbium	Er	165
Mangan	Mn	54½	Thulium	Tu	170
Eisen	Fe	55	Ytterbium	Yb	172
Nickel	Ni	58	Tantal	Ta	182
Kobalt	Co	59	Wolfram	W	183
Kupfer	Cu	63	Osmium	Os	190
Zink	Zn	65	Iridium	Ir	192
Gallium	Ga	70	Platin	Pt	193
Germanium	Ge	72	Gold	Au	196
Arsen	As	74	Quecksilber	Hg	199
Selen	Se	78½	Thallium	Tl	203
Brom	Br	79	Blei	Pb	205
Krypton	Kr	81	Wismut	Bi	207
Rubidium	Rb	85	Radium	Ra	223
Strontium	Sr	87	Thor	Th	231
Yttrium	Y	88	Uran	U	237.

Atome eines Elementes mit einem oder mehreren Atomen eines anderen Elementes zu dem Molekül einer chemischen Verbindung, so drückt man die Anzahl der Atome durch kleine Zahlen (sogenannte Bruchzahlen)

aus, welche man zur Rechten des betreffenden Symbols und zwar jetzt meist unter die Zeile setzt.

So bedeutet z. B. H_2O eine Verbindung von zwei Atomen Wasserstoff mit einem Atom Sauerstoff oder von 2 Gewichtsteilen Wasserstoff mit 15,88 Gewichtsteilen Sauerstoff. Die fünf verschiedenen Verbindungen des Stickstoffs mit dem Sauerstoff (S. 64) besitzen folgende Zusammensetzung:

Stickoxydul, N_2O , ist eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Stickoxyd, NO , eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit einem Atom Sauerstoff;

Salpetrigsäureanhydrid, N_2O_3 , eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit drei Atomen Sauerstoff;

Stickstoffdioxyd, NO_2 , eine Verbindung von einem Atom Stickstoff mit zwei Atomen Sauerstoff;

Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 , eine Verbindung von zwei Atomen Stickstoff mit fünf Atomen Sauerstoff.

Chemische
Formeln
und
Gleichungen.

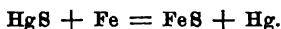
Derartige Ausdrücke für chemische Verbindungen nennt man chemische Formeln; sie bieten für die Rechnung eine große Bequemlichkeit dar und gestatten uns, chemische Vorgänge in sehr einfacher Weise in Gleichungen auszudrücken.

Wenn wir z. B. die chemische Formel der Salpetersäure



kennen, so können wir aus den Atomgewichtstafeln, sowohl aus der alphabetisch geordneten auf S. 58, als auch aus der nach ansteigenden Atomgewichten geordneten auf S. 69, mit Leichtigkeit entnehmen, daß die Salpetersäure auf je 1 Gewichtsteil Wasserstoff 13,93 (rund 14) Gewichtsteile Stickstoff und dreimal 15,88 oder 47,64 (rund 48) Gewichtsteile Sauerstoff enthält, und daraus, am bequemsten mit Hilfe der Logarithmentafel (siehe Beilage I) die prozentische Zusammensetzung der Salpetersäure berechnen. Es ergibt sich, daß das Molekulargewicht der Salpetersäure 62,57 beträgt und daß diese Verbindung 76,14 Proz. Sauerstoff, 22,26 Proz. Stickstoff und 1,60 Proz. Wasserstoff enthält.

Die Umsetzung zwischen Zinnober (Schwefelquecksilber) und Eisen z. B. schreiben wir:



Aus der Formel oder Gleichung lassen sich die Gewichtsverhältnisse beim chemischen Umsetze leicht berechnen.

Diese Gleichung gibt uns auch die Gewichtsverhältnisse, in denen die Umsetzung erfolgt: aus der Atomgewichtstabelle entnehmen wir, daß das Atomgewicht des Eisens 55,5 und dasjenige des Quecksilbers 198,5 beträgt, und finden die Molekulargewichte der Schwefelverbindungen durch einfache Addition des Atomgewichtes vom Schwefel zu diesen Werten. Es ergibt sich 87,3 für Schwefeleisen und 230,3 für Zinnober. Wir wissen somit, daß aus 230,3 kg Zinnober, den man in Arbeit nimmt, 198,5 kg Quecksilber gewonnen werden, und daß man auf je 230,3 kg Zinnober 55,5 kg Eisen nehmen muß, welche man in Form von Schwefeleisen im Gewichte von 87,3 kg im Rückstand vorfindet.

Man bedient sich dazu der Logarithmentafel.

Um diese Verhältnisse in einfachere Form umzurechnen, bedienen wir uns wieder der Logarithmentafel (Chemische Rechentafel, Beilage I). Wir suchen von den vier genannten Zahlen die Logarithmen auf, bilden deren sämtliche Differenzen und lesen dann direkt in der Tafel der Antilogarithmen ab, daß aus 100 kg Zinnober mit 24,1 kg Eisen 86,2 kg Quecksilber neben 37,9 kg Schwefeleisen erhalten werden, daß man, um 100 kg Quecksilber zu gewinnen, 116,0 kg Zinnober und 28,0 kg Eisen destillieren muß, wobei ein Rückstand von 44,0 kg Schwefeleisen hinterbleibt, daß man ferner mit 100 kg

Eisen 415,3 kg Zinnober zu 358,0 kg Quecksilber und 157,4 kg Schwefeleisen umsetzen kann, und daß endlich 100 kg Schwefeleisen im Rückstande bleiben, wenn man 263,8 kg Zinnober mit 63,5 kg Eisen erhitzt, wobei 227,4 kg Quecksilber destillieren.

Die Kenntnis derartiger chemischer Proportionen bildet nicht nur die Grundlage jeder analytischen Tätigkeit, sondern ist natürlich auch von höchster praktischer Bedeutung für den chemischen Fabrikbetrieb. Die Stöchiometrie gestattet uns, bei der Darstellung chemischer Präparate das passendste Gewichtsverhältnis, sowie die Ausbeute, d. h. die Menge des Präparates, die durch den chemischen Vorgang erhalten wird, im Voraus zu berechnen.

Solche Berechnungen bilden die Grundlage jeder analytischen Tätigkeit und jeder produktiven Fabrik-tätigkeit.

Nehmen wir bei der Darstellung des Quecksilbers aus Zinnober weniger Eisen, als den oben angegebenen Zahlen entspricht, so wird nicht aller Zinnober zersetzt und dem entsprechend zu wenig Quecksilber erhalten. Nehmen wir dagegen mehr Eisen, als oben angegeben, so bleibt der Überschuß dieses Metalles unangegriffen und kann uns nur lästig fallen, wenn wir das als Nebenprodukt entstandene Schwefeleisen gewinnen wollen.

Dieses Beispiel mag genügen, um zu zeigen, daß die Lehre von den chemischen Proportionen, die in der Atomlehre, den Atomgewichtstafeln, sowie in den chemischen Formeln und Formelgleichungen ihren sachgemäßen Ausdruck findet, nicht allein für die theoretische Chemie von höchster Wichtigkeit ist, sondern auch eine der Hauptgrundlagen der angewandten Chemie bildet und für alle ihre praktischen Zweige das unentbehrlichste Hilfsmittel geworden ist.

Leuchtet somit ohne weiteres ein, daß die Bestimmung der Atomgewichte der Elemente als eine überaus wichtige Aufgabe der Chemie erscheinen mußte, so darf doch hier gleich betont werden, daß diese Aufgabe lange Zeit als eine so überaus schwierige angesehen worden ist, daß man an der Möglichkeit ihrer eindeutigen Lösung verzweifelte. Man sprach damals nur von Verbindungsgewichten, Mischungsgewichten und Äquivalentgewichten, indem man es für vermessen hielt, sich mit dem Problem zu beschäftigen, wie schwer in Wirklichkeit die Atome der Elemente sein möchten. In den letzten Jahrzehnten ist aber unter sorgfältiger Berücksichtigung der mittlerweile auf physikalischem Gebiete gewonnenen Erfahrungen diese Aufgabe endgültig gelöst. Woher die volle Sicherheit stammt, mit der wir jetzt dieses einst so rätselhafte Problem behandeln, werden wir einsehen, wenn wir die Eigenschaften der Elemente erst genügend kennen, um sie im Zusammenhange unter allgemeineren Gesichtspunkten betrachten zu können.

Die eindeutige Bestimmung der Atomgewichte der Elemente ist erst in den letzten Jahrzehnten gelungen.

Wenn man sich die Aufgabe stellt, die Atomgewichte zu bestimmen, so muß man in erster Linie die Molekulargewichte der Elemente oder ihrer einfachsten Verbindungen kennen. Dies stößt freilich bei ganz unlöslichen und sehr schwer schmelzbaren Stoffen, wie z. B. beim Kohlenstoff, auf Schwierigkeiten, aber für alle anderen Fälle läßt sich eine oder die andere derjenigen Methoden zur Molekulargewichtsbestimmung anwenden, welche wir im Prinzip bereits kennen gelernt

Man ermittelte zuerst die Molekulargewichte und daraus die Atomgewichte.

haben (S. 38 bis 41). Einige Ausführungsformen dieser Methoden, welche sich praktisch besonders bewährt haben und daher besonders häufig angewendet werden, sollen hier noch näher beschrieben werden.

Als historisch wichtig seien zunächst die älteren Methoden der Dampfdichtebestimmung von Dumas, Gay-Lussac und A. W. Hofmann hervorgehoben. Das Dumas'sche Verfahren, welches auf der Wägung eines mit dem Dampfe angefüllten und dann geschmolzenen Ballons beruhte, erforderte zu große Substanzmengen. Gay-Lussac und A. W. Hofmann maßen dagegen das Volumen, welches eine gewogene Substanzmenge in Dampfform einnimmt. Diese Verfahren sind durch die sehr bequeme Methode von Victor Meyer (S. 74) in den Hintergrund gedrängt worden.

Methoden zur Bestimmung des Molekulargewichtes.

Methode zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Ausströmungsgeschwindigkeit.

Die Methode von Bunsen beruht auf dem S. 35 bereits erörterten Gesetze der Ausströmungsgeschwindigkeiten von Gasen (vgl. a. S. 80). In

Fig. 9.



Bunsen's Apparatur zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Gasen.

einen Quecksilberbehälter C (siehe Fig. 9) taucht das Glasrohr A, in welchem sich der Schwimmer DD mit der Spitze r und der Marke t befindet; oben an das Glasrohr ist ein eiserner Dreiweghahn angekittet. Bei v ist ein mit einer sehr feinen Öffnung versehenes dünnes Platinblech befestigt; der Stöpsel s dient nur zum Schutze der feinen Öffnung gegen Staub und wird beim Gebrauch des Apparates abgenommen. Durch den Rohrstutzen a füllt man das Glasrohr A mit dem zu untersuchenden Gase, schließt dann den Hahn und drückt den Zylinder A möglichst tief in das Quecksilber hinein. Nun dreht man den Hahn so, daß das Gas durch die feine Öffnung des Platinbleches bei v ausströmen muß; das Quecksilber dringt jetzt in das Rohr A hinein und hebt den Schwimmer DD. Man bestimmt jetzt die Zeit, welche vergeht von dem Momente an, wo die Spitze r aus dem Quecksilber auftaucht, bis zu dem Augenblicke, in dem die Marke t sichtbar wird. Diese Zeitbestimmung wird am bequemsten mit Hilfe eines Chronoskops ausgeführt, d. h. einer Uhr, welche durch einen Fingerdruck in Bewegung gesetzt und durch einen zweiten Druck wieder arretiert werden kann. Die Bestimmung wird wiederholt, nachdem man an Stelle des zu prüfenden Gases trockene Luft in das Rohr A eingefüllt hat.

Gebraucht das zu untersuchende Gas zur Ausströmung t_1 Sekunden, die Luft aber t_2 Sekunden, so ist das gesuchte Molekulargewicht

$$M = 28,76 \frac{t_1^2}{t_2^2}.$$

Während die eben beschriebene Methode nur zur Molekulargewichtsbestimmung von Gasen verwendbar ist, gestattet das Prinzip von Dulong und Petit eine allgemeinere Verwendung: es gibt zwar nur bei chemischen Grundstoffen, nicht bei Verbindungen richtige Werte, aber es ist gleichgültig, ob die betreffenden Elemente zweiatomige vollkommene Gase oder einatomige Gase oder einatomige feste oder flüssige Metalle sind (vgl. die Zahlenwerte auf S. 41). Nur für gasförmige oder dampfförmige Elemente, deren Moleküle aus mehreren locker gebundenen Atomen bestehen und beim Erhitzen Neigung zum Zerfall zeigen, ist die Methode nicht anwendbar, und ebenso nicht bei einigen festen nicht metallischen Elementen, deren spezifische Wärme in sehr hohem Grade mit der Temperatur veränderlich ist. Unter Vernachlässigung der bei den Gasen zu erhaltenden Werte wird diese Methode vielfach als ein direktes Verfahren zur Bestimmung des Atomgewichtes betrachtet, was insoweit berechtigt ist, als die Moleküle der Metalle nur aus je einem Atom bestehen und gerade dieser ihrer Einfachheit wegen gegenüber der Wärmebewegung jenes einfache Verhalten zeigen, welches in dem Gesetze von Dulong und Petit seinen Ausdruck findet. Eine Molekulargewichtsbestimmung bei einem Metall ist daher gleichzeitig eine Atomgewichtsbestimmung.

Zur Ausführung solcher Bestimmungen dient das Bunsen'sche Eiskalorimeter (Fig. 10). In dem Raume *W*, der mit reinem Wasser gefüllt und durch die Quecksilbersäule *Q* von der Außenluft abgeschlossen ist, erzeugt man eine Eismasse *E*, welche zunächst nicht zum Schmelzen kommt, weil das ganze Instrument in reinen Schnee oder reines Eiswasser eingebettet ist. Indem man nun das zu untersuchende Metall vom Gewicht *s* auf *t* Grad erhitzt und durch Lüften des Stopfens *K* in den Raum *J* einwirft, gelangt eine gewisse Menge des Eises *E* zum Schmelzen, und durch die damit verbundene Kontraktion wird eine entsprechende Menge Quecksilber angesogen, deren Gewicht *G* man bestimmt. Dann ist das gesuchte Molekulargewicht oder Atomgewicht

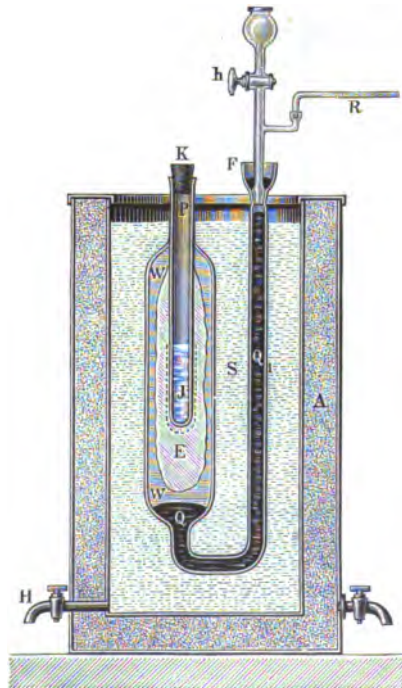
$$A = 0,0982 \frac{s \cdot t}{G}$$

Eine sehr große Genauigkeit kann man von dieser Methode nicht verlangen; ihre große Bedeutung beruht vielmehr in ihrer allgemeinen Anwendbarkeit bei allen Metallen. Diese allgemeine Anwendbarkeit ergibt sich aus folgender Tatsache. Auf S. 40 haben wir bereits die Molekulargewichte von 12 Metallen: Natrium, Kupfer, Palladium, Silber, Platin, Gold, Thallium, Blei, Kalium, Zink, Kadmium, Quecksilber angegeben, welche nach ganz anderen Methoden, nämlich teils

Molekulargewicht vollkommener Gase und fester Metalle aus der spezifischen Wärme.

Das Eiskalorimeter von Bunsen dient zur Ermittlung des Molekulargewichtes oder des Atomgewichtes der Metalle.

Fig. 10.



Eiskalorimeter von Bunsen.

aus dem osmotischen Drucke, teils aus dem Dampfdrucke berechnet worden sind. Da nun die mit dem Kalorimeter erhaltenen Zahlen für alle diese Metalle mit den auf S. 40 angegebenen Werten übereinstimmen, so sind

Fig. 11.

wir berechtigt, die Bunsen'sche Methode auch für andere Metalle als zuverlässig zu betrachten (vgl. S. 41).

Bei allen in Gas- oder Dampfzustande bekannten Körpern, gleichgültig ob sie Elemente oder Verbindungen sind, läßt sich das Molekulargewicht nach dem Luftverdrängungsverfahren von Victor Meyer bestimmen. Man benutzt dazu den in Fig. 11 abgebildeten Apparat aus Glas oder, wenn zur Vergasung eine sehr hohe Temperatur notwendig ist, ebensolche Apparate aus Porzellan oder Platin. Die Glasbirne *A* setzt sich in ein längeres Rohr *b* fort, dessen seitliches Ansatzrohr *a* in den mit Wasser gefüllten, graduierten Zylinder *m* mündet. Glasbirne und Rohr werden von dem Heizmantel *C* umschlossen; in diesem wird eine Flüssigkeit zum Sieden gebracht, deren Siedepunkt höher liegt als derjenige der zu untersuchenden Substanz. Hat die Luftsäule in dem Apparate die Temperatur der Heizflüssigkeit erreicht, was daran zu erkennen ist, daß durch *a* keine Blasen mehr aufsteigen, so stülpt man den mit Wasser gefüllten Zylinder *m* über *a* und zieht das Stäbchen *g* zurück, auf welches die in einem dünnen Glaskügelchen *e* abgewogene Substanz vorher durch einen Trichter *d* niedergelassen war. Die Substanz fällt in die heiße Birne *A*, verdampft dort in wenigen Minuten und füllt einen Teil der Glasbirne an. Eine dem Volumen dieses Dampfes entsprechende Luftmenge sammelt sich in dem Zylinder *m*, den man nach beendigtem Versuche so tief in ein Becherglas mit Wasser einsenkt, daß das Wasser innen und außen gleich hoch steht.

Beträgt das hier abgelesene Luftvolumen *v* Kubikzentimeter bei einem Barometerstande von *b* Millimeter und der Temperatur *t* Grad, so ist das gesuchte Molekulargewicht

$$M = 81\,900 \frac{s \cdot T}{v \cdot b},$$

worin *s* das Gewicht der Substanz in Grammen und *T* die absolute Temperatur bedeutet ($T = t + 273$; vgl. S. 33).

Hat man die gewöhnliche feuchte atmosphärische Luft zur Füllung der Glasbirne verwendet, so ist es nicht zulässig, die Tension des Wasser-

Das Luftverdrängungsverfahren zur Ermittlung des Molekulargewichtes vergasbarer Stoffe.



Dampfdichte nach Victor Meyer.

dampfes von dem beobachteten Barometerstande abzuziehen. Füllt man dagegen, wie dies bei der Dampfdichtebestimmung leicht verbrennlicher Körper notwendig ist, die Birne vor Beginn des Versuches mit trockenem Wasserstoff oder einem anderen indifferenten Gase, so ist man zu dieser Korrektur berechtigt. Denn das über Wasser aufgefangene, feucht gemessene Gas nimmt einen etwas größeren Raum ein als das trockene. Die Tension des Wasserdampfes e für Temperaturen von 0° bis 25° ergibt sich aus folgender Tabelle.

Ist eine Korrektur für den Dampfdruck des Wassers notwendig?

*Tension (Dampfdruck) ϑ des Wassers bei der Temperatur t .
(In Millimetern Quecksilber.)*

t	ϑ	t	ϑ	t	ϑ
-18°	1,0 mm	8°	8,0 mm	17°	14,4 mm
0°	4,6 "	9°	8,5 "	18°	15,3 "
1°	4,9 "	10°	9,1 "	19°	16,3 "
2°	5,3 "	11°	9,8 "	20°	17,4 "
3°	5,7 "	12°	10,4 "	21°	18,5 "
4°	6,1 "	13°	11,1 "	22°	19,6 "
5°	6,5 "	14°	11,9 "	23°	20,9 "
6°	7,0 "	15°	12,7 "	24°	22,2 "
7°	7,5 "	16°	13,5 "	25°	23,5 "

Für solche Stoffe, welche nur unter vermindertem Drucke unzersetzt verdampfen, evakuiert man die Victor Meyer'sche Birne, notiert die Höhe der Quecksilbersäule im Manometer, verdampft die Substanz und erkennt die durch das Dampfvolument bewirkte Druckerhöhung an dem veränderten Stand des Quecksilbers.

Das Verfahren von Ramsay und Shields zur Ermittlung des Molekulargewichts flüssiger Substanzen beruht auf der bemerkenswerten Tatsache, daß die molekulare Oberflächenenergie flüssiger Körper mit der Temperatur in ganz regelmäßiger Weise abnimmt; die Abnahme beträgt für jeden Temperaturgrad 2,10 Erg.

Molekulargewicht im flüssigen Zustande nach Ramsay und Shields.

Die Höhe h , bis zu welcher die zu untersuchende Flüssigkeit in einer Kapillare vom Radius r aufsteigt, kann direkt beobachtet werden; sie ist natürlich abhängig von der Konstanten der Schwerkraft g^1), sowie von den spezifischen Gewichten s und σ der Flüssigkeit und ihres Dampfes. Mit diesen Daten berechnet man die Oberflächenspannung γ aus der Beziehung

$$\gamma = \frac{g}{2} \cdot r \cdot h (s - \sigma).$$

Haben wir nun die Steighöhe h für zwei verschiedene Temperaturen beobachtet, deren Differenz wir mit A bezeichnen, so ergibt sich das gesuchte Molekulargewicht aus der Gleichung:

$$M = \left(\frac{2,10 A}{\gamma_1 s_1^{3/2} - \gamma_2 s_2^{3/2}} \right)^{2/3}$$

¹⁾ Die Gravitationskonstante g beträgt am Pol 9,831 m, am Äquator dagegen nur 9,780 m.

Methode
von
Kelvin-
Grün-
mach.

Die Oberflächenspannung einer Flüssigkeit kann auch abgeleitet werden aus der Länge der stehenden Wellen, welche auf ihr z. B. durch eine Stimmgabel erzeugt werden können (Kelvin, Matthiessen, Grunmach).

Das Experiment ergibt, daß, abgesehen von einigen Ausnahmen (vgl. bei Wasser), den flüssigen Substanzen im allgemeinen das gleiche

Fig. 12.



Pfeffer's
Methode.

Berechnung des Molekulargewichtes aus der Gefrierpunktniedrigung.

Molekulargewicht zukommt, welches die betreffenden Körper im gasförmigen und im festen Zustande besitzen. Unter diesen Umständen erscheint es zulässig, bei solchen Substanzen, welche sich nicht unverändert in Dampfform überführen lassen, das Molekulargewicht in Lösung zu bestimmen (vgl. S. 38).

Eine praktische Methode zur Bestimmung des osmotischen Druckes in wässrigen Lösungen hat Pfeffer ausgebildet, daß gewisse zarte Pflanzenzellen nur in Lösungen von ganz bestimmtem osmotischem Druck beständig sind. Zeigt bei dieser Untersuchung eine Lösung von S Gramm Substanz in L Gramm Wasser den gleichen Druck wie eine Lösung von s Gramm eines Stoffes von bekanntem Molekulargewicht M' in l Gramm Wasser, so ist das gesuchte Molekulargewicht:

$$M = M' \frac{s \cdot L}{S \cdot l}.$$

Der Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Gefrierpunktniedrigung (Fig. 12) besteht aus einem starkwandigen Rohr A mit dem seitlichen Ansatz A', welches in ein weiteres, kürzeres Rohr B mittels Korkes eingelassen ist; beide Rohre sind an dem Metalldeckel b eines starkwandigen Glasgefäßes C befestigt, welches dazu dient, die Temperatur in der Umgebung des Apparates konstant zu erhalten. Zu diesem Zwecke füllt man Wasser oder eine beliebige andere Flüssigkeit in das Gefäß C und mischt mit dem Rührer E.

Auch das innere Rohr A besitzt einen leicht beweglichen Rührer r und ist außerdem mit einem in hundertstel Grade getheilten Thermometer versehen (Beckmann). Die Teilung muß genau sein, während es nicht darauf ankommt, ob das Thermometer D absolut richtige Temperaturen angibt; es darf mit einem konstanten Fehler behaftet sein.

Molekulargewichtsbestimmung durch
Schmelzpunktniedrigung.

Fig. 13.

Indem man in das Rohr *A* zuerst eine abgewogene Menge *L* des Lösungsmittels bringt, dessen Schmelzpunkt bestimmt, dann eine abgewogene Substanzmenge *s* hinzubringt und wiederum den Schmelzpunkt ermittelt, findet man als Differenz der beiden Thermometerablesungen eine Änderung des Schmelzpunktes Δ . Das Molekulargewicht *M* der Substanz ergibt sich dann aus der Gleichung

$$M = \frac{k s}{\Delta L},$$

worin *k* eine von der Natur des Lösungsmittels abhängige Konstante bedeutet, welche folgende Werte annimmt:

	<i>k</i>
Für Wasser	1880
" Ameisensäure	2750
" Eisessig	3850
" Benzol	4860
" Nitrobenzol	7020
" Phenol	7440
" Naphtalin	8890.

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes durch Siedepunkterhöhung bedient man sich zweckmäßig eines Weinhold'schen Vakuumgefäßes (vgl. den Abschnitt über atmosphärische Luft), welches in Kubikzentimeter oder in Millimeter eingeteilt ist. In dieses Vakuumgefäß mit vierfach gefalteter Wandung (Fig. 13) taucht man ein Beckmann'sches Thermometer *t* (siehe oben) und leitet durch *r* und das Kugelrohr mit feinen Öffnungen *o* so lange den Dampf des Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, Wasser) ein, bis die sich anfangs schnell bildende, später aber sich kaum merklich vermehrende Flüssigkeitsschicht im Innern des gegen Wärmeausstrahlung geschützten Gefäßes durch ihre wallende Bewegung die Thermometerkugel *q* vollkommen umspült. Man liest dann den Stand des Thermometers ab, entleert das Vakuumgefäß, beschickt es mit einer abgewogenen Menge *s* der zu prüfenden Substanz und wiederholt das Dampfeinleiten, bis die Flüssigkeit wieder eben das Quecksilbergefäß des Thermometers vollständig umspült



Konstanten der Schmelzpunkterniedrigung.

Berechnung des Molekulargewichtes aus der Siedepunkterhöhung.

Kalibriertes Vakuumgefäß zur Molekulargewichtsbestimmung nach Erdmann und Unruh.

(Erdmann und Unruh). Die Differenz Δ zwischen dem vorher und jetzt abgelesenen Thermometerstande ist die Siedepunktserhöhung. Die Menge des Lösungsmittels L kann direkt in dem kalibrierten Gefäß in Kubikzenti-

Fig. 14.



Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung: g Gasbrenner, b Wasserbad, a a Asbestschutz gegen strahlende Wärme, d Dampfenwickler; w Weinhold'sches Gefäß mit Beckmann'schem Thermometer t und Korkverbindungen v und v'. Der entweichende Dampf des Lösungsmittels kondensiert sich in dem Kugelkühler c.

metern abgelesen werden; auch hier ergibt sich dann das Molekulargewicht M wie bei der Schmelzpunktmethode aus der Beziehung:

$$M = \frac{ks}{JL},$$

nur nimmt hier k ganz andere Werte an. In nachfolgender Tabelle bezieht sich k_1 auf das beim Siedepunkt in Kubikzentimetern gemessene, k_2 auf das in Grammen abgewogene Lösungsmittel.

Konstanten der Siedepunkterhöhung.

Konstanten der Siedepunkterhöhung.

Lösungsmittel	k_1	k_2	Lösungsmittel	k_1	k_2
Aceton	2210	1660	Chloroform . .	2510	3630
Anilin	4000	3200	Eisessig	2680	2510
Äthylacetat . .	3130	2590	Phenol	3560	3020
Äthylalkohol .	1550	1140	Quecksilber . .	437	5560
Äthyläther . .	3010	2080	Schwefelkohlen-		
Äthylbromid . .	3260	6280	stoff	1930	2350
Benzol	3260	2650	Wasser	538	520 .

Der durch r zuströmende Dampf des Lösungsmittels entweicht, da er innerhalb des Vakuumgefäßes keine Gelegenheit zur Kondensation findet, unverändert durch r' ; die Verbindungen mit den Rohrenden r und r' werden, wenn es sich um organische Flüssigkeiten handelt, zur Vermeidung von Kautschuk am einfachsten durch sauber gebohrte Korke v und v' hergestellt. Die gesamte Anordnung zeigt Fig. 14 (a. v. S.). Für die kurze Zeit, die man zur Einfüllung der eingewogenen Substanzmengen braucht, wird durch Lösung der Korkverbindung v das Gefäß w von dem Dampfentwickler d getrennt. Im Interesse einer gleichmäßigen Dampfentwicklung ist es aber nicht zweckmäßig, den einmal regulierten Gasbrenner g abzustellen. Man verbindet daher, um das abdestillierende Lösungsmittel weder zu verlieren, noch durch seine Dämpfe belästigt zu werden, v mit ϱ und sammelt für diese kurze Zeit das Kondensat in φ statt in f .

Aus der Dampfspannungsverminderung, die Quecksilber bei 200° bis 350° durch Auflösen von Metallen erleidet, läßt sich auch das Molekulargewicht der Metalle tonometrisch bestimmen (Ramsay); auf diesem Wege ergibt sich, wie auf dem kryoskopischen (S. 40), daß die Metalle auch im flüssigen Zustande im allgemeinen aus einatomigen Molekülen bestehen.

Ramsay's tonometrische Methode.

Methoden zur Bestimmung des Atomgewichtes.

Hat man nach der einen oder anderen der beschriebenen Methoden das Molekulargewicht eines Grundstoffes ermittelt, so handelt es sich weiter darum, festzustellen, aus wie viel Atomen das Molekül dieses Stoffes besteht. Hierfür können im wesentlichen vier Wege eingeschlagen werden.

Am einfachsten liegen die Verhältnisse bei den Metallen, die dem Gesetze von Dulong und Petit gehorchen. Ihre Moleküle bestehen nur aus einem Atom, und die Bestimmung der spezifischen Wärme (S. 73) ergibt daher mit dem Molekulargewicht gleichzeitig auch das Atomgewicht.

Bei den Gasen und Dämpfen liefert die Bestimmung der Schallgeschwindigkeit nach Kundt ein sehr bequemes Mittel, um festzustellen, ob ihre Moleküle aus einem oder aus mehreren Atomen bestehen.

Schallgeschwindigkeit nach Kundt.



Fig. 15.



Abweichungen
von
Bunsens
Prinzip.

Schallgeschwindigkeit
in Gasen.

Eine etwa 2 cm weite, 130 cm lange Glasröhre cd (Fig. 15) ist durch die Stopfen c und m geschlossen. In c ruht der Schwerpunkt des Glasstabes ab , der bei b eine lose Korkscheibe trägt. Durch Reiben mit einem feuchten Tuchstreifen versetzt man den Glasstab in Längsschwingungen, die in dem Rohre cd stehende Wellen erzeugen. Diese Wellen macht man durch eingestreutes Korkpulver oder Kieselsäureanhydrid sichtbar und mißt ihre Länge, um sie mit der Länge des Glasstabes zu vergleichen. Kennt man nun die Schallgeschwindigkeit im Glase, so kann man daraus die Geschwindigkeit in jedem Gase bestimmen, mit dem man das Rohr cd durch r_1 und r_2 gefüllt hat.

Aus der Schallgeschwindigkeit ergibt sich das Verhältnis der spezifischen Wärmen; beträgt dieses 1,67, wie bei den Edelgasen (Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon) und bei den Metalldämpfen, so bestehen die Moleküle des Gases nur aus einem Atom, und mit der Molekulargewichtsbestimmung aus der Gasdichte ist gleichzeitig auch die Atomgewichtsbestimmung fertig. Im anderen Falle erhält man viel niedrigere Werte (S. 42).

Neuerdings sind gewisse Abweichungen von dem Bunsen'schen Prinzip der Ausströmungsgeschwindigkeiten (S. 35 und 72) beobachtet worden, welche ebenfalls zur Entscheidung der Frage, ob ein Gas ein oder mehrere Atome im Molekül enthält, verwertet werden könnten. Man hat nämlich gefunden, daß einatomige Gase etwas schneller ausströmen als mehratomige Gase von gleicher Dichte. Nach unseren theoretischen Anschauungen kann dies auch gar nicht anders sein, da die Moleküle der einatomigen Gase äußerst klein sind, während die der mehratomigen Gase infolge ihrer innermolekularen Bewegung Durchmesser von einer Größe besitzen (S. 37), welche sie beim Austritt aus der engen Öffnung des Bunsen'schen Apparates merklich behindern muß. Donnan fand die Abweichung beim Argon im Vergleich zu den Hauptgasen zu $3\frac{1}{2}$ Proz.

Die sicherste und schärfste Methode zur Unterscheidung einatomiger Grundstoffe von mehratomigen und zur Bestimmung der Atomanzahl im Molekül bietet aber für alle im Gaszustande bekannten Elemente die Beobachtung der Volumverhältnisse beim chemischen Umsatz.

Die Volumverhältnisse bei den chemischen Umsetzungen, die im folgenden abgehandelt werden, liefern

den exakten Beweis, daß nicht nur das Molekül des Chlors, des Broms und des Jods, sondern auch die Moleküle des Wasserstoffs, Stickstoffs und Sauerstoffs aus je zwei gleichen Atomen bestehen. Also auch bei diesen noch bei recht niedrigen Temperaturen permanenten und bei Glühhitze nicht dissoziierenden Gasen ist die Unregelmäßigkeit, welche sie hinsichtlich ihrer spezifischen Wärme zeigen, auf eine innermolekulare Bewegung zurückzuführen, indem die beiden Atome, welche bei diesen Gasen zu je einem Molekül vereinigt sind, Schwingungen gegeneinander auszuführen vermögen. In dem Phosphor werden wir gar einen Körper kennen lernen, der einen aus vieratomigen Molekülen bestehenden, recht beständigen Dampf liefert. Andere Dämpfe, deren Moleküle den Volumverhältnissen nach ebenfalls aus einer größeren Zahl gleicher Atome zusammengesetzt sind, wie z. B. der Dampf des Schwefels oder des Arsens, sind leichter zersetzlich und gehen bei hoher Temperatur unter sehr starker Volumvermehrung in leichtere, aus zwei- oder einatomigen Molekülen bestehende Dämpfe über.

Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der chemischen Vereinigung gasförmiger Elemente.

Wenn sich gasförmige Körper miteinander vereinigen, so geschieht dies nicht nur nach unveränderlichen relativen Gewichtsmengen, sondern auch nach bestimmten einfachen Raum- oder Volumverhältnissen, welche sich nach dem Avogadro'schen Gesetze (S. 36) leicht im voraus berechnen lassen. Die Tatsache, daß sich in gleichen Räumen verschiedener Gase gleich viel Moleküle befinden, haben wir ja bereits als eine notwendige Folge der mechanischen Grundeigenschaften der Gase erkannt.

Gasförmige Körper verbinden sich nur in einfachen Raumverhältnissen.

Dieses Gesetz führt nun zu höchst merkwürdigen Folgerungen, wenn wir es auf die Umsetzung eines ganz einfachen, also aus einatomigen Molekülen bestehenden Elementargases anwenden. Da die Moleküle eines solchen Gases nicht mehr zerlegbar sind, so kann auch durch die Verbindung des Gases mit irgend einem anderen Elemente die Anzahl der vorhandenen Moleküle und damit auch der Raum, den diese einnehmen, in keiner Weise vermehrt werden.

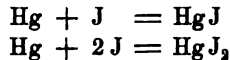
Einatomige Gase können bei chemischen Reaktionen niemals an Volumen zunehmen.

Bei den einatomigen Edelgasen Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon läßt sich dies nicht zeigen, weil sie keine Neigung besitzen, mit anderen Elementen Verbindungen einzugehen. Dagegen eignen sich die sehr reaktionsfähigen Dämpfe der Metalle dazu. Mit allen im Gaszustande bekannten Metallen läßt sich also dieses überraschende Experiment ausführen.

Werfen wir z. B. in ein mit Quecksilberdampf gefülltes Gefäß, etwa in eine erhitzte Victor Meyer'sche Birne (A in der Fig. 11 auf S. 74), festes Jod hinein, so verdampft das Jod sofort, aber eine Vermehrung des Dampfolumens tritt merkwürdigerweise dadurch nicht ein. Die Ursache liegt darin, daß das Jod in dem Maße, als es verdampft, sich sofort mit dem Quecksilber zu dampfförmigem Queck-

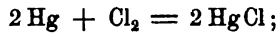
Dies läßt sich bei den Metalldämpfen experimentell nachweisen.

silberjodür HgJ oder Quecksilberjodid HgJ_2 verbindet. Da nach den Gleichungen

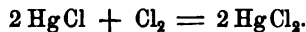


aus jedem Quecksilbermolekül ein Molekül Quecksilberjodür oder ein Molekül Quecksilberjodid wird, so bleibt die Anzahl der Moleküle und damit auch das Volumen völlig unverändert.

Leiten wir in das mit Quecksilberdampf gefüllte Gefäß Chlorgas ein, so ist die Erscheinung womöglich noch auffallender. In ein Litergefäß voll Quecksilberdampf können wir einen halben, ja sogar einen ganzen Liter Chlorgas einleiten, ohne daß das Volumen irgendwie zunimmt. Die Reaktion verläuft auch hier in zwei Phasen; nach Zugabe von einem halben Liter Chlorgas ist alles Quecksilber in Quecksilberchlorür $HgCl$ verwandelt nach der Gleichung:



bei weiterem Zuleiten von Chlorgas entsteht Quecksilberchlorid $HgCl_2$:



Auch bei diesen Reaktionen bleibt die Anzahl der Moleküle unverändert, da aus einem Quecksilbermolekül Hg nur ein Molekül Quecksilberchlorür $HgCl$ oder ein Molekül Quecksilberchlorid $HgCl_2$ entstehen kann, also auch aus einem Liter Quecksilberdampf nur ein Liter Quecksilberchlorürdampf oder ein Liter Quecksilberchloriddampf.

Erst wenn auf jedes Molekül Quecksilber ein Molekül Chlor, also auf jeden Kubikzentimeter Quecksilberdampf ein Kubikzentimeter Chlorgas zuge treten ist, verschwindet das ferner zugeleitete Gas nicht mehr, sondern trägt in normaler Weise zur Vermehrung des Dampfolumens bei.

Analog dem Jod und dem Chlor verhält sich auch gegen den Quecksilberdampf z. B. das Brom und der Schwefel. Andere Elemente verbinden sich nicht so direkt mit dem Quecksilber durch einfaches Zusammenbringen in der Wärme; stellt man aber auf Umwegen ihre Quecksilberverbindungen her, so ergibt sich das nämliche Resultat: es existiert keine einzige Quecksilberverbindung, die im Gaszustande einen größeren Raum einnimmt als das in ihr enthaltene Quecksilber. Ebenso verhält es sich mit den übrigen im Gaszustande bekannten Metallen, und wir können ganz allgemein den Satz aufstellen:

Im Dampfzustande nimmt keine Metallverbindung einen größeren Raum ein als das in ihr enthaltene Metall. Alle einfachen Metallverbindungen nehmen in Gasform bei genügend hoher Temperatur genau den gleichen Raum ein wie das darin enthaltene Metall.

Erst in dieser Allgemeinheit liegt das Überzeugende der besprochenen Tatsachen, die zu dem Schlusse führen, daß die Moleküle

Die Metalle beanspruchen im Gaszustande ebensoviel Raum wie ihre Verbindungen.

der Metalle nur aus einem Atome bestehen, und daß demgemäß die Molekulargewichte der Metalle gleichzeitig ihre Atomgewichte sind.

Bei einigen sehr bekannten, nicht metallischen Elementargasen, dem Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, läßt sich dagegen mit Leichtigkeit eine Spaltung des Moleküles in zwei Atome durch chemischen Umsatz erzielen.

Auf Seite 82 haben wir unter anderem ein Experiment beschrieben, bei welchem aus einem halben Liter Chlorgas durch Einwirkung von Quecksilberdampf ein ganzer Liter Quecksilberchlorürdampf entsteht. Dieses einzige Experiment beweist schon mit voller Schärfe, daß das Molekül des Chlorgases spaltbar ist; aus einem Volumen Chlorgas entstehen zwei Volumina Quecksilberchlorürdampf, also auch aus jedem Molekül Chlor zwei Moleküle Quecksilberchlorür nach der Gleichung:



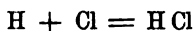
Ebenso verhält sich das Chlorgas vielen anderen Elementen gegenüber.

Läßt man z. B. im Licht oder in der Wärme auf Chlorgas Wasserstoffgas einwirken, so entstehen wiederum aus jedem Liter Chlorgas zwei Liter Salzsäuregas, also aus jedem Molekül Chlorgas zwei Moleküle Salzsäuregas. Messen wir aber die Menge von Wasserstoffgas, welche notwendig ist, um einen Liter Chlorwasserstoffgas zu erzeugen, so ergibt sich, daß auch von diesem Gase nicht ein ganzer, sondern nur ein halber Liter verbraucht wird. Dieser einfache Versuch beweist also nicht nur die zusammengesetzte Natur des Chlormoleküls, sondern gleichzeitig auch die zusammengesetzte Natur des Wasserstoffmoleküls.

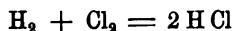
Die nichtmetallischen Gase: Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Chlor, beanspruchen dagegen nur halb so viel Raum als ihre einfachsten gasförmigen Verbindungen.

Dies liegt daran, daß ihre Moleküle zusammengesetzter Natur sind.

Auf Grund dieser Beobachtungen werden wir also die Umsetzung zwischen Wasserstoffgas und Chlorgas nicht in die einfache Form



kleiden dürfen, wie man dies früher wohl oft getan hat. Der genaue Ausdruck der Tatsachen wird vielmehr durch die Gleichung

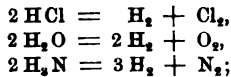


gegeben. Eine strenge Beobachtung der bei solchen Formelbildern sich darbietenden, dem Anfänger auf den ersten Blick vielleicht nebensächlich und unbedeutend erscheinenden Unterschiede ist nicht nur vom theoretischen Standpunkte aus geboten. Die richtige Formulierung der beim chemischen Umsatze gasförmiger Körper stattfindenden Reaktionen hat vielmehr gleichzeitig eine eminent praktische Bedeutung, weil die chemischen Gleichungen uns nicht allein angeben, welche Gewichtsmengen, sondern auch welche Raummengen der Gase miteinander in Reaktion treten. Wir wollen dies an einigen Beispielen

Die chemischen Formeln sind der einfachste Ausdruck nicht nur für die gewichtlichen, sondern auch für die räumlichen Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Umsetzungen.

erläutern, indem wir der oben gegebenen Bildungsgleichung des Salzsäuregases (Chlorwasserstoffgases) noch zwei andere Gleichungen beifügen.

Der Wasserstoff gibt Verbindungen nicht nur mit Chlor, sondern auch z. B. mit Sauerstoff und mit Stickstoff. Das Wasser H_2O entsteht direkt aus den beiden Elementen Wasserstoff und Sauerstoff; das Ammoniakgas NH_3 läßt sich auf Umwegen aus seinen Grundstoffen Wasserstoff und Stickstoff erhalten. Bei allen drei Verbindungen, dem Salzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniakgas, können wir eine Zerlegung in ihre Elemente durch elektrische Energie erzielen. Die Gleichungen, welche diese drei Umsetzungen schildern, lauten:



denn aus zwei Litern Salzsäuregas entsteht nur ein Liter Wasserstoffgas und ein Liter Chlorgas, aus zwei Litern Wasserdampf dagegen entstehen zwei Liter Wasserstoffgas neben einem Liter Sauerstoffgas, endlich aber aus zwei Litern Ammoniakgas drei Liter Wasserstoffgas neben einem Liter Stickgas.

Diese Versuche beweisen zugleich, daß die Moleküle aller vier besprochenen Elementargase nicht ganz einfacher Natur sind, sondern sich in je zwei Atome spalten lassen. In voller Übereinstimmung damit steht die auf Seite 42 bereits erläuterte physikalische Unregelmäßigkeit, welche gerade diese vier Gase, und mit ihnen das dem Chlor so ähnliche Brom, gegenüber den sich ganz normal verhaltenden Elementen Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon und Quecksilber zeigen.

Typen, Valenz, Affinität.

Typische Verbindungen.

Den oben besprochenen drei Verbindungen: dem Salzsäuregas, dem Wasser und dem Ammoniak, wollen wir für unsere weiteren Betrachtungen noch das Methan zugesellen, ein aus Kohlenstoff und Wasserstoff bestehendes Gas, welches nach der Formel CH_4 zusammengesetzt ist, sich in den Kohlengruben und in den Sümpfen entwickelt und daher in der Praxis meist als Sumpfgas oder Grubengas bezeichnet wird. Wir haben dann folgende Reihe von Wasserstoffverbindungen:



Man tut gut, sich diese vier Verbindungen ihrem Charakter nach genau einzuprägen, denn sie sind vorbildlich für die Zusammensetzung und die Eigenschaften sehr vieler anderer Verbindungen. Man bezeichnet die genannten vier Stoffe daher auch als typische Verbindungen. Diese Stoffe unterscheiden sich wesentlich voneinander durch die in gleichen Räumen enthaltenen ganz verschiedenen Wasserstoffmengen, die sich zueinander verhalten wie 1 : 2 : 3 : 4. Wenn es uns

möglich wäre, den Wasserstoff so aus diesen vier Verbindungen abzuscheiden, daß er ein aus einatomigen Molekülen bestehendes Gas darstellte, so würde ein Liter Salzsäuregas einen Liter, ein Liter Wasserdampf zwei Liter, ein Liter Ammoniakgas drei Liter und ein Liter Grubengas vier Liter Wasserstoff liefern. Daß die Wasserstoffvolumina in Wirklichkeit nur halb so groß gefunden werden, hat seinen Grund lediglich in der Eigentümlichkeit des Wasserstoffs, sich beim Freiwerden sofort zu zweiatomigen Molekülen zu polymerisieren.

Wenn man nun den genannten vier typischen Verbindungen andere Verbindungen zuordnet, so gelangt man zu einer weiteren Einteilung der Elemente in eine Anzahl von Gruppen. Wenn wir nämlich sehen, daß das Brom z. B. mit dem Wasserstoff eine Verbindung HBr liefert, die nach dem Typus des Salzsäuregases HCl zusammengesetzt ist, so liegt es nahe, das Brom mit dem Chlor in Parallele zu stellen; ebenso den Schwefel mit dem Sauerstoff, weil er eine Verbindung H_2S liefert, den Phosphor mit dem Stickstoff, weil seine Wasserstoffverbindung nach der Formel PH_3 zusammengesetzt ist, und endlich das Silicium und das Zinn mit dem Kohlenstoff, weil sie Verbindungen SiCl_4 und SnCl_4 liefern, welche nach dem Typus des Grubengases zusammengesetzt erscheinen. Man bezeichnet ferner als Valenz oder Wertigkeit die Eigentümlichkeit gewisser Elemente, mit Vorliebe nur eine ganz bestimmte Anzahl von Wasserstoffatomen oder auch von Chloratomen oder damit verwandten anderen Atomen zu binden.

Die Grundstoffe, welche Verbindungen des gleichen Typus geben, bilden eine Gruppe.

Valenz.

Was die Atome veranlaßt, zu zusammengesetzten Molekülen sich zu vereinigen, wissen wir nicht. Die rätselhafte Kraft, welche in ihnen dabei wirksam ist und alle Äußerungen chemischer Energie hervorruft, nennt man Affinität oder Verwandtschaft. Früher brauchte man speziell für die Erscheinungen des doppelten Umsatzes auch vielfach das Wort Wahlverwandtschaft.

Affinität.

Diese Ausdrücke sind sehr alt, haben ihre bestimmte Geschichte und werden sich vor der Hand wohl kaum beseitigen lassen, obwohl sie so unglücklich wie möglich gewählt sind. Schon eine ganz oberflächliche Betrachtung chemischer Vorgänge zeigt nämlich, daß nicht diejenigen Atome die größte Affinität zueinander zeigen, welche verwandte Eigenschaften besitzen, sondern daß im Gegenteil die Elemente sich am festesten binden, deren Eigenschaften ganz unähnlich sind. Dieser Umstand weist auf eine Analogie zwischen den Affinitätserscheinungen und den elektrischen Erscheinungen hin, da auch bei der Elektrizität die polar entgegengesetzt geladenen Körper sich am stärksten anziehen. In der Tat sind seit Berzelius eine Reihe von Versuchen gemacht worden, die chemische Wahlverwandtschaft auf elektrische Erscheinungen zurückzuführen. Diese Bestrebungen haben eine Lösung des Rätsels der chemischen Affinität bis jetzt aber nicht gebracht, auch nicht einmal ein sicheres Maß für die Größe der Affinität ergeben.

Elektrische Spannungsreihe.

Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei festen Körpern.

Die Krystallformen.

Amorphe
und krystal-
lisierte
Körper.

Geht ein Körper aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustande in den festen Zustand über, so bleibt er in der Regel nicht gestaltlos oder amorph, wie wir dies etwa bei erstarrendem Glase oder gerinnendem Eiweiß beobachten. Die meisten Körper scheiden sich vielmehr beim Festwerden in mehr oder weniger wohlausgebildeten Krystallen ab. Sowohl bei den natürlich vorkommenden Mineralien als auch bei den künstlich dargestellten chemischen Körpern bildet die Krystallform ein wichtiges Merkmal zur Erkennung und Unterscheidung, da sie in naher Beziehung zur chemischen Natur der Stoffe steht.

Zonen-
gesetz.

Die mannigfaltigen Formen oder Flächen, die sich an den Krystallen eines und desselben Körpers beobachten lassen, sind alle verbunden durch das Zonengesetz, welches im Jahre 1806 von Ch. S. Weiß erkannt worden ist. Mit Hilfe dieses Gesetzes kann man, von vier Grundflächen eines Krystalles ausgehend, nicht nur seine übrigen wirklich vorhandenen, sondern auch alle an ihm überhaupt möglichen Flächen ableiten. Alle Flächen auch der verschiedenen Krystalle desselben Körpers stehen untereinander im Zonenverbande.

Gesetz der
rationalen
Achsen-
schnitte.

Aus dem Zonengesetz läßt sich weiter das Gesetz der rationalen Achsenschnitte ableiten. Wählt man drei sich schneidende Kanten eines Krystalles als Achsen, nennt die zugehörige Ecke den Achsenmittelpunkt und denkt sich alle Flächen des Krystalles parallel verschoben, bis sie sämtlich die erste Achse im gleichen Abstände vom Achsenmittelpunkt schneiden, so schneiden sie die zweite und dritte Achse in Abständen vom Achsenmittelpunkte, welche sich bei geeigneter Wahl der Achsen bei jeder einzelnen durch einfache ganze Zahlen darstellen lassen. Dieses zuerst, wenn auch in etwas anderer Form, von Häüy ausgesprochene Gesetz erinnert sehr an das bezüglich der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen geltende Gesetz der multiplen Proportionen (S. 63). Die Achsenabschnitte, welche von den Flächen hervorgebracht werden, bezeichnet man auch als Parameter. Legt man die Parameter der Grundform als Achsenlängen zu Grunde, so erhält man für die Flächen anderer Formen Parameterkoeffizienten, auf welche sich die Weiß'schen und Naumann'schen Symbole gründen. Die in diesem Buche gebrauchten Miller'schen Symbole geben die reziproken Werte.

Krystall-
klassen,
Krystall-
systeme.

Aus dem Zonengesetze und dem Gesetze der rationalen Achsenschnitte läßt sich ableiten, daß es überhaupt nur 32 verschiedene Symmetriearten der Krystalle oder Krystallklassen geben kann; man teilt sie je nach der Wahl der Achsen, die sich aus den Symmetrieverhältnissen der Krystalle ergibt, in sechs Krystallsysteme ein. Von den 32 möglichen Krystallklassen sind jedoch nur etwa 19 von besonderer Wichtigkeit für die anorganische Chemie. Diese 19 Klassen sind in der folgenden Zusammenstellung nach der jedesmaligen Form allgemeinsten Art oder nach ihrer flächenreichsten Form benannt. In Klammern steht dabei die ebenfalls übliche Naumann'sche Bezeichnung.

I. Reguläres System.

1. *Hezakisoktaëdrische (regulär-holoëdrische) Klasse;*
2. *Hezakis tetraëdrische (tetraëdrisch-hemiëdrische) Klasse;*
3. *Dyakis dodekaëdrische (pentagonal-hemiëdrische) Klasse;*
4. *Tetraëdrisch-pentagondodekaëdrische (tetartoëdrische) Klasse.*

II. Hexagonales System.

5. *Dihexagonal-bipyramidale (hexagonal-holoëdrische) Klasse;*
6. *Dihexagonal-pyramidale (holoëdrisch-hemimorphe) Klasse;*
7. *Ditrigonal-skalenoëdrische (rhomboëdrisch-hemiëdrische) Klasse;*
8. *Hexagonal-bipyramidale (pyramidal-hemiëdrische) Klasse;*
9. *Ditrigonal-pyramidale (rhomboëdrisch-hemimorphe) Klasse;*
10. *Rhomboëdrische (rhomboëdrisch-tetartoëdrische) Klasse;*
11. *Trigonal-trapezoëdrische (trapezoëdrisch-tetartoëdrische) Klasse.*

III. Tetragonales System.

12. *Ditetragonal-bipyramidale (tetragonal-holoëdrische) Klasse;*
13. *Tetragonal-skalenoëdrische (sphenoidisch-hemiëdrische) Klasse.*
14. *Tetragonal-bipyramidale (pyramidal-hemiëdrische) Klasse;*

IV. Rhombisches System.

15. *Rhombisch-bipyramidale (rhombisch-holoëdrische) Klasse;*
16. *Rhombisch-pyramidale (hemimorphe) Klasse;*
17. *Rhombisch-bisphenoidische (hemiëdrische) Klasse.*

V. Monoklines System.

18. *Prismatische (monoklin-holoëdrische) Klasse.*

VI. Triklines System.

19. *Pinakoidale (triklin-holoëdrische) Klasse.*

Die Klasse, welcher ein Krystall angehört, wird bestimmt durch Messung seiner Winkel (goniometrische Untersuchung) und darauf begründete Berechnung des Achsenverhältnisses und der Flächensymbole, sowie womöglich aus der Beobachtung einer Form allgemeinsten Art; ferner durch die Prüfung der optischen Eigenschaften (einfache oder doppelte Lichtbrechung, optische Achsen usw.) sowie der polaren Pyroelektrizität (welche auf Hemimorphie hindeutet); endlich durch die Beobachtung der Lösungserscheinungen (Ätzfiguren) auf den Krystallflächen. Diese chemische Methode der Krystallprüfung gewinnt mehr und mehr an Bedeutung; die Ätzfiguren beweisen, daß die Krystalle in verschiedenen Richtungen eine verschiedene Lösungsgeschwindigkeit und Reaktionsgeschwindigkeit chemischen Einflüssen gegenüber besitzen und zwingen damit zu der Annahme, daß die kleinsten Teile eines Krystalles, also seine Moleküle, in einer ganz bestimmten regelmäßigen Weise zueinander angeordnet sind. Die Lösungserscheinungen auf den Krystallflächen lassen jede einzelne Krystallklasse erkennen, was von der optischen und elektrischen Untersuchung nicht immer gilt.

Krystallbestimmung.

Zweiter Teil.

Metalloide.

Die meisten Grundstoffe haben metallische Eigenschaften.

Bei weitem die Mehrzahl der auf S. 58 und 69 aufgeführten 78 chemischen Grundstoffe sind feste, mehr oder weniger leicht schmelzbare Körper von hohem Glanze und außerordentlicher Undurchlässigkeit für das Licht, welche Wärme und Elektrizität gut leiten und zwar im kalten Zustande noch besser als im erhitzten. Diese Grundstoffe nennen wir Metalle; wir zählen deren 57.

Nur wenige machen eine Ausnahme.

Während wir somit den metallischen Zustand als den normalen bei den Grundstoffen betrachten müssen, zeigt eine verhältnismäßig kleine Schar von Elementen wesentlich abweichende Eigenschaften. Zum Teil gasförmig oder doch leicht flüchtig, zum Teil starr bis zur Unschmelzbarkeit, leiten sie Wärme und Elektrizität schlecht und zwar im kalten Zustande noch schlechter als im erhitzten. Ihnen fehlt der Metallglanz; sie werden Nichtmetalle oder Metalloide genannt. Die Mannigfaltigkeit der Erscheinungen, welche die Nichtmetalle bei chemischen Reaktionen darbieten, veranlaßt uns, diese Gruppe von Elementen zuerst abzuhandeln.

Von den 78 Elementen wollen wir folgende 21 Grundstoffe als Metalloide bezeichnen:

Antimon	Germanium	Sauerstoff
Argon	Helium	Schwefel
Arsen	Jod	Selen
Bor	Kohlenstoff	Silicium
Brom	Krypton	Stickstoff
Chlor	Neon	Wasserstoff
Fluor	Phosphor	Xenon.

Die Grenze ist keine scharfe.

Diese Auswahl bleibt bis zu einem gewissen Grade eine willkürliche, denn einige der genannten Grundstoffe, z. B. das Antimon und das Germanium, nähern sich in ihren Eigenschaften den Metallen. Eine strenge Grenzlinie läßt sich eben überhaupt nicht ziehen; wir werden später unter den Metallen wieder solche kennen lernen, welche, wie z. B. das Osmium, stark zu den Metalloiden hinneigen.

Diejenigen Metalloide, welche nur ein Atom Wasserstoff zu binden vermögen, können wir als einwertig von den übrigen absondern, welche sich, je nachdem ihre Wasserstoffverbindungen nach dem Typus

(S. 84) des Wassers, des Ammoniaks oder des Sumpfgases zusammengesetzt sind, in drei weitere Gruppen ordnen. Dazu kommen als fünfte Unterabteilung die Edelgase, welche, ähnlich den Edelmetallen, allen chemischen Einflüssen widerstehen.

<i>Einwertig:</i>	<i>Zweiwertig:</i>	<i>Dreiwertig:</i>	<i>Vierwertig:</i>	<i>Ohne Verbindungs-</i> <i>fähigkeit:</i>
Wasserstoff	Sauerstoff	Stickstoff	Kohlenstoff	Helium
Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium	Neon
Brom	Selen	Arsen	Germanium	Argon
Jod		Antimon		Krypton
Fluor		Bor		Xenon.

Da diese Wertigkeit oder Valenz der Metalloide aber häufig eine andere wird, wenn wir nicht die Verbindungen mit Wasserstoff, sondern z. B. diejenigen mit Sauerstoff der Betrachtung zugrunde legen, so müssen wir die Valenz als eine zwar wichtige, aber doch nicht unveränderliche Eigenschaft dieser Grundstoffe auffassen. Die Angabe der Wertigkeit eines Elementes wird uns daher zunächst mehr als mnemotechnisches Hilfsmittel von Nutzen sein. Denn gehen wir der Sache auf den Grund, und beachten wir, daß Chlor, Brom, Jod in gewissen Verbindungen dreiwertig, fünfwertig und siebenwertig auftreten, während dem Wasserstoff und dem Fluor die Fähigkeit dazu ganz abgeht; daß Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon in vielen Verbindungen fünfwertig sind, daß Bor dagegen sich ausschließlich dreiwertig zeigt: so erhellt, daß in den oben gewonnenen vier Gruppen von Nichtmetallen doch zum Teil noch sehr heterogene Elemente beieinander stehen. Um festere Merkmale für die Gruppierung zu gewinnen, werden wir daher noch etwas näher auf das Wesen des metalloiden Zustandes eingehen müssen.

Die Valenz der Metalloide ist keine unveränderliche Eigenschaft.

Die Ursachen, aus welchen die Metalloide in ihren Eigenschaften vom normalen metallischen Zustande abweichen, sind sehr verschieden. Wir können nach dieser Richtung sechs Gruppen von Nichtmetallen unterscheiden. Drei Elemente, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, bilden Moleküle von je zwei sehr fest miteinander verbundenen Atomen; dadurch ist ihr Verbindungsvermögen so vollständig befriedigt, daß diese Moleküle fast gar keine anziehende Kräfte aufeinander ausüben und daher vollkommene Gase sind; fünf andere, nämlich die oben genannten Edelgase, besitzen anscheinend keine Affinitätskräfte, haben schon in freiem Atomzustande Gasform und kommen daher dem Verhalten eines idealen Gases (S. 34) noch erheblich näher, als jene drei Hauptgase. Anders verhält sich der Schwefel (mit dem Selen), welcher im festen Zustande offenbar ein recht hohes Molekulargewicht besitzt, in Dampfform bei höherer Temperatur aber zweiatomige Moleküle gibt; der Phosphor mit dem Arsen und Antimon bildet eine weitere Gruppe, welche durch die Neigung zur Bildung vieratomiger Moleküle charakterisiert ist. Endlich ist eine weitere Gruppe sehr

Einstellung der Metalloide in sechs Gruppen.

flüchtiger Elemente gekennzeichnet durch zweiatomige Moleküle, welche eine überraschend große Reaktionsfähigkeit und Neigung zum Zerfall in einatomige Moleküle zeigen: dies sind die Halogene. Die letzte Gruppe bildet im Anschluß an den Kohlenstoff eine kleine Zahl starrer, sehr schwer flüchtiger Grundstoffe, ausgezeichnet durch die große Festigkeit, mit welcher ihre Atome sich mit gleichen Atomen zu größeren Molekülen vereinigen. Wir werden demgemäß die Metalloide in dieser Reihenfolge behandeln:

<i>I. Gruppe</i> (Hauptgase):	<i>II. Gruppe</i> (Edelgase):	<i>III. Gruppe</i> (Schwefelgruppe):
Sauerstoff	Helium	Schwefel
Wasserstoff	Neon	Selen.
Stickstoff.	Argon	
	Krypton	
	Xenon.	
<i>IV. Gruppe</i> (Halogene):	<i>V. Gruppe</i> (Phosphorgruppe):	<i>VI. Gruppe</i> (Kohlenstoffgruppe):
Chlor	Phosphor	Bor
Brom	Arsen	Kohlenstoff
Jod	Antimon.	Silicium
Fluor.		Germanium.

I. Gruppe:

Hauptgase.

Sauerstoff, O.

Synonyma: Oxygenium; Dephlogistisierte Luft, Feuerluft, Lebensluft, Atemluft; Oxygène (franz.); Oxygen (engl.); Кислородъ (Kislorod, russ.); Oxigeno (span.).

Atomgewicht: O = 15,879. Zweiwertig (auch vier- und sechswertig).
 a) Sauerstoffgas, O₂ = 31,758. Schmelzpunkt — 227°. Siedepunkt — 182 $\frac{1}{2}$ °. Spezifisches Gewicht des flüssigen Sauerstoffs beim Siedepunkt 1,13 (Wasser = 1). Gasdichte 31,762 (Wasserstoffgas = 2); 1,1045 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 1 Liter bei 0° und 760 mm Barometerstand wiegt unter dem 45. Breitengrade im Meeresniveau 1,4292 g.

b) Ozon, O₃, siehe S. 110.

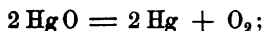
Vorkommen.

Der Sauerstoff ist, wie wir bereits aus der Tabelle auf S. 60 ersehen haben, derjenige Grundstoff, welcher in der größten Menge auf unserer Erdrinde vorkommt. Wasser, Luft und Erde — alles dies sind sauerstoffhaltige Stoffe, aber nur die Luft enthält ihn im freien Zustande. In der Uratmosphäre scheint er nicht vorhanden gewesen zu sein (Lord Kelvin, Stevenson), sondern sich erst durch die Tätigkeit der irdischen Flora im Zusammenhange mit den Kohle-

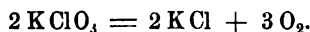
ablagerungen gebildet zu haben. Trockene Luft enthält davon über 23 Proz.; die Felsgesteine, durch deren Verwitterung die Erde entsteht, enthalten 44 bis 48 Proz. Sauerstoff, und reines Wasser enthält sogar 88,8 Proz. Sauerstoff.

In der Natur bilden sich täglich große Mengen von Sauerstoffgas durch die Tätigkeit der grünen Pflanzenteile, welche unter Mitwirkung des Sonnenlichtes Kohlendioxyd und Wasser unter Sauerstoffentwicklung zu zerlegen vermögen. Bildung.

Zur Darstellung von Sauerstoff kann man von der Luft ausgehen, welche das Sauerstoffgas in freiem Zustande enthält; es ist aber nicht ganz leicht, dieses Element aus der Luft in reinem Zustande zu gewinnen, da die Scheidung von den übrigen luftförmigen Bestandteilen der Atmosphäre, namentlich die Scheidung von Stickstoff, welcher die Hauptmenge der atmosphärischen Luft ausmacht, erhebliche Schwierigkeiten verursacht. Leichter erhält man reinen Sauerstoff durch Elektrolyse (Fig. 7 und 8, S. 48); dabei liefert jedes Ampère in der Stunde 0,29837 g Sauerstoff, gleich 209 ccm Sauerstoffgas (vgl. auch S. 126). Das bequemste Ausgangsmaterial zur Darstellung von Sauerstoff bieten aber eine Anzahl sauerstoffreicher Verbindungen, welche sich leicht unter Freiwerden von Sauerstoff zersetzen. Zum Teil tun sie dies schon beim einfachen Erhitzen; das „rote Präzipitat“ oder Quecksilberoxyd gibt dabei, wie wir schon auf S. 55 gesehen haben, die Gesamtmenge seines Sauerstoffs ab nach der Gleichung Darstellung:



ähnlich verhält sich das Kaliumchlorat oder chloresäure Kalium, welches 39,17 Proz. Sauerstoff enthält und diesen bei hoher Temperatur vollständig abgibt: aus Luft,
durch Elektrolyse,
aus sauerstoffreichen Verbindungen,

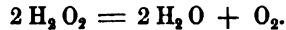


Andere Körper, wie z. B. der Salpeter, geben beim Erhitzen nur einen Teil ihres Sauerstoffs ab; wieder bei anderen, z. B. beim Braunstein (Mangandioxyd) oder beim Kaliumdichromat (rotes chromsaures Kalium), wird die Sauerstoffentwicklung durch Zugabe starker Säuren (Schwefelsäure) erleichtert. Eine kleine Gruppe von Verbindungen endlich liefert schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff: die Radiumsalze und die Oxykobaltisalzsalze schon beim Übergießen mit Wasser, andere Substanzen erst dann, wenn sie mit fein verteilten Edelmetallen, mit Metallsalzen oder auch mit gewissen anderen sauerstoffreichen Substanzen in Berührung gebracht werden.

So ist z. B. das Wasserstoffsperoxyd ein Körper, der neben kaum 6 Proz. Wasserstoff 94,08 Proz. Sauerstoff enthält und die Hälfte dieser Sauerstoffmenge sehr leicht abgibt. In reinem Zustande läßt sich das Wasserstoffsperoxyd einige Zeit aufbewahren; sehr viele Körper veranlassen es aber, unter lebhaftem Aufschäumen die Hälfte seines Sauer-

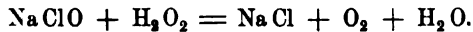
aus Wasserstoffsuper-
oxyd.

stoffs in Gasform abzugeben und sich dabei in einfaches Wasser zu verwandeln:



Sauerstoff
aus Wasser-
stoffsuper-
oxyd mit
Hypo-
chloriten.

Besonders geeignet zur Darstellung von Sauerstoff ist nun die Einwirkung anderer sauerstoffhaltiger Körper auf Wasserstoffsupperoxyd, wenn diese sauerstoffhaltigen Körper in Berührung mit Wasserstoffsupperoxyd auch ihrerseits veranlaßt werden, Sauerstoff abzugeben. Dies tun z. B. das rote chromsaure Kalium, das Kaliumpermanganat (übermangansaure Kalium) und die Hypochlorite (unterchlorigsaurer Salze). Letztere geben dabei die Gesamtmenge ihres Sauerstoffs ab; für das Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurer Natrium), dessen Lösung als Bleichflüssigkeit (Eau de Labarraque) allgemein bekannt ist, läßt sich diese Reaktion durch folgende Gleichung wiedergeben:



Nach den auf S. 70 angestellten Betrachtungen ist es leicht, die Menge des Sauerstoffgases zu berechnen, welche nach dieser Gleichung frei wird, wenn man sich nur merkt, daß die Gase bei Zimmertemperatur in je 24 Litern ein Mol oder Grammmolekül enthalten (S. 39). Um einen Liter Sauerstoff zu entwickeln, hat man also nach obigen Gleichungen nur $\frac{1}{24}$ Mol oder 3,1 g Natriumhypochlorit nötig, während von Quecksilberoxyd $\frac{1}{12}$ Mol oder 25,2 g, von Kaliumchlorat $\frac{1}{24}$ Mol oder 3,4 g erforderlich sind. Bei Zersetzung des Wasserstoffsupperoxyds für sich liefert $\frac{1}{12}$ Mol oder 2,8 g einen Liter Sauerstoff, während bei Zersetzung mit Natriumhypochlorit $\frac{1}{24}$ Mol oder 1,4 g Wasserstoffsupperoxyd genügen. In der Praxis nimmt man statt des Natriumhypochlorits das Calciumhypochlorit, welches in dem Chlorkalk oder Bleichkalk jederzeit leicht zugänglich ist. Die Einzelheiten der Methoden, welche sich im Laufe vieljähriger Erfahrung als praktisch zur Bereitung von Sauerstoff bewährt haben, sollen erst S. 101 bis 104 behandelt werden, da es uns hier zunächst darauf ankam, einen allgemeinen Überblick über die Wege zu geben, welche zur Entwicklung dieses Gases eingeschlagen werden können.

Eigen-
schaften.

Farbloses,
geruch- und
geschmack-
loser Gns.

Die äußeren Eigenschaften des Sauerstoffs sind von denen der uns umgebenden atmosphärischen Luft wenig verschieden. So wie letztere ist er vollkommen durchsichtig, farblos, geruchlos, geschmacklos; dagegen besitzt er ein etwas höheres Volumgewicht als diese; denn setzen wir das Volumgewicht der atmosphärischen Luft = 1, so ist jenes des Sauerstoffs 1,1045. Ferner ist sein Lichtbrechungsvermögen geringer als das der atmosphärischen Luft, es verhält sich zur Strahlenbrechung der letzteren wie 0,8616 : 1.

Stellen wir eine mit atmosphärischer Luft gefüllte Flasche neben eine solche, welche Sauerstoff enthält, und neben diese eine leere, d. h. luftleer gepumpte, so können wir durch unsere äußeren Sinne keinerlei Unterschied wahrnehmen, da eben diese beiden Gase durch die Abwesenheit derjenigen Eigenschaften ausgezeichnet sind, welche auf unsere äußeren Sinne wirken. Davon, daß zwei dieser Flaschen Gase enthalten, sonach nicht im eigentlichen Sinne leer sind, können wir uns aber leicht überzeugen. Bringen wir nämlich den Inhalt dieser Flaschen in ein Medium, welches nicht gasförmig, sondern flüssig ist und die fraglichen Gase nicht aufzulösen vermag: öffnen

wir z. B. die Flaschen, mit der Mündung nach oben gekehrt, unter Wasser oder Quecksilber, so sehen wir in dem Maße, wie die Flüssigkeit in die Flaschen eintritt, daraus die Gase in Gestalt von sogenannten Luftblasen entweichen, während, wenn wir die luftleer gepumpte Flasche unter einer Flüssigkeit öffnen, letztere sogleich mit Gewalt in die Flasche stürzt, ohne daß daraus irgend etwas entweicht. Farblose Gase können wir daher erst dann sehen, wenn sie sich in Medien befinden, die nicht ebenfalls farblos und gasförmig wie die atmosphärische Luft sind.

So wenig der Sauerstoff von der atmosphärischen Luft durch sein Aussehen verschieden ist, so leicht ist es, ihn von dieser und von anderen Gasen durch sein Verhalten zu brennenden Körpern zu unterscheiden. Brennbare Körper verbrennen darin nämlich viel rascher, d. h. in kürzerer Zeit, mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit viel bedeutenderer Wärmeentwicklung als in atmosphärischer Luft. Wenn man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche einen brennenden Holzspan bringt, so geht die Verbrennung sogleich mit viel höherem Glanze als in der Luft von statten, und der Span wird sehr rasch verzehrt. Zieht man den Span wieder heraus und bläst ihn aus, jedoch so, daß er an einer Stelle zu glimmen fortfährt, bringt ihn aber dann abermals in die Flasche, so entflammt er sich darin von selbst wieder. Schwefel brennt bekanntlich an der Luft mit blaßblauer, sehr wenig leuchtender Flamme. Zündet man nun aber etwas Schwefel an, der sich in einem eisernen, an einem langen Stiele befestigten Löffelchen befindet, und senkt das Löffelchen in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche, so verbrennt der Schwefel sehr rasch mit einer schön lasurblauen, stark leuchtenden Flamme. Glimmender Zunder, glimmende Kohle verbrennen im Sauerstoff mit lebhafter Lichtentwicklung; brennender Phosphor mit einem Lichte, das dem der Sonne nahe kommt. So wie die zu Beispielen gewählten Körper verhalten sich alle übrigen, welche in der Luft brennen; alle brennen im Sauerstoff rascher, glänzender und mit stärkerer Wärmeentwicklung.

Im Sauerstoff brennen aber auch Körper, welche in der Luft entweder nicht oder nur bei sehr hoher Temperatur und bei sehr feiner Verteilung brennen. Wir können z. B. einen Eisendraht, so lange wir wollen, in eine Flamme halten: er wird nicht verbrennen; wenn wir aber einen spiralförmig gewundenen Eisendraht oder eine stählerne Uhrfeder, gehörig erhitzt, in eine Flasche mit Sauerstoffgas bringen, so beginnt alsbald das Eisen mit sehr glänzender Lichterscheinung und unter sehr lebhaftem Funkensprühen zu verbrennen.

Das Sauerstoffgas ist atembar, d. h. es kann ohne Nachteil eingeatmet werden. Bringt man Tiere in mit Sauerstoff gefüllte Räume, so atmen sie darin gerade so wie in gleich großen, mit atmosphärischer Luft gefüllten Räumen. Deshalb wird der Sauerstoff auch Lebensluft genannt. Das Blut solcher Tiere findet man viel heller rot gefärbt. Sauerstoff erteilt überhaupt dem Blute, auch wenn es damit geschüttelt wird, eine hellere Farbe.

Brennbare Körper verbrennen darin mit erhöhtem Glanze, in kürzerer Zeit und mit stärkerer Wärmeentwicklung.

Auch Eisen verbrennt darin unter lebhaftem Funkensprühen.

Sauerstoff unterhält die Atmung.

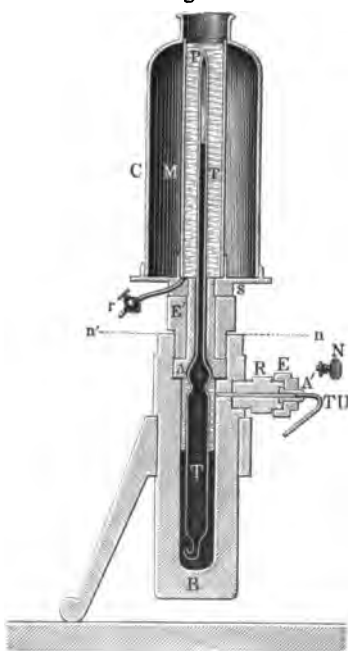
Löslichkeit
in Wasser
und in
Alkohol.

In Wasser ist der Sauerstoff sehr wenig löslich: 100 Volume Wasser lösen nach L. W. Winkler bei 0° 4 Volume, bei 15° 3,4 Volume Sauerstoff; in absolutem Alkohol ist er leichter löslich: 100 Volume lösen 28 Volume. Über Wasser kann man daher den Sauerstoff auffangen und aufbewahren.

Sauerstoff
ist ein voll-
kommenes
Gas.

Der Sauerstoff ist ein vollkommenes Gas, das heißt er läßt sich bei gewöhnlicher Temperatur unter keinem noch so hohem Drucke in den flüssigen Zustand überführen. Natterer, der dies nachwies, hat Drucke von mehr als 3000 Atmosphären angewendet. Bei

Fig. 16.



Apparat nach Cailletet zur
Verflüssigung von Gasen.

solchen Drucken erreicht das Sauerstoffgas eine erhebliche Dichte und gehorcht dem Gesetze von Boyle durchaus nicht mehr, weil die Größe der Moleküle unter diesen Umständen bereits sehr in Betracht kommt, verglichen mit den zwischen den Molekülen noch vorhandenen leeren Räumen. Trotzdem also der Sauerstoff unter so hohen Drucken sich ebenso schwer zusammendrückenbar erweist wie eine Flüssigkeit, so nimmt er doch keine tropfbare Gestalt an.

Erst verhältnismäßig spät hat man erkannt, daß man zur Verflüssigung des Sauerstoffs unterhalb seiner kritischen Temperatur (S. 25) bleiben muß, welche bei -119° liegt. Dabei hat sich dann herausgestellt, daß der zur Verflüssigung des Sauerstoffs notwendige Druck nur ein sehr mäßiger ist; er beträgt bei -119° nur 50,8 Atmosphären und ist bei noch niedrigeren Temperaturen entsprechend geringer.

Seine kritische
Temperatur liegt
 119° unter
Null.

Verflüssigung
des
Sauerstoffs:
Apparat von
Cailletet.

Im Jahre 1877 hat Cailletet eine Druckpumpe konstruieren lassen, in welcher Sauerstoff einem Drucke von 300 Atmosphären ausgesetzt wurde; wurde der Druck dann plötzlich aufgehoben, so kühlte sich das zusammengedrückte Gas durch die Ausdehnung so stark ab, daß die Temperatur unter den kritischen Punkt sank und Tröpfchen flüssigen Sauerstoffs auftraten.

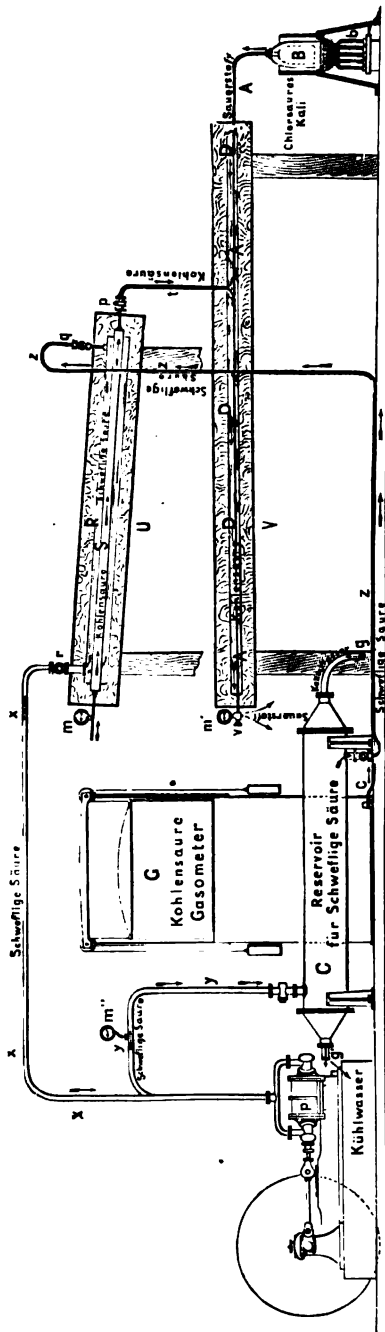
Cailletets Apparat eignet sich zu Vorlesungsversuchen, aber nicht zur Darstellung von flüssigem Sauerstoff in Substanz.

Die Fig. 16 zeigt den von Cailletet angewandten Apparat in einer verbesserten Form. *T* ist ein in seinem oberen Teile mit dem zu kompri-

mierenden Gase, in seinem unteren Teile mit Quecksilber gefülltes Glasgefäß. Durch auf das Quecksilber mit einer hydraulischen Presse ausgeübten starken Druck wird das Gas in der oberen Spitze des Rohres *T* zusammengedrückt, wo es durch eine Kühlfüssigkeit, die man in den Mantelraum *P* hineinbringt, auf niedere Temperatur gebracht werden kann.

Von ganz anderem Prinzip ausgehend, hat Pictet im Dezember 1877 flüssigen Sauerstoff in Substanz dargestellt. Sein Apparat ist in Fig. 17 abgebildet und beruht auf dem Prinzip, daß durch die Verdunstung einer niedrig siedenden Flüssigkeit (Schwefeldioxyd) eine noch niedriger siedende andere Substanz (Kohlendioxyd) verflüssigt und auf niedrige Temperatur gebracht wird. Läßt man nun dieses flüssige Kohlendioxyd im luftleeren Raume verdunsten — wobei das verdunstende Gas wieder verdichtet wird und ebenso wie das Schwefeldioxyd einen Kreislauf durchmacht —, so erzielt man eine Temperatur, die weit unterhalb des kritischen Punktes des Sauerstoffs liegt. Bei dieser niedrigen Temperatur (etwa -140°) verflüssigt sich daher der Sauerstoff bereits unter mäßigem Drucke.

Fig. 17 zeigt den von Pictet angewandten Apparat im Aufriß. Die schweflige Säure, unter Druck und Kühlung mit kaltem Wasser in *C* verdichtet, tritt als Flüssigkeit nach *U* ein, um dort die flüssige Kohlensäure abzukühlen, so daß diese bereits



Apparat von Pictet.

Pictets Apparat zur Verflüssigung von Sauerstoff (Aufriß).

auf -65° vorgekühlt in das Vakuum V eintritt, wo die Temperatur nun auf -140° sinkt.

Lindes
Prinzip.

Ein anderes Prinzip zur Verflüssigung vollkommener Gase, welches speziell zur Verflüssigung der atmosphärischen Luft Anwendung findet, werden wir weiter unten kennen lernen (Verfahren von Hampson und von Linde).

Siedepunkt
des Sauer-
stoffs.

Die Eigenschaften des flüssigen Sauerstoffs sind von Wroblewski, Dewar und Olszewski festgestellt worden. Der tropfbar verdichtete Sauerstoff bildet eine hellblaue, leicht bewegliche Flüssigkeit und siedet unter gewöhnlichem Atmosphärendruck nach Ladenburg und Krügel, sowie nach Baly bei -182° , nach Dewar bei $-182,5^{\circ}$, nach Holborn $-182,7^{\circ}$, nach Travers, Senter und Jaquerod bei $-182,8^{\circ}$. Wir besitzen also im flüssigen Sauerstoff ein vorzügliches Abkühlungsmittel, da alle Körper, die man in ein offenes Gefäß mit flüssigem Sauerstoff eintaucht, natürlich dessen Siedetemperatur annehmen. Erreicht man dadurch schon eine sehr niedrige Temperatur, so läßt sich diese durch Absaugen des fortzunehmenden Sauerstoffgases noch weiter herabdrücken: in einem Vakuum von nur 9 mm Quecksilberdruck siedet der Sauerstoff schon bei -225° . Der Sauerstoff erstarrt, entgegen älteren Angaben, nur bei sehr starker Abkühlung und schmilzt schon bei -227° (Estreicher).

Spezifisches
Gewicht des
flüssigen
Sauerstoffs;
starke Aus-
dehnung
durch die
Wärme.

Das spezifische Gewicht des flüssigen Sauerstoffs ist in sehr hohem Maße von der Temperatur, sehr wenig vom Drucke abhängig. Bei -119° beträgt es 0,65, ist also ungefähr dasjenige des Pentans (S. 12), aber unter gewöhnlichem Druck bei seiner Siedetemperatur ist der Sauerstoff erheblich schwerer als das Wasser; sein spezifisches Gewicht beträgt unter solchen Umständen 1,13. Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Sauerstoffs ist also sehr groß; Olszewski bestimmte ihn zu 0,017.

Verhalten
zu anderen
Elementen.

Der Sauerstoff vermag sich mit allen Elementen, nur Helium, Fluor, Neon, Argon, Krypton und Xenon ausgenommen, zu verbinden. Manche Elemente, wie das Rubidium, reagieren mit Sauerstoffgas schon bei gewöhnlicher Temperatur; bei den meisten erfolgt aber die chemische

Oxydation.

Vereinigung erst in höherer Temperatur. Den Vorgang der Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man Oxydation, einen mit Sauerstoff verbundenen Körper oxydiert, jede Sauerstoffverbindung ein Oxyd. Bindet ein Element zwei, drei oder vier Atome Sauerstoff, so bezeichnet man die entstehenden Verbindungen als Dioxyde, Trioxyde oder Tetroxyde, z. B.:

Oxyde, Di-
oxyde, Tri-
oxyde, Te-
troxyde.

CO_2 Kohlendioxyd,
 SO_3 Schwefeltrioxyd,
 OsO_4 Osmiumtetroxyd.

Manche Körper vermögen sich mit Sauerstoff in mehreren Verhältnissen zu verbinden, wie wir dies vom Stickstoff bereits auf S. 64 erörtert haben. So bilden z. B. Kohlenstoff und der Schwefel je zwei verschiedene Oxyde:

CO Kohlenoxyd, SO_2 Schwefeldioxyd,
 CO_2 Kohlendioxyd, SO_3 Schwefeltrioxyd.

Oxydations-
stufen:

Man unterscheidet demgemäß verschiedene Oxydationsstufen bei einem und demselben Elemente. Die sauerstoffarmen Oxydations-

stufen bezeichnet man als Oxydul oder Suboxyd; die sauerstoffreichen als Peroxyd oder Superoxyd. Oxyde, die auf zwei Atome des betreffenden Elementes drei Atome Sauerstoff enthalten, nennt man Sesquioxyde.

Oxydul und
Suboxyd.
Superoxyd.

Sesquioxyd.

Einige Beispiele mögen die Verwendung dieser Ausdrücke erläutern:

MnO	Manganoxydul oder Manganmonoxyd,
Mn_2O_3	Manganoxyd oder Mangansesquioxyd,
MnO_2	Mangansuperoxyd oder Mangandioxyd.
PbO	Bleioxyd oder Bleimonoxyd,
PbO_2	Bleisuperoxyd oder Bleidioxyd.

Wie man aus den Beispielen ersieht, ist die Verwendung der Ausdrücke Oxydul, Oxyd oder Superoxyd eine einigermaßen willkürliche; man sieht zunächst nicht ein, warum der Körper MnO als ein Oxydul, der ganz analog zusammengesetzte Körper PbO dagegen als ein Oxyd bezeichnet wird. Indessen wird sich bei näherer Betrachtung der betreffenden Elemente doch ergeben, daß diesen Unterscheidungen eine gewisse historische und sachliche Berechtigung zukommt.

Der Akt der chemischen Vereinigung vieler Körper mit Sauerstoff ist von Licht- und Wärmeentwicklung, d. h. von Feuererscheinung begleitet und heißt dann Verbrennung. Das, was wir im gewöhnlichen Leben Verbrennung nennen, ist die chemische Vereinigung des in der atmosphärischen Luft enthaltenen Sauerstoffs mit den Elementen des Brennmaterials. Verbrennung in der Luft und im Sauerstoffgase ist daher Oxydation unter Licht- und Wärmeentwicklung. Die Verbrennung ist also keineswegs, wie der Laie häufig meint, Vernichtung, sondern, indem ein Körper verbrennt, nimmt er sogar an Gewicht zu, und zwar um so viel, als er dabei Sauerstoff aufnimmt. Wenn ein Stück Phosphor im Sauerstoffgase verbrannt wird, so bildet sich eine weiße, schneeähnliche Masse, eben das Verbrennungsprodukt des Phosphors, die Verbindung desselben mit Sauerstoff, welche den Namen Phosphorpentoxyd führt. Hat man das Stück Phosphor vor der Verbrennung genau gewogen, sammelt man dann das durch die Verbrennung gebildete Phosphorpentoxyd und wägt es ebenfalls, so findet man, daß das Phosphorpentoxyd mehr wiegt, als der Phosphor gewogen hatte; zugleich ist aber von dem Sauerstoff, in welchem die Verbrennung stattfand, ein Teil verschwunden. Das Gewicht des verschwundenen Sauerstoffs ist aber genau gleich der Gewichtszunahme, welche das Phosphorpentoxyd gegenüber dem verbrannten Phosphor zeigt. Auf gleiche Weise kann man finden, daß, wenn Eisendraht im Sauerstoffgase verbrannt wird, das Gewicht der dabei abschmelzenden schwarzgrauen Kugeln: des Eisenoxyduloxydes, gleich ist dem Gewichte des Drahtes und des verschwundenen Sauerstoffgases zusammengenommen. Wenn das Faktum, daß jeder Körper durch die Verbrennung an Gewicht zunimmt, bei den gewöhnlichen, dem Laien geläufigen Verbrennungen: der Verbrennung des Öls in unseren Lampen, des Paraffins und

Verbrennung

und

Verbrennungstheorie.

Wachses in unseren Kerzen, des Holzes im Ofen, oder beim Rauchen einer Zigarre nicht deutlich wird, so rührt dies einfach davon her, daß die durch die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Bestandteilen des Öls, des Stearins, des Holzes, der Zigarre usw. gebildeten Produkte: die Verbrennungsprodukte, alle gasförmig in die Luft entweichen, von der sie sich durch ihr äußeres Aussehen nicht unterscheiden. Bringt man Vorrichtungen an, mittels welcher die gasförmigen Verbrennungsprodukte unserer Brennmaterialien fixiert und gewogen werden können, so findet man auch hier, daß die Verbrennungsprodukte dem Gewichte nach so viel betragen, wie das Gewicht der angewandten Substanz und das Gewicht des dabei aus der Luft verschwundenen Sauerstoffs zusammengenommen (S. 109).

Entzündungs- und Verbrennungstemperatur.

Damit ein Körper sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung chemisch vereinige, d. h. verbrenne, muß er in der Regel bis zu einem gewissen Grade erhitzt werden. Der Grad dieser Erhitzung: die Entzündungstemperatur, ist bei den verschiedenen Körpern ein sehr verschiedener, ebenso ist bei den verschiedenen Körpern nicht nur die Wärmemenge, sondern auch die Temperatur sehr verschieden, die infolge der Verbrennung entsteht: die Verbrennungstemperatur. Letztere ist im allgemeinen viel höher als die Entzündungstemperatur.

Pyrometrischer Effekt.

Die Verbrennung in der atmosphärischen Luft ist von der im Sauerstoffgase im wesentlichen nicht verschieden; die erzeugte Wärmemenge ist genau die gleiche. Dagegen ist im Sauerstoffgase der Vorgang ein beschleunigter, die Lichtentwicklung glänzender und die Verbrennungstemperatur eine viel höhere. Man erreicht durch solche Intensivverbrennung, um den üblichen technischen Ausdruck zu gebrauchen, einen viel höheren pyrometrischen Effekt. Die Verbrennung in gewöhnlicher Luft geht so langsam vor sich, weil die Luft ein Gemenge von Sauerstoff und einem anderen Gase ist, welches sich der Verbrennung gegenüber indifferent verhält und daher als Verdünnungsmittel des Sauerstoffs wirkt, seine Einwirkung mäßigt.

Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff erfolgt nicht immer unter Feuererscheinung; ein und derselbe Körper kann sich mit ihm bald unter Lichterscheinung, bald ohne dieselbe vereinigen. So verbindet sich das Eisen auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne auffallende Licht- und Wärmeentwicklung mit Sauerstoff. Die hierbei gebildete Oxydationsstufe aber ist eine andere, wie diejenige ist, welche sich bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoff bildet. Ähnlich verhält sich der Phosphor. Andere Stoffe, die überhaupt nicht brennbar sind, wie Stickoxydgas oder salzsaure Chromchlorürlösung, nehmen doch das Sauerstoffgas schon in der Kälte mit großer Lebhaftigkeit auf.

Große Hitze bei der Verbrennung der Körper im Sauerstoffgase.

Die Verbrennung der Körper in reinem Sauerstoffgase ist von so starker Wärmeentwicklung begleitet, daß durch dieselbe Körper, die im heftigsten Gebläsefeuer nicht schmelzen, wie Platin und Quarz, mit Leichtigkeit zum Schmelzen gebracht werden können.

So wie der Sauerstoff das wesentliche Moment für die in der Luft vor sich gehenden Verbrennungsprozesse darstellt, so ist er auch eine

Bedingung des Lebens der Tiere und des Menschen. Durch den Atmungsprozeß wird eine sehr wichtige Umwandlung des Blutes, die Umwandlung des venösen Blutes in arterielles, vermittelt, indem die eingeatmete Luft einen Teil ihres Sauerstoffs an das Blut abgibt, und dafür aus dem letzteren Kohlendioxyd aufnimmt. Auch die Pflanzen nehmen Luft auf; während aber die Tiere aus letzterer einen Teil ihres Sauerstoffs aufnehmen und für die Zwecke ihres Lebens verwenden und dafür Kohlendioxyd an die Luft abgeben, ist das Verhältnis bei den im Sonnenlichte atmenden Pflanzen ein umgekehrtes; sie nehmen nämlich aus der Luft vorzüglich Kohlendioxyd auf und geben Sauerstoff ab. Sie geben also gewissermaßen der Luft denjenigen Sauerstoff, welchen ihr die Tiere und die brennenden Körper entziehen, wieder zurück.

Respirationsprozeß der Tiere. Rolle des Sauerstoffs der Luft dabei. Umwandlung des venösen Blutes in arterielles.

Die Pflanzen hauchen Sauerstoffgas aus.

Dies gilt aber nur von den grünen Pflanzenteilen im Lichte, die Atmung der Blüten ist der tierischen Atmung analog und im Dunkeln nehmen sogar die grünen Pflanzenteile Sauerstoff aus der Luft auf, aber so langsam, daß nur ein Bruchteil der am Tage von einer Pflanze produzierten Sauerstoffmenge in der Nacht wieder von ihr verzehrt wird.

Nachdem der hallische Professor der Medizin Georg Ernst Stahl (1660 bis 1734) eine freilich noch durch das Vorurteil des Plato (S. 52) getrübt Theorie der Verbrennung, Atmung und Verwesung gegeben und die Ansicht ausgesprochen hatte, daß der Salpeter und ähnliche (sauerstoffreiche) Körper das „blasende Wesen“, d. h. den die Verbrennung unterhaltenden und anfachenden Teil der atmosphärischen Luft bereits in sich enthalten, hat Joseph Priestley (1733 bis 1804), ein berühmter Philosoph und Naturforscher geistlichen Standes in England, am 1. August 1774 durch Erhitzen von rotem Präzipitat HgO (vgl. S. 55 und 91) den Sauerstoff in reinem Zustande dargestellt und gezeigt, daß alle Verbrennungserscheinungen in diesem Gase weit lebhafter und glänzender vor sich gehen als in der gewöhnlichen atmosphärischen Luft. Gleichzeitig war auch in Schweden der gelehrte Apotheker und Chemiker Carl Wilhelm Scheele aus Stralsund (1742 bis 1786) durch eigene Forschungen in den Besitz der nämlichen Kenntnisse gelangt. Da schon die Beobachtungen von Jan Rey (1630), Robert Hooke (1665) und Bayen (1774) bewiesen hatten, daß die Körper, entgegen der damals herrschenden Ansicht des Plato, durch die Verbrennung schwerer werden, also dabei einen Körper aus der Luft aufnehmen, griff der literarisch gut durchgebildete französische Physiker A. L. Lavoisier (1743 bis 1794) die Entdeckungen seiner Zeitgenossen Priestley und Scheele so lebhaft auf, daß sie unter seinem Namen populär geworden sind. Von Lavoisier stammt der Name Oxygenium, französisch *oxygène*, zu deutsch Sauerstoff (vom griechischen *ὄξύς*, *oxys*, sauer und *γεννάω*, *gennaō*, erzeuge). Er ging nämlich von der Beobachtung aus, daß eine ganze Reihe von Elementen (wie z. B. der Schwefel, der Stickstoff, das Mangan, das Osmium, das Arsen) bei der Vereinigung mit viel Sauerstoff in Verbindungen übergehen, deren Lösungen in Wasser einen sauren Geschmack besitzen oder doch wenigstens blaue Pflanzenfarben nach Art aller Säuren rötten und sich gegen Metalloxyde wie Säuren verhalten. Die hierauf gegründete Annahme Lavoisier's, daß der Sauerstoff ein wesentlicher Bestandteil aller Säuren sei, hat sich später als irrig erwiesen, wie wir bei der Behandlung der Halogene sehen werden; der Name Sauerstoff oder Oxygenium, der diesem Hauptgase geblieben ist, hat also mehr historische als sachliche Berechtigung.

Geschichtliches.

Priestley entdeckte das Sauerstoffgas 1774.

Sauerstoff ist kein notwendiger Bestandteil der Säuren.

Die Entdecker des Gases bezeichneten es als dephlogistisierte Luft und als Feuerluft, Condorcet dagegen als Lebensluft.

Atom-
gewicht.

Das Atomgewicht des Sauerstoffs wurde auf chemischem Wege zuerst von Berzelius und Dulong 1819 bestimmt; alle älteren Versuche ergaben aber schwankende Zahlen. Der genauere Wert 15,87 bis 15,88 ist zuerst im Jahre 1887 von dem Amerikaner E. H. Keiser nach der Palladiummethode gefunden und seitdem von einer Reihe anderer Forscher bestätigt worden. Die internationale Atomgewichts-kommission benutzt für alle ganz genauen Rechnungen die Zahl 15,879 (Morley).

Atomgewichtsbestimmungen des Sauerstoffs:

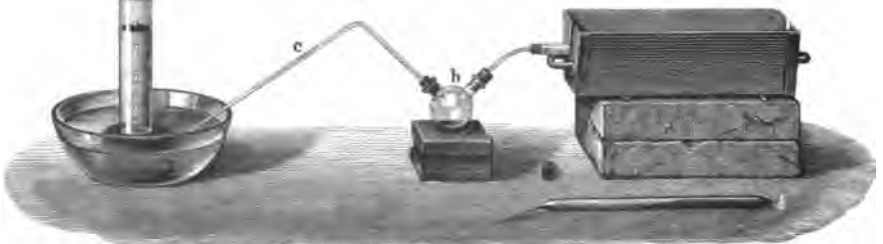
Berzelius und Dulong 1819	15,87—16,11
Dumas 1842	15,90—16,03
Erdmann und Marchand 1842	15,90—16,00
Stas	15,84—15,87.
E. H. Keiser, 1887	15,87
Cooke und Richards, 1888	15,87
Rayleigh, 1889	15,89
Noyes, 1890	15,89
Dittmar und Henderson, 1890	15,87
Morley, 1891 und 1895	15,88
Leduc, 1892 und 1899	15,88
Thomsen, 1896	15,87
Berthelot, 1898	15,88
E. H. Keiser, 1898	15,88
Rayleigh, 1904	15,88
Guye und Mallet, 1904	15,88
<hr/>	
Mittel aller Bestimmungen seit Stas	15,88.

Chemische Technik und Experimente.

Aufsam-
lung von
Gasen.

Um gasförmige Körper in reinem Zustande zu erhalten, müssen wir sie bei ihrer Entwicklung auf sammeln und namentlich Sorge tragen, daß sie sich nicht mit der atmosphärischen Luft vermischen. Die Entwickelungs-

Fig. 18.



Darstellung von Sauerstoff nach Priestley's Verfahren.

gefäße werden luftdicht mit einer Gasleitungsröhre (c in Fig. 18) verbunden; diese taucht mit ihrer unteren Mündung in eine Sperrflüssigkeit, in

welcher sich das entwickelte Gas nicht auflöst. Die Sperrflüssigkeit, meist Wasser, Salzwasser oder Quecksilber, befindet sich zweckmäßig in einer pneumatischen Wanne, einem ziemlich tiefen, wannenartigen Gefäße aus Blech, Glas, Porzellan oder aus Holz mit Bleibelag. Diese Wanne trägt etwas unter dem Flüssigkeitsniveau zwischen zwei Falzen eine mit mehreren Löchern versehene Brücke. Wird nun ein Gas entwickelt, so bringt man die Mündung der Gasleitungsröhre in die Sperrflüssigkeit und unter eines der Löcher der Brücke der pneumatischen Wanne; auf die Brücke selbst aber und über die Mündung der Gasleitungsröhre umgestülpt, das heißt mit dem offenen Ende nach unten, einen Glaszylinder, eine Flasche oder eine Glasglocke, welche mit der Sperrflüssigkeit vollkommen gefüllt sein müssen. Die Füllung geschieht, indem man den Zylinder oder die Flasche bis zum Überlaufen mit der Sperrflüssigkeit anfüllt, die Öffnung mit der flachen Hand oder einer Glasplatte verschließt und nun die Gefäße umgekehrt auf die Brücke stellt. Wenn die pneumatische Wanne geräumig und tief genug ist, kann man die Füllung der Glaszylinder und Flaschen auch so vornehmen, daß man sie in der Flüssigkeit mit ihrer Mündung nach oben untertaucht, wobei die darin enthaltene Luft entweicht, und sie hierauf, ohne sie aus der Flüssigkeit herauszuheben, umstülpt und auf die Brücke bringt, welche von der Sperrflüssigkeit bedeckt sein muß. Ist alles gut vorbereitet und beginnt nun die Gasentwicklung, so tritt das Gas aus der Gasleitungsröhre und der Öffnung der Brücke in das Aufsammlungsgefäß, steigt darin in Gestalt von Blasen in die Höhe und verdrängt allmählich die Sperrflüssigkeit, welche unten in die pneumatische Wanne abfließt. Wenn man ein Gas vollkommen rein darstellen will, so muß man die ersten Portionen des sich entwickelnden Gases entweichen lassen und erst die später kommenden auffangen, denn im Gasentwickelungsapparate und der Gasleitungsröhre ist anfänglich noch atmosphärische Luft, welche sich dem Gase beimischt und dasselbe verunreinigt.

Zur Darstellung von Sauerstoffgas aus rotem Quecksilberoxyd dient der Apparat Fig. 18. Man bringt das Quecksilberoxyd in eine Glasröhre aus schwer schmelzbarem Glase, die an einem Ende zugeschmolzen ist, und verbindet das offene Ende derselben mittelst eines luftdicht schließenden durchbohrten Stopfens mit der doppel tubulierten Vorlage *b*, deren zweiter Tubulus durch einen ebenfalls gut schließenden durchbohrten Stopfen mit der Gasleitungsröhre *c* verbunden ist. Letztere taucht in eine mit Wasser gefüllte pneumatische Wanne. Die Entwicklungsröhre wird anfangs mäßig, dann aber sehr stark erhitzt. Sobald die Zersetzung des Oxydes beginnt, verdichtet sich das frei werdende Quecksilber durch Abkühlung in der Vorlage, der Sauerstoff entwickelt sich gasförmig, geht durch das Wasser der Wanne und sammelt sich in dem auf der Brücke stehenden Glaszylinder an. Auch kann man die Entwicklungsröhre, statt sie durch Stopfen mit der Gasleitungsröhre zu verbinden, an einem Ende ausziehen und das ausgezogene, aber offene Ende luftdicht an die Vorlage *b* anfügen. Die ausgezogene Röhre ist in *d* abgebildet.

Darstellung
des Sauer-
stoffes aus
Queck-
silberoxyd.

10 g Quecksilberoxyd liefern bei diesem Verfahren 422 ccm Sauerstoff (auf 0° und Normaldruck reduziert), also eine verhältnismäßig nicht sehr große Ausbeute, was darin seinen Grund hat, daß das Atomgewicht des Quecksilbers hoch ist und der Sauerstoffgehalt des Quecksilberoxyds daher nur 7,41 Proz. beträgt. Reichliche Mengen von Sauerstoff erhält man aus chlorsaurem Kalium, von welchem 10 g 2742 ccm Sauerstoffgas abgeben können.

Darstellung
von Sauerstoff
aus
Kaliumchlorat.

Zur Darstellung im kleinen schmilzt man Kaliumchlorat in einer Retorte. Man mischt das Salz zweckmäßig mit dem gleichen Gewicht reinen ausgeglühten Sandes, wodurch die Zersetzung leichter und gleichmäßiger stattfindet und das Aufblähen des Salzes beim Erhitzen vermieden wird. Die Retorte muß von schwer schmelzbarem Glase oder vorher mit einem Tonkitt beschlagen sein. Die Erhitzung darf nur allmählich gesteigert und muß, wenn das Gas sich sehr rasch zu entwickeln beginnt, durch Verkleinerung der Flamme gemäßigt werden. Trotzdem führt das so erhaltene Sauerstoffgas immer etwas Chlorkalium in äußerst feiner Verteilung mit sich fort und färbt daher entleuchtete Flammen violett. Braucht man größere Mengen von Sauerstoffgas, so wendet man

Fig. 19.



Darstellung von Sauerstoff aus Kaliumchlorat.

als Entwicklungsgefäß zweckmäßig eine eiserne Retorte (Fig. 19) an. Dieselbe besteht aus zwei Halbkugeln von Gußeisen, welche mittels kleiner Schrauben dicht angezogen werden können. Durch Tonkitt wird luftdichter Verschluss an den Berührungsfächen hergestellt. An die obere Halbkugel ist das eiserne Gasleitungsrohr angefügt. Soll der Apparat zur Sauerstoffentwicklung benutzt werden, so beschickt man die untere Halbkugel mit einem Gemenge von gleichen Teilen chloresaurem Kalium und Braunstein, so daß sie davon höchstens bis zur Hälfte erfüllt wird. Die Waschflasche enthält verdünnte Kalilauge, welche dazu dient, Spuren von Chlorgas und Kohlendioxyd zu binden. Die Erwärmung geschieht mittels einer kräftigen Glasflamme. Bei dieser Art der Darstellung hat man stets darauf zu achten, daß keine organischen Substanzen zugegen sind, und daß der Braunstein nicht mit Steinkohlenpulver oder Grauspießglanzerz verwechselt oder verfälscht ist, da sonst gefährliche Explosionen stattfinden können. Statt der eisernen Retorte können übrigens auch die schmiedeeisernen Flaschen, in welchen das Quecksilber versendet wird, zur Darstellung des Sauerstoffs in größerem Maßstabe benutzt werden.

Zur Darstellung des Sauerstoffs aus rotem chromsaurem Kalium und Schwefelsäure benutzt man einen Glaskolben (Fig. 20), an den eine Gasleitungsrohre gepaßt ist. In den Glaskolben bringt man das Salz in gepulvertem Zustande und mischt es innig mit konzentrierter Schwefelsäure, so daß das Ganze einen dünnen Brei bildet. Derselbe Apparat dient auch zur Darstellung des Sauerstoffs aus Braunstein und Schwefelsäure. Um die Verunreinigung des Gases durch Kohlensäure zu beseitigen, kann man dem Wasser der pneumatischen Wanne etwas Kalkwasser zusetzen.

Eine sehr bequeme Methode, um ganz reinen Sauerstoff in genau regulierbarem Gasstrome zu erhalten, ist folgende. Man bringt in die mittlere Kugel *b* eines Kipp'schen Apparates (Fig. 21) als unterste Lage Bimssteinstücke, darauf rotes chromsaures Kalium in großen Krystallen. Dann mischt man chlorfreie käufliche 3 proz. Wasserstoffsperoxydlösung (2 Liter) mit 300 ccm konzentrierter Schwefelsäure und gießt von der völlig erkalteten Mischung

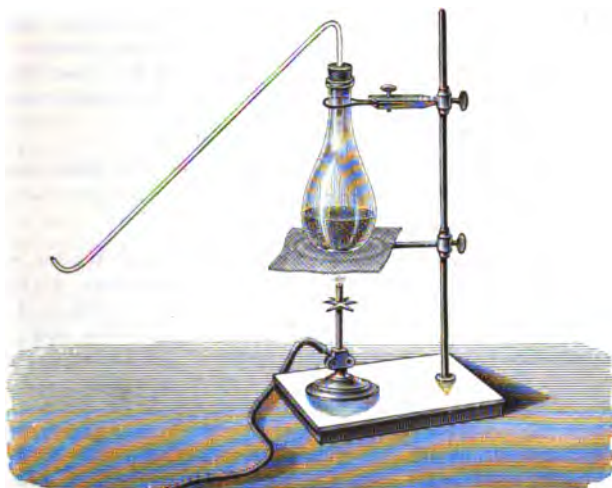
Sauerstoff
aus rotem
chromsaurem
Kalium
und Schwefelsäure.

Sauerstoff
aus Braunstein
und Schwefelsäure.

Sauerstoff
im Kipp'schen
Apparate.

so viel in den Kipp'schen Apparat, daß die Flüssigkeit die Kaliumdichromatkrystalle eben berührt. Sofort beginnt eine lebhaftere Sauerstoffentwicklung; schließt man aber bei c den Gashahn des Kipp'schen Apparates, so drängt

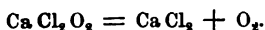
Fig. 20.



Sauerstoff aus rotem chromsaurem Kalium mit Schwefelsäure.

das sich aufstauende Gas die Flüssigkeit fort, und die Gasentwicklung hört so lange auf, bis das Gas wieder gebraucht wird (E. Erdmann).

Auch aus gepreßten Stücken feuchten Chlorkalks kann man im Kipp'schen Apparate mit käuflicher Wasserstoffsperoxydlösung Sauerstoffgas entwickeln. Auf sehr billige Weise läßt sich aus Chlorkalk durch Berührung mit einer Lösung von Kobalt- oder Kupfersalzen der verfügbare Sauerstoff frei machen nach der Gleichung:



Derartige katalytische Verfahren der Chlorkalkzeretzung werden ab und zu in der Technik angewendet; aber die Entwicklung geht weniger lebhaft von statten als bei Anwendung von Wasserstoffsperoxyd. Man muß die Reaktion durch Erwärmen auf 70° bis 80° unterstützen und läuft dabei Gefahr, daß die Ausbeute durch Nebenreaktionen eine erhebliche Einbuße erleidet.

Zur fabrikmäßigen Darstellung des Sauerstoffgases (vgl. a. b. Kaliumchlorat und Natriumsperoxyd) sind vorzugsweise solche Verfahren geeignet, Reiner Sauerstoff aus Luft.

Fig. 21.



Sauerstoff aus Chlorkalk.

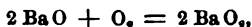
Katalytisches Verfahren.

Kipp'scher Apparat.

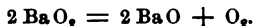
welche von dem Luftsauerstoff als dem wohlfeilsten Materiale ausgehen; neuerdings wird aber Sauerstoffgas auch im großen Maßstabe elektrolytisch gewonnen (vgl. b. Wasserstoff S. 126). Eine Scheidung des Luftsauerstoffs vom Luftstickstoff läßt sich in sehr vollständigem Maße auf chemischem Wege, in weniger vollständigem auf mechanischem Wege erreichen.

Chemisches
Verfahren.

Um auf chemischem Wege den Luftsauerstoff in reinem Zustande zu gewinnen, benutzt man das Verfahren von Brin, welches auf der Tatsache beruht, daß Baryumoxyd BaO gasförmigen Sauerstoff bei einer Temperatur von etwa 550° unter Bildung von Baryumsuperoxyd BaO_2 aufnimmt:

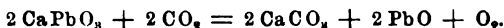


und daß dieser Prozeß umkehrbar ist, indem bei 700° das Baryumsuperoxyd wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt:



Man befreit die Luft von Staub, Kohlendioxyd und Wasser und leitet sie unter einem Überdruck von ein bis zwei Atmosphären durch eiserne Retorten, in denen Baryumoxyd auf 700° erhitzt wird. Durch den kalten Luftstrom sinkt die Temperatur in den Retorten auf etwa 550° , und der Sauerstoff der Luft wird aufgenommen, während der Luftstickstoff unverändert durch die Retorten hindurchgeht. Ist die Umwandlung des Baryumoxyds in Baryumsuperoxyd erfolgt, so stellt man den Luftstrom ab, wodurch die Retorten wieder heißer werden und die Entwicklung reinen Sauerstoffs beginnt, welche man durch Erzeugung eines Vakuums von 50 bis 100 mm Quecksilberdruck unterstützt. Ist die Sauerstoffentwicklung beendet, so befindet sich in den Retorten wieder Baryumoxyd, welches aufs neue in der angegebenen Weise durch Luft in das Superoxyd übergeführt werden kann.

Andere Verfahren zur chemischen Abscheidung des Sauerstoffs aus der Luft haben Tessié du Motay und neuerdings Kaßner angegeben. Das erstere gründet sich auf die Eigenschaft des mangansauren Kaliums, im Wasserdampfströme Sauerstoff abzugeben und beim Erhitzen im trockenen Luftströme sich wieder durch Aufnahme von Luftsauerstoff zu regenerieren (vgl. b. Mangansäure). Kaßner geht dagegen vom bleisuren Kalk $CaPbO_2$ aus, welcher beim Überleiten von Kohlendioxyd in der Hitze Sauerstoff entwickelt:



Beim Erhitzen an der Luft verwandelt sich das entstandene Gemenge von Calciumkarbonat und Bleioxyd unter Kohlendioxydentwicklung wieder in bleisuren Kalk zurück.

Mechanische
Scheidung des
Sauerstoffs
vom Stick-
stoff durch
Kautschuk-
membranen,

Zur mechanischen Scheidung des Luftsauerstoffs von dem begleitenden Stickstoff hat man Kautschukmembranen angewandt und, da der Kautschuk für Sauerstoff durchlässiger ist als für Stickstoff, ein Gasgemisch erhalten, welches gegen 92 Proz. Sauerstoff enthielt. Auch die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser, namentlich in glyzerinhaltigem Wasser, ist zur Reindarstellung des Luftsauerstoffs versucht worden; man erhält durch systematisches Einpressen von Luft in Wasser und mehrmaliges Wiederholen dieses Verfahrens mit dem von der Flüssigkeit aufgenommenen, durch Absaugen wiedergewonnenen Gase in der Tat Sauerstoff, welcher nur noch 2 bis 3 Proz. Stickstoff enthält. Neuerdings verflüssigt man Luft (s. unten) und unterwirft das Flüssigkeitsgemisch von Sauerstoff und Stickstoff der fraktionierten Destillation. Flüssige Luft ist im allgemeinen um so reicher an Sauerstoff, je länger man sie aufbewahrt.

durch
Wasser

und durch
fraktion-
ierte
Destillation.

Versendung
und Ver-
wendung.

Gasförmiger Sauerstoff kommt in nahtlos gezogenen Stahlzylindern in den Handel, die auf 250 Atmosphären Druck geprüft und unter 100 Atmosphären Druck gefüllt werden. Eine solche Sauerstoffbombe von z. B. 10 Liter Inhalt

enthält demnach 1 cbm oder 1,4 kg Sauerstoff; neuerdings wendet man auch noch stärkere Drucke an. Die Verwendung des Sauerstoffs ist eine sehr vielseitige. Eingeatmet dient er als Heilmittel und als Belebungsmittel in allen Fällen, wo die Versorgung des Blutes mit Sauerstoff gestört worden war und zu befürchten ist, daß der geschwächte Organismus aus der gewöhnlichen atmosphärischen Luft nicht rasch genug sich mit Sauerstoff versorgen könnte; Feuerwehren, Unfallstationen müssen stets mit einem Sauerstoffvorrat ausgerüstet sein, um ihn bei Erstickungsfällen, namentlich bei den so häufigen Kohlenoxyd- und Leuchtgasvergiftungen anwenden zu können. Auch die Luftschiffer benutzen ihn allgemein als Belebungsmittel beim Aufsteigen in sehr bedeutende Höhen. In der Technik dient er namentlich zur Erzeugung hoher Hitzegrade, da der pyrometrische Effekt (S. 98) ein viel

Fig. 22.



Fig. 23.



Aufbewahrung von Gasen.

Erzeugung hoher Hitzegrade, da der pyrometrische Effekt (S. 98) ein viel

Fig. 24.



Gasbehälter mit Gegengewicht.

höherer ist, wenn man brennbare Gase oder sonstige Brennmaterialien statt mit gewöhnlicher Luft, unter Zufuhr von reinem Sauerstoff verbrennt.

Luftdichter
Verschluß.

Bei allen Darstellungen des Sauerstoffgases, sowie bei allen Gasentwickelungen überhaupt, hat man stets dahin zu sehen, daß die Apparate luftdicht schließen, d. h., daß da, wo ein Teil des Apparates an einen anderen mittels durchbohrter Stopfen oder mittels Schläuchen von Kautschuk angefügt wird, dies in einer Weise geschieht, daß ein vollkommen luftdichter Verschluß stattfindet; denn ist dies nicht der Fall, so tritt das Gas an den nicht luftdicht schließenden Stellen und nicht an der Mündung der Gasleitungsröhre in der pneumatischen Wanne aus und kann daher nicht aufgesammelt werden. Den guten Verschluß erreicht man durch sorgfältige Auswahl und gute Bohrung der Korke oder Kautschukstopfen, durch zweckmäßige Anpassung der Kautschukröhren oder unter Umständen auch wohl durch Anwendung von Kitten, mit denen man alle Fugen verstreicht. Bevor man zur Gasentwicklung selbst schreitet, ist es zweckmäßig, sich von dem guten Verschlusse zu überzeugen; dies geschieht einfach dadurch, daß man,

Fig. 25.



Transportabler Gasbehälter.

Fig. 26.



nachdem der ganze Apparat zusammengestellt und die Mündung der Gasleitungsröhre in das Wasser der pneumatischen Wanne eingetaucht ist, das Gasentwickelungsgefäß ganz gelinde erwärmt. Schließt der Apparat gut, so treten aus der Mündung der Gasleitungsröhre alsbald und in regelmäßiger Folge Luftblasen aus, indem durch das Erwärmen die im Apparat befindliche

atmosphärische Luft ausgedehnt und dadurch zum Teil ausgetrieben wird. Wird dann das Erwärmen unterbrochen, so steigt allmählich das Wasser aus der pneumatischen Wanne in das Gasleitungsrohr hinauf und behält einen höheren Stand, da im Apparat durch Austreibung eines Teiles der Luft ein luftverdünnter Raum entstanden ist.

Aufbewahrung
von
Gasen.

Kleine Gasmengen, welche bald verbraucht werden sollen, können, nachdem sie in der pneumatischen Wanne (S. 100) aufgefangen worden sind, in der Weise aufbewahrt werden, wie sie durch Fig. 22 und 23 verdeutlicht wird. Während bei dem Zylinder (Fig. 22) nur Flüssigkeitsverschluß vorliegt, kann man die Flasche (Fig. 23) nach der Füllung mit dem Gase verkorken und erhält so durch Stopfen und Sperrflüssigkeit einen doppelten Verschluß. Um größere Gasvolumina, die einige Zeit aufbewahrt werden

sollen, oder die man zu bestimmten Zwecken in einem konstanten Ströme ausströmen lassen will, aufzusammeln, wendet man die Gasometer oder richtiger Gasbehälter an. Die üblichsten Formen solcher Gasbehälter sind in Fig. 24 und 25 dargestellt. In dem Gasbehälter mit Gegengewicht (Fig. 24) steht das Gas stets unter dem gleichen Drucke, während man bei dem Gasbehälter Fig. 25, der sich bequemer transportieren läßt und das Gas, wenn die Hähne *a* und *e* geschlossen sind, längere Zeit aufzubewahren gestattet, einen je nach der Füllung wechselnden Gasdruck beobachtet. Das Füllen dieses Gasbehälters geschieht bei geschlossenen Hähnen durch die Schraube *d*, aus welcher das Wasser, mit dem der Gasbehälter anfangs völlig angefüllt war, in dem Maße ausfließt, als das Gas zuströmt.

Um das Verhalten des Sauerstoffs zu brennenden Körpern und die bei Verbrennung im Sauerstoff stattfindenden glänzenden Lichterscheinungen zu zeigen, stellt man folgende Versuche an.

Man bringt ein an einem umgebogenen Drahte, Fig. 26, befestigtes Wachskerzenchen angezündet in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, zieht es wieder heraus, bläst es aus und führt es rasch in die Flasche zurück, wo es sich unter schwacher Verpuffung wieder entzündet. Diesen Versuch kann

Fig. 27.



Fig. 28.



Verbrennungen im Sauerstoff.

man mit demselben Gase einige Male wiederholen. Ähnlich verhält sich ein glimmender Holzspan.

Um die Verbrennung der Kohle im Sauerstoffgase hervorzurufen, bringt man auf einen unten umgebogenen Draht einen kleinen Kegel von Holzkohle, auf diesen etwas glimmenden Zunder, und senkt die Vorrichtung in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche.

Zur Verbrennung des Schwefels im Sauerstoffgase bringt man etwas Schwefel in ein kleines eisernes, an einem Drahtstiele befestigtes Löffelchen, zündet ihn an und senkt die Vorrichtung in das Gas, wobei man sie in letzterem beständig sanft auf und ab bewegt.

Die Verbrennung des Phosphors nimmt man in der Art vor, daß man in das Löffelchen ein nicht zu großes Stück vorher gut abgetrockneten Phosphors und daneben einen schmalen Streifen Zunder bringt, den man anzündet, und hierauf die Vorrichtung in die Gasflasche senkt; man hat auf diese Weise Zeit, das Löffelchen ruhig und ohne Gefahr in die Flasche zu bringen. Auch muß man zu diesem Versuche die Flaschen möglichst groß wählen; tut man das nicht, oder hat man zu viel Phosphor genommen, so springt wegen der hohen Hitze die Flasche beinahe unfehlbar. Den Apparat für die Verbrennung des Schwefels und Phosphors versinnlicht Fig. 27.

Die Verbrennung des Eisens im Sauerstoffgase, eines der glänzendsten Experimente, wird in folgender Weise vorgenommen. Man windet eine ausgeglühte dünne Uhrfeder spiralförmig auf, steckt das obere Ende in eine

Holz- oder Guttaperchaplatt, auf das untere aber etwas Zunder. Man zündet den Zunder an und senkt die Spirale in eine mit Sauerstoff gefüllte Flasche, in der man aber zweckmäßig noch so viel Wasser gelassen hat, daß es ihren Boden etwa 1 cm hoch bedeckt. Den Apparat zeigt Fig. 28 (a. v. S.).

Die Kugeln des geschmolzenen Eisenoxyds besitzen eine so hohe Temperatur, daß sie, wenn sie auf den Boden der Flasche fallen, denselben, indem sie dabei tief einschmelzen, zersprengen; aus diesem Grunde läßt man etwas Wasser auf dem Boden der Flasche, trotzdem aber pflegt sich das Eisenoxyd ins Glas einzuschmelzen.

Die Verbrennung des Eisens läßt sich auch mittels eines mit Sauerstoff gefüllten Gasbehälters bewerkstelligen, indem man eine Kohle von hartem Holze tief aushöhlt, die Höhlung durch ein Lötrohr glühend macht, hierauf aus dem Gasbehälter Sauerstoffgas gerade in dieselbe strömen läßt und rostfreie Eisenfeile auf die glühende Kohle streut. Es entsteht ein prachtvoller Sternregen weißglühenden Eisens, das weithin geschleudert wird.

Um einen experimentellen Beweis für die hohe Temperatur zu geben, welche die Verbrennungen im Sauerstoffgase begleitet, benutzt man das Platin, ein Metall, welches durch einen hohen Grad von Schwerschmelzbarkeit ausgezeichnet ist. Hält man nämlich einen Platindraht von ziemlicher Dicke in eine Weingeist- oder Gas-

Fig. 29.

*Mitscherlich's Lampe.*

Fig. 30.

*Phosphorverbrennung.*

flamme, so kommt er wohl ins Glühen, aber nicht ins Schmelzen, auch dann nicht, wenn man die Hitze der Flamme durch das Lötrohr, dessen Einrichtung und Prinzip später beschrieben werden wird, um ein bedeutendes steigert. Leitet man aber statt des Luftstromes einen Strom von Sauerstoffgas in die Flamme, so steigert sich die Temperatur derart, daß der Platindraht mit Leichtigkeit schmilzt. Zur Anstellung dieses Versuches läßt man den Sauerstoff aus einem Glasbehälter durch eine feine Spitze unter ziemlich starkem Druck seitlich in eine Flamme einströmen (s. Fig. 25, S. 106), oder man bedient sich der Mitscherlich'schen Lampe (Fig. 29). Diese besteht aus einer gewöhnlichen Weingeistlampe, durch deren ziemlich weite, mit lose besponnenem Baumwollfadendocht versehene Brennerhülse ein Sauerstoffzuleitungsrohr *a* hindurchgeht.

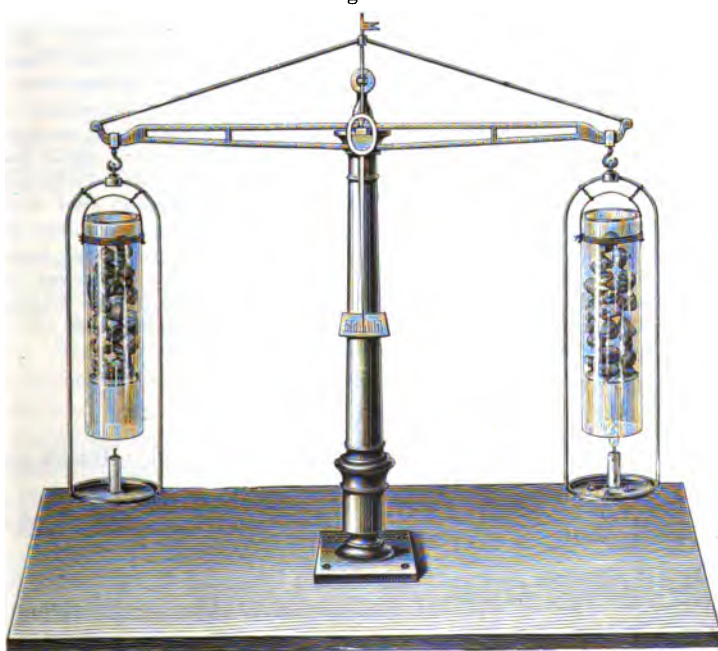
Die Temperatur einer solchen Sauerstoffgebläselampe genügt, um dicke Platindrähte zu Kugeln zusammenschmelzen, Quarzsplitter zu Fäden ausziehen und ein spitzes Stück gebrannten Kalk zu blendendster Weißglut zu bringen (Drummond'sches Kalklicht). Bringt man in eine solche Flamme

eine Uhrfeder, so verbrennt sie unter dem prachtvollsten Funkensprühen, indem das verbrannte weißglühende Eisen weit umhergeschleudert wird.

Weiter oben wurde auseinandergesetzt, daß die Verbrennung eines Körpers im Sauerstoffgase oder in der atmosphärischen Luft, in welcher letzterer der Sauerstoff ebenfalls das wirksame Element ist, in der chemischen Vereinigung des brennenden Körpers mit dem Sauerstoff zu einem neuen Körper; dem Verbrennungsprodukte, bestehe. Wenn man Kohle oder Schwefel in Sauerstoff verbrennt, so läßt sich der dabei neu entstehende Körper nicht unmittelbar zur Wahrnehmung bringen, weil derselbe gasförmig ist, und so wie diese beiden Körper verhalten sich viele andere. Wenn man dagegen Phosphor im Sauerstoffgase verbrennt, so entsteht dabei Phosphorpentoxyd, welches keineswegs gasförmig, sondern starr ist; allein da die Gefäße, in

Phosphor-
verbren-
nung.

Fig. 31.



Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze.

welchen man die Verbrennung des Phosphors gewöhnlich vornimmt, wenn man das Experiment in der weiter oben beschriebenen Weise ausführt, von der Füllung des Gases her feucht sind und einige Tropfen Wasser enthalten, so entzieht sich das gebildete Verbrennungsprodukt der Wahrnehmung, weil es sich in dem vorhandenen Wasser sogleich auflöst. Durch eine Abänderung des Versuches aber läßt sich die Bildung des starren Phosphorpentoxyds durch die Verbrennung des Phosphors in der Luft leicht zeigen. Auf einen vollkommen trockenen Porzellanteller stelle man ein kleines trockenes Porzellanschälchen, bringe in letzteres ein Stückchen gut abgetrockneten Phosphors, zünde dieses an und stürze eine vollkommen trockene Glasglocke über den Teller. Der Phosphor verbrennt durch den in der Luft enthaltenen Sauerstoff, und schon während der Verbrennung sieht man Phosphorpentoxyd als Verbrennungsprodukt (S. 97) sich in Gestalt von weißen, schnee-

ähnlichen Flocken an den Wänden der Glocke absetzen und auf den Teller herabfallen (Fig. 30, S. 108). Ist die Verbrennung beendet, und nimmt man die Glocke ab, so findet man den Teller mit einer weißen, schneeähnlichen Masse: dem Phosphorperoxyd, bedeckt, das wegen seiner großen Neigung, aus der Luft Wasser anzuziehen, rasch zerfließt.

Gewichtszunahme bei der Verbrennung einer Kerze.

Daß übrigens auch da, wo dem Laien der brennende Körper zu verschwinden scheint, wie z. B. bei dem Brennen einer Kerze, eine Gewichtszunahme stattfindet, läßt sich in folgender Weise anschaulich machen. Ein Stück Stearinkerze von etwa 45 mm Länge steht auf der Wagschale (Fig. 31, a. v. S.); über der Kerze hängt, mittels Drahtes an dem die Wagschale tragenden Halter befestigt, ein gewöhnlicher gläserner Gaslampenzylinder von 210 bis 230 mm Höhe und 45 bis 50 mm Weite, so daß nur der obere Teil der Kerzenflamme in denselben hineinragt. Etwa 50 bis 60 mm über der unteren Öffnung des Zylinders befindet sich in diesem ein Drahtnetz; der über letzterem befindliche Teil des Zylinders wird mit einigen großen, derben Stücken festen Ätznatrons locker gefüllt und nunmehr die Wage ins Gleichgewicht gebracht. Wird die Kerze angezündet, so erfolgt die Verbrennung ebenso leicht und ruhig wie an freier Luft, und schon nach wenigen Minuten sinkt die Schale, auf welcher die Verbrennung stattfindet. Nach sechs Minuten beträgt die Gewichtszunahme 1 g, nach einer halben Stunde mehr als 3 g. Will man dem Einwande begegnen, daß die Gewichtszunahme etwa durch eine vom Ätznatron ausgeübte Wasser- oder Kohlensäureanziehung aus der Luft bedingt sei, so kann man, wie unsere Figur zeigt, auf die andere Wagschale genau die nämliche Vorrichtung bringen, dort aber die Kerze unentzündet lassen. Der Erfolg des Versuches bleibt der nämliche, gleichgültig, ob man einfach durch auf die andere Wagschale gelegte Gewichtsstücke (Tara) das Gleichgewicht hergestellt, oder ob man beide Wagschalen mit gleichen Apparaten belastet hatte.

Ozon.

Synonyma: Aktiver Sauerstoff; Ozone (franz. und engl.); Озонъ (oson, russ.); Ozono (span).

Molekulargewicht: $O_3 = 47,64$. Siedepunkt: etwa -120° . Gasdichte 46,65 (Wasserstoffgas = 2); 1,62 (Luft = 1).

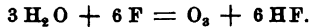
In der Nähe von Elektrisiermaschinen, Induktionsapparaten, Quecksilberlampen, kurz überall, wo hochgespannte elektrische Entladungen oder ultraviolettes Licht durch die Luft gehen, nimmt man einen eigentümlichen Geruch wahr, der demjenigen nach verbranntem Schwefel (Schwefeldioxyd) ähnlich ist. Dieser Geruch rührt von einer allotropen Modifikation des Sauerstoffs her, welche der so behandelten Luft in sehr geringer Menge beigemischt ist. Diese Modifikation des Sauerstoffs hat von ihrem Entdecker Schönbein wegen ihres durchdringenden Geruches den Namen Ozon erhalten (vom griechischen $ὄζω$, *ozo*, ich rieche).

Vorkommen.

Ozon findet sich, wenn auch nur in geringer Menge, in den oberen Schichten der Atmosphäre, wo die ultravioletten Strahlen des Sonnenlichtes noch ungeschwächt bei sehr niederer Temperatur auf die Luft einwirken. Nach starken Gewitterentladungen ist es mitunter auch in den unteren Schichten der Atmosphäre nachweisbar. Das künstlich dargestellte Sauerstoffgas enthält als Begleiter häufig etwas Ozon, namentlich das aus Kalium-

chlorat entwickelte (Brunck); ebenso das durch elektrolytische Zersetzung des Wassers gewonnene Sauerstoffgas, vornehmlich wenn das Wasser stark mit Schwefelsäure angesäuert war.

Bei der Einwirkung freien Fluors auf eiskaltes Wasser bildet sich Ozon: Bildung.



Ferner entsteht Ozon, wenn man Baryumsuperoxyd oder Kaliumpermanganat mit kalter konzentrierter Schwefelsäure verreibt. Zur Umwandlung gewöhnlichen Sauerstoffs in Ozon ist die Einwirkung der stillen Entladung noch wirksamer als das ultraviolette Licht oder die Funkenbildung. Man kann aber auch auf rein chemischem Wege den Sauerstoff ozonisieren, indem man leicht verbrennliche Körper bei gewöhnlicher Temperatur der langsamen Oxydation überläßt: ein Teil des nicht bei der Oxydation verbrauchten Sauerstoffs geht dabei in Ozon über.

Durch Einwirkung von Fluor auf Wasser erhält man kein reines Ozon, sondern nur ein Sauerstoffgas mit 14 Proz. Ozongehalt. Die besten Ozonisierungsapparate für stille Entladung liefern bei gewöhnlicher Temperatur ein Gas mit 5 bis 8 Proz., bei 0 Grad von 7 bis 10 Proz. Ozon. Leitet man solche Gasgemische in ein von außen durch flüssige Luft gekühltes Gefäß, so verdichtet sich eine mehr oder weniger intensiv blau gefärbte Flüssigkeit, welche beim vorsichtigen Verdampfenlassen des mitverflüssigten Sauerstoffs reines flüssiges Ozon hinterläßt. Darstellung.

Ozon bildet in der Kälte eine dunkel indigoblaue Flüssigkeit, welche viel höher als gewöhnlicher Sauerstoff, nämlich nach Olszewski bei -106° , nach Troost bei -119° , nach Ladenburg bei -125° siedet. Eine genaue Beobachtung des Siedepunktes ist schwierig, da unverdünnter Ozondampf ganz außerordentlich explosiv ist. Selbst ohne jede äußere Veranlassung verwandelt er sich plötzlich unter starker Wärmeentwicklung und Detonation in gewöhnlichen Sauerstoff. Auch im verdünnten Zustande geht das Ozon allmählich wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur ist. Das Ozon besitzt einen charakteristischen und sehr durchdringenden Geruch, hat auch in Gasform eine schön blaue Farbe, ist radioaktiv und in Wasser wahrscheinlich noch viel schwerer löslich als Sauerstoff; da es aber auf das Wasser allmählich unter Bildung von Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 , einwirkt, so erhält Wasser, welches man längere Zeit mit Ozon in Berührung läßt, oxydierende Eigenschaften, die wohl zu der sehr verbreiteten, aber irrigen Ansicht verleitet haben, daß das Ozon in nennenswertem Grade wasserlöslich sei, und daß sich ein „Ozonwasser“ mit besonders heilkräftigen und antiseptischen Eigenschaften herstellen lasse. Dagegen ist das Ozon merkwürdigerweise in einigen organischen Flüssigkeiten, namentlich in ätherischen Ölen, löslich; so nimmt z. B. Terpentinöl oder Zimtöl, wenn man ozonhaltigen Sauerstoff durch diese Flüssigkeiten leitet, das Ozon auf unter Bildung einer kräftig oxydierenden Lösung. Eigenschaften des Ozons.

Das Molekulargewicht des Ozons ist aus der Gasdichte und auch nach der Methode von Bunsen (S. 35 und 72) ermittelt worden. Es hat sich dabei ergeben, daß das Ozon die $1\frac{1}{2}$ fache Dichtigkeit des gewöhnlichen Molekulargewicht.

Sauerstoffs besitzt und daher nach der Formel O_3 zusammengesetzt ist (Soret 1866, Brodie 1872, Ladenburg 1898). Dementsprechend nimmt das Volumen des Sauerstoffs ab, wenn man ihn durch elektrische Entladung teilweise in Ozon verwandelt, und umgekehrt werden aus einem Liter Ozongas durch Erhitzung $1\frac{1}{4}$ Liter Sauerstoffgas. Wirkt dagegen das Ozongas sauerstoffabgebend auf feste oder flüssige Körper ein, so tritt keine Volumveränderung ein; ein Drittel des im Ozon enthaltenen Sauerstoffgewichtes, d. h. also nur ein Atom O aus jedem Molekül O_3 , ist wirksam, und es hinterbleibt ein Molekül inaktiver Sauerstoff O_2 . Eine Volumveränderung kann also nicht stattfinden, da die Anzahl der Gasmoleküle die gleiche bleibt (S. 81).

Ozon bläut
Guajakharz.

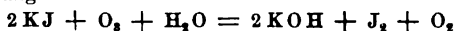
Viele organische Körper werden von Ozon sehr energisch oxydiert. Es ist daher das Ozon ein kräftiges Bleichmittel: selbst solche organische Farbstoffe, welche als sehr beständig gelten, wie z. B. Indigo, werden durch Ozon rasch entfärbt. Dagegen entsteht aus Guajakharz durch Ozon ein eigentümlicher blauer Körper.

Ozon wirkt
bei gewöhnlicher
Temperatur
energisch
oxydierend.

Ozon reizt, in konzentrierter Form eingeatmet, die Respirationsorgane sehr heftig und erregt Husten, es ist giftig und tötet kleinere Tiere rasch; vor allem aber ist es dadurch ausgezeichnet, daß es das energischste Oxydationsmittel ist, welches wir kennen. Während der gewöhnliche Sauerstoff sich meist erst bei hoher Temperatur mit anderen Körpern chemisch vereinigt, wirkt das Ozon schon bei gewöhnlicher Temperatur und bei bloßer Berührung energisch oxydierend und führt die meisten Körper in die höchsten Oxydationsstufen über, die sie überhaupt bilden können. So wird Silber dadurch in Silbersuperoxyd, Phosphor in Phosphorperoxyd, Arsen in Arsenperoxyd, Schwefel, Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in Schwefelsäure, Blei und Bleioxyd in Bleisuperoxyd, Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Schwefelblei in schwefelsaures Blei, Ammoniak in salpetersaures Ammonium usw. verwandelt.

Erkennung.

Zur sicheren Erkennung von Ozon dient die Schwärzung eines blanken Silberbleches, welche zwar von manchen reduzierenden Gasen, aber außer von Ozon von keinem anderen oxydierenden Gase bewirkt wird. Feuchte Papierstreifen, welche mit Jodkalium und Rosolsäure (oder Phenolphthalein) imprägniert sind, werden schon durch geringe Mengen Ozon gerötet, da das

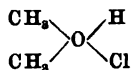


freiwerdende Ätzkali mit Rosolsäure (sowie mit Phenolphthalein) eine rote Verbindung liefert. Benzidinpapier wird gebräunt. Feuchtes Jodkaliumstärkepapper wird durch Ozon vorübergehend dunkelblau (Jodstärke), bei längerer Einwirkung wieder weiß, indem das Jod schließlich in die farblose Jodsäure übergeht.

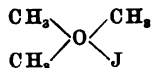
Bestimmung
des
Ozons.

Leitet man ozonisierte Luft oder ozonisierten Sauerstoff durch eine Waschflasche mit Jodkaliumstärkelösung, so wird Jod durch das Ozon in Freiheit gesetzt, was sich durch Bläuung der Stärkelösung kund gibt. In ähnlicher Weise verfährt man zur Bestimmung der Wirkungskraft der großen Apparate für Ozonerzeugung, welche neuerdings zu technischen Zwecken (Desinfektion, Bleicherei, Wasserreinigung, Dextrinerzeugung) hier und da zur Anwendung gelangen. Man bestimmt in diesem Falle die Menge des ausgeschiedenen Jods maßanalytisch durch Thioisulfat.

Was die Konstitution des Ozons anbetrifft, so ist dieses Gas vermutlich am nächsten dem Schwefeldioxyd verwandt, welches ebenfalls ein aus drei Atomen bestehendes Molekül besitzt und im Geruch dem Ozon ähnlich ist. Demnach hätten wir im Ozon ein vierwertiges Sauerstoffatom anzunehmen, welches mit zwei zweiwertigen Sauerstoffatomen verbunden ist, entsprechend der Formel $O=O=O$. Die Existenz vierwertigen Sauerstoffs wird durch eine Reihe organischer Verbindungen sicher bewiesen. Bereits Friedel erhielt durch Addition von Salzsäuregas an Methyläther die Verbindung

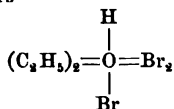


vom Siedepunkt $+1^\circ$, und aus Methyläther mit Jodmethyl entsteht eine analoge Verbindung



vom Siedepunkt 0° . Die Verbindung des Äthyläthers mit Ferrocyanwasserstoffsäure (vgl. diese) bildet sich sogar unter lebhafter Erhitzung (Broning). Solange solche Körper vereinzelt dastanden, hat man ihnen wenig Bedeutung beigelegt, aber dann ist durch Collie und Tickle eine ganze Reihe krystallisirbarer Salze des Dimethylpyrons, $C_7H_8O_2$, mit Mineralsäuren bekannt geworden, die nur durch vierwertigen Sauerstoff erklärt werden können, und Kehrman sowie Green haben unabhängig voneinander nachgewiesen, daß eine große Gruppe organischer Farbstoffe, die Oxazine, in ihren Salzen vierwertigen Sauerstoff enthalten. Ebenso verhält es sich nach Hewitt und Tervet mit den Fluoranfarbstoffen. Alle diese Verbindungen haben den Namen Oxoniumsalze erhalten. Manche Aldehyde und Ketone haben geradezu eine basische Natur, indem das darin enthaltene Sauerstoffatom unter Addition eines Säuremoleküls in seine vierwertige Form überzugehen bestrebt ist. Zimtaldehyd und Phenanthrenchinon (Kehrman und Mattisson) geben solche Oxoniumsalze, namentlich schön krystallisierte Nitrate.

In einigen Verbindungen tritt der Sauerstoff auch sechswertig auf (Walden). Als ein Beispiel einer solchen Verbindung sei das von Fries beschriebene schön krystallisierte, bei 0° beständige Perbromid des bromwasserstoffsäuren Äthyläthers



angeführt.

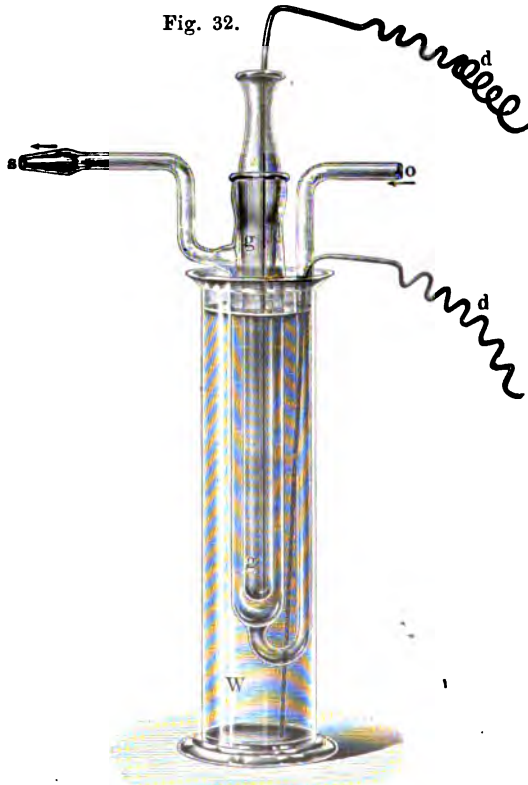
Chemische Technik und Experimente.

In einen Schwefelsäureballon von weißem Glase, etwa 40 Liter fassend, bringt man ein paar Stücke Phosphor von reiner Oberfläche und so viel laues Wasser, daß der Phosphor nur zur Hälfte mit Wasser bedeckt ist. Man verschließt die Mündung des Ballons lose mit einem Stopfen und überläßt nun das Ganze bei einer Temperatur von 16 bis 20° mehrere Stunden sich selbst. Nach Verlauf dieser Zeit ist die Luft des Ballons so stark ozonisiert, daß ein feuchtes Jodkaliumstärkepapier, in den Ballon eingeführt, augenblicklich schwarzblau wird. Eine bessere Ausbeute an Ozon erhält man, wenn man bei diesem Versuche an Stelle von reinem Wasser Kaliumdichromatlösung anwendet. Für Vorlesungen mit der so ozonisierten Luft eignen

sich vorzugsweise nachstehende Versuche: Ein mit Bleihydroxyd bestrichener Papierstreifen wird braun, ein mit Schwefelblei braun gefärbter wird gebleicht, Indigolösung entfärbt, Guajaktinktur gebläut, ein Quecksilbertropfen verliert seine Beweglichkeit und haftet beim Umschütteln spiegelnd an der Gefäßwand (charakteristisches Erkennungszeichen für den Ozongehalt der Luft oder eines Gasgemisches).

Ozon durch
Elektrolyse.

Mittels des Buff'schen Zersetzungsapparates (Fig. 8, S. 48) elektrolysiert man stark mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser (1 Teil Schwefelsäure auf 16 Teile Wasser) und läßt das in der einen Glocke angesammelte Sauerstoffgas durch Öffnung des betreffenden Hahnes austreten. Es riecht



Ozon durch stille Entladung ($\frac{1}{4}$ der natürl. Größe).

sehr stark nach Ozon und bläut Jodkaliumstärkepapier. Ein an Ozon besonders reiches Sauerstoffgas erhält man durch Elektrolyse abgekühlter verdünnter Schwefelsäure unter Anwendung von Platiniridiumdrähten als Elektroden (Soret).

Darstellung
des Ozons.

Zur Darstellung reinen Ozons erzeugt man zunächst durch stille Entladung (Fig. 32) ozonhaltigen Sauerstoff, indem man in den doppelwandigen Glasapparat *gg* bei *o* wohlgetrocknetes Sauerstoffgas eintreten läßt, während die Drähte *dd* mit einem kräftigen Induktorkern ver-

bunden werden. Das äußere zylindrische Gefäß *W* wird mit gewöhnlichem Wasser gefüllt, das innerste, reagenrohrförmige Gefäß bleibt leer. An den Glasschliff bei *f* setzt man ohne Kautschukverbindung (da Ozon alle organischen Materialien zerstört) ein Einleitungsrohr an, durch welches das Gas auf den Boden eines Verdichtungsgefäßes *V* von beistehender Form (Fig. 33) geleitet wird.

Ein Fetten des Glasschliffes ist zu vermeiden. Als Kühlmittel dient frisch dargestellte flüssige Luft; man filtriert diese durch einen Papptrichter mit Faltenfilter in ein vierwandiges Weinhöld'sches Vakuumgefäß (siehe bei Luft), senkt das Gefäß *V*, welches aus dünnem Glase geblasen sein muß, bei bereits angestelltem Sauerstoffstrom langsam in die flüssige Luft ein und bringt nun den Induktionsapparat in Gang. In wenigen Minuten kondensiert sich in dem Gefäße *V* eine rein blaue, vollkommen klare Flüssigkeit, welche eine etwa 10prozentige Lösung von Ozon in Sauerstoff ist. Sobald das Zuleitungsrohr in die Flüssigkeit eintaucht, kann man den Sauerstoffstrom verstärken; die flüssige Luft gerät dann in sehr kräftiges Sieden, und trotzdem entweicht kein Ozon. Füllt man in das äußere Kühlgefäß nach Maßgabe der Verdunstung von Zeit zu Zeit etwas flüssige Luft nach, was ohne Unterbrechung der Operation leicht mittels eines Papptrichters geschehen kann, so ist die etwa 50 ccm fassende Birne des Verdichtungsgefäßes in kaum einer Stunde mit schön blauer Ozonlösung angefüllt.

Fig. 33.



Gefäß zur Darstellung und Aufbewahrung flüssigen Ozons ($\frac{1}{3}$ der natürl. Größe).

Um die Farbe des reinen Ozons zu zeigen, gießt man etwa 1 ccm der Lösung auf einen leicht angewärmten, möglichst flachen Porzellanteller: der Tropfen schwebt im Leidenfrost'schen Phänomen frei über dem Teller; da der Siedepunkt des Ozons, in absoluter Temperatur gemessen, etwa um die Hälfte höher liegt, als derjenige des Sauerstoffs, so färbt sich der Tropfen schnell dunkler, und bald hat man eine kleine Menge reinen, flüssigen Ozons vor sich, fast undurchsichtig, von schwarzblauer Farbe. Es verdunstet rasch ohne Verpuffung, ja anscheinend ohne jede Zersetzung, unter Verbreitung des charakteristischen Geruches. In der Kälte zeigt das reine, flüssige Ozon eine bemerkenswerte Beständigkeit. Gießt man über Feinsilber in losen Krystallen in einem engen Reagierröhrchen, dessen unterer Teil in einer Vakuumschale durch etwas flüssige Luft kühl gehalten wird, einige Kubikzentimeter Ozonlösung, so tritt zunächst gar keine Reaktion ein, und das Silber bleibt spiegelblank. Selbst wenn allmählich die flüssige Luft und das Ozon verdunsten, tritt die Bildung des Silbersuperoxyds nur von der warmen Oberfläche her auf: hier beobachtet man an den Krystallen prachtvolle Übergangs- und Oberflächenfarben. Gießt man dagegen etwa 10 ccm der Ozonlösung ohne äußere Kühlung in einen größeren, innen blank geputzten Silbertiegel, den man sofort mit einem Deckel verschließt, so kann man schon nach wenigen Minuten, wenn der Tiegel außen noch bereift ist, die vollständige Schwärzung der Innenseite demonstrieren. Merkwürdigerweise bläst diese Dunkelfärbung meist ziemlich schnell ab; immer hinterbleibt aber ein Anflug von Silbersuperoxyd, der namentlich bei Tageslicht sehr schön blau erscheint.

Im Gegensatz zu dem reinen flüssigen Ozon ist der reine Ozondampf ganz außerordentlich reaktionsfähig und im höchsten Grade explosiv. Es ist daher aus Vorsichtsgründen dringend notwendig, ihn, wenn überhaupt, doch nur in sehr kleinen Mengen und nur in ganz dünnwandigen Gefäßen zu sammeln, die bei ihrer Zertrümmerung keinen Schaden anrichten können. Am einfachsten zeigt man seine eminente Reaktionsfähigkeit gegen organische Stoffe, indem man dem auf handwarmem Porzellanteller im Leidenfrost'schen Phänomen befindlichen Tropfen einen mit einer Spur Terpentinöl befeuchteten Holzspan nähert: sofortige Entflammung des Spanes ist die Folge. Dabei rollt der Tropfen ruhig weiter und man kann den Versuch mit dem gleichen Tropfen zwei- bis dreimal wiederholen, ein Beweis für die im Grunde gutmütige Natur des reinen flüssigen Ozons. Um dagegen die hohe Explosionskraft des Ozondampfes zu zeigen, füllt man in ein sehr dünnwandiges Reagierrohr ohne vorherige äußere Kühlung etwa 10 ccm Ozonlösung und läßt das in aufrechter Lage fixierte Rohr hinter einer Glaswand stehen. Nachdem der Sauerstoff vergast ist, siedet bald auch das Ozon fort, und wenn man, was natürlich nur mit geschütztem Auge ausgeführt werden darf, von oben in das Rohr hineinblickt, wird man überrascht von der satten, rein indigoblauen Farbe des Gases. In dem durch die Verdunstung von innen heraus gleichmäßig gekühlten Reagenzglas hält sich das Ozongas, so lange es sich nicht weit über seinem Verdichtungspunkte befindet, einige Zeit unverändert. Nähert man dem Rohr einen mit Terpentinöl befeuchteten Holzspan, so erfolgt die sofortige Zertrümmerung unter starker Detonation.

Geschichte
des Ozons.

Der Geruch in der Nähe der Elektrisiermaschine und nach dem Blitz war seit langem bekannt und durch Marum 1785 beschrieben. Schönbein beobachtete 1840 denselben Geruch an dem Anodengas bei der Elektrolyse von verdünnter Schwefelsäure und fand, daß Phosphor die Luft ebenso verändert. Die Ursache dieser Erscheinungen blieb aber unbekannt, bis Marignac vermutete und de la Rive bewies, daß es sich um eine Modifikation des Sauerstoffs handelt.

Aktivierung
des Sauer-
stoffs durch
organische
Stoffe.

Manche Körper, insbesondere organische, wie Terpentinöl und andere ätherische Öle, Aldehyde und Leukoverbindungen von Farbstoffen, haben die merkwürdige Eigenschaft, bei längerer Berührung mit Luft, namentlich unter dem Einflusse des Lichtes, sich mit Sauerstoff zu beladen. Diese Körper wirken also oxydierend und rufen einige charakteristische Erscheinungen des ozonisierten Sauerstoffs hervor. Nach Engler und Weißberg, sowie nach Manchot handelt es sich hier aber nicht um Ozon (vgl. bei Wasserstoffsuperoxyd).

Löst man in einigen Grammen Guajaktinktur zwei oder drei Tropfen stark „ozonisierten“ Terpentinöls auf, — welches man erhält, indem man Terpentinöl namentlich zur Winterzeit unter häufigem Schütteln dem Sonnenlicht aussetzt und daran erkennt, daß solches Öl die Korkstopfen ähnlich dem Chlor bleicht —, so bläut sich die Guajaktinktur nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Eisenvitriollösung oder Blutkörperchenlösung (Hämoglobin) zufügt. „Ozonisiertes“ Terpentinöl bleicht zwar beim Schütteln Indigolösung, aber ziemlich langsam; nach Zusatz von roten Blutkörperchen, Eisenvitriollösung oder Platinmohr aber tritt sofort vollständige Entfärbung ein. Ähnlich verhalten sich ozonisierter Äther und Bittermandelöl.

Freie Sauer-
stoffionen.
Autozon.

Die zuletzt beschriebenen Versuche gehören einem sehr schwierigen Gebiete an, das noch vieles Rätselhafte in sich birgt. Auch der

gewöhnliche Sauerstoff vermag im Sonnenlichte ähnliche Wirkungen wie Ozon auszuüben, und van't Hoff hat aus Versuchen, auf die wir hier nicht näher eingehen können, geschlossen, daß ein, wenngleich sehr minimaler Teil der Sauerstoffmoleküle sich in dissoziiertem Zustande befindet. Demnach hätte man gewissermaßen zu einer älteren Anschauung wieder zurückzukehren, welche neben dem Ozon O_3 auch noch unter gewissen Umständen ein „Antozon“ O als existenzfähig annahm. Nach Wilson scheinen elektronegative Ionen, wie sie in solchen einfachen Atomen O vorliegen könnten, beim Regen zur Tropfenbildung notwendig zu sein.

Auch der Umstand, daß stark verdünntes Sauerstoffgas elektrische Leitfähigkeit besitzt, kann für die Annahme geltend gemacht werden, daß freie Sauerstoffatome oder Sauerstoffionen unter Umständen existenzfähig sind. Im Spektrum des Sauerstoffs (Tafel I, S. 126) liegt die einzige, stets deutlich sichtbare Linie bei $617\text{ m}\mu$.

Wasserstoff, H.

Synonyma: Hydrogenium; Phlogiston (veraltet); Brennbare Luft; Hydrogène (franz.); Hydrogen (engl.); Водородъ (wodorod, russ.); Hidrógeno (span.).

Atomgewicht: $H = 1,00$. Molekulargewicht: $H_2 = 2,00$. Schmelzpunkt -259° . Siedepunkt $-252\frac{1}{2}^\circ$. Spezifisches Gewicht des flüssigen Wasserstoffs beim Siedepunkt $0,06$ (Wasser = 1). Gasdichte $2,000$ ($H = 1$); $0,0696$ (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 1 Liter Wasserstoff bei 0° und Normalbarometerstand (760 mm unter dem 45 . Breitengrade im Meeresniveau) wiegt $1\text{ Krith} = 0,08995\text{ g}$. — Einwertig.

Der Wasserstoff ist anscheinend der verbreitetste Grundstoff auf der ganzen Welt. Sein Vorkommen beschränkt sich nicht auf unsere Sonne und das dazugehörige Planetensystem, sondern auch auf jedem Fixstern, in jedem Nebelflecke, dessen Licht man spektralanalytisch untersuchen konnte, hat sich die Anwesenheit von Wasserstoff feststellen lassen.

Vorkommen
im Welt-
raume.

Wenn in den Kalisalzbergwerken von Staßfurt Klüfte im Carnallit angeschlagen werden, so entströmt diesen, bisweilen unter recht starkem Drucke, ein fast reines Wasserstoffgas. In weniger reinem Zustande erhält man Wasserstoff z. B. aus dem verknisternden Steinsalze von Wieliczka und aus dem Meteoreisen von Lenarto; auch die Gase der Vulkane und Fumarolen, sowie die durch Gärung von Zellulose bei Luftabschluß (z. B. auf dem Boden der Seen) gebildeten Gase enthalten Wasserstoff. Neben Kohlenwasserstoffen findet sich Wasserstoff in den Gasquellen der Erdölgebiete der alten und der neuen Welt, in kleiner Menge sogar in dem Ausatmungsprodukt lebender Pflanzen (Pollacci). Aus allen diesen Quellen gelangt Wasserstoff in die atmosphärische Luft und läßt sich darin, wenngleich nur in sehr geringer Menge, im freien Zustande nachweisen (Liveing und Dewar).

Irdisches
Vorkommen
im freien

Die Hauptmenge des auf unserer Erdrinde vorkommenden Wasserstoffs findet sich im gebundenen Zustande. Das Wasser enthält davon $11,19\text{ Proz.}$, alle tierischen und pflanzlichen Stoffe haben Wasserstoff

und im ge-
bundenen
Zustande.

als wesentlichen Bestandteil, und selbst in die Zusammensetzung der festen, unverwitterten Felsarten geht der Wasserstoff mit 0,1 bis 0,3 Proz. ein. Von dem Vorkommen im Wasser ist die Bezeichnung Hydrogenium (vom griechischen ὕδωρ, *hydor*, Wasser, und γεννάω, *gennaō*, ich erzeuge) und ebenso der deutsche Name Wasserstoff abgeleitet.

Die oben angegebenen Gewichtsprocente, mit denen der Wasserstoff in die Zusammensetzung der verbreitetsten irdischen Verbindungen eingeht, sind ja an sich nicht sehr hoch, gewinnen aber erheblich an Bedeutung, wenn man die große Leichtigkeit des Wasserstoffs in Rücksicht zieht. Wir werden offenbar ein richtigeres Bild gewinnen, wenn wir die von F. W. Clarke angegebenen Prozentzahlen über die Häufigkeit der Elemente auf unserer Erdrinde (S. 60) durch die Atomgewichte dividieren. Die so erhaltenen Zahlen sagen etwas über die Häufigkeit der verschiedenartigen Atome auf unserer Erdkruste aus. Setzen wir die Anzahl der Wasserstoffatome = 100, so gewinnen wir folgende Tabelle:

Relative Häufigkeit der Atome.

O 333,2	Fe 9,7	P 0,31
H 100	Ca 9,4	N 0,15
Si 96,1	K 6,08	S 0,13
Al 28,6	C 1,87	Mn 0,12
Mg 11,1	Ti 0,84	Ba 0,02
Na 10,5	Cl 0,45	Cr 0,02.

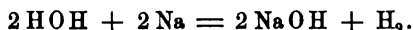
In dieser Zusammensetzung erscheint das Wasserstoffatom als derjenige Baustein unserer Erdrinde, welcher nächst dem Sauerstoffatome in größter Zahl zum Aufbau der irdischen Körper gedient hat.

Ent-
deckung.

Daß sich durch Behandlung gewisser Metalle mit verdünnten Säuren eine brennbare Luftart entwickelt, war schon einem Zeitgenossen von Luther, dem berühmten Naturforscher Theophrastus Bombastus Paracelsus (1493 bis 1541) bekannt, nur verwechselte man in der Folge diese Luftart, welche Wasserstoff war, sehr oft mit anderen brennbaren Gasen. Der englische Physiker Cavendish (1731 bis 1810) erkannte im Jahre 1766 das Wasserstoffgas als eine besondere Luftart und stellte seine Grundeigenschaften fest.

Bildung und
Darstellung.

Wasserstoff bildet sich aus dem Wasser durch Einwirkung sehr vieler Metalle. Die Alkalimetalle reagieren mit Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur außerordentlich lebhaft unter Bildung von Alkalihydroxyd und Entwicklung von Wasserstoffgas. So entsteht z. B. aus Natriummetall und Wasser Ätznatron neben Wasserstoff:



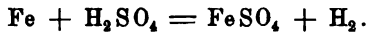
Ähnlich verhalten sich die meisten Erdalkali- und Erdmetalle, aber bei diesen ist die Einwirkung des Wassers bei gewöhnlicher Temperatur schon träger und mehr von bestimmten Bedingungen abhängig. Viele schwere Metalle, wie z. B. Zink, Eisen, Nickel, zersetzen das Wasser in der Kälte nur im Zustande sehr feiner Verteilung und auch dann nur langsam, wirken dagegen bei Glühhitze zum Teil sehr lebhaft

auf überhitzten Wasserdampf ein unter Bildung von Oxyden und Entwicklung von Wasserstoff:

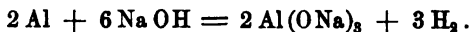


Auch der Kohlenstoff zersetzt bei voller Glühhitze das Wasser; diese Tatsache ist von außerordentlicher Bedeutung, weil sie gestattet, die Gesamtmasse der festen Kohle in ein gasförmiges Brennmaterial zu verwandeln, dessen Energie viel leichter transportfähig erscheint.

Die genannten Schwermetalle können schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Darstellung von Wasserstoff dienen, wenn man verdünnte Säuren auf sie einwirken läßt. So liefert Eisen mit verdünnter Schwefelsäure Eisenvitriol und Wasserstoff:



Einige Grundstoffe, z. B. Beryllium, Silicium, Bor, Aluminium, Zink (auch Eisen in fein verteiltem Zustande), liefern mit Alkalihydroxyden oder Erdalkalihydroxyden Wasserstoff:



Sehr reiner Wasserstoff entwickelt sich, wenn man einen elektrischen Strom durch die wässrige Lösung einer Säure leitet, an der Kathode (S. 45). Statt einer Säure kann man auch ein beliebiges Alkalisalz oder Alkalihydroxyd nehmen. In jedem Falle beträgt der Kraftaufwand rund acht Pferdestunden (S. 20) für einen Kubikmeter Wasserstoffgas.

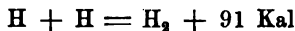
Elektrolytischer Wasserstoff.

Wenn die freien Wasserstoffatome im stande wären, Moleküle der einfachen Form H zu bilden, so würde 1 g dieses Stoffes im Gas- oder Dampfzustande nicht weniger als 22,24 Liter einnehmen (S. 39). In dieser einfachsten Form gedacht, dient uns der Wasserstoff als Einheit für die Volumgewichte aller Gase (S. 12, 38). Wenn wir daher z. B. sagten (S. 90), die Gasdichte des Sauerstoffs sei 31,762, so wollten wir damit ausdrücken, daß das Sauerstoffgas rund 32 mal schwerer sei als Wasserstoff, in seiner einfachsten Form gedacht.

Wasserstoff als Grundlage der Gasvolumetrie.

Diese einfachste Form des Wasserstoffs läßt sich freilich im Luftzustande nicht halten, da die freien Wasserstoffatome nach der Wärmeleichung

Wasserstoffgas hat die Dichte 2.



sich sofort polymerisieren. Das gewöhnliche Wasserstoffgas ist also bereits zusammengesetzter Natur und hat die Gasdichte 2; trotzdem ist es der leichteste aller bekannten Körper, etwa $14\frac{1}{2}$ mal leichter als die atmosphärische Luft, 16 mal leichter als Sauerstoffgas, 238 000 mal leichter als Platin (vgl. S. 12 und 19).

Thomsen, der das Volumen der aus gewogenen Metallmengen entwickelten Wasserstoffmengen bestimmte, fand, daß 1 g Wasserstoff einen Raum von 11,1176 Litern einnimmt, daß die Dichte, auf atmosphärische

Das spezifische Gewicht des Wasserstoffgases ist, auf Luft bezogen, 0,069 561, auf Wasser bezogen aber 0,000 089 95.

Luft bezogen, 0,069 561 beträgt, und daß das Gewicht eines Liters Wasserstoff bei Normaldruck und Normaltemperatur 0,089 947 ist. Diesen Zahlen dürfen wir wohl eine hervorragende Genauigkeit beimessen; wie ungenügend dagegen einige ältere Berechnungen waren, geht daraus hervor, daß man bis vor kurzer Zeit das Krith (vgl. S. 9), welches nun zu 0,089 947 ermittelt ist, zu 0,089 60 oder gar nur 0,089 55 annahm. Das Gewicht eines Kubikzentimeters Wasserstoff beträgt 0,000 089 947 g, so daß also das spezifische Gewicht dieses Gases, auf Wasser bezogen, ebenfalls 0,000 089 947 beträgt.

Bestimmungen des Gewichtes eines Liters Wasserstoff in Grammen.

(Reduziert auf 0° und 760 mm Barometerstand unterm 45. Breitengrade im Meeresniveau.)

Regnault	1847 (korr.)	0,089 864
Rayleigh	1887	0,089 990
Cooke	1888	0,089 953
Leduc	1891	0,089 850
Rayleigh	1892	0,089 979
Morley	1895 direkt	0,089 951
"	1895 mit Pd	0,089 870
Thomsen	1895	0,089 947.

Es ist abhängig vom Barometerstande, der seinerseits wieder unter verschiedenen Breitengraden trotz gleichen Luftdrucks abweichende Werte annimmt.

Die Ausdrücke Normaldruck und Normaltemperatur in vorigem Abschnitt bedürfen noch einer näheren Erläuterung. Als Normaltemperatur gilt die Temperatur des schmelzenden Eises, 0°, und nicht nur das Volumen eines Gases, sondern auch die Angaben des Barometers werden dadurch beeinflusst, wenn man bei höherer Temperatur beobachtet; denn auch das Quecksilber wird durch die Ausdehnung leichter, und eine warme Quecksilbersäule von 760 mm Höhe ist nicht mehr Normaldruck, sondern nur eine 760 mm hohe Quecksilbersäule von der Temperatur 0°. Aber selbst bei Innehaltung dieser Normaltemperatur übt eine solche Quecksilbersäule nicht an allen Punkten der Erdoberfläche den gleichen Druck aus, weil die Anziehungskraft der Erde sowohl infolge der Abplattung der Erdkugel, als auch infolge der Zentrifugalkraft nicht überall die gleiche ist. So ist man daher übereingekommen, den 45. Breitengrad als Normalbreite für den Barometerstand anzusehen. Für Mitteleuropa wiegt im Meeresniveau 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck bereits etwas über 0,09 g (für Kopenhagen schon 0,090 03 g), aber da mit der Erhebung über das Meeresniveau die Anziehungskraft wieder abnimmt, so gleichen sich in Mitteldeutschland diese Korrekturen des Gasgewichtes gegenseitig einigermaßen aus.

Ein Liter Wasserstoff wiegt rund 0,09 g.

Während also bei ganz genauen Bestimmungen mit allen Korrekturen für das Gewicht eines Liters Wasserstoff 0,089 95 g zu setzen ist, sind wir durchaus berechtigt, diesen Wert für die gewöhnlichen chemischen Rechnungen auf die sehr bequeme Zahl 0,09 abzurunden (vgl. S. 9).

Lichtbrechung, Molekulargeschwindigkeit.

Wasserstoffgas ist farblos und im ganz reinen Zustande geruch- und geschmacklos, läßt sich daher ohne weiteres durch das Aussehen vom Sauerstoff und von der atmosphärischen Luft kaum unterscheiden; nur sein Lichtbrechungsvermögen ist $6\frac{1}{2}$ mal größer als das der Luft.

Seine Molekulargeschwindigkeit wird von keinem anderen Gase erreicht und beträgt bei gewöhnlicher Temperatur im Mittel gegen

1900 m in der Sekunde. Sie ist viermal so groß als diejenige des Sauerstoffgases (S. 37); Wasserstoffgas strömt also viermal so schnell durch kleine Öffnungen aus, als Sauerstoffgas.

Da die Ausströmungszeiten sich verhalten wie die Wurzeln aus den Molekulargewichten oder Gasdichten (S. 35), so läßt sich im Falle des Wasserstoffs und Sauerstoffs dieses Verhältnis ganz besonders leicht berechnen. Wasserstoffgas kann wegen der außergewöhnlich hohen Molekulargeschwindigkeit durchaus nicht in porösen Gefäßen aufbewahrt werden, wohl aber recht gut in Ballons oder Säcken aus Kautschuk, denn die Diffusion durch Kautschuk folgt ganz anderen Gesetzen als die Durchlässigkeit poröser Materialien. Die Diffusion durch Kautschuk ist abhängig von der Löslichkeit der Gase in der Kautschukmasse, und diese ist bei Wasserstoff nur mäßig und bei Stickstoff viel geringer als z. B. für Sauerstoff (vgl. oben S. 104) oder für Kohlendioxyd.

Wasserstoffgas läßt sich ebensowenig wie das Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichten, es ist ebenfalls ein vollkommenes Gas (S. 25). Dies wird bewiesen durch die Versuche von Andrews, welcher das Wasserstoffgas auf $\frac{1}{500}$ seines Volumens zusammenpreßte, sowie durch diejenigen von Natterer, der es einem Drucke von nahezu 3000 Atmosphären unterwarf. Bei Kompression wie bei Verdünnung folgt es innerhalb sehr weiter Grenzen dem Gesetz von Boyle (S. 13), bei Temperaturerhöhung oder -erniedrigung demjenigen von Gay-Lussac mit so außerordentlicher Genauigkeit, wie dies bei keinem anderen leicht und in größerer Menge erhältlichen Gase der Fall ist. Der Wasserstoff bildet daher in Deutschland seit dem 1. April 1898 die gesetzliche Grundlage der gesamten Thermometrie (vgl. S. 32).

Komprimiert man Wasserstoffgas auf erheblichen Druck und läßt es ohne Arbeitsleistung in einen luftleeren Raum ausströmen, so tritt keine Abkühlung ein, wie dies bei anderen Gasen der Fall ist, sondern im Gegenteil eine Erwärmung (Kelvin'sche Erscheinung). Erst beim Abkühlen auf $-80\frac{1}{2}$ Grad hört diese Erscheinung auf, und unterhalb dieser Temperatur verhält sich der Wasserstoff normal. Um komprimierten Wasserstoff durch seine Expansionskälte nach dem Gegenstromprinzip zu verflüssigen, muß man ihn vorher unter die genannte Inversionstemperatur der Kelvin'schen Erscheinung abkühlen.

Der flüssige Wasserstoff ist durchsichtig, farblos und dünnflüssig; er besitzt ein ganz außerordentlich niedriges spezifisches Gewicht: ein Liter davon wiegt nur 60 g (S. 12). Die Siedetemperatur unter Atmosphärendruck liegt bei $-252,6^{\circ}$, also kaum mehr als 20° von dem absoluten Nullpunkte (S. 33) entfernt. Noch niedrigere Temperaturen werden durch Verdampfen des Wasserstoffs im luftleeren Raume erhalten. Dabei erstarrt der Wasserstoff zu weißen Krystallen, die bei $-258,9^{\circ}$ schmelzen (Travers und Jaquerod). Die kritische Temperatur des Wasserstoffs liegt nur wenig oberhalb der Siedetemperatur, bei -241° , die kritische Dichte beträgt nur 0,027.

Man würde völlig fehlgreifen, wenn man aus den von Andrews und Natterer bei gewöhnlicher Temperatur vergeblich verwendeten hohen

Aufbewahrung.

Verhalten bei Temperatur- und Druckänderungen.

Wasserstoff als Grundlage der Thermometrie.

Kelvin'sche Erscheinung.

Flüssiger Wasserstoff.

Kritischer Druck.

Drucken den Schluß ziehen wollte, daß auch unterhalb der kritischen Temperatur die Tension des Wasserstoffs eine ungewöhnlich hohe sei. Im Gegenteil besitzt der Wasserstoff von allen bekannten Körpern den niedrigsten kritischen Druck: die Tension beträgt beim kritischen Punkte kaum 20 Atmosphären und sinkt von da an mit abnehmender Temperatur so schnell, daß sie bei $-252\frac{1}{4}^{\circ}$ nicht mehr größer ist als der Atmosphärendruck.

Chemische
Eigenschaf-
ten.

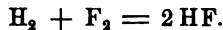
Der gasförmige Wasserstoff ist im allgemeinen bei gewöhnlicher Temperatur recht wenig reaktionsfähig, was offenbar damit zusammenhängt, daß die beiden Atome im Wasserstoffmolekül sehr fest miteinander verbunden sind und daher ein bedeutender Energieaufwand dazu notwendig ist, das Wasserstoffmolekül zu spalten.

Verhalten
gegen
Wasser,

Leichter läßt es sich schon in wässriger Lösung in Ionen spalten, wobei für jedes H⁺ nur 550 Kal verbraucht werden. Aber die Löslichkeit des Gases in Wasser ist an sich gering: 1 Liter Wasser von 15° ist nur imstande, 19 ccm Wasserstoff aufzunehmen.

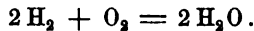
gegen Halo-
gene,

Das Fluor ist das einzige bekannte Element, welches bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Feuererscheinung mit dem Wasserstoff reagiert:



gegen
Sauerstoff.

Damit zwischen Wasserstoff und Chlor dieselbe Reaktion eintritt, bedarf es schon der Zufuhr von Lichtenergie; ein Gemisch von Wasserstoffgas und Chlorgas bleibt im Dunkeln unverändert, vereinigt sich im zerstreuten Tageslichte langsam, aber im direkten Sonnenlichte momentan zu Salzsäuregas. Ein Gemisch von Wasserstoff und Sauerstoff ist dagegen nicht lichtempfindlich und bleibt in der Kälte jahrelang unverändert; erst bei 300° findet eine merkbare, aber noch außerordentlich langsame Einwirkung statt; bei 518° (im Dampfe siedenden Schwefelphosphors) ist die Reaktion in einigen Stunden beendet, und bei etwa 600° verläuft sie rasch, aber noch kaum explosionsartig nach der Gleichung:



Wasserstoff-
gas ist
brennbar.

Wasserstoffgas ist brennbar, d. h. es vermag sich mit dem Luft-sauerstoff in plötzlicher Reaktion unter intensiver Wärmeentwicklung zu verbinden; es muß aber zur Einleitung dieser Reaktion hoch erhitzt, d. h. angezündet werden. Dies geschieht, indem man dem in die Luft ausströmenden Gase einen brennenden Körper nähert. Die Flamme des brennenden Wasserstoffgases hat fast gar keine Leuchtkraft und ist daher kaum sichtbar, wenn sie frei von Verunreinigungen ist. Die Hitze dieser Flamme ist aber eine außerordentlich große, denn durch die Verbrennung von 1 g Wasserstoff wird eine Wärmemenge erzeugt, welche 34 462 kleine oder 34,462 große Wärmeeinheiten (Kalorien) beträgt. Das bedeutet, daß die aus 1 g (11,2 Liter) Wasserstoffgas entwickelte Wärmemenge ausreicht, um fast $34\frac{1}{2}$ kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen, oder um etwa 345 g eiskaltes Wasser zum

Sieden zu erhitzen. Das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs ist, wie aus obiger Gleichung hervorgeht, das Wasser.

Wenn das Wasserstoffgas aber vor dem Anzünden mit so viel atmosphärischer Luft gemengt wird, daß der Sauerstoff der letzteren zur vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs hinreicht, so verbrennt derselbe nach dem Anzünden plötzlich durch die ganze Masse hindurch mit sehr heftigem Knall unter Explosion. Noch viel heftiger ist der Knall, wenn man das Wasserstoffgas, statt mit atmosphärischer Luft, mit reinem Sauerstoffgase und zwar genau in demjenigen Verhältnisse mengt, in welchem sich diese beiden Gase miteinander zu Wasser, dem Verbrennungsprodukte des Wasserstoffs, vereinigen. Dieses Verhältnis ist gegeben, wenn man zwei Volumina oder Maßteile Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoffgas mengt. Ein solches Gemenge explodiert angezündet mit furchtbarem Knall und, wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maßstabe angestellt wird, mit Zertrümmerung der Gefäße. Dies ist namentlich bei Glasgefäßen der Fall, und man muß daher, wenn man letztere zu dem Versuche anwendet, dieselben vorher mit einem Tuche umwickeln, um nicht durch die umhergeschleuderten Glasscherben verwundet zu werden. Wegen seiner Eigenschaft, mit so großer Heftigkeit zu explodieren, hat das aus zwei Volumen Wasserstoff und einem Volum Sauerstoff bestehende Gasgemisch den Namen Knallgas oder Knallluft erhalten. Im weiteren Sinne aber versteht man unter Knallluft jedes aus Wasserstoffgas und atmosphärischer Luft bestehende Gasgemenge. Dieses Verhalten nötigt zu gewissen Vorsichtsmaßregeln beim Experimentieren mit Wasserstoff (S. 127 ff.).

Knallgas ist ein Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff- und 1 Vol. Sauerstoffgas;

ein solches Gemenge explodiert, angezündet, mit furchtbarem Knall.

Die Entzündung des Knallgases oder eines aus Wasserstoff und atmosphärischer Luft bestehenden explosiven Gasgemisches erfolgt aber nicht bloß durch einen brennenden Körper, sondern auch durch den elektrischen Funken, und sehr merkwürdigerweise auch durch die bloße Gegenwart gewisser starrer Körper, ohne daß dabei Erwärmung nötig wäre. Im höchsten Grade besitzt diese Eigenschaft der Platinschwamm, welcher aus metallischem Platin in sehr fein verteiltem, schwammig lockerem Zustande besteht. Diese Wirkung des Platins pflegt man zu erklären durch die Eigenschaft des Platinschwammes, Gase an seiner Oberfläche zu verdichten, auch wohl durch die Bildung eines unbeständigen Platinoxydes. Wahrscheinlich steht aber die geschilderte Erscheinung auch in engem Zusammenhange mit den Tatsachen, welche wir im nächsten Absatze zu erörtern haben.

Die Entzündung des Knallgases erfolgt auch durch die bloße Berührung mit Platinschwamm.

Die Angabe von Pictet, daß der durch niedere Temperatur verdichtete Wasserstoff den Glanz und die sonstigen Eigenschaften eines Metalles besitze, hat sich namentlich durch die Untersuchungen von Dewar als vollkommen irrig erwiesen, und es kann darüber gar kein Zweifel bestehen, daß das zweiatomige Wasserstoffgas seine Stelle nur unter den Metalloiden finden kann. Dagegen sind eine Reihe von zum Teil sehr deutlichen und auffallenden Kennzeichen dafür vorhanden, daß dem freien Wasserstoffatome, welches sich im Entstehungszustande

Metallische Modifikation des Wasserstoffgases.

Status
nascendi.

(*status nascendi*) freilich sehr rasch polymerisiert, metallische Eigenschaften zukommen. Aus wässrigen Lösungen wandern ja die in Ionenform darin enthaltenen Wasserstoffatome unter dem Einfluß des elektrischen Stromes nach der Kathode (S. 45, 119), d. h. an dieselbe Stelle, an welcher sich die Metalle abzuscheiden pflegen. Hier verliert freilich unter gewöhnlichen Verhältnissen der Wasserstoff seinen metallischen Zustand sehr rasch: er polymerisiert sich zu Wasserstoffgas, welches in Bläschen aufsteigt. Indessen kann man diese Polymerisierung des metallischen Wasserstoffs dadurch verhindern, daß man die Kathode aus einem Metall herstellt, welches imstande ist, sich mit dem metallischen Wasserstoffe zu einer Legierung zu vereinigen. Dazu ist das Palladiummetall hervorragend geeignet. Ein Palladiumblech, als Kathode in einer wässrigen Säurelösung verwendet, schwillt stark an und wird spezifisch leichter, behält aber ein vollkommen metallisches Aussehen. Der entstandene Körper, der einen schönen Metallglanz besitzt, leitet Wärme und Elektrizität sehr gut, ist dehnbar und zeigt die Eigenschaften einer Metallegierung in so hohem Grade, daß man gelegentlich Denkmünzen aus diesem Material geprägt hat. Beim Erhitzen der Legierung polymerisiert sich der darin enthaltene metallische Wasserstoff, und es entwickelt sich eine Menge Wasserstoffgas, welche das 900fache Volumen des angewandten Palladiumwasserstoffs einnimmt.

Wasserstoff
als Einheit
der Atom-
gewichte.

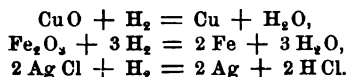
In Form von Palladiumwasserstoff läßt sich der Wasserstoff sehr genau wägen, viel bequemer als dies bei dem Sauerstoffgase der Fall ist. Man benutzt ihn sehr allgemein als chemische Gewichtseinheit (S. 9) und nach dem Vorgange von Dalton als Grundlage des ganzen Atomgewichtsystems (S. 68).

Das Palladiummetall hat auch die Fähigkeit, bei geeigneter Temperatur Wasserstoffgas zu absorbieren und in den metallischen Zustand überzuführen. In geringem Grade scheinen auch viele andere Metalle befähigt zu sein, Wasserstoff aus dem Gaszustande unter Bildung sehr unbeständiger Legierungen zu absorbieren. Diese Annahme gibt wenigstens die einfachste Erklärung für die Tatsache, daß glühende Metallröhren in hohem Grade durchlässig für Wasserstoffgas sind. Diese Diffusion des Wasserstoffs durch Metalle würde also der Diffusion des Sauerstoffs durch Kautschukmembranen (S. 104) analog sein: das Gas passiert in beiden Fällen nicht etwa durch die Poren der Wand, sondern wird gerade von der Substanz der Wand auf der einen Seite aufgenommen, auf der anderen wieder abgegeben.

Berechnet man aus dem spezifischen Gewichte des Palladiumwasserstoffs und demjenigen des reinen Palladiums die Dichte des metallischen Wasserstoffs, so ergibt sich ein spezifisches Gewicht von 0,62, oder nach älteren Berechnungen von Graham 0,73; Zahlen, welche den spezifischen Gewichten der Alkalimetalle sehr ähnlich sind:

	Spezif. Gewicht
Wasserstoffmetall	0,6—0,73
Lithium	0,59
Kalium	0,86
Natrium	0,97.

Wasserstoff *in statu nascendi* oder metallischer Wasserstoff hat so große Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu Wasser, mit dem Chlor zu Salzsäure zu vereinigen, daß er anderen Sauerstoffverbindungen ihren Sauerstoff entzieht, Metalloxyde oder Chloride in Metalle verwandelt, höhere Oxydationsstufen in niedere, wasserstofffreie Verbindungen in wasserstoffhaltige, wasserstoffarme in wasserstoffreiche überführt. Alle diese Wirkungen des nascierenden Wasserstoffs faßt man unter dem Namen Reduktionswirkungen zusammen. Der gasförmige Wasserstoff vermag solche Reduktionswirkungen bei gewöhnlicher Temperatur nur in seltenen Ausnahmefällen zu bewirken; bei Glühhitze ist dagegen das Wasserstoffgas ein sehr energisches Reduktionsmittel. Als Beispiele für diese reduzierende Wirkung des Wasserstoffs seien die Gleichungen für die Umwandlung des Kupferoxyds und des Eisenoxyds in Kupfer bzw. Eisen, sowie für die Reduktion des Chlorsilbers zu metallischem Silber angeführt:



Außer der Reduktionskraft des Wasserstoffs sind es namentlich zwei andere Eigenschaften, auf denen die Verwendbarkeit des Gases zu praktischen Zwecken beruht, nämlich seine Leichtigkeit und seine Heizkraft. Die außerordentliche Leichtigkeit des Wasserstoffgases, welche bewirkt, daß damit gefüllte Gefäße weniger wiegen als mit Luft gefüllte, äußert sich als Auftrieb, wenn man leichte Ballons mit dem Gase anfüllt. Wenn es sich nur um Versuche im kleinen handelt, nimmt man Ballons von dünner Kautschukmembran, aus Kollodium oder Goldschlägerhäutchen¹⁾; für große Luftballons dient gummiertes, luftdichtes Seidenzeug. Am 27. August 1783 stieg der Pariser Physiker Charles zum ersten Male mit einem Wasserstoffballon in die Luft. Später trat eine Zeitlang das leichter beschaffbare Leuchtgas an die Stelle des Wasserstoffs, aber in neuester Zeit sind die Schwierigkeiten der technischen Darstellung des Wasserstoffgases so weit überwunden, daß man wieder die höhere Tragkraft, welche das Wasserstoffgas vor dem Leuchtgas auszeichnet, sich zu nutze macht. Da das Gewicht eines Kubikmeters Luft im Durchschnitt 1,29 kg, das Gewicht eines Kubikmeters Wasserstoff 0,09 kg beträgt, so erhält man die Tragkraft eines mit Wasserstoff gefüllten Ballons in Kilogrammen,

Wasserstoff wirkt reduzierend.

Anwendungen des Wasserstoffgases.

Auftrieb.

Tragkraft.

¹⁾ So nennt man die als Zwischenlage beim Ausschlagen des Blattgoldes angewandte äußere feine Haut des Blinddarmes vom Rinde.

indem man die Anzahl seiner Kubikmeter mit 1,2 multipliziert. Die Tragkraft eines mit Leuchtgas gefüllten Ballons ist kaum halb so groß.

Füllung von
Luftballons.

Zur Füllung von Luftballons bedarf es einer sehr schnellen Bereitstellung großer Mengen Wasserstoffgas. In Rußland bedient man sich für militärische Zwecke der Umsetzung von Aluminium mit schmelzendem Ätznatron (S. 119). In Deutschland wird seit Einführung der Elektrolyse in die chemische Großindustrie mit Vorliebe elektrolytisch gewonnenes Wasserstoffgas verwendet. Dieses Gas ist entweder ein Nebenprodukt von der Darstellung des Ätzkalis (vgl. unter Kalium), oder es wird in eigens für diesen Zweck errichteten Fabriken, gewöhnlich durch Elektrolyse von Natronlauge oder Pottaschelösung, dargestellt, indem gleichzeitig die äquivalente Menge Sauerstoff gewonnen wird. Zur Abscheidung von 1 cbm Wasserstoff und 0,5 cbm Sauerstoff sind etwa 6 KWSt (S. 20) erforderlich, da jedes Ampère in der Stunde 0,03767 g oder 418 ccm Wasserstoffgas entwickelt. So dargestelltes, sehr reines Wasserstoffgas kommt in gezogenen Stahlflaschen von 36 Liter Inhalt auf 100 bis 150 Atmosphären komprimiert in den Handel. Es versteht sich, daß solches Wasserstoffgas nicht etwa „verflüsigt“, sondern vollkommen gaselastisch ist.

Heizung mit
Wasserstoff.

Die Ausnutzung der Heizkraft des Wasserstoffgases ist offenbar noch einer weiten Ausdehnung fähig; bis jetzt ist der Wasserstoff an den meisten Orten zu teuer, um als Heizmaterial da in Betracht zu kommen, wo es nur auf den kalorimetrischen Effekt, also auf die Wärmewirkung ankommt. Man verwendet den Wasserstoff als Heizmaterial gegenwärtig meist nur da, wo es wesentlich auf den pyrometrischen Effekt, also auf einen außerordentlich hohen Hitzegrad ankommt, auf eine ungewöhnlich hohe Temperatur, welche zu bestimmten technischen Zwecken, wenn auch nur auf kurze Zeit, erforderlich ist (Platinschmelzen, Dichten eiserner Fässer, Bleilöten, Lochen der Auerlampenzylinder). Dazu ist auch ein unreines Wasserstoffgas, wie es aus Wassergas (vgl. bei Kohlenstoff) gewonnen werden kann, meist ausreichend.

Erkennung
im
Spektrum.

Zur Erkennung minimaler Mengen Wasserstoff dient sein Spektrum, welches durch einige sehr charakteristische Linien ausgezeichnet ist. Die rote Linie ($656\text{ m}\mu$) ist meist die hellste, aber bei allergrößten Verdünnungen kehrt sich das Verhältnis um, und die blaugrüne Linie ($486\text{ m}\mu$) tritt stärker hervor. Die kleinste so erkennbare Wasserstoffmenge beträgt nach Emich 10^{-15} g oder ein billionstel Milligramm.

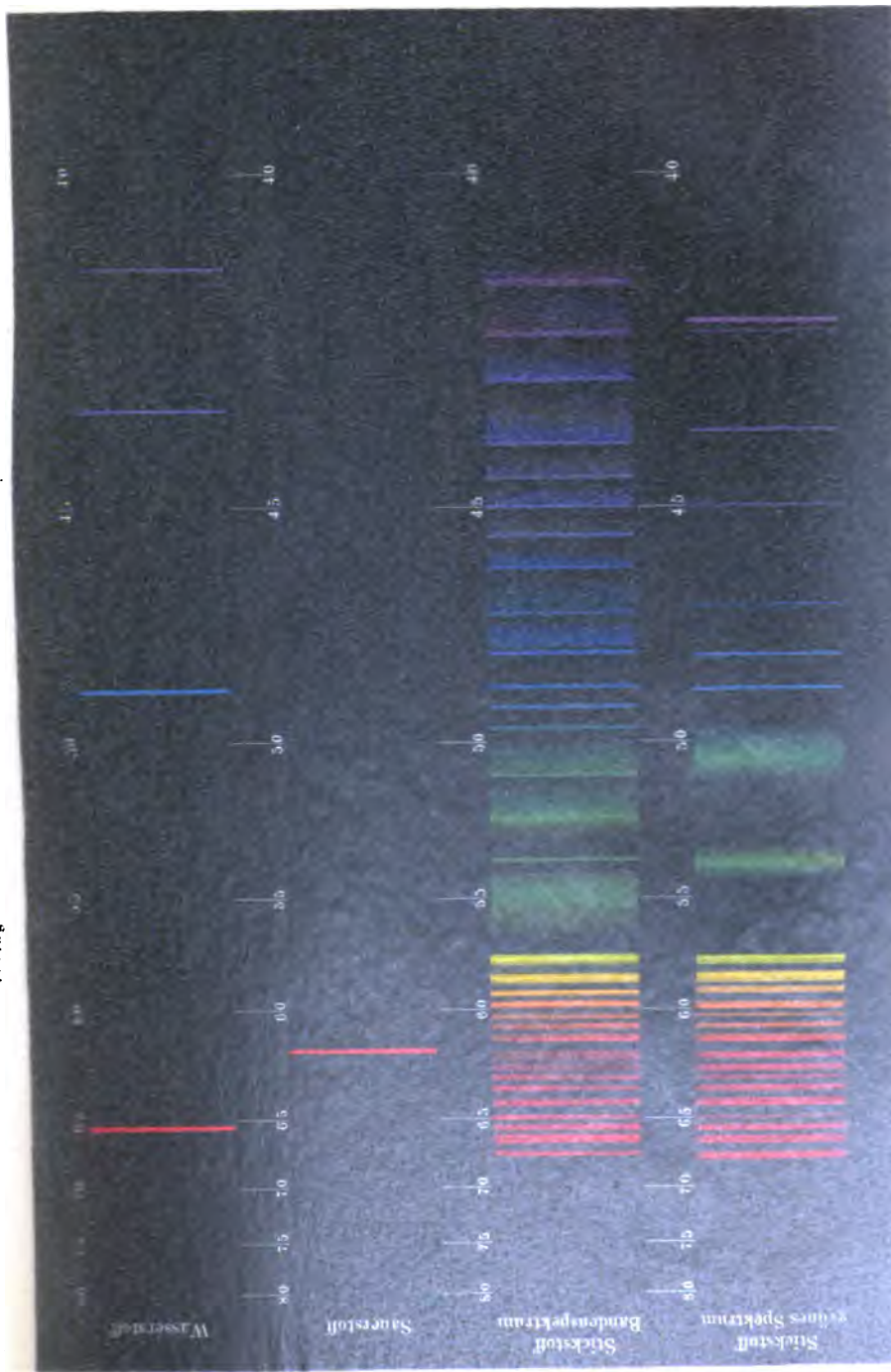
Spektra der Hauptgase.

(Erklärung zu der beistehenden Tafel I.)

Die auf der beistehenden Tafel I farbig wiedergegebenen Spektra der permanenten Gase sind mit einem Ruhmkorff'schen Induktor mit Platinunterbrecher von der Schlagweite 4 bis 7 cm (etwa 20 Funken in der Sekunde) in Plückeröhren zu erhalten, welche unter vermindertem Drucke mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden. Als Stromquelle dienen drei hintereinander verbundene Akkumulatoren. In den nach der Natur gezeichneten Spektren der Tafel I sind nur die deutlichen und charakteristischen Linien wiedergegeben. Die Einteilung des Spektrums ist nach Wellenlängen er-

Spectra der Hauptgase.

Zu Seite 126 von Erdmanns Lehrbuch der atmosphärischen Chemie. 1. Auflage.
Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



indem man die Anzahl seiner Kubikmeter mit 1,2 multipliziert. Die Tragkraft eines mit Leuchtgas gefüllten Ballons ist kaum halb so groß.

Zur Füllung von Luftballons bedarf es einer sehr schnellen Herstellung großer Mengen Wasserstoffgas. In Rußland bedient man sich militärische Zwecke der Umsetzung von Aluminium mit schmelzendem Natron (S. 119). In Deutschland wird seit Einführung der Elektrolyse die chemische Großindustrie mit Vorliebe elektrolytisch gewonnenes Wasserstoffgas verwendet. Dieses Gas ist entweder ein Nebenprodukt von der Herstellung des Ätzkalis (vgl. unter Kalium), oder es wird in eigens für diesen Zweck errichteten Fabriken, gewöhnlich durch Elektrolyse von Natriumsulfat oder Pottaschelösung, dargestellt, indem gleichzeitig die äquivalente Menge Sauerstoff gewonnen wird. Zur Abscheidung von 1 cbm Wasserstoff 0,5 cbm Sauerstoff sind etwa 6 KWSt (S. 20) erforderlich, da jedes Atombolum in der Stunde 0,03767 g oder 418 ccm Wasserstoffgas entwickelt. Solch dargestelltes, sehr reines Wasserstoffgas kommt in gezogenen Stahlflaschen 36 Liter Inhalt auf 100 bis 150 Atmosphären komprimiert in den Handel. Es versteht sich, daß solches Wasserstoffgas nicht etwa „verflüssigt“, sondern vollkommen gaselastisch ist.

Heizung mit Wasserstoff.

Die Ausnutzung der Heizkraft des Wasserstoffgases ist offenbar noch einer weiten Ausdehnung fähig: bis jetzt ist der Wasserstoff an den meisten Orten zu teuer, um als Heizmaterial da in Betracht zu kommen, wo es nur auf den kalorimetrischen Effekt, also auf die Wärmewirkung ankommt. Man verwendet den Wasserstoff als Heizmaterial gegenwärtig meist nur da, wo es wesentlich auf den pyrometrischen Effekt, also auf einen außerordentlich hohen Hitzeertrag ankommt, auf eine ungewöhnlich hohe Temperatur, welche zu bestimmten technischen Zwecken, wenn auch nur auf kurze Zeit, erforderlich ist (Platinschmelzen, Dichten eiserner Fässer, Bleilöten, Löten der Auerlampenzylinder). Dazu ist auch ein unreines Wasserstoffgas, wie es aus Wassergas (vgl. bei Kohlenstoff) gewonnen werden kann, meist ausreichend.

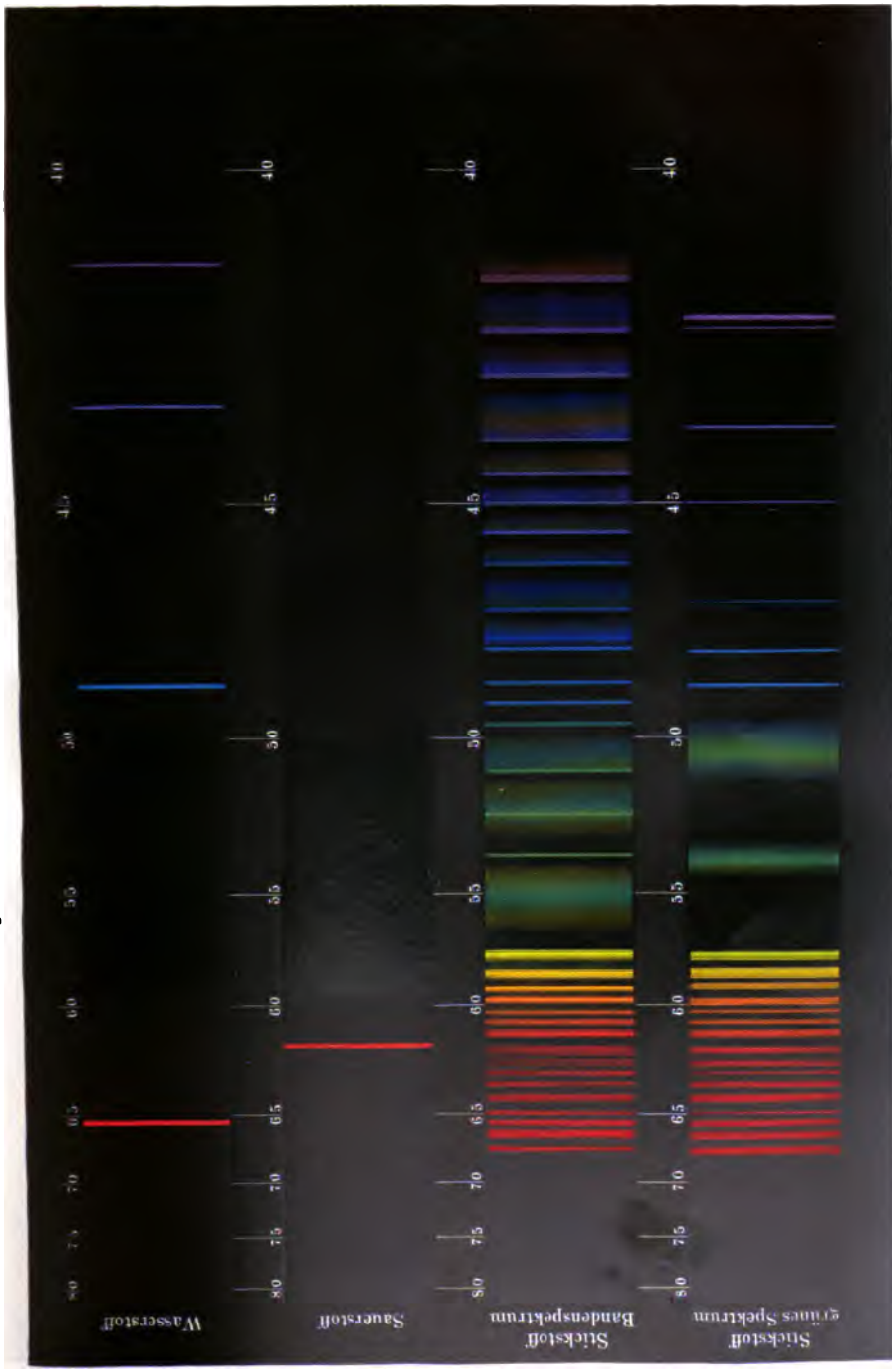
Zur Erkennung minimaler Mengen Wasserstoff dient sein Spektrum, welches durch einige sehr charakteristische Linien ausgezeichnet ist. Die rote Linie (656 $m\mu$) ist meist die hellste, aber bei allerdünner Verdünnungen kehrt sich das Verhältnis um, und die blaugrüne Linie (486 $m\mu$) tritt stärker hervor. Die kleinste so erkennbare Wasserstoffmenge beträgt nach Emich 10^{-15} g oder ein billionstel Milligramm.

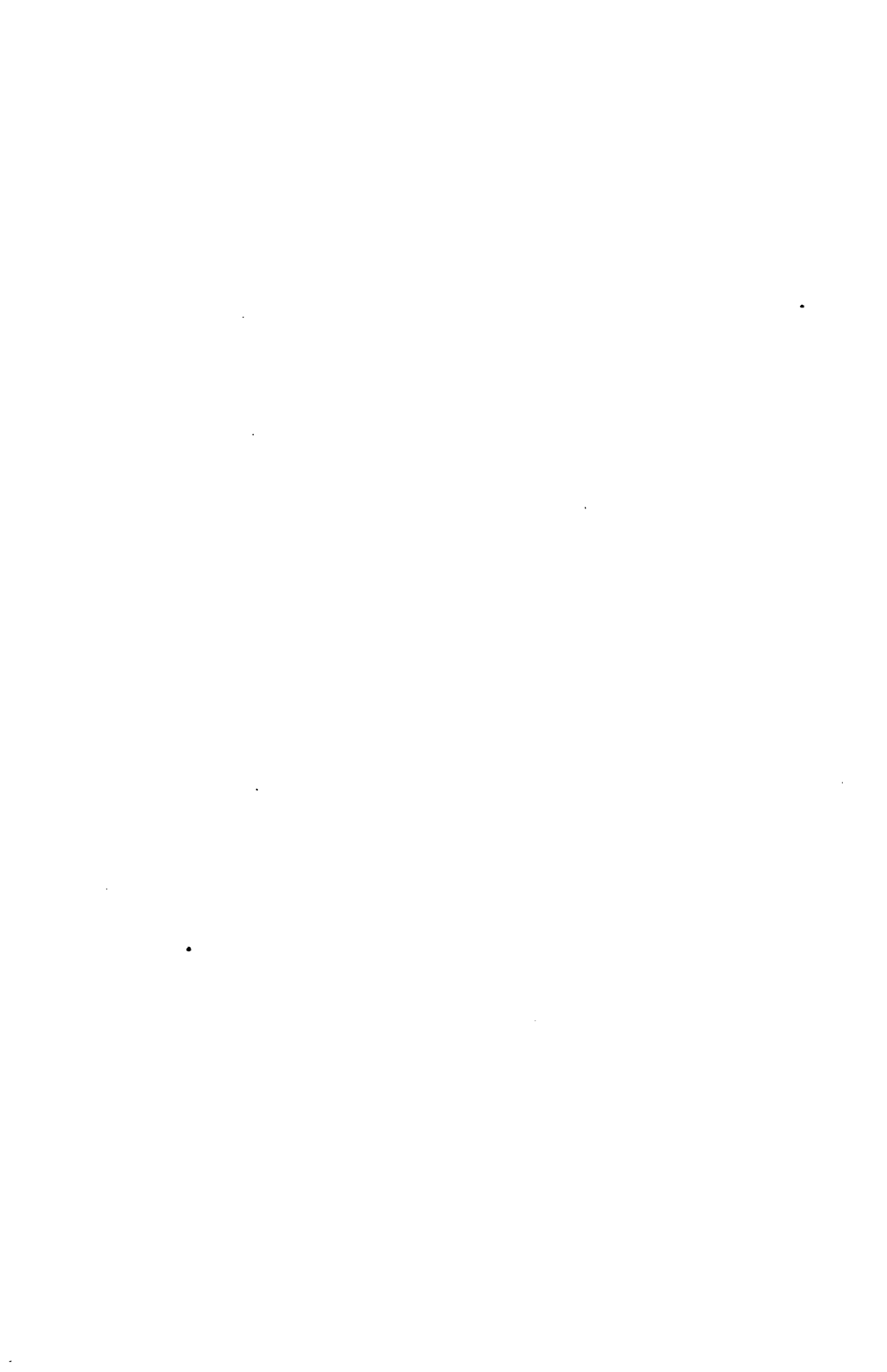
Spektra der Hauptgase.

(Erklärung zu der beistehenden Tafel I.)

Die auf der beistehenden Tafel I farbige wiedergegebenen Spektra der permanenten Gase sind mit einem Ruhmkorff'schen Induktor mit Platinunterbrecher von der Schlagweite 4 bis 7 cm (etwa 20 Funken in der Sekunde) in Plücker-Röhren zu erhalten, welche unter vermindertem Drucke mit den zu untersuchenden Gasen gefüllt werden. Als Stromquelle dienen drei hinter einander verbundene Akkumulatoren. In den nach der Natur gezeichneten Spektra der Tafel I sind nur die deutlichen und charakteristischen Linien wiedergegeben. Die Einteilung des Spektrums ist nach Wellenlängen er-

Spectra der Hauptgase.
Zu Seite 126 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.
Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



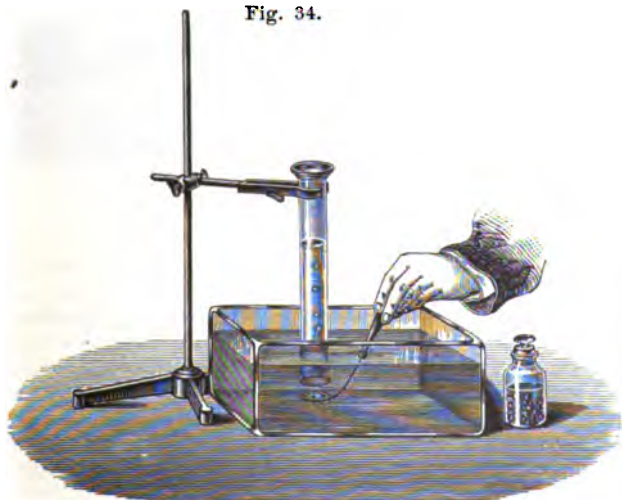


folgt, da die sonst vielfach übliche Skala von Bunsen und Kirchhoff eine ganz willkürliche ist und mit jedem anderen Prisma eine andere Streuung der Farben erzielt wird. Eins haben aber alle Spektralapparate gemeinsam: sie streuen im Blau und Violett viel stärker als in dem weniger brechbaren Rot. Darum würde das Bild eines beobachteten Spektrums ganz verzerrt werden, wenn man es auf eine nach Wellenlängen eingeteilte Millimeterskala eintragen wollte. Deswegen ist bei unseren Spektren eine (nicht mitgezeichnete) Millimetereinteilung entsprechend der Skala von Bunsen und Kirchhoff zu Grunde gelegt, und dies ist die Ursache, weshalb die Abstände der beigeschriebenen Zahlen, welche Wellenlängen bedeuten, keine konstanten sind, sondern von Rot nach Violett sich ständig vergrößern. Diese Zahlen bedeuten Hundertstel μ , also die Zahl 50 z. B., die etwa in der Mitte der Spektra liegt, entspricht einer Wellenlänge von 500μ . Diejenigen Linien, welche besonders hell und charakteristisch sind, sind etwas nach rechts verbreitert gezeichnet, damit sie genügend hervortreten und für den Beschauer das Bild dem natürlichen Eindrücke möglichst entspricht.

Chemische Technik und Experimente.

Bei allen Entwicklungen von Wasserstoff beachte man wohl, daß zunächst den Apparaten ein explosives Gemisch von Wasserstoff mit Luft entströmt; wenn alle Luft aus den Apparaten verdrängt ist, so erkennt man dies daran, daß ein mit dem aus aufwärts

Fig. 34.



Wasserstoffentwicklung mittels metallischen Natriums.

gerichtetem Rohre ausströmenden Gase gefülltes Reagierröhrchen, rasch mit dem Daumen verschlossen und dann mit der Mündung einem Brenner genähert, eine ruhige Flamme ohne Verpuffung gibt.

Die Zersetzung des Wassers durch Kalium oder Natrium verläuft so überaus heftig, daß dabei Vorsicht geboten ist. Man trägt ein kleines Stück Natrium in eine große Wanne mit Wasser ein; das Metall fährt als zischende Kugel auf der Oberfläche umher, aber der entwickelte Wasserstoff entzündet sich nicht, solange das Metall frei umherschwimmen kann. Fängt man nun

Darstellung des Wasserstoffs durch Zersetzung des Wassers mittels Natrium.

die geschmolzene Natriumkugel mit einem Löffel aus Drahtnetz auf und drückt sie unter die Wasseroberfläche, so kann man das Wasserstoffgas in der Weise, wie es Fig. 34 (a. v. S.) zeigt, in einem umgekehrten, ganz mit Wasser gefüllten Zylinder auffangen. Den Versuch in größerem Maßstabe, etwa durch Einführen eines größeren Stückes unter eine mit Wasser gefüllte umgestürzte Glasglocke, anzustellen, ist nicht geraten, denn es treten bei der hohen Reaktionstemperatur durch Knallgasbildung (vgl. bei Wasser) sehr leicht Explosionen ein, durch welche die Glocke zerschmettert werden kann.

Wasserstoff
aus Wasser-
dampf und
glühendem
Eisen.

Um Wasserstoffgas durch die Einwirkung von glühendem Eisen auf Wasserdampf darzustellen, füllt man ein an beiden Enden offenes Eisenrohr mit Spiralen rostfreien Eisendrahtes, ölfreien Eisendrehspänen, oder kleinen, blanken, eisernen Stiften und steckt das Rohr so durch einen Ofen, daß seine beiden Enden aus dem Ofen herausragen. An Stelle des in Fig. 35 gezeichneten Kohlenofens kann man natürlich auch einen mit Gas oder elektrisch geheizten Verbrennungssofen (vgl. bei Kohlenstoff) anwenden. In das

Fig. 35.



Darstellung von Wasserstoff mit glühendem Eisen.

eine Ende des Eisenrohres setzt man den Hals einer kleinen, zur Hälfte mit Wasser gefüllten Retorte luftdicht ein, was mit Hilfe von weicher Asbestschnur leicht gelingt. An das andere Ende schließt sich das Gasleitungsrohr. Das Wasser in der Retorte wird erst dann zum Sieden erhitzt, nachdem das Eisenrohr rotglühend geworden ist. Neben unverändertem Wasserdampf, der sich in dem Wasser der pneumatischen Wanne kondensiert, tritt alsbald aus dem Gasleitungsrohre ein regelmäßiger Strom von Wasserstoffgas aus, welches in üblicher Weise aufgefangen werden kann.

Darstellung
aus Zink
und ver-
dünnter
Schwefel-
säure.

Die gewöhnlichste Methode der Darstellung des Wasserstoffgases ist die aus granuliertem Zink und verdünnter Schwefelsäure. Elektrolytisch gewonnenes Zink ist seiner Reinheit wegen hierzu besonders geeignet; will die Säure das reine Metall nicht angreifen, so fügt man einen Tropfen Platinchlorid hinzu. Zu technischen Zwecken dienen bleierne Entwickler, die nach dem Prinzip des Döbereiner'schen Feuerzeuges (s. u.) gebaut sind. Für Laboratoriumszwecke genügt meist der Kipp'sche Apparat (Fig. 21, S. 103). Sehr einfache Entwicklungsapparate lassen sich mit Hilfe einer zweihalsigen oder dreihalsigen Flasche zusammenstellen (Fig. 36 und 37); solche mehrhalsigen Flaschen beschrieb Peter Woulfe (1727 bis 1803) bereits im Jahre 1767. Der in Fig. 37 dargestellte Apparat ist ein Vorläufer des Kipp'schen Apparates, denn die Gasentwicklung hört darin auf, sobald die Ausströmungsöffnung *k* geschlossen wird. Das sich weiter

entwickelnde Gas drückt dann nämlich die Schwefelsäure durch das Rohr *h* in ein untergestelltes Gefäß heraus; bedarf man weiterer Mengen von Wasserstoffgas, so kann man die ausgeflossene oder neue Säure durch das Trichterrohr wieder in den Apparat einführen. Die verdünnte Schwefelsäure bereitet man sich zu diesem Zwecke meist selbst, indem man 1 Liter möglichst arsenfreie konzentrierte Schwefelsäure in dünnem Strahle unter Umrühren in 4 Liter Wasser eingießt. Das Gemisch darf erst nach völligem Erkalten verwendet werden.

Zur Gewinnung großer Massen Wasserstoffs im Felde zur Ballonfüllung beschickt man eiserne Gaserzeuger mit einer Mischung von Ätznatron und Wasser (1:2) und setzt darüber einen mit 2 mm starkem Aluminiumblech gefüllten Drahtkorb ein, der je nach Bedarf durch eine Kurbel in die Natronlauge so weit eingetaucht werden kann, bis die sehr heftig erfolgende

Wasserstoff aus Aluminium mit Natronlauge.

Fig. 36.



Fig. 37.



Fig. 38.



Entwicklungsapparate für Wasserstoffgas.

Waschflasche.

Gasentwicklung gerade die gewünschte Stärke erreicht hat. Ein solcher Erzeuger, von dem zwei auf einem zweirädrigen Karren montiert werden können, soll in 30 Minuten 80 cbm Wasserstoffgas liefern (Mödebeck). Vor dem Eintritt in den Ballon wird das Gas noch mit Wasser gekühlt (vgl. a. S. 138).

Werden zur Darstellung von Wasserstoffgas nicht absolut reine Materialien angewandt, welche im Handel nicht immer leicht zu haben sind, so ist das Gas durch Beimengungen verunreinigt, welche ihm einen unangenehmen Geruch erteilen, und muß mit Kaliumpermanganatlösung gewaschen werden. Das Waschen des Gases mit Kaliumpermanganatlösung oder mit reinem Wasser ist aber selbst dann angebracht, wenn ganz reines Zink und ganz reine Schwefelsäure angewendet wurden, da das Gas Bläschen oder Tröpfchen von Schwefelsäure oder Zinkvitriollösung mechanisch mit sich führt. Eine einfache Waschflasche sieht man auf S. 103 (Fig. 21), auch die in Fig. 37 und 38 abgebildete dreihalsige oder zweihalsige Woulfe'sche Flasche ist zu diesem Zwecke sehr vielfach im Gebrauch. Da indessen das Dichten der Stopfen, namentlich bei einem so leichten Gase wie Wasserstoff, eine ständige Aufsicht und Mühewaltung erfordert, so sind solche Waschflaschen ganz besonders zu empfehlen, welche ganz aus Glas geblasen sind und direkt mit Schlauchstückchen an die Gasleitungsröhren angeschlossen werden können. Eine solche Waschflasche ist in Fig. 38 abgebildet.

Waschen und Trocknen von Gasen.

Zur Entfernung der übelriechenden Beimengungen des Wasserstoffs läßt sich auch ein Rohr mit grob gepulverter oder geseibter Holzkohle, zum Zurückhalten der mechanischen Verunreinigungen ein Rohr mit Watte verwenden.

Alle aus wässerigen Lösungen entwickelten und alle mit Wasser oder wässerigen Lösungen gewaschenen Gase sind feucht, d. h. sie enthalten so viel gasförmigen Wasserdampf gelöst, als der Tension des Wassers bei der betreffenden Temperatur entspricht (vgl. die Tabellen über die Tension des

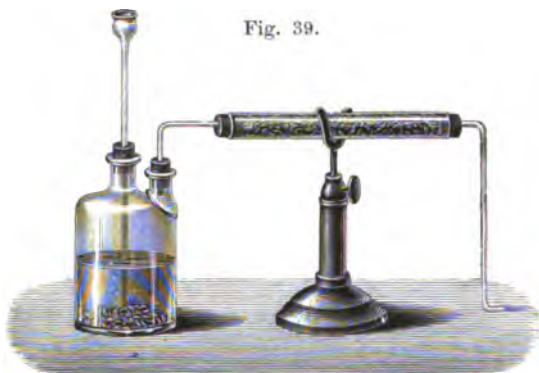


Fig. 39.



Fig. 40.

Trockenröhren für CaCl_2 , CaO , KOH und P_2O_5 .

Wasserdampfes auf S. 75 und 141). Zum Trocknen der Gase bedient man sich solcher Substanzen, welche Wasser energisch aufnehmen.

Diejenigen Substanzen, welche am häufigsten zu diesem Zwecke angewandt werden, sind: kalziniertes Chlorcalcium, gebrannter Marmor (reiner Ätzkalk), Natronkalk, Ätzkali, konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorperoxyd; die Reihenfolge, in welcher diese Stoffe genannt worden sind, entspricht der Energie, mit der sie das Wasser anziehen. Röhren mit Chlorcalcium und ähnlichen Materialien stellen die Fig. 39 und 40 dar; sie können, wie dies Fig. 39 zeigt, direkt mit dem Entwickelungsgefäße oder mit der Waschflasche des Kipp'schen Apparates verbunden werden. Sie trocknen aber nur sehr unvollkommen. Viel energischer wirkt schon konzentrierte Schwefelsäure, welche am besten einfach in eine Waschflasche (Fig. 38) eingefüllt wird, die man dann als Trockenflasche bezeichnet und hinter der gewöhnlichen Waschflasche einschaltet. Will man getrocknete Gase in trockenem Zustande aufbewahren, so darf man sie natürlich nicht über Wasser auffangen; man bedient sich dann nach dem Vor-

gange von Priestley als Sperrflüssigkeit des Quecksilbers. Eine kleine pneumatische Wanne für Quecksilber zeigt die Fig. 41; größere derartige Wannen konstruiert man nicht aus Glas, sondern aus Marmor, Porzellan oder Gußeisen.

Um Wasserstoff zu verflüssigen, geht man am besten von dem im Handel erhältlichen, in Stahlbomben komprimierten Gase aus (S. 126), welches bei der Elektrolyse der Chloralkalien als Nebenprodukt erhalten

Fig. 41.



Quecksilberwanne.

wird. Zweckmäßige Apparate für diese immerhin noch diffizile Operation haben Dewar, Olszewski und Travers konstruiert. Unter allen Umständen braucht man dazu als Kühlmittel eine größere Menge flüssiger Luft und außerdem, falls man nicht die ganze Menge des unverflüssigt den Apparat wieder verlassenden Gases verloren geben will, einen mehrere Kubikmeter fassenden Gasbehälter und eine Kompressionspumpe für Wasserstoff. Man kühlt das auf etwa 200 Atmosphären komprimierte Wasserstoffgas, am besten durch im Vakuum verdampfende flüssige Luft, auf etwa 200° bis 210° unter Null vor, um dann die Expansionskälte des Gases für die Verflüssigung nutzbar zu machen. Es ist sehr wichtig, daß das Wasserstoffgas für diesen Zweck frei von Stickstoff ist, da dieses Gas unter den hier gegebenen Bedingungen fest wird und den Apparat gerade an seiner empfindlichsten Stelle verstopft.

Man fängt den flüssigen Wasserstoff in einem dreiwandigen Weinhold'schen Vakuumgefäß (Fig. 42) auf, welches man mit einem Wappropfen ganz lose zudeckt. In einem solchen Gefäße hält sich der flüssige Wasserstoff unter gewöhnlichem Drucke einige Stunden unverändert, man kann sich durch Umschütteln von seiner Leichtbeweglichkeit überzeugen und das äußerst niedrige spezifische Gewicht dadurch demonstrieren, daß Petroläther, Kork, Holundermark

Aufbewahrung flüssigen Wasserstoffs.

Fig. 42.



Dreiwandiges Weinhold'sches Gefäß.
($\frac{1}{3}$ der natürl. Größe.)

der flüssige Wasserstoff unter gewöhnlichem Drucke einige Stunden unverändert, man kann sich durch Umschütteln von seiner Leichtbeweglichkeit überzeugen und das äußerst niedrige spezifische Gewicht dadurch demonstrieren, daß Petroläther, Kork, Holundermark

Fig. 43.



Zweiwandiges Weinhold'sches Gefäß. ($\frac{1}{3}$ der natürl. Größe.)

darin sofort untersinken. Die einzige feste Substanz, die eine so geringe Dichte hat, daß sie auf der Oberfläche des flüssigen Wasserstoffs zu schwimmen vermag, ist ein Stück Markholz (Holz von Aeschynomene Elaphroxylon). Die äußerst niedrige Temperatur des flüssigen Wasserstoffs bewirkt, daß ein eingetauchter Krystall von Uranyl nitrat stark elektrisch und selbstleuchtend wird.

Gießt man einige Kubikzentimeter flüssigen Wasserstoff in ein zweiwandiges Weinhold'sches Gefäß von Schalenform (Fig. 43), so verdampft er trotz der guten Wärmeisolation äußerst schnell. Es ist dies eine Wirkung der Luft, welche von oben her in die Schale hineinstürzt und den

Versuche mit flüssigem Wasserstoff.

leichten Wasserstoff daraus vertreibt. Statt des flüssigen Wasserstoffs findet man daher nach wenigen Augenblicken in der Schale nur noch feste Luft. Noch schneller vergast natürlich selbst eine größere Menge flüssigen Wasserstoffs, wenn man ihn in ein gewöhnliches Bechergläschen oder in eine Porzellanschale ausgießt. Man kann unter diesen Umständen den flüssigen Wasserstoff ohne jede Gefahr mit einem brennenden Späne entzünden und erhält so über der Mündung des Gefäßes eine große, nicht leuchtende Wasserstoffflamme, während das Gefäß selbst sich gleichwohl mit fester Luft anfüllt. Durch Verdampfen des Wasserstoffs im luftleeren Raume kann man eine Temperatur von -260° erzeugen und in einem Probierröhrchen eingeführten flüssigen Wasserstoff zu durchsichtigem Eise erstarren lassen. Dieser feste Wasserstoff besitzt ein spezifisches Gewicht von 0,09, also das $1\frac{1}{4}$ -fache des flüssigen Wasserstoffs.

Fester
Wasserstoff.

Das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases läßt sich durch folgende Experimente erläutern.

Experimen-
teller Be-
weis für die
Leichtigkeit
des Wasser-
stoffgases.

1. Man füllt einen Zylinder mit Wasserstoffgas, verschließt seine Mündung mit einer Glasplatte, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne heraus, stellt ihn mit der Mündung nach oben auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab und nähert sofort ein brennendes Kerzchen; das Gas verbrennt mit schwacher Verpuffung. 2. Man füllt einen zweiten Zylinder in gleicher

Fig. 44.



Umgießen von Wasserstoff.

Weise mit Wasserstoff, bringt ihn, mit der Glasplatte verschlossen, aufrecht auf den Tisch, zieht die Glasplatte ab, nähert aber der Mündung das brennende Kerzchen erst nach Verlauf von 15 bis 20 Sekunden; da dann das Gas schon entwichen ist, findet eine Verpuffung nicht mehr statt, und das in den Zylinder gesenkte Kerzchen brennt darin ruhig fort.

3. Ein dritter mit Wasserstoffgas gefüllter Zylinder wird aus der pneumatischen Wanne herausgehoben und mit der Mündung nach abwärts in einem Halter befestigt. Obgleich die Mündung nicht verschlossen ist, läßt sich das Wasserstoffgas in dem Zylinder auch noch nach mehreren Minuten durch seine Verbrennlichkeit nachweisen. 4. Einen vierten Zylinder mit Wasserstoffgas benutzt man, um zu zeigen, daß sich das Gas aus diesem Zylinder in einen anderen überfüllen läßt; zu diesem Zwecke nimmt man einen mit Luft gefüllten Zylinder in die eine Hand, hält ihn senkrecht und mit der Mündung abwärts, nimmt in die andere Hand den mit Wasserstoff gefüllten und läßt das Gas durch passende Neigung des Zylinders in den oberen ausströmen (vgl. Fig. 44). Nähert man nun dem früher mit Luft, nun mit Wasserstoff gefüllten Zylinder ein brennendes Kerzchen, so entzündet sich das Gas unter Verpuffung, während in dem anderen Zylinder, wenn man lange genug gewartet hat, das Kerzchen ruhig fortbrennt.

Weniger einfach, aber ebenso belehrend sind folgende Versuche:

Eine mit einer Metallfassung und Hahnstellung versehene Rindsblase wird zuerst durch Zusammendrücken und Aussaugen von der darin enthaltenen atmosphärischen Luft möglichst entleert und hierauf mit Wasserstoffgas gefüllt. Man schließt hierauf den Hahn, schraubt an die Fassung eine enge Röhre und taucht das Ende derselben in konzentriertes Seifenwasser dergestalt, daß ein Tropfen davon an der Mündung hängen bleibt. Öffnet man nun den Hahn und drückt sehr behutsam die Blase zusammen, so bilden sich an der Mündung der Röhre mit Wasserstoff gefüllte Seifenblasen, die sich ablösen und in die Höhe steigen, wenn sie eine gewisse

Größe erlangt haben und nicht durch zu starkes Drücken platzen. Man kann sie in der Luft anzünden und dadurch zugleich die Verbrennlichkeit des Wasserstoffs zeigen. Fig. 45 zeigt die gefüllte Blase mit der daran geschraubten engen Röhre.

Die gute Ablösung der Seifenblasen wird erleichtert, wenn man in die Mündung der dann nicht zu engen Röhre einen Strohhalm steckt, den man an seinem freien Ende sternförmig ausgefaltet hat, so daß er gewissermaßen ein Schälchen bildet, in welchem die Seifenblasen ruhen.

Um durch das Steigen des Luftballons im kleinen das geringe Volumgewicht des Wasserstoffgases zu zeigen, füllt man einen mindestens 15 cm im Durchmesser haltenden Ballon von Goldschlägerhäutchen oder Kollodium, nachdem man ihn gut zusammengedrückt und sorgfältig von aller Luft entleert hat, mit vollkommen trockenem Wasserstoffgas aus einem Kipp'schen Apparat. Die künstlichen Kautschukballons werden besser unter höherem Druck aus einer Wasserstoffbombe mit Reduzierventil gefüllt. Ist der Ballon gefüllt, so unterbinde man ihn mit einem seidenen Bändchen und streife ihn ab. Er steigt, sich selbst überlassen, bis an die Zimmerdecke, und erhält

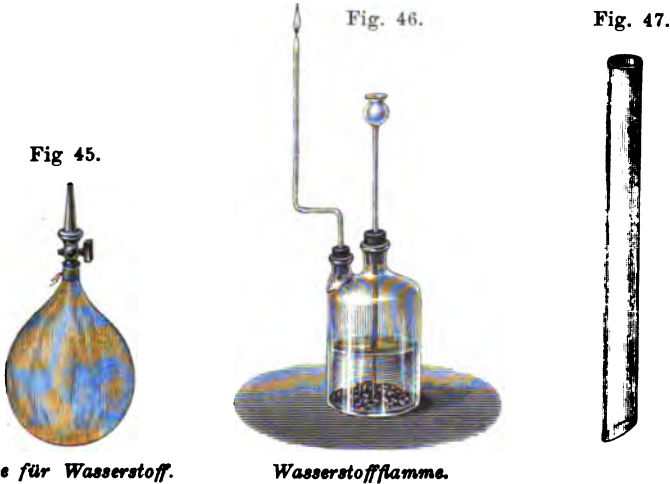


Fig. 45.

Fig. 46.

Fig. 47.

Blase für Wasserstoff.

Wasserstoffflamme.

sich dort so lange, bis durch seine Poren Wasserstoff aus- und atmosphärische Luft eintritt.

Daß der Wasserstoff ein brennbares Gas ist, läßt sich am einfachsten mittels des Apparates Fig. 46 zeigen, dessen Einrichtung keiner näheren Beschreibung bedarf. Man zündet das aus der Mündung der bajonettförmigen Röhre ausströmende Gas erst an, nachdem man sich in der auf S. 127 beschriebenen Weise davon überzeugt hat, daß alle atmosphärische Luft ausgetrieben ist. Bei diesem, sowie bei allen derartigen Versuchen, wo ausströmende Gase angezündet werden sollen, ist es zweckmäßig, das in die Entwicklungsflasche reichende Ende der Glasröhre, durch welche das Gas ausströmt, schräg abzuschneiden, wie es Fig. 47 veranschaulicht; dadurch wird vermieden, daß die untere Öffnung dieser Röhre durch das sich bald in Tropfen daran verdichtende Wasser verstopft wird, indem sich bei geradem Abschnitte des Röhrenendes stets ein Tropfen Wasser vorschiebt und dadurch die regelmäßige Ausströmung des Gases unterbricht.

Versuche über die Brennbarkeit des Wasserstoffs.

Chemische
Harmonika.

Hält man über eine kleine Wasserstoffflamme eine trockene, nicht zu enge Glasröhre (Fig. 48), so entsteht ein eigentümlicher durchdringender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem die Glasröhre höher oder tiefer gehalten wird. Durch Zusammenstellen mehrerer solcher Röhren mit Deckeln kann man eine chemische Harmonika konstruieren, deren Töne beim Abheben der Deckel erklingen. Gibt man z. B. vier solchen Röhren die Länge 40, 50, 60 und 80 cm, immer von der Flamme bis zum oberen Ende gerechnet, so erhält man einen vollkommenen Dreiklang mit der Oktave. Diese Erscheinung ist übrigens der Wasserstoffflamme nicht eigentümlich;

Fig. 48.



Tönende Glasröhre.

sie kann durch jede Flamme hervorgerufen werden und ist auf die Theorie der Zungenpfeife zurückzuführen. Die Flamme stellt die vibrierende Zunge, die Klangröhre die Pfeife dar.

Fig. 49.



Kerze erlischt im Wasserstoff.

Wasserstoff
unterhält
die Ver-
brennung
nicht.

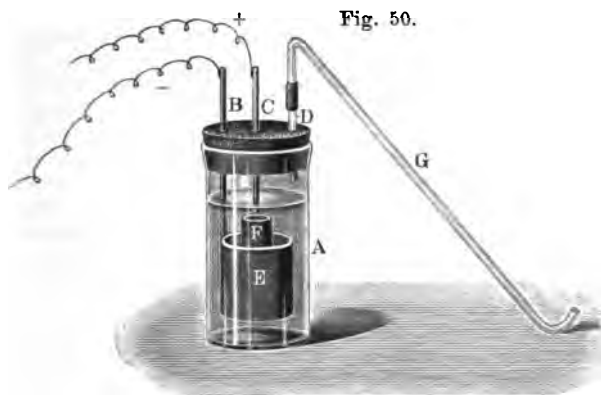
Das Wasserstoffgas ist zwar brennbar, unterhält aber das Verbrennen anderer Körper nicht. Füllt man einen Zylinder mit Wasserstoffgas, hebt ihn aus der pneumatischen Wanne, mit der Mündung nach unten gekehrt, heraus und führt sogleich, wie Fig. 49 es zeigt, ein an einem umgebogenen Drahte befestigtes Wachskerzchen angezündet in den Zylinder hinauf, so wird das Gas an der Mündung dadurch entzündet, aber die Kerze erlischt oberhalb der brennenden Gasschicht.

Verbren-
nung von
Sauerstoff
im Wasser-
stoffgase.

Der Sauerstoff, als ein die Verbrennung unterhaltendes Gas, vermag aber, aus einem Gasbrenner ausströmend, in einer Wasserstoffatmosphäre eine eigentümliche fahle Flamme zu erzeugen. Um dieses überraschende Experiment der umgekehrten Verbrennung auszuführen, füllt man eine unten offene, hohe, schmale Glasglocke von oben mit Hilfe eines weiten Glasrohres (welches durch den Tubus der Glocke geführt werden kann) ganz mit Wasserstoff an, entzündet, ohne den Wasserstoffstrom abzustellen, das unten ausströmende Gas und führt dann sogleich von unten her einen mit Sauerstoffgas gespeisten Leuchtgasbrenner (Specksteinbrenner) in die Glocke ein. Der Sauerstoff entzündet sich an der unteren Verbrennungszone und brennt dann oben im reinen Wasserstoff ruhig weiter.

Um die Explosion des Knallgases auf gefahrlose Weise zu zeigen, elektrolysiert man am besten 15prozentige Natronlauge in dem Öttel'schen Knallgasvoltameter (Fig. 50). Die Elektroden *E* und *F* bestehen aus

starkem Nickelblech; *F* wird als Anode geschaltet. Das Gasableitungsrohr *G* wird, nachdem die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, in ein Schäl-

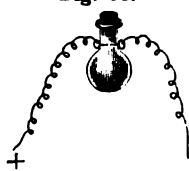


Öttel'sches Knallgasvoltameter.

chen mit Seifenlösung getaucht. Um recht dauerhafte Blasen zu erzielen, benutzt man folgendes Rezept. Eine reine Flasche mit eingeschlifftem Stopfen wird zu drei Viertel mit Wasser gefüllt und $\frac{1}{40}$ an Gewicht desselben ölsaures Natrium zugegeben; man läßt das ölsaure Natrium durch eintägiges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur in Lösung gehen. Dann wird die Flasche mit Glycerin aufgefüllt, stark geschüttelt und verschlossen eine Woche lang bei Lichtabschluß stehen gelassen. Nach Ablauf dieser Zeit wird die klare Flüssigkeit von dem oben befindlichen Schaum abgehebert und auf den Liter zirka drei Tropfen konzentriertes Ammoniak zugegeben. Die Lösung muß im Dunkeln aufbewahrt und nach Möglichkeit vor Berührung mit Luft geschützt werden; auch darf man sie nicht erwärmen und bei der Herstellung nicht filtrieren. Sie ist alsdann etwa zwei Jahre haltbar (Boys). Hat sich eine genügende Menge von Seifenblasen gebildet, so entfernt man das Schälchen von dem Voltameter und nähert den Blasen einen brennenden Span, worauf sie mit sehr starkem Knall explodieren. Bei diesem Experiment ist darauf zu achten, daß man dem Voltameter nicht mit einer Flamme zu nahe kommt, was eine gefährliche Explosion zur Folge haben könnte. Die Entzündung der Seifenblase ist trotz des gewaltigen Knalles ganz ungefährlich, weil deren Wände dem Explosionsgemisch keinen Widerstand darbieten.

Will man mit Knallgas gefüllte kleine Stehkölbchen (20 ccm) explodieren lassen, so verwendet man elektrische Zündung (Fig. 51) und setzt das Kölbchen vorher in einen starkwandigen Glaszylinder von etwa $\frac{1}{2}$ m Durchmesser und $\frac{1}{2}$ m Höhe, den man oben mit

Fig. 51.



Stehkölbchen für Knallgas.

Fig. 52.



Döbereiner'sches Feuerzeug.

einem Stück Pappe lose zudeckt. Das Kölbchen wird durch die Explosion meist in ein sandartig feines Glaspulver verwandelt.

Döberei-
ners
Zünd-
maschine.

Das Erglühen des Platinschwammes durch einen Strom von Wasserstoffgas wird am besten durch die Döbereiner'sche Wasserstoffgas-Zündmaschine (Fig. 52 a. v. S.) illustriert. Der in der Glocke *b* befindliche Zinkblock kommt so lange nicht mit der verdünnten Schwefelsäure im Glase *c* in Berührung, als der die Glocke *b* schließende Hahn *e* der übergreifenden Metallfassung des Glases *c* geschlossen bleibt, da die Glocke *b* atmosphärische Luft enthält, welche das Eindringen der Schwefelsäure hindert. Wird aber der Hahn *e* geöffnet, so entweicht die Luft, die Schwefelsäure tritt in die Glocke *b*, kommt mit dem Zinkblock in Berührung, und die Wasserstoffentwicklung beginnt. Wird der Hahn wieder geschlossen, so sammelt sich das Wasserstoffgas in der Glocke an. Läßt man nun dieses Wasserstoffgas durch Öffnen des Hahnes auf den Platinschwamm bei *f* strömen, so wird er sogleich glühend, und das Gas entzündet sich.

Knallgas-
gebläse.

Die bequemste Methode, um die durch die Verbrennung des Knallgases entwickelte intensive Hitze und ihre Wirkungen zur Anschauung zu bringen, besteht in der Anwendung des Knallgasgebläses.

Zur Mischung von Sauerstoff und Wasserstoff dient das Ansatzrohr von Maugham, Fig. 53.

Fig. 53.



Knallgasgebläse.

Brenner von
Maugham.

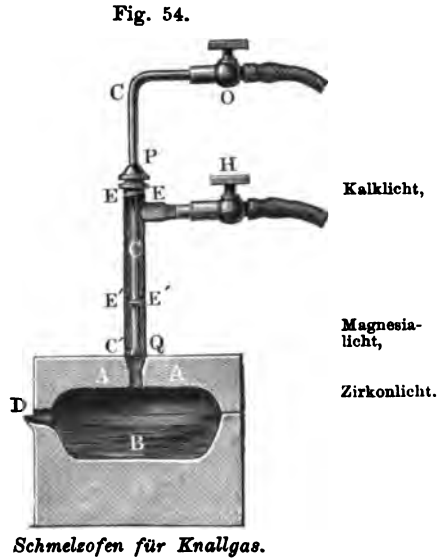
Dieses aus Metall verfertigte Ansatzrohr hat einen engen, bei der Schraube *S* beginnenden und bis zur Mündung *G* führenden und einen weiteren, bei *W* seitlich in das Rohr eintretenden und den ersteren umgebenden Kanal; bei *a* ist an dem inneren Kanale ein Ring angebracht, der verhütet, daß das vorn ausströmende Gasgemenge sich zu weit nach hinten verbreitet.

Mittels der Schraube *S* schraubt man das Rohr an einen mit Sauerstoffgas gefüllten Gasbehälter (S. 106) und verbindet die seitliche Öffnung *W* mittels eines Kautschukschlauches mit einem zweiten mit Wasserstoff gefüllten Gasbehälter. Man läßt zuerst durch den Kautschukschlauch Wasserstoff einströmen, zündet diesen nach einiger Zeit an der Mündung des Ansatzrohres bei *G* an und leitet hierauf durch Regulierung des Hahnes aus dem Sauerstoffbehälter Sauerstoff zu. Die anfangs große Wasserstoffflamme zieht sich nach dem Zuleiten des Sauerstoffs sehr zusammen, weil dann die Verbrennung in einem viel kleineren Raume vor sich geht. Man stellt den Hahn so, daß nicht mehr Sauerstoff zuströmt, als eben erforderlich ist, um die Wasserstoffgasflamme möglichst klein zu machen. Hält man in diese Flamme nun einen Platindraht, so schmilzt er wie Wachs ab; ebenso schmelzen Pfeifenton, Quarz, Kalk. Hält man den Platindraht ziemlich lange in die Flamme, so kann man mit der entstandenen Platinkugel den S. 150 beschriebenen Versuch anstellen.

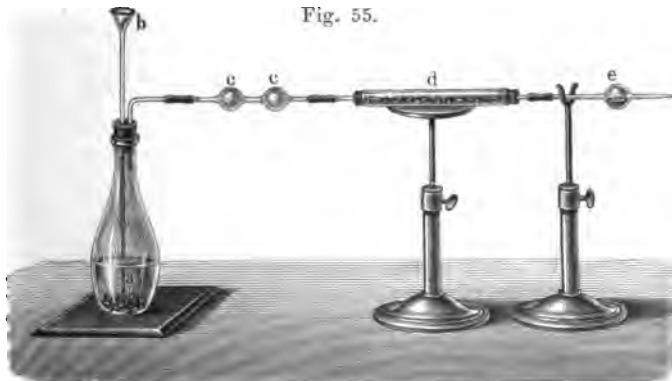
Drum-
monds
Licht.

Außer diesen durch die intensive Hitze bewirkten Erscheinungen kann man durch die Knallgasflamme auch ein sehr intensives Licht erzeugen. Hält man nämlich in dieselbe ein fein zugespitztes Kreidestück, so wird dasselbe weißglühend und verbreitet einen Lichtglanz, der dem Auge

unerträglich und dem der Sonne ähnlich ist. Wenn der Versuch in nicht zu kleinem Maßstabe angestellt wird, so ist das Licht so intensiv, daß die Flamme einer Kerze als Schatten an einer weißen, vom Lichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man hat dieses Licht auf Drummonds Vorsohlag zum Signallichte auf Leuchttürmen, später zu Nebelbildern und endlich in der medizinischen Diagnostik benutzt, bis noch bessere und bequemere Methoden zur Erzeugung intensiven Lichtes aufgefunden wurden. Die Drummond'sche Methode ist übrigens bald durch Anwendung besserer Glühsubstanzen vorteilhaft abgeändert worden: an Stelle der Kreide trat ein aus vorsichtig gebranntem weißem Marmor gesägter Stift, welcher nur den Nachteil besitzt, nicht luftbeständig zu sein, sondern an der feuchten Atmosphäre zu gelöschem Kalk zu zerfallen. Auf den Vorschlag von Caron nahm man dann Magnesiastifte, welche durch Pressen gebrannter Magnesia in Stahlformen hergestellt werden. Eine bessere Lichtausbeute gaben ferner die Zirkonerdestifte, welche durch Befeuchten gebrannter Zirkonerde mit borsäurehaltigem Wasser, Pressen und Ausglühen erhalten werden. Über die neuesten Methoden zur Erzeugung von Intensivglühkörpern vergleiche den Abschnitt „Auerlicht“ unter Thor.



Die Verwendung des Knallgasgebläses zum Schmelzen strengflüssiger Substanzen wird durch Fig. 54 illustriert. Ein nach dem Prinzip von Maug- Knallgas-
ofen.



Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff.

ham (S. 136) konstruierter Brenner sendet hier die Knallgasflamme senkrecht abwärts gerichtet in den Schmelzraum, der einfach aus zwei Stücken gebrannten Kalkes besteht, nämlich aus dem ausgehöhlten Bett B und dem darauf passenden Gewölbe AA. Bei D ist ein Ausguß ausgefeilt für den Fall, daß man die geschmolzene Substanz — es handelt sich namentlich um

das Schmelzen der Platinmetalle — schließlich in eine Form gießen will. Die Verwendung der Knallgasflamme ist freilich dadurch eine ziemlich beschränkte, daß sehr viele Körper bei hoher Temperatur durch Wasserstoffgas oder durch Wasserdampf zersetzt werden; auch erreicht das Knallgasgebläse bei weitem nicht die Temperatur des elektrischen Ofens. Aus Gründen, welche auf S. 149 erörtert werden sollen, erreicht die Temperatur des Knallgasofens nur etwa 2000°, bleibt also auch hinter derjenigen des Hochofens zurück.

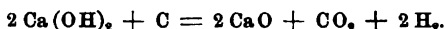
Reduktion
von Kupfer-
oxyd durch
Wasserstoff.

Die kräftig reduzierenden Wirkungen des Wasserstoffs lassen sich am besten dadurch zeigen, daß man über Metalloxyde, die erhitzt werden Wasserstoffgas leitet, entweder im Rose'schen Tiegel mit durchlochtem Deckel oder im Kugelrohr (Fig. 55 a. v. S.).

Ein Wasserstoffentwicklungsapparat *a* mit einer Trichterröhre *b* ist mit der Chlorcalciumröhre *d* und diese mit einer Kugelhöhre *e*, in welcher sich Kupferoxyd befindet, luftdicht verbunden. Man läßt das in *c* und *d* getrocknete Wasserstoffgas durch die Kugelhöhre strömen und erhitzt das Kupferoxyd. Es wird alsbald reduziert und nimmt die bekannte rote Farbe des Kupfers an.

Bereitung
des Wasser-
stoffgases
im großen.

Durch Glühen von Calciumhydroxyd mit Kohle wird Calciumoxyd, Kohlensäure und Wasserstoff gebildet:



Durch Wasserdampf kann der gebildete Ätzkalk wieder in Kalkhydrat zurückverwandelt werden (vgl. a. S. 129).

Wasser, H₂O.

Synonyma: ἵδωρ (*hydor, griech.*); Aqua (*lat.*); ∇ (*alchymistisches Zeichen*); Eau (*franz.*); Water (*engl.*); Вода (*woda, russ.*); Agua (*span.*).

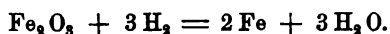
Molekulargewicht H₂O = 17,88; im flüssigen Zustande H₂O₄ = 71,52 (Ramsay). Schmelzpunkt + 0,007°, im Vakuum; ± 0° bei 1 at., — 18° bei 1300 at. Siedepunkt 100°. Spezifisches Gewicht des Eises von 0° 0,9167; des Wassers von 0° 0,999 87; des Wasserdampfes von 0° (hypothetisch) 0,000 804, alle diese Zahlen bezogen auf Wasser von 4° = 1. Auf Luft = 1 bezogen, sind die Dichten von Eis von 0°: 708,9, von Wasser von 0°: 773,2, von Wasserdampf von 0°: (hypothetisch) 0,8218. Auf Wasserstoff = 1 bezogen, hat Eis von 0° das spezifische Gewicht 10 190, Wasser von 0° 11 110 und Wasserdampf von 0° (hypothetisch) 8,94. Absolutes Gewicht: 1 Liter Wasserdampf wiegt bei 0° und 760 mm Druck (hypothetisch) 0,804 g; bei 100° wiegt der Wasserdampf unter Normaldruck 0,590 g. Prozentische Zusammensetzung des Wassers: Sauerstoff 88,81 Proz., Wasserstoff 11,19 Proz.; Zusammensetzung nach dem Volumen: 1 Vol. O₂ und 2,0025 Vol. H₂.

Vorkom-
men.

Das Wasser ist auf der Erde sehr verbreitet und zwar in allen drei Aggregatzuständen. In festem Zustande bedeckt es die Polarländer und alle hohen Berggipfel in Gestalt von Schnee, der Firnfelder bildet, und von Eis, welches in Form von Gletschern langsam talwärts oder meerwärts fließt. Tropfbar flüssiges Wasser findet sich überall mehr oder weniger tief unter der Erde als Grundwasser, tritt als Quellwasser, Flußwasser, Seewasser an der Erdoberfläche zutage und ist in der Gestalt von Wolken, Nebel, Regentropfen in der Luft suspendiert. Die atmosphärischen Niederschläge bringen Wasser auch in

fester Form als Schnee, Hagel, Reif; außerdem ist das Wasser in gasförmiger Gestalt als unsichtbarer Wasserdampf (vgl. S. 26) ein fehlender Bestandteil der atmosphärischen Luft. Die Luft ist im Durchschnitt zu $\frac{2}{3}$ mit Wasserdampf gesättigt und nimmt daher, wenn man sie mit Wasser schüttelt, nur noch halb so viel Wasser auf, als sie bereits enthielt. Ferner ist der Erdboden, soweit er vegetationsfähig ist, meist mit Wasser durchtränkt, und alle tierischen und pflanzlichen Organismen sind mit Wasser imbibiert. Chemisch gebundenes Wasser ist das Krystallwasser und das Hydratwasser der Mineralien.

Das Wasser bildet sich bei der Verbindung des Wasserstoffs und aller wasserstoffhaltigen Körper mit Sauerstoff und ist daher ein Verbrennungsprodukt aller organischen Substanzen, wird auch beim Atmungsprozeß der Tiere gebildet. Es ist zur Wasserbildung nicht nötig, dem Wasserstoff freien Sauerstoff zuzuführen; auch wenn man Wasserstoff über reduzierbare Sauerstoffverbindungen (Metalloxyde) leitet, entsteht Wasser, z. B. aus Eisenoxyd und Wasserstoffgas:



Wo das Wasser nicht in genügender Menge oder nicht in guter Beschaffenheit zutage tritt, schöpft man Grundwasser aus Brunnen. Falls die Brunnenbohrung undurchlässige Schichten durchschneidet und dann wasserführende Schichten erreicht, steigt mitunter das unter hohem hydrostatischem Druck stehende Grundwasser ohne Anwendung von Pumpen im Bohrloche hoch und tritt direkt springbrunnenartig zutage (artesischer Brunnen). In Wüstenregionen gewinnt man das Wasser bergmännisch aus den fast alle Wüsten durchschneidenden oder an die Wüste angrenzenden Bergketten. Die Stollen, welche man zu diesem Zwecke in den Berg hineintreibt und in der wasserführenden Schicht in ansteigender Richtung fortführt, heißen im Orient Keriz; von der Anlage und Pflege solcher Wasserwerke ist die üppige Oasenvegetation und damit die wirtschaftliche Existenz großer Landstriche wesentlich abhängig.

Trübes Wasser wird durch Filtrieren gereinigt; seine Durchflußgeschwindigkeit durch poröses Material ist von der inneren Reibung abhängig. Da diese beim Erhitzen des Wassers von 0° auf 100° auf weniger als $\frac{1}{6}$ ihres Betrages heruntersinkt, so läßt sich die Filtriergeschwindigkeit durch Erwärmen wesentlich erhöhen, wovon man in Laboratorien und Fabriken häufig Gebrauch macht.

Das Meerwasser, sowie das Wasser der Salzsteppen ist wegen seines salzigen und bitteren Geschmackes zum Genuß untauglich und wird daher der Destillation unterworfen. Man erhitzt das Wasser zum Sieden und verdichtet den entweichenden Wasserdampf; so gelingt die Versorgung von Schiffen und selbst von größeren Städten (z. B. Baku, Krasnowodsk) mit Süßwasser. Für feinere chemische Zwecke muß auch das Fluß- und Brunnenwasser der Destillation unterworfen

Bildung.

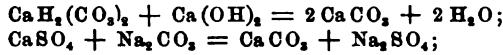
Gewinnung.

Artesische Brunnen und Keriz.

Filtration.

Darstellung destillierten Wassers.

werden, wobei die in solchem Wasser aufgelösten Kalksalze, sowie alle anderen nichtflüchtigen Körper zurückbleiben. Für technische Zwecke genügt es meist, aus dem „harten“ Wasser (S. 148) das Calciumdickarbonat und das Calciumsulfat zu entfernen. Dies geschieht durch Kalkmilch und Soda:



durch diese Reagenzien wird auch die Magnesia (Bittererde) fast vollständig aus dem Wasser abgeschieden, welches nach dem Filtrieren nun ein „weiches“, zur Kesselspeisung geeignetes Wasser ist. Auch durch einen Zusatz von Borax kann man die genannten Verunreinigungen des Wassers ausfällen und ein zum Waschen geeignetes weiches Wasser gewinnen.

Darstellung
chemisch
reinen Was-
sers.

Das destillierte Wasser ist noch nicht absolut reines Wasser; wenn auch die im Wasser enthaltenen Salze und überhaupt alle nichtflüchtigen Verunreinigungen bei der Destillation zurückbleiben, so gehen doch Ammoniak, Schwefelwasserstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und etwas Stickstoff gasförmig mit den Wasserdämpfen über und lösen sich bei der Abkühlung wieder in dem verdichteten Wasser; auch organische Körper gehen mit in das Destillat. Destilliertes Wasser, welches in größeren maschinellen Einrichtungen gewonnen ist (Kondenswasser), enthält außerdem stets mehr oder weniger Maschinenöl beigemengt. Für genaue Untersuchungen muß das Wasser daher unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln destilliert werden. Man setzt zu diesem Zwecke dem Wasser beim Destillieren etwas Kalilauge und übermangansaures Kalium zu und gewinnt so ein von Kohlensäure, von Schwefelwasserstoff und von organischen Substanzen ganz freies Destillat, welchem Spuren von Ammoniak durch nochmalige Destillation mit etwas Schwefelsäure und Kaliumdisulfat entzogen werden. Übt man dabei die Vorsicht, die ersten, an Gasen reichen Tropfen für sich aufzufangen, so erhält man dann ein recht reines Wasser, welches freilich an der Luft sofort Sauerstoffgas, sowie Spuren von Stickstoff und Kohlensäure aufnimmt. Diese Gase können aber durch Auskochen wieder entfernt werden. Für solche Kochgefäße, sowie für Kühlröhren, in denen das reine Wasser kondensiert werden soll, eignet sich als Material Zinn, Silber und Platin. Glas ist unzulässig, da es in Wasser löslich ist und dieses daher sofort verunreinigt. Glasflaschen, in denen reines Wasser aufbewahrt werden soll, werden vorher durch strömenden Wasserdampf gereinigt, wodurch das Glas eine in Wasser fast ganz unlösliche kieseläurereiche Oberflächenschicht erhält. Eine gute Methode zur völligen Reinigung ölfreien destillierten Wassers besteht auch darin, daß man es teilweise gefrieren läßt, den die Verunreinigungen enthaltenden flüssig gebliebenen Teil abgießt und mit dem durch Auftauen der Eiskristalle enthaltenen reineren Wasser dasselbe Verfahren mehrmals wiederholt.

Eigen-
schaften des
Wassers.

Das Wasser bildet oberhalb 0° und unterhalb 100° eine fast völlig farblose, geruchlose und geschmacklose Flüssigkeit, die unter 760 mm Druck bei 100° siedet.

Farbe.

In dicken Schichten hat das Wasser eine blaue Farbe, welche bei Anwesenheit geringer Spuren von Eisenhydroxyd oder von organischen Substanzen in Grün übergeht. Wasser, welches erheblichere Mengen solcher Stoffe enthält, erscheint in großen Massen betrachtet braun (Spring).

Auf einem Berge von 1000 m Höhe siedet das Wasser schon bei etwa 98° ; auf dem Montblanc bei einem mittleren Luftdruck von 423,7 mm bei $84,4^{\circ}$. Dies liegt daran, daß die Tension oder Dampfspannung des Wassers bei $84,4^{\circ}$ gerade 423,7 mm beträgt, also zwar nicht in der Ebene, wohl aber in Montblanc-Höhe bereits den Luftdruck zu überwinden vermag. Ein Siedegefäßchen mit reinem Wasser und genauem Thermometer kann daher vorteilhaft an Stelle eines Barometers zur Höhenmessung dienen (S. 23). Schließen wir dagegen das Wasser in einen Dampfkessel ein, so siedet es, je nach dem in der Dampfmaschine zu überwindenden Druck, erst bei höheren Temperaturen als bei 100° . Beträgt z. B. der Druck 5 Atmosphären, d. h. ist er fünfmal so groß als der gewöhnliche Atmosphärendruck (also = 3800 mm Quecksilber, oder 4 Atmosphären Überdruck), so ist die Temperatur des Wassers 152° . Der Überdruck, den ein solcher Dampf auf einen beweglichen Kolben ausübt, läßt sich nun aus dem Gewichte der entsprechenden Quecksilbersäule leicht berechnen. Für Dampf von 5 Atmosphären (also bei 152°) und einen Zylinder vom Querschnitt 100 qcm beträgt er z. B. 517 kg. Für andere Temperaturen lassen sich die entsprechenden Zahlen leicht aus untenstehender Tabelle berechnen; eine genauere Tabelle über die Tension des Wasserdampfes bei 0 bis 25° gaben wir schon auf S. 75.

Dampfdruck ϑ des Wassers für Temperaturen t von -20° bis $+370^{\circ}$, in Millimetern Quecksilber.

t	ϑ	t	ϑ	t	ϑ
-20°	0,9 mm	30°	31,5 mm	115°	1,269 m
-10°	2,1 "	50°	92,0 "	120°	1,484 "
$\pm 0^{\circ}$	4,6 "	70°	233,3 "	150°	3,568 "
$+10^{\circ}$	9,1 "	90°	525,4 "	200°	11,625 "
$+15^{\circ}$	12,7 "	100°	760,0 "	250°	29,734 "
$+20^{\circ}$	17,4 "	105°	906,4 "	300°	65,512 "
$+25^{\circ}$	23,5 "	110°	1075,4 "	370°	149,000 "

Aus vorstehender Tabelle läßt sich auch annähernd das Gewicht des Wasserdampfes bei den verschiedenen Drucken entnehmen: 1 cbm Wasserdampf wiegt immer rund ϑ g. — Die folgende ähnliche Tabelle ist nach Atmosphärendrucken geordnet.

Siedetemperaturen des Wassers bei verschiedenen Drucken, bis zum kritischen Druck.

Druck in Atmosphären	Temperatur	Druck in Atmosphären	Temperatur	Druck in Atmosphären	Temperatur
1	$100,0^{\circ}$	4	$144,0^{\circ}$	25	225°
$1\frac{1}{2}$	$111,7^{\circ}$	6	$159,2^{\circ}$	50	265°
2	$120,8^{\circ}$	8	$170,8^{\circ}$	100	310°
$2\frac{1}{2}$	$127,8^{\circ}$	10	$180,3^{\circ}$	150	341°
3	$133,9^{\circ}$	20	$213,0^{\circ}$	196	370°

Überhitzter
Dampf.

Erhitzt man freiströmenden, unter einfachem Atmosphärendruck stehenden Dampf auf höhere Temperaturen, so erhält man trockenen oder überhitzten Wasserdampf. Der überhitzte Wasserdampf hat die Eigentümlichkeit, sich beim Austritt in die Luft nicht sofort zu sichtbaren grauen Wolken zu kondensieren, weil er sich infolge seiner hohen Temperatur erst in der Luft verteilt und dann klar auflöst. Daher ist ein solcher Dampfstrahl unsichtbar, übt aber infolge seines hohen Wärmeinhaltes sehr starke Wirkungen aus und wird in Laboratorium und Technik häufig angewendet. Einen zweckmäßigen Apparat zur Herstellung überhitzten Wasserdampfes im kleinen Maßstabe zeigt

Fig. 56.



Überhitzen von Wasserdampf.

Fig. 56. Daß der bei *A* dem erhitzten, spiralgewundenen Kupferrohr entströmende Dampf eine hohe Temperatur (gegen 300°) besitzt, erkennt man am einfachsten, indem man ein Stück Papier in den Dampfstrahl hineinhält, welches dadurch zum Verkohlen gebracht wird. Die spezifische Wärme strömenden überhitzten Wasserdampfes beträgt 0,48 bei Atmosphärendruck, aber etwa 0,70 bei 10 at.

Die latente Wärme des Dampfes (S. 23) beträgt 540,4 Kalorien, d. h. um 1 kg Wasser von 100° in 1 kg Dampf von 100° zu verwandeln, bedarf es einer Wärmemenge, welche genügt, um 540,4 kg Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen oder um etwa 5,4 kg eiskaltes Wasser

bis zum Sieden zu erhitzen. Da jede Wärmeeinheit 427 Arbeitseinheiten gemessen in Meterkilogrammen (S. 20) entspricht, so ist ersichtlich, wie große Energiemengen in der Dampfmaschine verloren gehen und wie gering dementsprechend notwendigerweise der Nutzeffekt, namentlich bei einer Niederdruckdampfmaschine, sein muß. Die hohe latente Wärme des Wasserdampfes, die bei der Dampfmaschine diese großen Verluste verursacht, wird aber andererseits vielfach zu praktischen Zwecken angewendet. Sollen z. B. 1000 kg Wasser von 20 auf 50° erwärmt werden, wozu 30 000 Wärmeeinheiten erforderlich sind, so genügt es, in diese Wassermenge 52 kg Wasserdampf von 100° einzuleiten.

Erwärmt man einen Liter Wasser von 0° bis 100° , so beträgt das Volumen des heißen Wassers nach den Bestimmungen von Thiesen, Scheel und Sell 1,043 272 Liter. Die Ausdehnung ist in der Nähe des Gefrierpunktes keine regelmäßige, das Wasser nimmt vielmehr

Ausdehnung des
flüssigen
Wassers.

beim Erwärmen von 0° bis 4° sogar an Volumen ab, erreicht bei dieser Temperatur seine höchste Dichte und dehnt sich erst beim weiteren Erwärmen wieder aus. In der Nähe des Siedepunktes ist die Ausdehnung dagegen gleichmäßig und läßt sich durch die Formel

$$0,043\ 272 + 0,000\ 798 (t - 100)$$

ausdrücken.

Spezifisches Gewicht des Wassers bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	Volumen	Spezifisches Gewicht	Temperatur	Volumen	Spezifisches Gewicht
0°	1,000 13	0,999 87	24°	1,002 68	0,997 32
2°	1,000 03	0,999 97	26°	1,003 20	0,996 81
4°	1,000 00	1,000 00	28°	1,003 75	0,996 26
6°	1,000 03	0,999 97	30°	1,004 35	0,995 67
8°	1,000 12	0,999 88	40°	1,007 82	0,992 24
10°	1,000 27	0,999 73	50°	1,012 07	0,988 07
12°	1,000 48	0,999 53	60°	1,017 05	0,983 24
14°	1,000 73	0,999 27	70°	1,022 70	0,977 81
16°	1,001 03	0,998 97	80°	1,028 99	0,971 83
18°	1,001 38	0,998 62	90°	1,035 90	0,965 34
20°	1,001 77	0,998 23	100°	1,043 43	0,958 38.
22°	1,002 21	0,997,80			

Während 1 cbm Wasser bei 0° 999,87 kg, bei 4° 1000,0 kg und bei 100° 958,6 kg wiegt, ist das Gewicht des gleichen Volumens Wasserdampf von 100° bei Normaldruck nur 0,59 kg; der Wasserdampf nimmt also einen fast 1700 mal größeren Raum ein als das tropfbar flüssige Wasser. Er ist etwa neunmal so schwer als Wasserstoffgas von 100°, aber nur sechsmal so schwer als Wasserstoff von 0°. Auch beim Übergange des Wassers in den festen Zustand findet eine erhebliche Ausdehnung statt; während 1 ccm Wasser von 0° 0,999 87 g wiegt, beträgt das Gewicht des gleichen Volumens Eis bei der nämlichen Temperatur nach der Bestimmung von Bunsen nur 0,916 74 g, so daß also aus etwa 92 ccm Wasser 100 ccm Eis entstehen. Diese bedeutende Ausdehnung beim Gefrieren des Wassers ist von außerordentlicher Wichtigkeit für viele Naturerscheinungen. Auf ihr beruht nicht nur das Zerspringen wassergefüllter Gefäße bei Winterkälte, sondern auch ein wesentlicher Teil der Korrosions- und Verwitterungserscheinungen aller Gesteine, da jeder noch so feine Spalt, in den Wasser eindringen kann, sich alljährlich durch die beim Gefrieren des Wassers stattfindende Ausdehnung erweitert. Eine weitere Folge der geschilderten Verhältnisse ist die wichtige Tatsache, daß stehende tiefe Gewässer nicht bis auf den Grund durchfrieren, sondern, nachdem das Wasser bei 4° seine größte Dichte erreicht hat, sich nur oberflächlich weiter abkühlen und sich mit einer schützenden Eiskecke überziehen, welche

Spezifisches
Gewicht des
Dampfes.

Spezifisches
Gewicht des
Eises.

infolge ihres niedrigen spezifischen Gewichtes nicht nur auf dem Wasser schwimmt, sondern auch noch erhebliche Lasten zu tragen vermag. Beim Abkühlen auf Temperaturen unter 0° zieht sich das Eis zusammen, und zwar stärker als andere feste Körper: sein linearer Ausdehnungskoeffizient beträgt 0,000 037 5. Trotz dieser verhältnismäßig starken Kontraktion erreicht das Eis aber auch bei niedrigsten natürlichen Temperaturen nie das spezifische Gewicht Eins.

Der Schmelzpunkt des Eises sinkt mit steigendem Drucke.

Wie der Siedepunkt des Wassers, so ist auch sein Schmelzpunkt vom Drucke abhängig, wenngleich die durch mäßige Drucke veranlaßten Schmelzpunktveränderungen nur sehr geringe sind. Bei einem Drucke von 13 000 Atmosphären schmilzt Eis nach Mousson schon bei -18° . Die Erscheinungen der Regolation, der Gletscherbildung und Gletscherbewegung sind Folgen dieser Veränderlichkeit des Schmelzpunktes des Eises, welche auch das Gleiten auf dem Eise (Schlitten- und Schlittschuhfahrt) ermöglicht.

Phasenregel.

Die Punkte, wo zwei Aggregatzustände oder Phasen einer Substanz nebeneinander bestehen können (Siedepunkt und Schmelzpunkt), sind also nicht unveränderlich, sondern von äußeren Umständen mehr oder weniger abhängig. Zu einer für jede reine Substanz charakteristischen absoluten Konstanten gelangt man dagegen, wenn man die Temperatur bestimmt, bei welcher alle drei Phasen nebeneinander bestehen können (Gibbs). Beim Wasser ist dies der Fall bei einem Drucke von 4,57 mm Quecksilber; die Temperatur der bei diesem geringen Drucke beständigen Mischung von Wasser, Dampf und Eis ist $+0,0076^\circ$, also um eine Kleinigkeit höher als 0° .

Chemisches Gleichgewicht.

Solchen Zustand physikalischen Gleichgewichts, wie er bei einer ganz bestimmten Temperatur zwischen Eis, Wasser und Dampf besteht, hat man sich keineswegs als denjenigen vollständiger Ruhe zu denken. In jedem Augenblicke verdampft und gefriert auch jetzt noch eine bestimmte Menge Wasser, schmilzt und verflüchtigt sich eine gewisse Menge Eis, verdichtet sich Wasserdampf in fester und in flüssiger Form. Das Gleichgewicht besteht nur darin, daß die in jedem Momente von diesen drei Phasen neugebildeten Mengen gerade ebenso groß sind, wie die verschwindenden. Die gleiche Erscheinung beobachten wir, wenn eine chemische Reaktion vollendet ist. Das nunmehr eingetretene chemische Gleichgewicht ist kein Zustand völliger Ruhe; aber es vollziehen sich im chemischen Gleichgewichtszustande nur noch umkehrbare Reaktionen (vgl. z. B. S. 149), welche von jedem einzelnen Stoffe in der Zeiteinheit gerade ebenso viel erzeugen als zerstören. Betrachten wir als einfachsten Fall ein flüssiges Gemisch, aus welchem keine Abscheidung in fester oder in Gasform erfolgt und welches während der chemischen Reaktion auch keine Gase absorbiert und keinen im Überschuß zugesetzten festen Körper (Bodenkörper) auflöst, so läßt sich aus der Atomtheorie folgendes einfache Massenwirkungsgesetz ableiten (Guldberg und Waage):

Massenwirkungsgesetz.

Tritt durch Mischen zweier oder mehrerer Stoffe eine chemische Reaktion ein, so steht nach Erreichung des chemi-

schen Gleichgewichts das Produkt der erzeugten Stoffmengen zu dem Produkt der unveränderten Stoffmengen in einem festen Verhältnisse¹⁾.

Schmelzen wir z. B. eine gewisse Menge Chlornatrium mit einer ebenfalls gewogenen Menge Jodkalium zusammen, so wird sich so viel von diesen Salzen miteinander umsetzen, bis das Gewicht des entstandenen Chlorkaliums mal dem Gewicht des gebildeten Jodnatriums in einem ganz bestimmten Verhältnis steht zu dem Gewichte des unveränderten Chlornatriums mal dem Gewichte des nicht in Reaktion getretenen Jodkaliums. Setze ich mehr Jodkalium zu, so wird sich auch mehr Jodnatrium bilden, bis das gleiche Verhältnis der genannten Produkte wieder erreicht ist. Wird das chemische Gleichgewicht gestört, indem sich irgend ein Körper gasförmig oder unlöslich abscheidet (z. B. indem bei dem obigen Beispiel das leichtflüchtige Jodkalium aus der Schmelze verdampft), so bildet sich aus den hinterbleibenden veränderten Stoffmengen nach demselben Gesetze ein neues chemisches Gleichgewicht. Ein ähnliches Gesetz, bei dem aber auch das Volumen eine wichtige Rolle spielt, gilt für die Geschwindigkeit des chemischen Umsatzes.

Für den Gleichgewichtszustand eines energetisch abgeschlossenen Systems lassen sich aus dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik einige allgemeine gültige Bedingungen ableiten. Der älteste der in Frage kommenden Begriffe ist die Entropie (Clausius). Entropie ist diejenige Größe, deren Änderung von einem Zustande eines Systems zu einem anderen gleich der Summe aller dem System zugeführten, durch die entsprechenden absoluten Temperaturen dividierten Wärmemengen ist: Entropie.

$$dS = \frac{dW}{T}; \quad S_2 - S_1 = \int \frac{dW}{T}.$$

Bei freiwilligen irreversibeln Prozessen nimmt die Entropie stets zu; bei thermodynamischen Gleichgewichten hat die Entropie ein Maximum.

Später wurde von Helmholtz als der für die mathematische Behandlung umkehrbarer chemischer Prozesse geeignetste Begriff die sogenannte freie Energie F eingeführt. Die freie Energie ist derjenige Teil der mit dem betreffenden Prozeß verknüpften Änderung der gesamten Energie E (gemessen durch die Wärmetönung), der unbeschränkt in äußere Arbeit, lebendige Kraft, überhaupt andere Energiearten verwandelbar ist. Freie Energie.

Die freie Energie hat den Wert

$$F = E - TS,$$

die Entropie S ist mithin $= \frac{E - F}{T}$.

Die freie Energie nimmt bei allen unter Konstanz von Volumen und Temperatur sich abspielenden Prozessen ab, beim Gleichgewichtszustand erreicht sie ein Minimum.

Die freie Energie eines chemischen Systems, vermehrt um das Potential v der äußeren Kräfte, heißt das thermodynamische Potential Φ (Duhem). Für einen äußeren Druck p ist z. B. Thermodynamisches Potential.

$$\Phi = F + pv = E - TS + pv.$$

¹⁾ Diese einfache Form nimmt das Gesetz an, wenn die Zahl der sich verwandelnden Moleküle der Zahl der entstehenden gleich ist; im anderen Falle geht auch die Konzentration in die Gleichung ein.

Das thermodynamische Potential nimmt bei allen unter Konstanz von Druck und Temperatur sich abspielenden Prozessen ab, beim Gleichgewichtszustand hat es ein Minimum.

Die Sätze von der freien Energie und dem thermodynamischen Potential haben ihre Gültigkeit auch für nicht abgeschlossene Systeme.

Der Erstarrungspunkt des Wassers fällt mit dem Schmelzpunkte des Eises nur dann zusammen, wenn man durch lebhafteste Bewegung des abgekühlten Wassers eine Unterkühlung verhindert. Wenn man dagegen durch Auskochen von Luft befreites reines Wasser sehr allmählich abkühlt und dabei der vollkommensten Ruhe überläßt, so kann man seine Temperatur bis auf etwa 20° unter Null erniedrigen, ohne daß es gefriert. Die geringste Erschütterung bewirkt dann aber augenblicklich Eisbildung, wobei durch die Krystallisationswärme die Temperatur des entstehenden Eis- und Wassergemisches sofort auf 0° steigt. Da die latente Wärme (S. 23) oder Krystallisationswärme des Wassers 80 Kalorien beträgt, so besteht der nun erhaltene Krystallbrei

Krystallisationswärme.

Fig. 57.



kaum zu einem Viertel aus Eis, zu reichlich drei Vierteln aber aus Wasser von 0° .

Fig. 58.



Schneekristalle.

Schmelzwärme.

Die hohe Krystallisationswärme des Wassers ist von großer Bedeutung in der Natur zur Milderung des schroffen Temperaturabfalles im Winter. Der entsprechende Wärmeverbrauch, die „Schmelzwärme“ des in Schneefeldern, Gletschern usw. angesammelten Eises wirkt dann im Sommer wieder mäßigend auf die Hitze ein. Auf der Schmelzwärme beruht auch die technische Verwendung des Eises zu Kühlzwecken.

Die Eiskristalle gehören dem hexagonalen Systeme an.

Das Wasser krystallisiert im hexagonalen System, aber gut ausgebildete Krystalle sind schwer zu erhalten. Bereits an den unvollkommensten Krystallgerippen, wie sie uns in den Schneeflocken vorliegen (siehe Fig. 57 und 58), fällt jedoch die stete Wiederkehr der Winkel von 60° und von 120° sofort in das Auge.

Das Wasser ist ein sehr allgemeines Auflösungsmittel für die verschiedensten starren Körper. Die Mengen der Körper, die sich auflösen, sind abhängig von der Temperatur, bei der die Auflösung stattfindet. In der Wärme löst sich in der Regel mehr auf als in der Kälte. Eine Lösung, die in der Wärme gesättigt ist, d. h. bei dieser Temperatur nichts weiter mehr aufzunehmen vermag, setzt dann beim Erkalten einen Teil des gelösten Körpers wieder ab, da sie in der erniedrigten Temperatur nicht die ganze Masse mehr aufgelöst erhalten kann, und heißt dann eine kalt gesättigte Lösung.

Das Wasser ist ein allgemeines Auflösungsmittel.

Mitunter gelingt es, eine in der Wärme gesättigte Lösung abzukühlen, ohne daß eine Ausscheidung stattfindet. Die Flüssigkeit befindet sich dann in dem labilen Zustande einer übersättigten Lösung. Beim Schütteln, Reiben mit einem Glasstabe oder Impfen mit einem Krystall des gelösten Körpers scheidet sich aus einer solchen übersättigten Lösung plötzlich eine große Menge fester Substanz ab, wobei, namentlich wenn der Körper beim Krystallisieren Wasser bindet, nicht selten erhebliche Wärmemengen frei werden. Von der Krystallisationswärme wasserhaltiger Salze macht man bei der Konstruktion von Thermophoren Gebrauch (vgl. bei Natriumacetat).

Übersättigte Lösungen.

Krystallwasser.

Manche Substanzen sind in Wasser so löslich, daß sie sogar der Luft den Wasserdampf entziehen, um sich darin aufzulösen. Solche Substanzen zerfließen an der Luft. Andere, meist gut krystallisierende Körper dagegen, die Wasser enthalten, geben dieses, wenn die Luft nicht mit Feuchtigkeit gesättigt ist, an letztere ab und zerfallen dabei zu Pulver. Solche Stoffe nennt man verwitternde.

Zerfließliche und verwitternde Substanzen.

Auch Gase sind in Wasser löslich; sie werden vom Wasser absorbiert. Die Löslichkeit der Gase nimmt in der Regel mit steigender Temperatur ab, ist aber nicht nur von der Temperatur, sondern auch vom Drucke abhängig. Die absorbierten Gasgewichte sind dem Drucke proportional, die absorbierten Volumina vom Druck unabhängig (Bunsens Absorptionsgesetz).

Das auf der Erde vorkommende Wasser, als Quell-, Fluß- und Grundwasser, ist kein reines, sondern enthält mehr oder weniger feste und auch gasförmige Substanzen; meist sehr reichlich enthält es z. B. eine Luftart, die wir später unter dem Namen Kohlendioxyd näher kennen lernen werden, aufgelöst. Diese fremden Substanzen nimmt es aus den Erdschichten auf, durch die es sickert, über welche es strömt, oder über welchen es sich sammelt, indem es dieselben als sehr allgemeines Lösungsmittel mehr oder weniger auflöst. Die im Wasser aufgelösten festen Stoffe sind zum Teil anorganische Salze, zum Teil organische Stoffe. Ein größerer Gehalt an gewissen Salzen, namentlich Calciumsalzen, macht das Wasser hart. Besonders reich an aufgelösten Salzen ist das Meerwasser, und diesen verdankt dasselbe auch seinen salzig-bitteren Geschmack. Die Temperatur des gewöhnlichen Quellwassers ist unter einerlei Klima eine ziemlich gleichmäßige, doch gibt es auch sogenannte heiße Quellen oder Thermen, deren Temperatur

Verunreinigungen des auf der Erde vorkommenden tropfbarflüssigen Wassers.

Temperatur
der Quellen.
Thermen.

+ 70 bis + 90° und mehr beträgt (Karlsbader, Aachener Quellen, Geysir auf Island und im Yellowstone-Park, U. S. A.).

Mineral-
wasser.

Mineralwässer sind Quellwässer, denen man wegen ihrer Temperatur, oder gewisser in ihnen enthaltener Stoffe wegen, heilkräftige Wirkungen zuschreibt. Je nach ihrem vorherrschenden Gehalte an gewissen Stoffen erhalten die Mineralquellen verschiedene Namen, wie Schwefelquellen, Solen, Säuerlinge, Eisenquellen usw.

Von der Tatsache, daß gewöhnliches Wasser kein reines ist, sondern fremde Stoffe aufgelöst enthält, kann man sich sehr leicht überzeugen, indem man in einer Platinschale Wasser verdunstet. Es bleibt nach dem Verdunsten des Wassers ein mehr oder minder beträchtlicher Rückstand. Solche Rückstände werden in der Technik häufig als Kesselstein lästig, während reines Wasser sich ohne den geringsten Rückstand verflüchtigt. Bis zur zweiten Hälfte des achtzehnten Jahrhunderts war freilich die Ansicht herrschend, daß auch destilliertes Wasser beim Verdunsten einen erdigen Rückstand hinterlasse und daß sich Wasser, wenn auch nur sehr allmählich durch Kochen in Erde verwandeln lasse. Erst Scheele bewies klar, daß dieser „erdige Rückstand“ nichts anderes als ein „*liquor silicium*“, d. h. Wasserglas war, entstanden durch Lösung des Glasgefäßes im Wasser. Natürlich wird beim längeren Kochen von Wasser in einem Glasgefäße das Gefäß um so viel leichter, als das Gewicht des „erdigen Rückstandes“ beträgt.

Härte des
Wassers.

Für den praktischen Gebrauch unterscheidet man hartes und weiches Wasser. Jedes reine Wasser ist weich, d. h. es erzeugt beim Waschen ein weiches Gefühl auf der Haut und wird bei Kochhitze von Körnerfrüchten, Hülsenfrüchten und anderen Pflanzenteilen so leicht aufgenommen, daß die harten Früchte dabei stark anschwellen und weich werden. In geringerem Grade besitzt diese Eigenschaften ein Wasser, welches Kalksalze gelöst enthält; ein solches Wasser wird daran erkannt, daß es auf Zusatz von wenig Seifenlösung nicht sofort eine schäumende Flüssigkeit bildet, sondern daß erhebliche Mengen von Seife zunächst in Form eines unlöslichen Gerinnsels (fettsaurer Kalk) niedergeschlagen werden und erst auf weiteren Seifenzusatz Schäumen eintritt. Die Reinigung solchen harten Wassers, welches an sich sowohl zum Waschen als auch zur Speisung von Dampfkesseln untauglich ist, ist bereits auf S. 140 beschrieben worden.

Regen- und
Schnee-
wasser.

Das Regenwasser und das Schneewasser ist zwar ein sehr weiches, kalkfreies, aber deswegen doch noch nicht ganz reines Wasser, Regenwasser führt viele in der Luft in Spuren enthaltene Substanzen entweder gelöst oder als Staub mit herab und enthält immer kleine Mengen von Ammoniumnitrit.

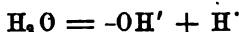
Feuchte
Leiter.

Wässrige Lösungen zeigen häufig Eigenschaften, welche weder dem reinen Wasser noch der gelösten Substanz zukommen. Namentlich beobachtet man bei vielen Lösungen die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten (S. 45).

Leitfähig-
keit des
Wassers.

Absolut reines Wasser leitet den elektrischen Strom fast gar nicht, aber schon außerordentlich geringe Beimengungen ändern diese Eigenschaft in auffallend starkem Grade. Man hat daher in der Bestimmung des Leitvermögens eine ausgezeichnete Methode, um die Reinheit eines Wassers zu prüfen, da der außerordentlich hohe Widerstand, den das

Wasser dem galvanischen Strome entgegenstellt, durch die minimalsten Verunreinigungen bereits bedeutend abnimmt. Die elektrolytische Dissoziation des Wassers, die nach der Gleichung

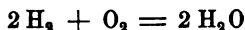


erfolgt, wird durch die Anwesenheit von Salzen vergrößert (Noyes, Roloff), dazu kommt die durch die Dissoziation des Salzes verursachte Leitfähigkeit.

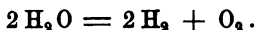
Überhitzter Wasserdampf (S. 142) ist bei sehr hohen Temperaturen nicht beständig, sondern zerfällt in seine Elemente. Dieser Zerfall, oder die elementare Dissoziation des Wassers, beginnt ungefähr bei Silberschmelzhitze (954°) bemerkbar zu werden, ist bei 1100 bis 1200° kräftig und wird nach Deville vollständig, wenn man die Temperatur über 2500° steigert. Dieser Umstand ist sehr wichtig für die chemischen Vorgänge in der Knallgasflamme. Die Umsetzung zwischen Wasserstoffgas und Sauerstoffgas ist eine umkehrbare Reaktion, neben der Zersetzung des Wasserstoffmoleküls und des Sauerstoffmoleküls, die durch die Gleichung

Zersetzung
des Wassers
durch Hitze.

Wesen um-
kehrbarer
Prozesse.



geschildert wird, findet auch eine Zersetzung des durch Vereinigung der Wasserstoff- und Sauerstoffatome gebildeten Wassers statt, wobei sich die freiwerdenden Atome wieder zu Wasserstoffgasmolekülen und Sauerstoffgasmolekülen vereinigen:



Da die Tendenz zu der letzteren Umsetzung mit steigender Temperatur immer zunimmt, so kann die Temperatur der Knallgasflamme einen bestimmten Wert nicht übersteigen, und ihr pyrometrischer Effekt bleibt daher ein relativ niedriger, wenn man die Temperaturen des Hochofens oder gar des elektrischen Ofens zur Vergleichung heranzieht.

Wäre die Umsetzung zwischen Wasserstoff und Sauerstoff keine umkehrbare Reaktion, so müßte nach der Verbrennungswärme des Wasserstoffs (S. 122) und der spezifischen Wärme des Wasserdampfes (letztere beträgt 0,36 für konstantes Volumen und 0,475 für konstanten Druck) die Temperatur der Knallgasflamme etwa 10 000° betragen; zieht man dagegen die eben erörterten Verhältnisse in Betracht, so sieht man sofort ein, daß sie in Wirklichkeit 2500° niemals erreichen können. Von verschiedenen Beobachtern sind über die Temperatur der Knallgasflamme recht verschiedene Angaben gemacht worden, die aber dieser Folgerung keineswegs widersprechen, sondern alle unter 2400° bleiben; als Mittel wird man 2000° annehmen dürfen.

Temperatur
der Knall-
gasflamme.

Da der bei Weißglut dissoziierte Wasserdampf sich bei Gelbglut oder Rotglut sofort wieder rückbildet, so läßt sich die Dissoziation ohne weiteres nur durch die Volumzunahme des überhitzten Dampfes zeigen. Ist die Dissoziation vollständig, so entstehen aus 2 Litern Wasserdampf 3 Liter Knallgas, die anomale Ausdehnung ist also eine

Bildung von
Knallgas
aus über-
hitztem
Wasser-
dampf.

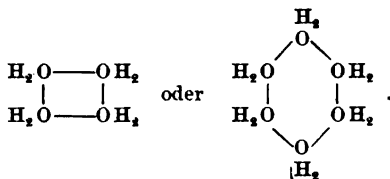
sehr erhebliche. Da Wasserstoffgas durch Tonröhren und durch Platinröhren viel schneller diffundiert als Sauerstoffgas, so läßt sich das aus überhitztem Wasserdampf entstandene Gasgemisch auch auf mechanischem Wege trennen, ehe die Wiedervereinigung stattfindet. Noch einfacher läßt sich Knallgas aus Wasser erhalten, indem man eine kleine Kugel geschmolzenen Platins in das Wasser fallen läßt. Die weißglühende Metallkugel umgibt sich dann mit einer heißen Gashülle, und das durch Dissoziation entstandene Knallgas kühlt sich im Wasser zu schnell ab, als daß es sofort wieder verbrennen könnte; man kann daher das an einem erbsengroßen Platintropfen entwickelte Knallgas direkt in einem im Wasser umgestülpten Reagierröhrchen auffangen. Dieser von Grove angegebene Versuch ist in mancher Hinsicht wichtig für die Technik; er illustriert die Tatsache, daß sich z. B. weißglühende Eisenmassen nicht in kaltes Wasser eingießen lassen, ohne daß gewaltige und verheerende Explosionen eintreten.

Chemische
Zersetzungen des
Wassers.

Außer durch den elektrischen Strom und durch hohe Temperatur wird das Wasser auch durch Metalle zersetzt, welche sich seines Sauerstoffs bemächtigen (S. 52, 118). Umgekehrt verbindet sich das Fluor- gas, wenn man es in Wasser einleitet, sofort mit dem Wasserstoff zu Flußsäure, indem Sauerstoff (und Ozon) frei wird (S. 111).

Konstitu-
tion.

In dem Wasserdampf von der einfachen Formel $H-O-H$ ist ein zweiwertiges Sauerstoffatom anzunehmen. Im flüssigen Wasser mit seinem im Vergleich zu analogen Verbindungen auffallend hohen Siedepunkte dürfte dagegen vierwertiger Sauerstoff vorkommen. Die Molekulargröße des flüssigen Wassers ist noch nicht mit völliger Sicherheit ermittelt; vielleicht haben wir darin Moleküle H_2O_4 oder $H_{12}O_6$ von der Konstitution



Die molekulare Größe des Eises scheint kleiner zu sein als diejenige des Wassers, da das Eis bedeutend mehr Raum einnimmt.

Wasser als
Einheit der
spezifischen
Gewichte
und der Kalorimetrie.

Das Wasser dient als Einheit der spezifischen Gewichte (S. 11) und in gewissem Sinne auch als Grundlage des ganzen metrischen Gewichtssystems (S. 8). Das Wasser ist ferner ausgezeichnet durch seine sehr hohe spezifische Wärme, welche nur durch diejenige des Wasserstoffs übertroffen wird. Aus diesem Grunde hat man das Wasser auch als Einheit in der Kalorimetrie (S. 41, 73) gewählt.

Seine hohe
spezifische
Wärme ist
auch von
physiologi-
scher Be-
deutung.

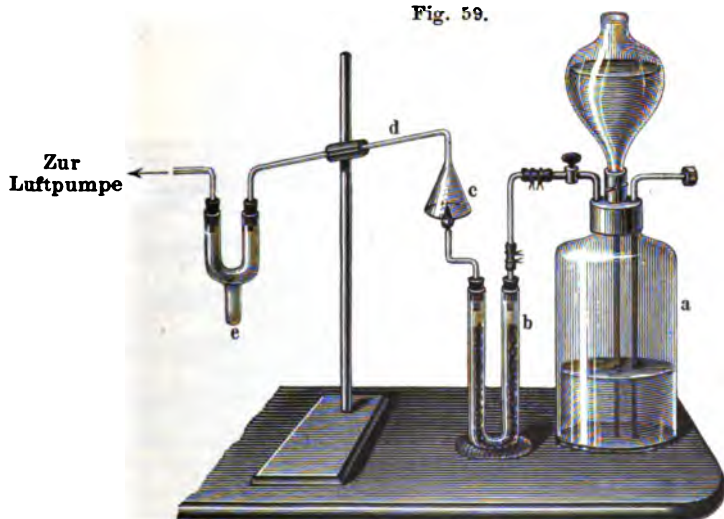
Das Wasser als Hauptbestandteil aller lebenden Organismen trägt durch seine hohe spezifische Wärme wesentlich zur Konstanterhaltung der Körpertemperatur bei. Die innere Arbeitsleistung bei der Aufnahme kühler Getränke ist erheblich: 1 Liter Getränk von 12° auf Bluttemperatur zu erwärmen kostet eine Arbeit von 10 625 mkg.

Ritter in Jena entdeckte im Jahre 1799 die Elektrolyse des Geschichtliches. Wassers, und P. L. Simon, Professor an der Bauakademie in Berlin, erörterte 1801 genau, daß bei der Wasserelektrolyse nur Wasserstoff und Sauerstoff entsteht und daß Alkali und Säure, die ebenfalls an Kathode und Anode beobachtet werden, von Verunreinigungen herkommen. Fünf Jahre später begannen die berühmten Arbeiten von Davy über diesen Gegenstand.

Chemische Technik und Experimente.

Durch den Apparat Fig. 59 wird demonstriert, daß das Produkt der Wasserbildung aus Wasserstoff. Wasserstoffverbrennung Wasser ist. Das in dem gläsernen Gasbehälter *a* der Fig. 59 enthaltene Wasserstoffgas gelangt durch Öffnen des Hahnes in

Fig. 59.



Bildung von Wasser durch Verbrennen von Wasserstoff.

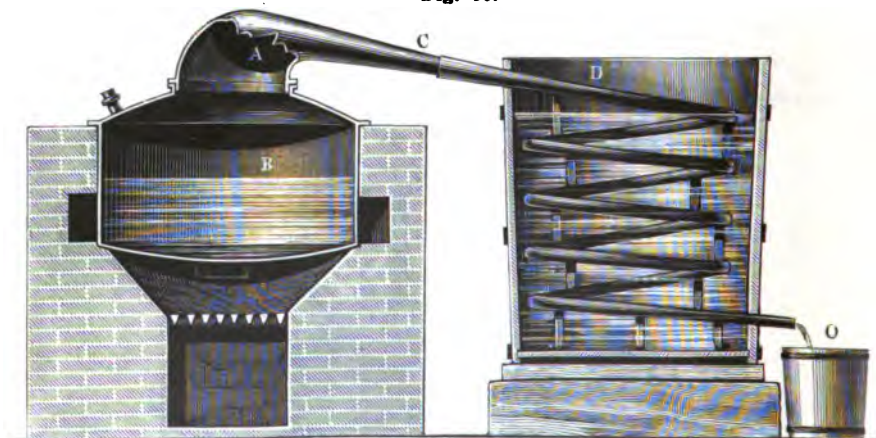
die mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhre *b*, wird hier getrocknet und entweicht aus der bajonettförmig gebogenen Glasröhre bei *c*. Man zündet das Gas hier an und stülpt über die Flamme einen Glasrichter von 6 bis 8 cm Mündungsweite, welcher an eine ungefähr $\frac{3}{4}$ bis 1 m lange, ungefähr 1 cm weite Glasröhre *d* angeschmolzen ist. Dieses Kühlrohr ist mit der zur Aufnahme des gebildeten Wassers bestimmten Vorlage *e* und diese mit der Wasserluftpumpe in luftdichter Verbindung. Die Wasserstoffflamme, die man aus einer weiten Mündung brennen läßt, vergrößert man nur allmählich, um das Springen des Trichters zu verhüten; die Vorlage *e* stellt man während des Versuches in Eiswasser. In 30 bis 40 Minuten kann man so ein Mol (S. 39) oder 24 Liter Wasserstoffgas verbrennen und zeigen, daß dabei gerade 1 Mol (oder 18 g) Wasser entsteht.

Die Darstellung reinen Wassers durch Destillation im großen wird Destillation des Wassers im großen. mittels verschiedener Apparate bewerkstelligt, von denen Fig. 60 (a. f. S.) eine der älteren Konstruktionen versinnlicht.

Das Destillationsgefäß ist eine große kupferne Blase *B*, welche in einen aus Backsteinen aufgemauerten Ofen eingefügt ist. An die Blase schließt sich der sogenannte Helm *A* an, der bei *C* an das kupferne Kühlrohr *D* anschließt. Letzteres ist in Schlangenwindungen durch eine mit kaltem Wasser gefüllte Kühltonne geführt. Die durch das Schlangenrohr streichenden Dämpfe werden daselbst abgekühlt, verdichtet, und fließen aus der Mündung als destilliertes Wasser in das darunter gestellte Gefäß *O*. Destillierblase, Helm und Schlangenrohr müssen inwendig gut verzinnt sein.

Eine vollkommene Ausnutzung des Heizmaterials wird durch die Anwendung von Röhrenkesseln erzielt. Diese Dampfkessel werden für einen Druck von 5 bis 15 Atmosphären konstruiert und das Wasser dementsprechend darin auf Temperaturen von etwa 150 bis 200° erhitzt. Für Laboratorien, in welchen gespannter Dampf nicht zur Verfügung steht, oder in denen der Dampfkessel nicht alle Tage geheizt wird, empfiehlt sich der von E. und H. Erdmann konstruierte, in Fig. 61 abgebildete Dampfkessel für Gasfeuerung, mit welchem man selbst bei Speisung mit ganz kaltem Wasser innerhalb 15 Minuten Dampf von 1 bis 2 Atmosphären

Fig. 60.



Destillation von Wasser.

Überdruck erhält, der für präparative Zwecke weiterer Reinigung nicht bedarf.

Wasser-
bäder.

Die in der Laboratoriumspraxis vielfach verwendeten Wasserbäder dienen namentlich dazu, Flüssigkeiten, welche nichtflüchtige Stoffe aufgelöst enthalten, abzdampfen, und dadurch nach Verdampfung des Wassers die gelöst gewesenen Stoffe in starrer Form wieder zu gewinnen. Sind diese Stoffe derart, daß sie sich bei einer 100° übersteigenden Temperatur zersetzen, so darf das Abdampfen nicht über freiem Feuer vorgenommen werden, bei welchem die Temperatur leicht höher steigt; auch können auf diese Weise, indem dabei die Flüssigkeit in lebhaftes Kochen kommt, durch Spritzen Verluste entstehen, die namentlich bei quantitativen Analysen aufs sorgfältigste zu vermeiden sind. In diesen Fällen benutzt man zum Abdampfen die Wasserbäder.

Konstante
Wasser-
bäder.

In neuerer Zeit hat man Wasserbäder konstruiert, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie selbst mit einem sehr kleinen Brenner in zwei bis drei

Minuten zum Sieden kommen, mit minimalem Gasverbrauch arbeiten und eines Nachfüllens von Wasser nicht bedürfen, da sie sich selbsttätig ständig

Fig. 61.



Dampfkessel für Gasfeuerung. (Höhe ohne Brenner und Schornstein $\frac{3}{4}$ m, Durchmesser im Lichten 300 mm, außen etwa 400 mm.) P Speisepumpe, M Manometer, V Sicherheitsventil, HH Dampfausströmungshähne, G Gasbrenner, E Einströmungsöffnung für Gas.

Fig. 62.



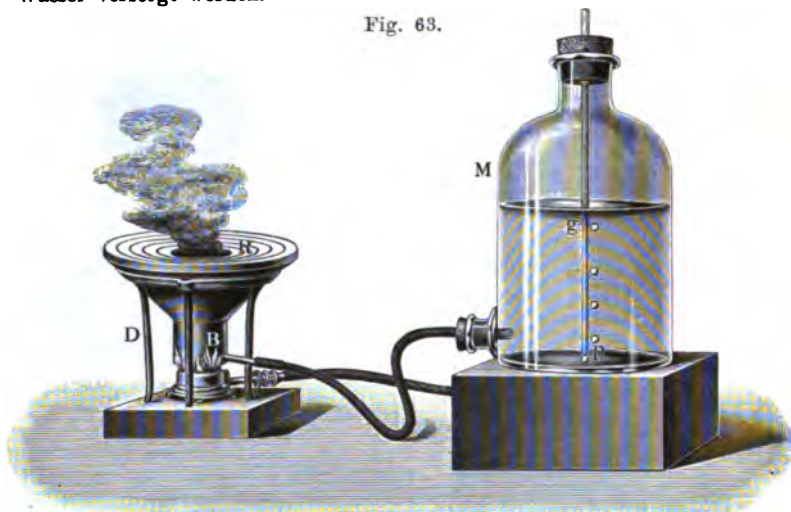
Wasserbad.

bis zu einem bestimmten Niveau mit Wasser gefüllt erhalten. Fig. 63 (a. f. S.) zeigt die zweckmäßigste Einrichtung eines solchen konstanten Wasserbades. Das kleine zylindrische Bassin *B* wird durch die Mariotte'sche Flasche *M* ständig mit destilliertem Wasser versorgt. Durch Verschieben des Glasrohres *g* läßt sich der Apparat leicht so regulieren, daß nur der wenige Kubikzentimeter fassende Teil *B* stets mit Wasser gefüllt ist, da nach den Gesetzen des hydrostatischen Druckes der Wasserstand in *B* sich stets in demselben Niveau mit dem Endpunkte *p* des Glasrohres *g* befinden muß. Das kleine zylindrische Bassin *B* ist aber nur der unterste Teil eines größeren, konisch geformten Wasser- oder richtiger Dampfades aus Kupfer, welches auf dem eisernen Dreifuße *D* ruht und mit den Porzellanringen *R* zugedeckt werden kann. Ein Dessauer Kocher dient zur Erhitzung. Durch eine einzige größere Mariotte'sche Flasche kann

zellanringen *R* zugedeckt werden kann. Ein Dessauer Kocher dient zur Erhitzung. Durch eine einzige größere Mariotte'sche Flasche kann

natürlich eine beliebig große Anzahl von Wasserbädern mit destilliertem Wasser versorgt werden.

Fig. 63.



Konstantes Wasserbad mit Mariotte'scher Flasche. ($\frac{1}{8}$ der natürl. Größe.)

Wasserstoffsperoxyd, H_2O_2 .

Synonyma: Hydrogenium peroxydatum; Hydroperoxyd; Wasserstoffperoxyd; Eau oxygénée (franz.); Peroxidated hydrogen (engl.); Перекись Водорода (perekis wodoroda, russ.); Agua oxigenada, Peróxido de hidrógeno (span.).

Molekulargewicht $H_2O_2 = 33,76$. Schmelzpunkt -2° . Siedepunkt 69° bei 26 mm Druck. Spezif. Gewicht 1,5 (Wasser = 1). Prozentische Zusammensetzung: 94,08 Proz. Sauerstoff, 5,92 Proz. Wasserstoff.

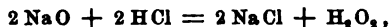
Vorkommen.

Wasserstoffsperoxyd findet sich in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft nach Gewittern und starken Schneefällen. Regen und Schnee scheinen nur selten frei von Wasserstoffsperoxyd zu sein, sie enthalten davon 0,04 bis 1 mg im Liter. Der Gehalt an Wasserstoffsperoxyd in Regenwasser ist um so größer, je größer die Tropfen sind; Platzregen pflegt verhältnismäßig am meisten Wasserstoffsperoxyd zu enthalten.

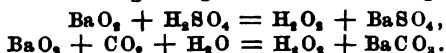
Bildung.

Wasserstoffsperoxyd entsteht ganz allgemein aus Wasser mit Luftsauerstoff gelegentlich der freiwilligen Oxydation (Autoxydation) von organischen (Indigweiß, Hydrazobenzol, Oxanthranol, Phenanthrenhydrochinon, Benzaldehydphenylhydrazon) und anorganischen oxydablen Verbindungen (Palladiumwasserstoff, Phosphor, Amalgame); in kleinen Mengen auch bei der Verbrennung von Wasserstoff, von Kohlenwasserstoffen, von Kohlenoxyd und von Cyan, namentlich wenn die Verbrennungsprodukte sofort mit kaltem Wasser in Berührung gebracht werden. Auch geht Ozon bei Gegenwart von Wasser leicht in Wasserstoffsperoxyd über (S. 111).

Durch Eintragen von Natriumsperoxyd in eiskalte verdünnte Mineral- Darstellung.
säuren erhält man Wasserstoffsperoxyd z. B. nach der Gleichung



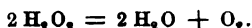
aber das so gebildete Superoxyd ist schwer von gleichzeitig entstandenem Natriumsalz zu trennen. Zur Darstellung einer reinen wässerigen Lösung von Wasserstoffsperoxyd trägt man Baryumsperoxyd oder besser Baryumsperoxydhydrat unter äußerer Kühlung mit Eis in kalte verdünnte Schwefelsäure oder in Wasser ein, durch welches ein Strom von Kohlendioxyd hindurchgeht. Die Umsetzung erfolgt nach den Gleichungen



Eine nach diesem Verfahren dargestellte, etwa 3proz. Lösung von Wasserstoffsperoxyd ist das käufliche technische Produkt. Auch eine 30 proz. reine Wasserstoffsperoxydlösung ist zu medizinischen Zwecken unter dem Namen Perhydrol im Handel. Um daraus wasserfreies Wasserstoffsperoxyd darzustellen, destilliert man im luftverdünnten Raume bei einem Druck von 10 bis 70 mm, wobei zuerst fast nur Wasser, dann reines Wasserstoffsperoxyd übergeht, welches durch Krystallisation von den letzten noch anhaftenden Prozenten Wasser befreit werden kann. Perhydrol.

Reines Wasserstoffsperoxyd ist eine dickflüssige, klare, farblose Flüssigkeit, welche nach Spring das spezifische Gewicht 1,4996 besitzt und unter einem Druck von 26 mm bei 68,7° siedet. In einer Kältemischung erstarrt es zu säulenförmigen durchsichtigen Krystallen, welche bei - 2° schmelzen (Staedel). Eigenschaften.

In dicken Schichten erscheint das Wasserstoffsperoxyd blau, und zwar stärker blau als das Wasser, ebenso wie das Ozon eine intensivere Farbe hat als der Sauerstoff. Das reine Wasserstoffsperoxyd läßt sich einige Zeit aufbewahren, zersetzt sich aber dann nach der Gleichung



Diese Zersetzung tritt besonders rasch, mitunter unter heftiger Explosion ein, wenn das Wasserstoffsperoxyd nicht ganz rein ist, durch fein verteilte feste Substanzen, durch Erschütterungen oder gar durch unvorsichtiges Erhitzen zur Sauerstoffentwicklung veranlaßt wird. Da das Wasserstoffsperoxyd organische Substanzen mit der größten Heftigkeit, häufig unter Entflammung oxydiert, so ist auch der in der Luft stets enthaltene Staub für das Präparat bereits verhängnisvoll. Schließt man es dagegen von der Luft völlig ab, indem man es in luftdicht verschlossene Flaschen bringt, so entwickelt sich durch das bei der Zersetzung des Hyperoxyds gebildete Sauerstoffgas ein sehr starker Druck, der heftige Explosionen veranlassen kann. Reines Wasserstoffsperoxyd ist explosiv und leicht zersetzlich.

Aus allen diesen Gründen lassen sich die Eigenschaften des reinen, wasserfreien Wasserstoffsperoxyds nur unter Innehaltung außergewöhnlicher Vorsichtsmaßregeln studieren. Viel genauer sind die Eigenschaften der Wasserstoffsperoxydlösungen bekannt, welche im großen dargestellt werden und eine ausgedehnte technische Verwendung finden. Eine 3 proz. Lösung ist fast so dünnflüssig wie Wasser, unterscheidet sich aber vom Wasser sofort durch ihren eigentümlichen, charakteristischen Geschmack. Sie ist monatelang, ja bei vorsichtiger Zubereitung selbst jahrelang unverändert haltbar; enthält sie aber, was bei technischen Produkten nicht selten der Fall ist, Eisenoxyd, Manganoxyd, Tonerde oder Kieselsäure, so fällt auch die verdünnte technische Wasserstoffsperoxydlösung schnell der Zersetzung anheim. Um diese zu verhüten, fällt man die genannten Verunreinigungen durch Zusatz von wenig Barytwasser, filtriert den Niederschlag ab, säuert mit Die technische Lösung von Wasserstoffsperoxyd enthält etwa 3 Proz.

Schwefelsäure an und filtriert nochmals vom schwefelsauren Baryum. Die so erhaltene schwach saure Wasserstoffsperoxydlösung erweist sich in der Praxis haltbarer als eine ganz reine. Denn wenn man reine neutrale Wasserstoffsperoxydlösungen in Glasgefäßen aufbewahrt, so nehmen sie bald aus dem Glase Alkali auf, unter dessen Einwirkung sie sich dann zersetzen. Man bewahrt es daher zweckmäßig in Flaschen aus Hartparaffin auf. Durch Zusatz von 0,04 Proz. Phenacetin gewinnen selbst unreine Wasserstoffsperoxydlösungen erheblich an Haltbarkeit (v. Mering u. Heinrich). In Äther ist das Wasserstoffsperoxyd leicht löslich und läßt sich der wässerigen Lösung daher durch Schütteln mit Äther entziehen. Beim Abdestillieren der ätherischen Lösung bilden sich eigentümliche organische Verbindungen des Wasserstoffsperoxyds, welche sich häufig unter heftiger Explosion zersetzen.

Wasserstoffsperoxyd ist radioaktiv.

Wasserstoffsperoxyd sendet nach Grätz eigenartige Strahlen aus, welche in ihrer Wirkung auf die photographische Platte wesentlich verschieden sind von denjenigen anderer radioaktiver Substanzen. Die Nähe von Wasserstoffsperoxyd macht die Platte sehr empfindlich gegen geringe Temperatureinflüsse in ihrer Umgebung (Precht, Otsuki).

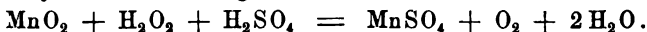
Es ist ein starkes Oxydationsmittel.

Das Wasserstoffsperoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, welches ähnlich wie das Ozon Pflanzenfarben bleicht und aus Jodkaliumlösung freies Jod abscheidet; das bei dem Ozon bereits besprochene Jodkaliumstärkepapier wird auch durch Wasserstoffsperoxyd gebläut.

Arsen und arsenige Säure oxydiert das Wasserstoffsperoxyd zu Arsensäure, salpetrige Säure zu Salpetersäure, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Baryum-, Calcium- und Strontiumoxyd zu den betreffenden Superoxyden, Bleioxyd unter geeigneten Bedingungen zu Bleisuperoxyd, Blausäure sehr leicht zu Oxamid.

Zersetzung durch Kontakt.

Wird das Wasserstoffsperoxyd mit gewissen organischen Substanzen, wie z. B. dem Faserstoff des Blutes (Fibrin) oder mit fein verteilten Edelmetallen wie Platin, Gold, Silber, Osmium, oder mit Mangansperoxyd in Berührung gebracht, so entwickelt sich unter Aufbrausen Sauerstoff, es wird Wärme frei, und gewöhnliches Wasser bleibt zurück, ohne daß die oben genannten Körper dabei irgend eine Veränderung erleiden. Bei Gegenwart einer Säure entläßt aber das Mangansperoxyd ebenfalls die Hälfte seines Sauerstoffs gasförmig und geht als Manganoxydulsalz in Lösung:



Wasserstoffsperoxyd kann auch reduzierend wirken.

Wasserstoffsperoxyd kann also auch reduzierend wirken. Silberoxyd sowie die Sauerstoffverbindungen des Goldes und Platins werden in die entsprechenden freien Metalle verwandelt. Ebenso wird Übermangansäure zu Mangandioxyd und bei Anwesenheit von Schwefelsäure zu schwefelsaurem Manganoxydul reduziert; Chromsäure zu Chromoxyd; Bleisuperoxyd zu Bleioxyd; unterchlorigsaures Natrium setzt sich, wie wir bereits wissen (S. 92), mit Wasserstoffsperoxyd in Wasser, freies Sauerstoffgas und Chlornatrium um.

Verstärkung der Oxydationswirkung durch reduzierende Stoffe.

Die oben geschilderten Oxydationswirkungen des Wasserstoffsperoxyds treten merkwürdigerweise häufig noch energischer und plötzlicher ein, wenn durch kleine Mengen eines Reduktionsmittels die Zersetzung des Wasserstoffsperoxyds eingeleitet wird. So widersteht z. B. eine blaue Indigolösung (indigsulfosaures Natrium) einige Zeit der oxydierenden Wirkung verdünnten Wasserstoffsperoxyds; sofortige Oxydation und Entfärbung der blauen Lösung tritt aber ein, sobald man einen Tropfen Eisenvitriollösung hinzufügt.

Das Wasserstoffsperoxyd enthält höchst wahrscheinlich wenigstens ein vierwertiges Sauerstoffatom; seine Konstitution ist $O=O < \begin{matrix} H \\ H \end{matrix}$ oder $HO \equiv OH$. Nach letzterer Formel wäre es ein Analogon des ebenfalls explosiven Acetylens (vgl. bei Kohlenstoff).

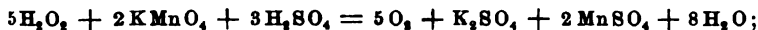
Konstitution.

Ein spezifisches Reagens auf Wasserstoffsperoxyd ist Chromsäure, welche damit eine intensiv blaue, in Äther leicht lösliche Verbindung liefert. Man säuert die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, überschichtet sie im Reagirrohre mit etwas Äther und gibt, unter Vermeidung eines Überschusses, einen Tropfen verdünnte Kaliumdichromatlösung hinzu. Beim Umschütteln färbt sich der Äther intensiv blau; die blaue Verbindung ist aber recht unbeständig. Auch die Orangefärbung mit Titansäure (vgl. bei Titan) kann zur Erkennung des Wasserstoffsperoxyds dienen.

Nachweis.

Die Ermittlung der in einer Lösung enthaltenen Menge von Wasserstoffsperoxyd ist eine um so wichtigere Aufgabe, als alle Wasserstoffsperoxydlösungen beim längeren Aufbewahren ihren Gehalt, oder, wie man sich technisch ausdrückt, ihren Titer ständig verändern. Zu diesem Zwecke versetzt man eine abgemessene Menge der Lösung mit Schwefelsäure und tropft Kaliumpermanganatlösung hinzu. Die Umsetzung vollzieht sich nach der Gleichung

Quantitative Bestimmung.



aus der Menge der verbrauchten Permanganatlösung, oder auch aus dem Volumen des entwickelten Sauerstoffgases läßt sich die Menge des vorhandenen Wasserstoffsperoxyds berechnen.

Die Verwendungen des Wasserstoffsperoxyds in der Technik sind sehr mannigfache. Die größten Mengen werden zum Bleichen zarter Gewebe und sonstiger organischer, namentlich tierischer Stoffe verbraucht, welche die Behandlung mit anderen Bleichmitteln nicht aushalten würden; so zum Bleichen der Tussahseide, der Straußenfedern, des Elfenbeins; auch zum Bleichen von Haaren und zum Blondfärben lebenden dunkeln Haares. In der Kosmetik dient es ferner zum Bleichen des gebräunten oder unreinen Teints. Auch zur Erzeugung von Oxydationsfarben auf Pelzwerk (Ursol) und auf lebendem Haar (Aureol) wird das Wasserstoffsperoxyd verwendet, weil es dasjenige Oxydationsmittel ist, welches diese tierischen Gewebe am wenigsten angreift. Der Umstand, daß das Wasserstoffsperoxyd nach Abgabe seines Sauerstoffs einfach in Wasser übergeht und nicht wie andere Oxydationsmittel die zu oxydierenden Lösungen in unwillkommener Weise mit fremden Stoffen verunreinigt, macht es zu einem beliebten Reagens in der analytischen Chemie. Im Laboratorium wird es zur Darstellung von Sauerstoff (S. 92, 103) sowie als depolarisierendes Mittel in galvanischen Elementen angewandt, eine 2- bis 3proz. Lösung dient bei Blausäurevergiftungen zu Magenausspülungen und Subkutaninjektionen (Kobert); die Mediziner benutzen es ferner als Antiseptikum, die Photographen, um Reste von Natriumthiosulfat aus ihren Platten zu entfernen. In der Textilindustrie schätzt man an dem Wasserstoffsperoxyd nicht nur seine bleichenden Eigenschaften, sondern zieht

Anwendungen des Wasserstoffsperoxyds.

auch Nutzen aus dem Umstande, daß Reste von Hypochloriten und von Sulfiten, welche den Textilfasern sehr hartnäckig anhaften, durch Wasserstoffsperoxyd sofort zerstört werden.

Histori-
sches.

Der französische Chemiker Thénard (1774 bis 1857) entdeckte 1818 das Wasserstoffsperoxyd bei Einwirkung von Salzsäure auf Baryumsperoxyd.

Ozonsäure.

Es sind Andeutungen vorhanden für die Existenz eines noch höheren Oxyds des Wasserstoffs von der Zusammensetzung HO_2 (Bach, Baeyer und Villiger, Gräfenberg). Man hat dieser Verbindung den Namen Ozonsäure gegeben, weil man ihr das doppelte Molekulargewicht zuschreibt und sie aus Ozon und Wasser entstanden denkt: $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{O}_4$.

Stickstoff, N.

Synonyma: Mephitische Luft; phlogistisierte Luft; Stickgas; Nitrogenium; Azotum; Azote (franz.); Nitrogen (engl.); Азотъ (Asöt, russ.); Nitrógeno (span.).

Zeichen N (französisch Az). Atomgewicht N = 13,93. Molekulargewicht $\text{N}_2 = 27,86$. Schmelzpunkt $-210\frac{1}{2}^\circ$. Siedepunkt $-195\frac{1}{2}^\circ$. Spezifisches Gewicht des flüssigen Stickstoffs beim Siedepunkt 0,80 (Wasser = 1). Gasdichte 27,81 ($\text{H}_2 = 2$); 0,967 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 1 Liter Stickgas wiegt unter den Normalbedingungen 1,2506 g. Drei- und fünfwertig.

Vorkom-
men.

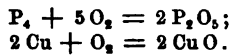
Das Hauptvorkommen des Stickstoffs im freien Zustande ist dasjenige in der atmosphärischen Luft, die zu $\frac{4}{5}$ ihres Volumens aus Stickstoff besteht. In gebundenem Zustande findet er sich in kleiner Menge im Stahl, im Meteoreisen und in den meisten Urgesteinen (Erdmann, Gautier). Er ist ferner ein integrierender Bestandteil aller zur Fortpflanzung oder zur Lokomotion dienenden pflanzlichen und tierischen Stoffe, namentlich der Zoosporen, Samen, Keime; des Blutes, der Muskeln, der Nerven; überhaupt ein ständiger Bestandteil des lebenden Protoplasmas. Dieser gebundene Stickstoff geht beim Zerfall der organischen Stoffe entweder in Salpetersäure oder in Ammoniak über; Ammoniaksalze und Nitrate finden sich daher im Boden sehr verbreitet vor. In dem Carnallit von Staßfurt findet sich Ammoniak in kleiner Menge; große Mengen fossilen tierischen Stickstoffs sind in den Guanolagern, namentlich an der Küste von Chile und Peru, sowie in den Chilisalpeterlagern aufgespeichert. Aber alle diese Schätze an gebundenem Stickstoff sind zum Teil schon erschöpft und überhaupt gering gegen die Menge des Luftstickstoffs. Der Stickstoff der Atmosphäre, der über 1 ha = 10000 qm Land lagert, wäre 30000000 Mark wert, wenn wir ihn in Chilisalpeter umwandeln und damit in eine für die Pflanzen genießbare Form bringen könnten.

Bildung.

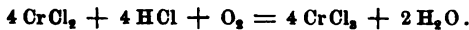
Stickstoff entwickelt sich bei einigen im Erdinnern vor sich gehenden Zersetzungsprozessen anscheinend aus den im Urgestein enthaltenen

Nitriden und wird daher von manchen Quellen, Fumarolen und Vulkanen exhalirt, aber in nicht sehr großer Menge und nie in ganz reinem Zustande. Auch bei der Fäulnis und Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen wird nie aller Stickstoff in Form von Ammoniaksalzen und Nitraten aufgespeichert, sondern ein Teil entweicht als Gas. Speziell unter dem Einflusse gewisser Mikroorganismen (salpeterzerstörender Bakterien) gehen oft große Mengen des im Stallmist vorhandenen gebundenen Stickstoffs zum Schaden des Landwirthes als freier Stickstoff in die Luft.

Stickstoff bleibt in Gasgestalt übrig, wenn wir der atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff entziehen, was auf mechanischem Wege durch Abkühlung unter -182° , auf chemischem z. B. durch brennenden Phosphor oder durch glühendes Kupfer geschehen kann: Darstellung.

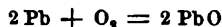


Bereits in der Kälte vermag eine salzsaure Lösung von Chromchlorür der Luft ihren Sauerstoff zu entziehen:

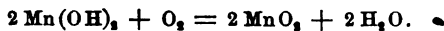


Ähnlich wirkt eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure.

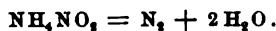
Einige derartige Oxydationen werden in der Technik im großen Maßstabe ausgeführt, wobei der Stickstoff in Massen als nutzloses Nebenprodukt entweicht; so z. B. bei der hüttenmännischen Darstellung der Bleiglätte und bei dem Treibherdprozeß:



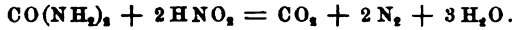
und bei der Braunsteinregenerierung nach dem Weldonverfahren:



Nach allen diesen Methoden gelingt es aber nicht, aus der Luft reines Stickgas zu gewinnen. Wenn man auch alle sonstigen Beimengungen auf chemischem Wege entfernt hat, so bleibt doch der Luftstickstoff immer noch mit etwa 1 Proz. Argon verunreinigt, und dieses läßt sich nicht leicht beseitigen, da ein Absorptionsmittel für Argongas nicht bekannt ist. Man erkennt diese Verunreinigung daran, daß der Luftstickstoff ein zu hohes spezifisches Gewicht zeigt; 1 Liter argonhaltiger Luftstickstoff wiegt 1,2572 g, also $6\frac{1}{2}$ mg mehr als reiner Stickstoff. Zur Darstellung reinen Stickgases ist man daher auf chemische Methoden angewiesen. Entweder geht man von einer Wasserstoffverbindung des Stickstoffs aus, der man ihren Wasserstoff durch Oxydationsmittel entzieht, oder von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche man der Reduktion unterwirft. Am einfachsten gewinnt man das Gas durch Erwärmen einer konzentrierten Auflösung von Ammoniumnitrit, wobei dieses Salz glatt in Wasser und Stickgas zerfällt:



Statt des Ammoniumnitrits wendet man der Bequemlichkeit halber eine Mischung von Natriumnitrit mit Ammoniumsulfat an (S. 166). Auch einige organische (d. h. kohlenstoffhaltige) Stickstoffverbindungen eignen sich außerordentlich zur Gewinnung von Stickgas. Neben Kohlendioxyd, von dem es leicht zu trennen ist, entsteht das Gas z. B. bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Harnstoff:



Auf andere organische Basen wirkt die salpetrige Säure nicht sofort unter Stickgasentwicklung ein, sondern es entstehen zunächst stickstoffreiche Körper, welche als Diazoverbindungen bezeichnet werden und die Eigentümlichkeit besitzen, beim Erwärmen ihren gesamten Stickstoff in Gasform abzugeben. Einige dieser Diazoverbindungen, wie z. B. die Diazobenzolsulfosäure und Diazonaphtalinsulfosäure, sind leicht darzustellen und haltbar genug, um als bequemes Material zur Gewinnung von Stickgas zu dienen.

Ursprung
der Namen
Stickstoff,
Azote.

Azo-,
Diazo-

und

Nitrover-
bindungen.

Nitro-
genium.

Die Eigenschaft des Stickgases, die Atmung nicht zu unterhalten, ist die Veranlassung gewesen, diesem Grundstoff den deutschen Namen Stickstoff, lateinisch *azotum*, französisch *azote* (vom griechischen ζῆτος, *zotikos*, das Leben erhaltend mit vorgesetztem *α* privativum) zu erteilen. Derselbe Stamm kehrt bei den Namen Azoverbindungen und Diazoverbindungen wieder, mit denen organische Substanzen belegt werden, welche je zwei Stickstoffatome in ihrem Molekül enthalten. Eine andere Gruppe von Stickstoffverbindungen, welche sich durch Einwirkung von Salpetersäure auf organische Stoffe bilden, bezeichnet man als Nitroverbindungen, um anzudeuten, daß sie Abkömmlinge der Salpetersäure sind. Infolge einer eigentümlichen Verwirrung der Begriffe ist nämlich im Mittelalter das Wort Nitrum, welches im Altertume Alkali bedeutet und ursprünglich mit Natron identisch ist, für den Salpeter angewendet und auch auf die Säure des Salpeters (*acidum nitricum*) übertragen worden, die gar kein Alkali mehr enthält. Dadurch findet auch der Name Nitrogenium (von *nitrum* und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge), der nach dem Vorschlage von Chaptal (1756 bis 1832) ebenfalls für Stickstoff gebraucht wird, seine Erklärung.

Physikali-
sche Eigen-
schaften.

Der Stickstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, welches sich durch sein Aussehen von der atmosphärischen Luft ebenso wenig unterscheiden läßt, wie der Sauerstoff und der Wasserstoff. Als der Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft ist er dieser auch in seinen physikalischen Eigenschaften ziemlich ähnlich. Er ist nur ein wenig leichter als die Luft und besitzt eine etwas größere Strahlenbrechung. 1 Liter Wasser löst bei 10° 16,1 ccm Stickgas; in Alkohol ist es etwas leichter löslich als in Wasser. Flüssiger Sauerstoff (S. 96) nimmt durchgeleitetes Stickgas in sehr großer Menge auf (E. Erdmann).

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Stickstoff ein permanentes Gas, seine kritische Temperatur liegt 146° unter Null; bei dieser Temperatur verflüssigt er sich bei einem Drucke von 35 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit, welche unter gewöhnlichem Atmosphärendruck bei $-195\frac{1}{2}^{\circ}$ siedet (Baly; Fischer und Alt), also 13° niedriger als der Sauerstoff, aber 57° höher als der Wasserstoff. Wir sehen also, daß das leichteste dieser drei

Gase den niedrigsten Siedepunkt, das schwerste den höchsten Siedepunkt besitzt. Das spezifische Gewicht des flüssigen Stickstoffs ist, ebenso wie dasjenige des flüssigen Sauerstoffs, in sehr hohem Grade von der Temperatur, aber nur in geringem Grade von dem Druck abhängig; beim Siedepunkte beträgt es 0,80 (bezogen auf Wasser = 1).

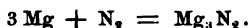
Im Gegensatz zum Sauerstoff krystallisiert der verflüssigte Stickstoff leicht, wenn man ihn in einen luftverdünnten Raum bringt und dadurch die dieser Flüssigkeit unter gewöhnlichem Luftdruck eigene Temperatur von $-195\frac{1}{2}^{\circ}$ um weitere 15° erniedrigt. Der Schmelzpunkt des festen Stickstoffs liegt bei $-210\frac{1}{2}^{\circ}$, dabei beträgt sein Dampfdruck 94 mm (Fischer und Alt, Estreicher). Bei 4 mm Druck siedet aber der Stickstoff schon bei etwa -225° , also im festen Zustande. Wir haben hier den festen Stickstoff im Vakuum unter ähnlichen Verhältnissen vor uns, wie wir sie z. B. beim Phosphorpentachlorid, auch beim Kampfer und beim Jod unter nur wenig erniedrigtem Atmosphärendruck beobachten können: erhitzen wir diese Körper, so verwandeln sie sich in Dampf, ohne vorher zu schmelzen, weil ihr Siedepunkt niedriger liegt als ihr Schmelzpunkt¹⁾.

Stickstoff läßt sich auch in festem Zustande erhalten.

In chemischer Hinsicht ist das Stickgas dadurch ausgezeichnet, daß es nur sehr schwer in Reaktion zu bringen ist. Sauerstoff und Wasserstoff sind ja, wie wir gesehen haben, bei gewöhnlicher Temperatur auch sehr indifferente Substanzen, so weit sie sich nicht im Entstehungszustande oder im metallischen Zustande, sondern im zweiatomigen Gaszustande befinden. Während aber die besprochenen Gase bei Glühhitze sehr reaktionsfähig werden, sind im Stickgase die beiden das Molekül bildenden Atome so fest miteinander verknüpft, daß auch bei erhöhter Temperatur nur wenige Substanzen imstande sind, das Stickstoffmolekül zu sprengen. Zu diesen wenigen Substanzen gehört das Lithium, welches, im Stickgase erhitzt, brennt, d. h. sich unter Licht- und Wärmeentwicklung mit dem Stickstoff zu einer chemischen Verbindung vereinigt. Solche Verbindungen, welche aus erhitzten Metallen mit Stickstoff entstehen, nennt man Nitride. Außer dem Lithium absorbiert auch das Magnesium bei Glühhitze lebhaft Stickgas unter Bildung eines Magnesiumnitrids nach der Gleichung:

Chemische Eigenschaften.

Nitride.



Auch das Bor und das Silicium, die Erdalkalimetalle sowie ihre Carbide verbinden sich in der Hitze mit Stickstoff (vgl. bei Baryum und Calcium).

Damit ist aber die Zahl derjenigen Stoffe, welche durch einfache Berührung das Stickgas in Stickstoffverbindungen überzuführen vermögen, ziemlich erschöpft. Die vielen Substanzen, welche wir als brennbar bezeichnen, weil sie, an der Luft erhitzt, von lebhafter, sich spontan fortpflanzender Flammenreaktion ergriffen werden, verbinden

Indifferenz des Stickgases.

¹⁾ Erhitzen wir dagegen Kampfer oder Jod in einem geschlossenen Rohre und erhöhen also den Siedepunkt durch vermehrten Druck, so sehen wir beide Substanzen in den flüssigen Zustand übergehen. Öffnen wir nach erfolgtem Schmelzen das Rohr und erniedrigen den Druck, so erstarren sie wieder unter lebhaftem Sieden.

sich dabei, wie wir gesehen haben (S. 97 bis 98), lediglich mit dem Sauerstoff, der kaum ein Viertel der Luft ausmacht; der Hauptbestandteil der atmosphärischen Luft, der Stickstoff, wird bei allen diesen Verbrennungserscheinungen kaum angegriffen. Tauchen wir daher eine brennende Kerze, brennenden Schwefel oder brennenden Phosphor in ein mit Stickstoff gefülltes Gefäß, so erlischt die Flamme sofort. Da die Atmung auf Vorgängen beruht, welche den Verbrennungserscheinungen durchaus analog sind, so vermag das indifferente Stickgas auch nicht die Atmung zu unterhalten; Tiere, die in einen mit Stickstoff gefüllten Raum gebracht werden, ersticken darin. Der Tod dieser Tiere tritt lediglich durch Mangel an Sauerstoff ein, indem das blaue venöse Blut in der mit Stickgas angefüllten Lunge keine Gelegenheit findet, sich in sauerstoffhaltiges rotes arterielles Blut umzuwandeln. Die Tiere gehen nicht etwa an irgend welchen schädlichen Wirkungen des Stickgases zugrunde, sondern lediglich durch den Mangel an dem zur Atmung notwendigen und durch keine andere Luftart ersetzbaren Sauerstoffgase.

Stickstoff
vermag die
Atmung
nicht zu
unterhalten.

Wie sich der Stickstoff vom Sauerstoff dadurch charakteristisch unterscheidet, daß er Atmung und Verbrennung nicht unterhält, so kann er auch mit Wasserstoff nicht verwechselt werden, sobald man seine chemischen Eigenschaften prüft: Wasserstoff ist brennbar und gibt mit Sauerstoff ein explosives Gasgemisch, Stickgas vereinigt sich auch bei Weißglühhitze nicht mit Sauerstoffgas.

Chemische
Unter-
schiede des
Stickstoffs
von den
anderen
Hauptgasen.

Man würde nun aber vollkommen fehlgreifen, wenn man aus den geschilderten Tatsachen den Schluß ziehen wollte, daß es überhaupt nur sehr wenige Stickstoffverbindungen gibt und dem Stickstoff z. B. die Fähigkeit abprechen wollte, Sauerstoffverbindungen und Wasserstoffverbindungen zu liefern, weil er im Gaszustande sich dem Sauerstoffgas und dem Wasserstoffgas gegenüber indifferent zeigt. Wir haben es vielmehr wesentlich der großen Energie, mit der die beiden Stickstoffatome zu einem Stickgasmolekül verbunden sind, zuzuschreiben, wenn dieser Körper sich als ein in so hohem Grade inertes Gas erweist. Lockern wir die Bindung der beiden Stickstoffatome durch die Einwirkung der elektrischen Entladung, so wird das Gas sofort reaktionsfähig und vermag sich mit beigemengtem Wasserstoffgas zu Ammoniak, mit beigemengtem Sauerstoffgas zu einem Trioxyd und zu einem Pentoxyd zu vereinigen. Ähnliche Vorgänge vollziehen sich bei den elektrischen Gewitterentladungen in der Atmosphäre, wo Wasserdampf, Stickstoff und Sauerstoff miteinander in Berührung sind, und führen zur Bildung von Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat.

Gebundener
und freier
Stickstoff.

Ist das Stickgasmolekül erst einmal gesprengt, das Stickstoffatom mit anderen Atomen in Bindung getreten, so zeigt es keine Spur mehr von jener Trägheit, welche man beim Stickgas beobachtet. Im Gegenteil, Stickstoffverbindungen sind allen chemischen Veränderungen: der Oxydation, der Reduktion, der Kondensation zu größeren und dem Zerfall in kleinere Moleküle meist außerordentlich leicht zugänglich, und mit diesen Eigenschaften hängt es zusammen, daß der gebundene Stickstoff eine überaus wichtige Rolle im Pflanzen- und Tierkörper

spielt. Das Tier vermag, wie wir gesehen haben, bei der Atmung wohl den Sauerstoff, aber nicht den Stickstoff der Luft für seinen Stoffwechsel nutzbar zu machen; der ganze Stickstoffbedarf des Tierkörpers wird aus dem in den Pflanzen, namentlich in den Keimen und Samen aufgespeicherten Vorrat an gebundenem Stickstoff gedeckt. Die Pflanze nimmt dagegen wieder den tierischen Stickstoff auf, welcher im Dünger dem Acker zugeführt wird, so daß der gebundene Stickstoff in der organischen Welt einen ständigen Kreislauf durchmacht (vadoser Stickstoff nach Suess). Ursprünglich entstammt der ganze Schatz an gebundenem Stickstoff zum weitaus größten Teile jedenfalls dem bei der Verwitterung der Felsarten auftretenden Ammoniak (juveniler Stickstoff).

Der Vorrat an gebundenem Stickstoff erleidet aber, wie wir bereits gesehen haben (S. 159), ständig auf der ganzen Erdoberfläche eine erhebliche Verminderung durch den Zerfall von Stickstoffverbindungen unter Bildung von Stickgas. Stände diesen großen und ständigen Verlusten lediglich die Neubildung von Ammoniak durch weitergehende Verwitterung der Gesteine gegenüber, so müßten wir bei dem geringen Gehalt der Felsarten an gebundenem Stickstoff befürchten, daß das Quantum vorhandener Stickstoffverbindungen sich rasch vermindere, was den Untergang pflanzlichen und tierischen Lebens bedeuten würde. Auch die oben erwähnte Bildung von Stickstoffverbindungen bei Gewitterentladungen ist ihrer Menge nach zu gering, als daß sie den angedeuteten Prozeß wesentlich aufhalten könnte.

Rückgang des gebundenen Stickstoffs in Stickgas.

Von höchster Bedeutung für die Chemie des Stickstoffs war daher die Entdeckung Hellriegels, daß wir in den Leguminosen Pflanzen besitzen, welche, in Symbiose mit gewissen Wurzelbakterien, das vermögen, wozu wir in unseren Laboratorien nicht imstande sind, das Stickstoffmolekül bei gewöhnlicher Temperatur und ohne gewaltige Elektrizitätsentladungen zu sprengen und die so frei werdenden Stickstoffatome in organische Stickstoffverbindungen überzuführen. Diese Tatsache ist von größter Bedeutung für den Haushalt der Natur und ermöglicht dem Landwirt eine wohlfeile Stickstoffanreicherung in armen Böden und Gewinnung gebundenen Stickstoffs direkt aus dem Stickstoff der Atmosphäre. Da die auf den Wurzeln der Leguminosen gedeihenden und sich den Wirtspflanzen durch Assimilierung von Luftstickstoff nützlich erweisenden Bakterien nicht überall verbreitet sind, so züchtet man sie künstlich (Nitragin) und impft damit den Samen der Leguminosen oder besser das bestellte Feld.

Stickstoffbindung durch Leguminosen.

Für das Atomgewicht des Stickstoffs, welches bisher zu 13,93 als genügend genau bestimmt angenommen wurde, fand A. Scott im Jahre 1901 knapp 13,91. Jedenfalls ist also die letzte Dezimale unsicher; vielleicht sollte man als Mittelwert $N = 13,92$ setzen.

Atomgewicht des Stickstoffs.

Der Stickstoff liefert unter gewöhnlichen Verhältnissen im Plückerrohr ein rotvioletttes Spektrallicht, welches durch das Spektroskop in ein linien- und bandenreiches Spektrum aufgelöst wird. Die sich nach rechts meist sehr erheblich verbreiternden Banden im Blau und Violett verschwinden aber völlig, wenn man ein weites, nicht eingeschnürtes Rohr

Stickstoffspektrum.

verwendet und dieses während der Entladung in flüssige Luft einbettet, wodurch anscheinend kleine Mengen von Stickoxyden, die das Stickgas verunreinigen, durch Kondensation unschädlich gemacht werden. Das so erhaltene Stickstoffspektrum ist durch einige scharfe Linien im Grün ausgezeichnet (Tafel I, S. 126). Der Gesamteindruck dieses veränderten Stickstofflichtes ist grünstichig gelb; man erhält den gleichen Spektreffekt auch ohne Abkühlung mit flüssiger Luft, wenn man den Stickstoff vorher nach Warburg elektrolytisch reinigt (Goldstein).

Geschichtliches.

Rutherford kann insofern als der Entdecker des Stickstoffs angesehen werden, als er zuerst 1772 zeigte, daß durch den Atmungsprozeß die Luft in der Weise verdorben werde, daß eine eigentümliche, unatembare und das Verbrennen nicht unterhaltende Luftart zurückbleibe. Gleichzeitig fand Priestley, daß glühende Kohlen, in einer durch Wasser abgesperrten Glasglocke brennend, $\frac{1}{5}$ der Luft in „fixe Luft“ (Kohlendioxyd) verwandeln, welche durch Kalkwasser absorbiert werden kann, während die rückständige Luft weder Verbrennung noch Atmung unterhält. Rutherford nannte den Stickstoff mephitische Luft, Priestley aber phlogistisierte Luft. In seiner Abhandlung „Luft und Feuer“ konnte Scheele 1777 auf Grund seiner Analysen den Satz aufstellen, daß die Luft zwei verschiedene Gase (Sauerstoff und Stickstoff) enthalte. Cavendish wies dann nach, daß der Stickstoff, wie er zurückbleibt, wenn man aus kohlenäurefreier trockener Luft den Sauerstoff entfernt, im wesentlichen ein einheitliches, sich von der Luft durch ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht unterscheidendes Gas ist.

Chemische Technik und Experimente.

Um zu zeigen, daß nach Hinwegnahme des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft Stickstoff als der andere Hauptbestandteil der Luft zurück-

Fig. 64.



Stickstoff aus Luft durch brennenden Phosphor.

bleibt, bringt man $\frac{1}{2}$ g Phosphor in ein Porzellanschälchen, läßt dieses auf Wasser schwimmen, zündet den Phosphor an und stürzt sofort über die Flamme eine Glasglocke von 5 Litern Inhalt derart, daß ihr unterer Rand etwa 30 mm tief in das Wasser taucht (Fig. 64). Der Phosphor verbrennt und entzieht der in der Glocke abgesperrten atmosphärischen Luft ihren Sauerstoff; die gebildete Phosphorsäure löst sich sogleich im Wasser auf. Infolgedessen zeigt sich nach dem Erlöschen des Phosphors das Volumen der in der Glocke abgesperrten Luft um etwa $\frac{1}{5}$ vermindert. Die rückständige Luft ist Stickstoff. Dieses Stickstoffgas ist aber nicht

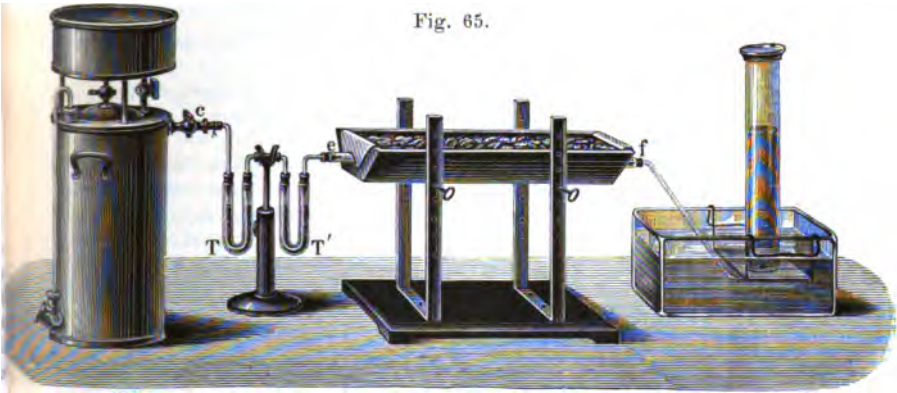
ganz rein, denn es enthält außer 1 Proz. Argon noch geringe Mengen von Kohlensäure, die sich in der atmosphärischen Luft finden, und außerdem noch etwas Sauerstoff, da der Phosphor schon aufhört zu brennen, bevor noch aller Sauerstoff verschwunden ist.

Reineren Stickstoff erhält man, indem man von Kohlensäure und Wasserdampf befreite atmosphärische Luft über glühendes metallisches

Kupfer leitet (Fig. 65). Eine schwer schmelzbare, an beiden Enden offene Glasröhre *ef* füllt man mit Kupferdrehspänen, legt sie in einen Verbrennungs-Ofen und verbindet sie bei *f* mit einem Gasleitungsrohre, welches in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne führt. An das Ende *e* fügt man zwei U-förmige Glasröhren *T* und *T'*, von denen die eine mit Natronkalk

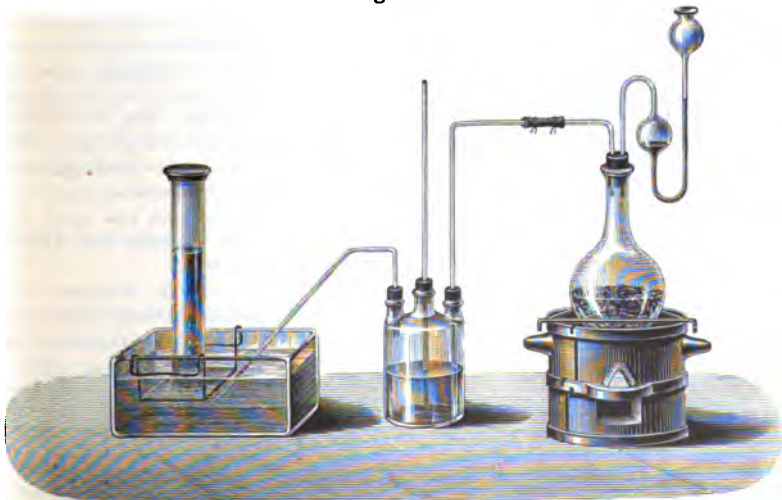
Darstellung des Stickstoffs durch Leiten von Luft über glühendes Kupfer.

Fig. 65.

*Stickstoff aus Luft durch glühendes Kupfer.*

oder kristallisiertem Kalihydrat, die andere mit Bimsstein gefüllt ist, welcher mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt wird. Die eine dieser Glasröhren dient zur Absorption der in der Luft enthaltenen Kohlensäure, die andere

Fig. 66.

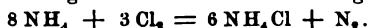
*Stickgas aus Natriumnitrit mit Ammoniumsulfat.*

zur Absorption des Wasserdampfes. Bei *c* ist die mit Kalihydrat gefüllte Röhre mit einem atmosphärische Luft enthaltenden Gasbehälter verbunden. Man erhitzt nun die Kupferdrehspäne und lässt aus dem Gasbehälter langsam Luft treten. Dieselbe streicht über die glühenden Kupferdrehspäne, gibt an

diese ihren sämtlichen Sauerstoff ab, indem sich Kupferoxyd bildet, während der Stickstoff durch das Gasleitungsrohr in die Sperrflüssigkeit der pneumatischen Wanne tritt und hier aufgefangen werden kann. In ähnlicher Weise wird technisch Stickstoff aus Luft mit Ammoniak gewonnen (Hutton und Petavel).

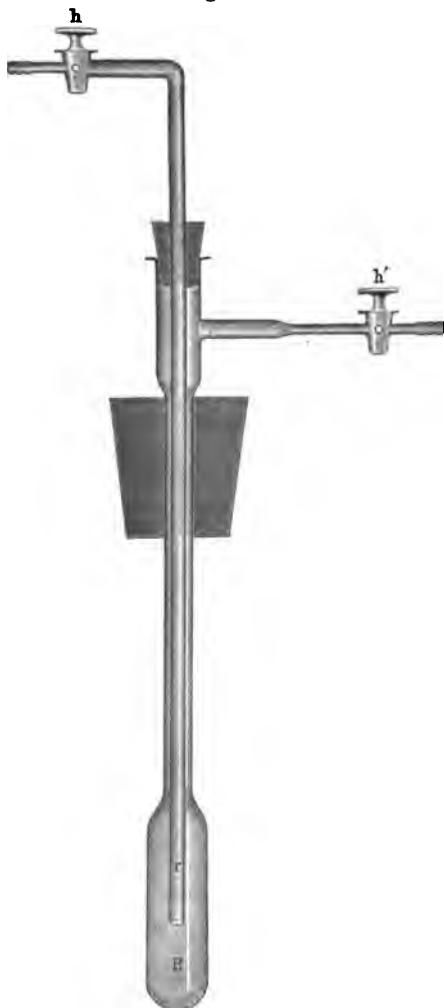
Stickgas aus
Ammoniak
mit Chlor.

Reines argonfreies Stickstoffgas erhält man aus Ammoniak mit Chlorkalk oder durch Zersetzung von Ammoniak mit Chlorgas:



Die Ausführung dieses Verfahrens verlangt aber besondere Vorsicht. Ist nämlich alles vorhandene Ammoniak auf die angegebene Weise zersetzt

Fig. 67.



Verflüssi-
gung des
Stickstoffs.

Verdichtungsgefäß für Stickstoff.
($\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe.)

und es wird in die Flüssigkeit noch länger Chlor eingeleitet, so wirkt dieses auf den Salmiak unter Bildung des höchst explosiven Chlorstickstoffs ein. Man muß daher dafür sorgen, daß Ammoniak stets im Überschusse vorhanden ist.

Aus diesen Gründen ist das Verfahren zur Darstellung des Stickstoffs durch Erwärmen einer Lösung von Natriumnitrit mit überschüssigem Ammoniumsulfat vorzuziehen (Fig. 66, a. v. S.). Man füllt 70 g festes Nitrit in einen Kolben unter Zugabe von 5 ccm wässrigem Ammoniak, übergießt mit einer lauwarmen konzentrierten Lösung von 200 g Ammoniumsulfat, erwärmt gelinde und wäscht das entwickelte Gas mit einer Mischung von rotem chromsaurem Kalium mit verdünnter Schwefelsäure (v. Knorre). Gibt man dem Nitrit-Sulfatgemisch noch gelbes Kaliumchromat (70 g) zu, so erzielt man ein noch reineres Gas, freilich auf Kosten der Ausbeute.

Auch durch Erhitzen von festem Ammoniumnitrat mit dem doppelten Gewicht Glycerin bei 165° erhält man einen gleichmäßigen Strom von Stickgas (Mai).

Zur Verflüssigung des Stickstoffs bedient man sich eines kolbenförmigen Gefäßes R mit Gummistopfen und Hahnverschlüssen (Fig. 67), welches von im Vakuum siedender flüssiger Luft umgeben

wird. Reines Stickgas wird in einem Gasbehälter gesammelt, durch zwei Waschflaschen mit etwas konzentrierter Schwefelsäure sowie durch ein Phosphorperoxydrohr getrocknet, und das daran anschließende Verdichtungsrohr *R* bei geöffnetem Zuflußhahn *h* unter den Druck des Gasbehälters gesetzt. Pumpet man nun zunächst die Luft aus dem das Verdichtungsgefäß *R* umgebenden vierwandigen Vakuumzylinder (Fig. 94, vgl. b. Luft) aus, so wird bald die Innentemperatur von $-195\frac{1}{2}^{\circ}$ erreicht, was sich sofort durch energisches Zuströmen des Stickgases durch die Waschflaschen anzeigt. Jedermann sieht, daß hier unbedingt eine Verdichtung des Stickgases stattfinden muß, da der Endhahn *h'* des Apparates geschlossen ist. Das Projektionslicht, dessen Strahlen man den Apparat ohne Störung einige Zeit aus nächster Nähe aussetzen kann, zeigt denn auch bald, daß das Einleitungsrohr *r* in eine leicht bewegliche Flüssigkeit eintaucht. Nicht lange darauf steht der flüssige Stickstoff in dem etwa 25 ccm fassenden Verdichtungsgefäß *R* höher als die umgebende flüssige Luft, von der er sich nun durch seine völlige Farblosigkeit charakteristisch unterscheidet. Unter gutem Evakuieren setzt man den Versuch fort, bis das Verdichtungsgefäß überhaupt nicht mehr in die blaue Kühflüssigkeit eintaucht. Dann wird der Zuleitungshahn *h* geschlossen und der Endhahn *h'* des Verdichtungsgefäßes *R* ebenfalls mit einer Vakuumpumpe verbunden. Sofort gerät der flüssige Stickstoff in lebhaftes Sieden und verwandelt sich, sobald die Temperatur auf $-210\frac{1}{2}^{\circ}$ gesunken ist, in eine weiße Krystallmasse. Die in dem Verdichtungsgefäße herrschende niedrige Temperatur macht sich auch dadurch geltend, daß nunmehr die Birne dieses Gefäßes als Kühler auf die umgebende Luft wirkt, so daß ständig flüssige Luft an ihrer Außenseite herabrieselt und abtropft. Alle diese Erscheinungen lassen sich vermittelt des Projektionsapparates leicht einem größeren Publikum vorführen.

Fester
Stickstoff.

Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Bei der Besprechung des Gesetzes der multiplen Proportionen (S. 64) haben wir bereits darauf hingewiesen, daß der Stickstoff sich in fünf verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff vereinigt. Die Zusammensetzung dieser fünf Verbindungen entspricht folgenden Formeln:

Stickstoffperoxyd	N_2O_5 ,
Stickstoffdioxyd	NO_2 ,
Stickstoffsesquioxyd	N_2O_3 ,
Stickoxyd	NO ,
Stickoxydul	N_2O .

Von einfachen Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff sind drei bekannt, nämlich:

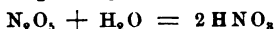
Stickwasserstoffsäure	N_2H_4 ,
Hydrazin	N_2H_4 ,
Ammoniak	NH_3 .

Binäre Ver-
bindungen.

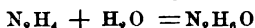
Wenn sich ein Element mit einem anderen vereinigt, so nennt man das Produkt eine binäre Verbindung. Würde sich jedes der bekannten 78 Elemente mit jedem anderen nur in einem einzigen Verhältnisse verbinden, so wäre die Zahl der binären Kombinationen 3003. Sie wächst aber, wie leicht ersichtlich, durch die eben erörterten, mit dem Gesetze der multiplen Proportionen zusammenhängenden Verhältnisse auf ein Vielfaches der genannten Zahl. Gleichwohl wäre das Gebiet der Chemie ein dürftiges zu nennen, wenn wir es lediglich mit den 78 Elementen und einigen Tausenden binärer Verbindungen zu tun hätten. Die unbegrenzte Mannigfaltigkeit der stofflichen Erscheinungen in der Natur kommt erst dadurch zustande, daß die Atome vieler Elemente imstande sind, mehrere verschiedene andere Atome zu binden, und daß gewisse Elementaratome die Eigentümlichkeit besitzen, sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen und ringförmigen Gebilden zu vereinigen. Beide Eigenschaften treten uns zuerst bei dem Stickstoffatome entgegen und bedürfen daher hier einer näheren Besprechung.

Komplexe Ver-
bindungen.

Sowohl die Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff, als auch diejenigen mit Sauerstoff zeigen in ihrem chemischen Verhalten nicht die mindeste Ähnlichkeit mit dem Stickgase. Ist dieses träge und indifferent, so zeichnen sich jene durch eine hervorragende Reaktionsfähigkeit aus. Unter anderem vereinigen sie sich fast alle schon bei gewöhnlicher Temperatur unter lebhafter Erhitzung mit Wasser zu Verbindungen, welche sich zum Teil durch große Beständigkeit auszeichnen. So widersteht z. B. die Salpetersäure HNO_3 , welche bei der Vereinigung von Stickstoffpentoxyd mit Wasser nach der Gleichung



unter sehr starker spontaner Wärmeentwicklung entsteht, der Einwirkung der meisten wasserentziehenden Mittel, kann auch durch Erhitzen nicht unter Wasserabspaltung in Stickstoffpentoxyd zurückverwandelt werden. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei dem Hydrazinhydrat, welches sich nach der Gleichung

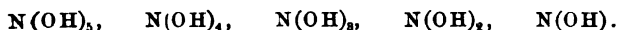


ebenfalls unter starker Wärmeentwicklung bildet.

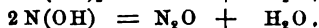
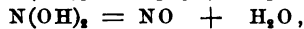
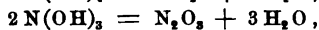
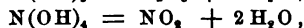
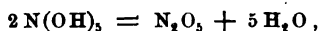
Nach dem ganzen chemischen und physikalischen Verhalten sind wir keineswegs berechtigt, die Salpetersäure und ähnliche Verbindungen, wie das früher oft irrthümlich geschah, als eine wässerige Lösung des betreffenden Oxyds, also in diesem Falle des Stickstoffpentoxyds, aufzufassen. Daß dies unzulässig ist, wird in dem vorliegenden Falle noch besonders deutlich durch den Umstand, daß die Salpetersäure ($HNO_3 = 62,57$) ein viel kleineres Molekulargewicht besitzt als das Stickstoffpentoxyd ($N_2O_5 = 107,26$). Jeder einzige physikalische Versuch, bei dem das Molekulargewicht oder die molekulare Geschwindigkeit eine Rolle spielt, widerlegt somit die althergebrachte,

aber ganz irrige Meinung, daß die Salpetersäure als ein Hydrat, d. h. als eine lose Wasserverbindung des Stickstoffpentoxyds angesehen werden könne.

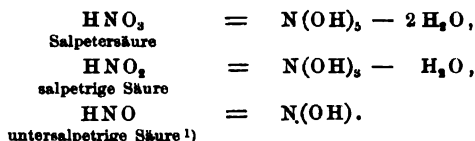
Die Tatsachen zwingen also unbedingt dazu, die Verbindungen, welche durch Einwirkung von Wasser auf die Oxyde des Stickstoffs oder auf dessen Wasserstoffverbindungen entstehen, als einer neuen, von den binären Verbindungen wesentlich verschiedenen Körperklasse angehörig zu betrachten. Wenn Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffatome zu einer Verbindung zusammentreten, so kann man die Frage aufwerfen, ob nicht einem dieser drei verschiedenen Elementaratome vorzugsweise die Kraft zukomme, mehrere andere Atome zu binden. Der Wasserstoff bindet gewöhnlich nur ein anderes Atom, das Sauerstoffatom deren zwei; aber von dem Stickstoff wissen wir bereits durch die Typentheorie (S. 84), daß er drei Wasserstoffatome zu binden vermag. Es liegt also am nächsten, anzunehmen, daß bei den aus Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff bestehenden Verbindungen das Stickstoffatom dasjenige ist, welches den ganzen Bau des Moleküls wesentlich zusammenhält. Um die zahlreichen hier in Betracht kommenden Verbindungen unter einem einheitlichen Gesichtspunkte aufzufassen, empfiehlt es sich, von der Erfahrung auszugehen, daß das Stickstoffatom höchstens fünf einwertige Atome zu binden vermag, und daß an Stelle dieser einwertigen Atome auch Hydroxyl, d. h. die Atomverbindung oder Atomgruppe $-OH$, treten kann. Verbindet sich ein Stickstoffatom mit 1 bis 5 Hydroxylen, so erhalten wir folgende Formeln:



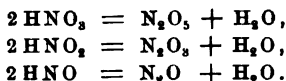
Von diesen Formen lassen sich alle Oxyde des Stickstoffs durch Wasserabspaltung ableiten nach den Gleichungen:



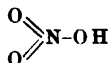
Dieser Zerfall der Hydroxylverbindungen des Stickstoffs in Stickoxyde und Wasser findet spontan ohne weiteres bei denjenigen Verbindungen statt, welche eine gerade Anzahl von Hydroxylen enthalten; die Formen $N(OH)_4$ und $N(OH)_2$ sind in der That gar nicht zu erhalten, weil sie bei ihrer Bildung sofort unter Wasserabspaltung in Stickstoffdioxid NO_2 bzw. Stickoxyd NO übergehen. Anders verhalten sich die übrigen drei Formen; diese spalten Wasser mit Leichtigkeit nur so weit ab, als zwei an dasselbe Stickstoffatom gebundene Hydroxyle miteinander reagieren können, und so entstehen die mehr oder weniger beständigen Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff, welche sauren Charakter besitzen:



Nach ihrer Art der Entstehung haben wir also in diesen Säuren noch ein Hydroxyl anzunehmen, welches als alleinstehend erhalten geblieben ist, weil sich in demselben Molekül ein zweites Hydroxyl nicht mehr vorfand, mit dem es als Wasser hätte austreten können. Gelingt es, durch energische Wasserentziehung auch diese letzten Hydroxyle noch zu entfernen, so ist dies nicht anders möglich, als indem sich je zwei Moleküle der Säure unter Abspaltung von einem Molekül Wasser vereinigen; so entstehen die Stickoxyde, welche je zwei Atome Stickstoff im Molekül enthalten:



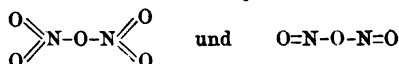
Aus diesen Betrachtungen ergibt sich die Konstitution der in Rede stehenden Verbindungen, d. h. die Art und Weise, in welcher die Atome im Moleküle miteinander verbunden sind. In der Salpetersäure tritt der Stickstoff fünfwertig auf; entsprechend der Formel



sind vier von diesen fünf Valenzen durch zwei zweiwertige Sauerstoffatome, die fünfte durch das einwertige Hydroxyl gesättigt. In der salpetrigen Säure



ist das Stickstoffatom dreiwertig; zwei Valenzen sind durch ein zweiwertiges Sauerstoffatom, die letzte wieder durch ein Hydroxyl gesättigt. In dem Stickstoffpentoxyd und dem Stickstofftrioxyd



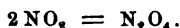
sind, wie man aus den Konstitutionsformeln ersieht, die beiden Stickstoffatome nicht direkt miteinander verbunden, sondern mit Hilfe eines zweiwertigen Sauerstoffatoms verkettet. Man gebraucht für ein solches Sauerstoffatom, welches mit Hilfe seiner beiden Valenzen zwei Atomgruppen so zu einem größeren Ganzen vereinigt, wie es hier die beiden Salpetersäurereste oder Nitrogruppen NO_2 , im Stickstofftrioxyd die beiden Salpetersäurereste oder Nitrosgruppen NO zusammenhält, häufig den Ausdruck Brückensauerstoff.

Der Stickstoff gehört aber auch, wie schon auf S. 168 bemerkt wurde, zu denjenigen Grundstoffen, deren Atome sich mit ihresgleichen zu kettenförmigen oder ringförmigen Gebilden zu vereinigen vermögen. Dies kommt bei der sogenannten Untersalpetersäure, bei der untersalpetrigen Säure und dem Stickoxydul, noch deutlicher aber bei den Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs zum Ausdruck. In dem Stickstoffdioxyd



¹⁾ Diese Formel ist zu $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zu verdoppeln, da der Komplex HNO unbeständig ist und sich sogleich polymerisiert.

müssen wir vierwertigen Stickstoff annehmen. Dies ist aber offenbar für das Stickstoffatom ein sehr ungewöhnlicher Zustand, denn durch einfache Abkühlung auf gewöhnliche Temperatur vermindert das Stickstoffdioxyd sein Volumen auf die Hälfte, indem es in Stickstofftetroxyd N_2O_4 übergeht:



In dem Stickstofftetroxyd sind die beiden Stickstoffatome offenbar nicht mehr vierwertig, sondern fünfwertig; die fünfte Valenz, welche im Stickstoffdioxyd ungesättigt war, hat zur Aneinanderlagerung zweier gleichen Moleküle Veranlassung gegeben, und wir haben nun in dem Stickstofftetroxyd einen Körper, in welchem die beiden Stickstoffatome miteinander in direkter Bindung stehen. Freilich ist dies für das Stickstofftetroxyd nicht mit absoluter Sicherheit nachgewiesen; man kann die Polymerisation des Stickstoffdioxyds auch noch in anderer Weise erklären. Aber bei der untersalpetrigen Säure kehren ganz ähnliche Verhältnisse wieder; die Verbindung NOH scheint gar nicht erhältlich zu sein, sondern sich sofort zu polymerisieren. Man findet für das Molekulargewicht durch Gefrierpunktserniedrigung der wässerigen Lösung (S. 40, 76) Werte, welche annähernd auf die doppelte Formel $N_2O_2H_2$ stimmen, und damit steht auch das sonstige Verhalten der untersalpetrigen Säure vollkommen im Einklang. Man nimmt daher allgemein in der untersalpetrigen Säure dreiwertigen Stickstoff an und stellt sich ihre Konstitution so vor, daß die beiden Stickstoffatome durch zwei Valenzen miteinander, durch die dritte mit je einem Hydroxyl verbunden sind, wie es in der Formel



zum Ausdruck gelangt.

Das Stickoxydul N_2O ist nach dem Typus des Wassers zusammengesetzt, und wir könnten daher darin einwertigen Stickstoff annehmen, entsprechend der Formel:



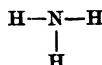
Da einwertiger Stickstoff aber sonst gar nicht vorkommt, so wäre dies eine sehr ungewöhnliche Konstitution. Berücksichtigen wir ferner, daß das Stickoxydul sehr leicht durch Wasserabspaltung aus der untersalpetrigen Säure entsteht, so müssen wir es als das Anhydrid der untersalpetrigen Säure auffassen und ihm die Formel



zuerteilen. Damit lernen wir in dem Stickoxydul zum erstenmal einen Körper kennen, welcher eine ringförmige Anordnung der Atome aufweist. Ersetzen wir in dem Stickoxydul das Sauerstoffatom durch die zweiwertige Gruppe $-NH$ (Imid), so erhalten wir einen Ring von drei Stickstoffatomen: Imid.

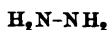


Dieser höchst merkwürdige Körper besitzt Säureeigenschaften und hat den Namen Stickwasserstoffsäure erhalten. Daß man in dieser Verbindung dreiwertigen Stickstoff annimmt, erscheint genügend begründet, wenn man erwägt, daß sich der Stickstoff im Ammoniak



als dreiwertig erweist, und daß das Amid $-NH_2$ in sehr vielen organischen Verbindungen als einwertige Atomgruppe aufzutreten pflegt. Als eine Ver-

bindung zweier Amidgruppen miteinander ist das ebenfalls von Curtius entdeckte Hydrazin



aufzufassen, welches daher bisweilen auch als Diamid bezeichnet wird.

Wenn wir zum Schluß noch erwähnen, daß auch die Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Hydroxyl ersetzt werden können, wobei wir die Reihe



Ammoniak



Hydroxylamin



Dihydroxylamin



Trihydroxylamin

erhalten, von der das Endglied nach erfolgter Wasserabspaltung mit der salpetrigen Säure identisch ist, wie aus der Gleichung



erhellt, das Dihydroxylamin aber aus den auf Seite 169 bereits erörterten Gründen im freien Zustande nicht beständig ist, so haben wir die Reihe der wichtigsten einfachen Verbindungen von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasserstoff erschöpft.

Wenn wir nun zur speziellen Beschreibung der Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs schreiten, so beginnen wir mit der wichtigsten sauerstoffreichen Verbindung, welche unter der Bezeichnung Salpetersäure oder Scheidewasser seit Jahrhunderten bekannt ist und seit langer Zeit in der Technik eine sehr vielseitige Verwendung findet.

Salpetersäure, HNO_3 .

Synonyma: Scheidewasser, Salpetergeist, Luftsäure, Salpetersäurehydrat (veraltet); Acidum nitricum (lat.); Acide azotique, nitrique (franz.); Nitric acid (engl.); Азотная кислота (asotnaja kislota, russ.); Ácido nítrico (span.).

Molekulargewicht $\text{HNO}_3 = 62,57$. Schmelzpunkt -42° . Siedepunkt 86° bei 760 mm Druck. Spezifisches Gewicht 1,56 bei 0° . Prozentische Zusammensetzung: 76,14 Proz. Sauerstoff, 22,28 Proz. Stickstoff, 1,80 Proz. Wasserstoff.

Vorkommen.

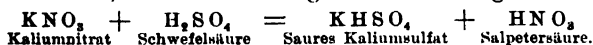
Die Salpetersäure findet sich bisweilen in freiem Zustande, meist aber als Ammoniumsalz in sehr geringer Menge in der Atmosphäre, im Regenwasser und in vielen Brunnenwässern. In Verbindung mit Natrium, Calcium, Magnesium, Kalium oder Ammonium, also in Gestalt salpetersaurer Salze, ist sie überhaupt sehr verbreitet; diese Salze bilden einen normalen Bestandteil des Humus und gelangen aus dem Boden in das Wasser, welches daher sehr häufig Salpetersäure enthält. Nur zum geringen Teile entstammt diese Salpetersäure dem atmosphärischen Stickstoff, welcher sich, wie wir auf Seite 162 gesehen haben, unter dem Einfluß elektrischer Gewitterentladungen mit Wasserstoff und Sauerstoff zu verbinden vermag; zum größten Teile entsteht vielmehr die Salpetersäure durch Oxydation anderer Stickstoffverbin-

dungen, speziell durch Oxydation des im Boden nie fehlenden Ammoniaks. Wo organische stickstoffreiche Stoffe, besonders tierische Stoffwechselprodukte, im Boden bei Gegenwart starker Basen, wie Kali, Natron, Kalk und Magnesia, der Verwesung unterliegen, sind die Bedingungen für die Bildung der salpetersauren Salze ganz besonders günstig, denn diese Umwandlung verläuft unter dem Einfluß von Bakterien, welche unter den geschilderten Umständen für ihr Wachstum reichliche Nahrung finden. Reichliche Ablagerungen salpetersaurer Salze finden wir aber nur in wasserarmen Gegenden. Die mächtigsten derartigen Lager, welche gegenwärtig fast ausschließlich als Material für die Darstellung von Salpetersäure im großen in Betracht kommen, befinden sich in den regenlosen Distrikten der Nordprovinzen von Chile: Atacama, Antofagasta und Tarapacá, und bestehen im wesentlichen aus salpetersaurem Natrium (Chilisalpeter, kubischer Salpeter), neben wenig gewöhnlichem Kalisalpeter. Ein ähnliches Massenvorkommen in Kalifornien (Death Valley, San Bernardino County und Inyo County) ist noch nicht ausgebeutet; kleinere Lager finden sich in Spanien, Transkasprien und Indien; auch in der Sahara bei dem Salzsumpf Timinum.

Die Salpetersäure bildet sich in geringer Menge, wenn man bei Gegenwart von Wasser durch ein Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff zahlreiche elektrische Funken schlagen läßt (Lepel); ist neben dem Wasser auch noch eine starke Base (Seite 181), z. B. Kali, vorhanden, so ist die Ausbeute an Salpetersäure, welche in diesem Falle als salpetersaures Kalium erhalten wird, etwas bedeutender. In gleicher Weise entsteht aus atmosphärischer Luft, welche im wesentlichen ein Gemenge von Stickstoff, Sauerstoff und Wasserdampf ist, Salpetersäure; diese Säure bildet sich außerdem beim Verpuffen von Knallgas mit atmosphärischer Luft und, wenn man aus einer engen Röhre ausströmendes Wasserstoffgas in einem mit Sauerstoffgas gefüllten offenen Kolben verbrennen und atmosphärische Luft zutreten läßt. Neuerdings ist die Beobachtung gemacht worden, daß bei einer ganz bestimmten Form der Wechselstromentladung (etwa 3000 Volt bei 0,1 Ampère) in der Luft geradezu eine Stickstoffflamme auftritt (Muthmann und Hofer), und man hat am Niagara versucht, auf ähnlicher Grundlage (Gleichstrom) die Darstellung von Salpetersäure aus Luft im großen Maßstabe auszuführen (Bradley und Lovejoy). Bei gegenwärtigen Preisen der natürlichen Nitrats stellt sich die so gewonnene Säure aber noch doppelt so teuer als die aus Salpeter.

Bildung der Salpetersäure.

Zur Darstellung der Salpetersäure im kleinen benutzt man gewöhnlichen prismatischen Salpeter (Kaliumnitrat KNO_3 , vgl. bei Kalium). Wird dieses Salz mit Schwefelsäure der Destillation unterworfen, so destilliert Salpetersäure über, und im Rückstande bleibt ein Salz der Schwefelsäure, welches den Namen saures Kaliumsulfat führt. Da nämlich die Schwefelsäure weniger leicht flüchtig ist, als die Salpetersäure, setzt sie in der Wärme die Salpetersäure in Freiheit, die in Dampf verwandelt, sich in der kalt gehaltenen Vorlage verdichtet:

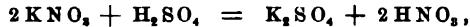


Darstellung durch Destillation von Salpeter mit Schwefelsäure.

In der Technik bedient man sich, statt des prismatischen, des kubischen Salpeters oder Natriumnitrats NaNO_3 . Während nach obiger

Gleichung ein Mol oder 100,4 g Kaliumnitrat nur 62,6 g Salpetersäure liefern, erzielt man wegen des niedrigeren Molekulargewichtes des Natriumnitrats die gleiche Ausbeute bereits mit 84,5 g kubischen Salpeters.

Aus der Formel der Schwefelsäure H_2SO_4 ersehen wir, daß diese Säure zwei Atome Wasserstoff enthält, und die Erfahrung lehrt uns, daß beide durch Metalle vertreten werden können. Wenn wir aber Salpeter und Schwefelsäure in dem durch die Formelgleichung ausgedrückten Gewichtsverhältnisse, d. h. zu gleichen Molekulargewichten, destillieren, so erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure, in welchem nur eines ihrer beiden Wasserstoffatome durch Kalium ersetzt ist, da ja in dem einen Molekül Salpeter nur ein Atom Kalium enthalten ist; es fragt sich daher, ob es nicht zweckmäßiger wäre, zwei Molekulargewichte Salpeter mit einem Molekulargewichte Schwefelsäure zu destillieren, welches letztere, sollte man meinen, hinreichen müßte, aus beiden Molekülen Salpeter die Salpetersäure in Freiheit zu setzen, unter der Voraussetzung nämlich, daß der Prozeß gemäß nachstehender Formelgleichung verlief:



was auf die doppelte Menge (200,8 g) Salpeter nur 97,4 g Schwefelsäure, also nicht mehr als im vorigen Falle erfordern, aber die doppelte Menge Salpetersäure liefern würde.

Die Erfahrung lehrt aber, daß dieses Verhältnis kein zweckmäßiges ist, indem der Vorgang bei der Destillation obiger Formelgleichung nicht entspricht. So lange die Temperatur nicht sehr hoch, nämlich nicht bis auf 220° gesteigert wird, bildet sich auch jetzt nur das saure schwefelsaure Salz, und es wird daher nur die Hälfte des Salpeters zersetzt, d. h. der Vorgang verläuft nach derselben Formelgleichung, wie wenn nur ein Molekulargewicht Salpeter angewendet wäre, offenbar deshalb, weil von den beiden Wasserstoffatomen der Schwefelsäure das eine leichter durch Kalium ersetzt wird als das andere, sich daher immer mit Vorliebe das saure Salz bildet. Steigt aber die Temperatur bis auf 220° , so wird allerdings auch das zweite Wasserstoffatom der Schwefelsäure durch Kalium ersetzt und neutrales schwefelsaures Kalium gebildet, allein das in Freiheit gesetzte zweite Molekül Salpetersäure zerfällt bei dieser hohen Temperatur in Stickstoffdioxid, Wasser und Sauerstoff, von welchen ersteres in der unzersetzten Säure sich auflöst und diese intensiv gelb (bei Gegenwart von Chlor sogar dunkelrot) färbt. Die so dargestellte unreine, aber hochprozentige Säure führt den Namen rote rauchende Salpetersäure (S. 188).

In vollkommen reinem Zustande stellt die Salpetersäure eine farblose, leicht bewegliche und sehr flüchtige, stechend riechende Flüssigkeit dar, die man aus der konzentriertesten Säure des Handels am bequemsten dadurch erhält, daß man sie unter Zusatz des gleichen Volumens konzentrierter Schwefelsäure der Destillation, am besten unter vermindertem Druck, unterwirft und dabei die ersten Tropfen, welche die Chlorverbindungen enthalten, für sich auffängt. Hat man die Destillation unter gewöhnlichem Drucke ausgeführt, so bilden sich dabei neben Wasser und Sauerstoffgas immer wieder niedere Oxyde des Stickstoffs, welche in der destillierten Säure gelöst bleiben, aber durch Einblasen eines trockenen Luftstromes ziemlich vollständig entfernt werden können.

Reinigung
künstlicher
Salpeter-
säure.

Man destil-
liert sie am
besten im
luftver-
dünn-
ten
Raume.

Die Salpetersäure siedet bei gewöhnlichem Druck unter teilweiser Zersetzung bei 86° und erstarrt krystallinisch, wenn man sie auf 42° unter Null abkühlt. Ihr spezifisches Gewicht beträgt bei 0° 1,559, bei 15° 1,530. Da sich die Säure mit Wasser in allen Verhältnissen mischt, so ist das spezifische Gewicht ein sehr wichtiges Kriterium für ihre Reinheit und dient zur Gehaltsbestimmung wasserhaltiger Handelsware. Physikalische Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht und Gehalt der Salpetersäure bei 15°.

(Bezogen auf Wasser von 4° als Einheit.)

Spezifisches Gewicht	100 g enthalten HNO ₃ g	100 ccm enthalten HNO ₃ g	Spezifisches Gewicht	100 g enthalten HNO ₃ g	100 ccm enthalten HNO ₃ g
1,000	0,10	0,1	1,280	44,41	56,8
1,010	1,90	1,9	1,290	45,95	59,3
1,020	3,70	3,8	1,300	47,49	61,7
1,030	5,50	5,7	1,310	49,07	64,3
1,040	7,26	7,5	1,320	50,71	66,9
1,050	8,99	9,4	1,330	52,37	69,7
1,060	10,68	11,3	1,340	54,07	72,5
1,070	12,33	13,2	1,350	55,79	75,3
1,080	13,95	15,1	1,360	57,57	78,3
1,090	15,53	16,9	1,370	59,39	81,4
1,100	17,11	18,8	1,380	61,27	84,6
1,110	18,67	20,7	1,390	63,23	87,9
1,120	20,23	22,7	1,400	65,30	91,4
1,130	21,77	24,6	1,410	67,50	95,2
1,140	23,31	26,6	1,420	69,80	99,1
1,150	24,84	28,6	1,430	72,17	103,2
1,160	26,36	30,6	1,440	74,68	107,5
1,170	27,88	32,6	1,450	77,28	112,1
1,180	29,38	34,7	1,460	79,98	116,8
1,190	30,88	36,7	1,470	82,90	121,9
1,200	32,36	38,8	1,480	86,05	127,4
1,210	33,82	40,9	1,490	89,60	133,5
1,220	35,28	43,0	1,500	94,09	141,1
1,230	36,78	45,2	1,505	96,39	145,1
1,240	38,29	47,5	1,510	98,10	148,1
1,250	39,82	49,8	1,515	99,07	150,1
1,260	41,34	52,1	1,520	99,67	151,5
1,270	42,87	54,4	1,530	100,00	153,0

Salpetersäure besitzt einen intensiv sauren Geschmack und rötet blaue Pflanzenfarben (Lackmustinktur) noch in großen Verdünnungen.

Die konzentrierte Säure wirkt im höchsten Grade ätzend, was zum Teil darin seinen Grund hat, daß sie mit großer Begierde Feuchtigkeit anzieht.

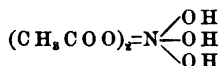
Auf der großen Neigung der Salpetersäure, Wasser anzuziehen, beruht es auch, daß sie an der Luft Nebel ausstößt oder raucht. Da sie nämlich eine ziemlich bedeutende Dampftension besitzt, so verwandelt sie sich auch bei gewöhnlicher Temperatur schon zum Teil in Dampf. Kommt nun dieser in feuchte Luft, so nimmt er Wasser auf und verdichtet sich damit zu außerordentlich kleinen Tröpfchen, eben jenem Nebel. Durch Vermischen der Salpetersäure mit Wasser wird ziemlich viel Wärme entwickelt, und alle diese Mischungen, welche man im allgemeinen verdünnte Salpetersäure nennt, zeigen einen höheren Siedepunkt, als die reine Salpetersäure. Sehr bemerkenswert ist auch das eigentümliche Verhalten dieser Mischungen bei der Destillation. Wird nämlich Salpetersäure, mit wenig Wasser vermischt, der Destillation unterworfen, so geht stärkere Säure über und wasserreichere bleibt zurück. Wird dagegen Salpetersäure mit viel Wasser gemischt und dieses Gemisch destilliert, so sind die zuerst übergehenden Partien fast reines Wasser, und in der Retorte bleibt stärkere (konzentriertere) Säure zurück; dabei steigt die Temperatur der siedenden Flüssigkeit fortwährend, bis bei 120,5° eine Säure von 68 Proz. Salpetersäure und 32 Proz. Wasser übergeht; dann bleibt die Temperatur bis zum Ende der Destillation die gleiche. Die 68prozentige Säure besitzt bei 15½° das spezifische Gewicht 1,414; dieselbe Säure wird schließlich erhalten, wenn man reine konzentrierte Säure erhitzt. Es geht dann nur anfangs eine ganz konzentrierte Säure über. Der Rückstand färbt sich gelb und allmählich bildet sich durch die Zersetzungsreaktion



soviel Wasser, daß der nunmehr wieder farblose Rückstand kaum 96 Proz. Säure enthält und beim weiteren Destillieren durch das Übergehen wasserfreier Säure immer schwächer wird, bis wieder die bei 120½° konstant siedende Säure von 68 Proz. hinterbleibt. Diese Säure ist aber keine einheitliche Verbindung, denn bei einem anderen Drucke wird auch die Zusammensetzung der bei konstanter Temperatur übergehenden Säure eine andere. Zweifellos enthält aber diese Säure der Hauptsache nach die Verbindung



welche bei höherer Temperatur unter Wasserabgabe teilweise zerfällt. Sie wird durch Essigsäureanhydrid in die Verbindung



umgewandelt, also regelrecht acetyliert (Pictet und Genequand). Auch die Verbindung $\text{NO}(\text{OH})_2$ zeigt ihre besonderen chemischen Eigenschaften, die von denen der wasserfreien Salpetersäure HNO_3 völlig abweichen: sie reagiert mit Zellulose unter Abspaltung von einem Molekül Wasser (Knecht); sie zeigt eigentümliche Oxydationswirkungen und setzt sich mit Arsensesquioxid glatt so um, daß Stickstoff und Arsen den Platz tauschen.

Die Salpetersäure ist eine wenig beständige Verbindung, die schon unter dem Einflusse des Lichtes zersetzt wird. Einige Zeit der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt, färbt sie sich gelb, indem sie in Stickstoffdioxyd: NO_2 , Wasser und Sauerstoff zerfällt. Ersteres bleibt in

Eigentümliches Verhalten der Gemische von Salpetersäure und Wasser bei der Destillation.

Acetylierung der Orthosalpetersäure.

Die Salpetersäure wird sehr leicht durch verschiedene Arsensäuren zersetzt.

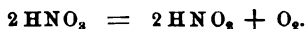
der unzersetzten Säure aufgelöst und bedingt eben ihre gelbe Färbung; letzterer entweicht gasförmig. Sind die Gefäße, in welchen die Säure sich befindet, luftdicht verschlossen, so können sie dadurch zersprengt werden. Daher die praktische Regel, die Salpetersäure an vor dem Lichte geschützten Orten aufzubewahren. Auch durch länger fortgesetztes Kochen, sowie durch Erhitzen ihres Dampfes bis zur schwachen Rotglut der Röhren, durch welche er streicht, erleidet sie eine ähnliche partielle Zersetzung. Leitet man Salpetersäuredampf durch heftig glühende Röhren, so wird er vollständig in Sauerstoff, Wasser und Stickstoff zerlegt. Kohle, Schwefel und andere Metalloide, sowie die meisten Metalle zersetzen sie, indem sie sich mit einem Teile ihres Sauerstoffs chemisch vereinigen, während Stickstoffdioxyd, salpetrige Säure, Stickoxyd oder Stickoxydul als anderer Faktor der Zersetzung auftreten. Diese Zersetzungen sind insofern instruktiv, als sie lehren, wie die Salpetersäure, unter Abscheidung von Wasser, allmählich ein Atom Sauerstoff nach dem andern abgeben kann, und zwar Sauerstoff, der *in statu nascendi* sehr energisch reagiert.

Bei derjenigen Zersetzung der Salpetersäure, welche bei der Destillation der Säure, in geringerem Maße auch schon beim gelinden Erwärmen und beim längeren Stehen, namentlich unter dem Einflusse von Staubteilchen oder durch die Einwirkung des Lichtes vor sich geht: Sie zerfällt unter Sauerstoffabgabe.



bildet sich, wie bereits mehrfach besprochen, ein verhältnismäßig hohes Oxyd des Stickstoffs, das Stickstoffdioxyd, neben Wasser und wenig Sauerstoff; vier Moleküle Salpetersäure liefern unter diesen Umständen nur ein Molekül Sauerstoffgas.

Die doppelte Menge von Sauerstoff kann aus der Salpetersäure bei Gegenwart starker wasserentziehender Mittel, z. B. bei Gegenwart von Phosphorpentoxyd, abgespalten werden; dabei geht die Salpetersäure in salpetrige Säure über:



Auch einige Metalle, z. B. das Silber, entziehen je einem Molekül Salpetersäure ein Atom Sauerstoff unter Bildung von salpetriger Säure; nur daß bei dieser Reaktion die frei werdenden Sauerstoffatome sich nicht zu Sauerstoffgas polymerisieren, sondern sofort weiter auf das Metall einwirken. In diesem Falle können wir also die eben beschriebene Zersetzung durch die einfachere Formel



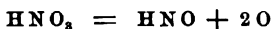
ausdrücken, dürfen aber dabei nicht vergessen, daß das Sauerstoffatom O an sich keine Existenzfähigkeit besitzt (S. 89) und daher diese Gleichung nur einen Teil der tatsächlich stattfindenden Vorgänge beschreibt.

Andere Metalle entziehen der Salpetersäure noch mehr Sauerstoff. Das Kupfer reduziert sie bis zum Stickoxyd, das Zink in verdünnter

Lösung bis zur untersalpetrigen Säure. Vernachlässigen wir auch in diesen Fällen die weiteren Schicksale der abgespaltenen Sauerstoffatome, so können wir den uns hier interessierenden Teil der Vorgänge beim Kupfer durch die Gleichung

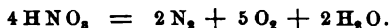


und beim Zink durch die Gleichung



wiedergeben.

Leitet man endlich die Dämpfe von Salpetersäure durch ein in heller Weißglut befindliches Porzellanrohr, so gibt sie sämtlichen Sauerstoff ab und liefert Stickgas nach der Gleichung



Die Salpetersäure ist sonach ein Oxydationsmittel, und zwar ein sehr kräftiges, dessen wir uns in der Chemie oft bedienen, um irgend welche Substanzen mit Sauerstoff zu verbinden. Die Oxydation der Körper auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure erfolgt nicht selten unter Licht- und Wärmeentwicklung, daher unter Feuererscheinung. Unterwirft man Metalle der Oxydation durch eine saure Flüssigkeit, wie es die Salpetersäure ist, so bilden sich nicht die Oxyde der Metalle in freiem Zustande, sondern diese Oxyde werden durch die überschüssige Säure weiter verändert und in lösliche Verbindungen umgewandelt, die man als Salze bezeichnet.

Sie ist ein sehr kräftiges Oxydationsmittel.

Chemische und physikalische Lösung.

Da die meisten salpetersauren Salze nicht nur in Wasser, sondern auch in Salpetersäure löslich sind, so pflegt die Veränderung, welche ein oxydierbares Metall durch diese Säure erleidet, äußerlich dadurch bemerkbar zu werden, daß das Metall verschwindet, indem es sich in der Säure auflöst. Diese chemische Auflösung ist freilich ein Vorgang, der streng von der physikalischen Auflösung unterschieden werden muß, bei welcher eine stoffliche Veränderung nicht stattfindet. Lösen wir z. B. Zucker in Wasser auf, so besitzt diese Lösung im Geschmack sowie im optischen Verhalten noch wesentliche Merkmale des Zuckers und durch Verdunsten der Lösung bei nicht zu hoher Temperatur läßt sich sämtlicher Zucker in fester Form unverändert wieder gewinnen. Lösen wir dagegen z. B. Kupfer in Salpetersäure, so zeigt die Lösung keine einzige Eigenschaft, welche dem Metall eigentümlich ist; nicht nur der Metallglanz ist geschwunden, auch die Farbe ist eine völlig andere geworden. Die Lösung zeigt einen intensiven, höchst unangenehmen Geschmack, der dem Kupfermetall nicht eigentümlich ist, und beim Abdampfen erhält man keine Spur von rotem Metall, sondern statt dessen ein blaügrünes, wasserlösliches Salz.

Diese höchst merkwürdigen stofflichen Veränderungen, welche beim Zusammenbringen der Salpetersäure mit dem Kupfer und mit einer großen Zahl anderer Metalle vor sich gehen, waren schon im Mittelalter bekannt und auf ihnen beruht die vielseitige technische Anwendung, welche die Salpetersäure in der Metallindustrie und der Metallsalzindustrie seit vielen Jahrhunderten findet. Sie werden veranlaßt durch den Umstand, daß die Salpetersäure nicht nur ein

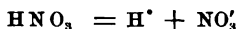
Oxydationsmittel, sondern gleichzeitig eine Säure ist. Wir müssen daher im folgenden etwas näher darauf eingehen, was man unter einer Säure zu verstehen hat, und gleichzeitig einige andere Begriffe, mit denen man in der Chemie schon seit den Anfängen ihrer Entwicklung ständig operiert, im Anschluß daran erläutern.

Eine große Zahl chemischer Verbindungen zeigen im flüssigen oder gelösten Zustande eine erheblich gesteigerte Reaktionsfähigkeit; dies hat schon früh zu der Anschauung geführt, daß die Körper überhaupt nur im flüssigen Zustande reagieren (*corpora non agunt nisi fluida*). Namentlich beobachten wir eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit bei den wässrigen Lösungen dreier großer Gruppen von chemischen Verbindungen, welche wir unter den Namen Säuren, Basen und Salze zusammenfassen. Die wässrigen Lösungen der Säuren, Basen und Salze haben ferner die Eigenschaft, den elektrischen Strom zu leiten (S. 44 u. 148). Gleichzeitig beobachtet man bei diesen Elektrolyten einen höheren osmotischen Druck (S. 38), als sich aus ihrer Molekulargröße berechnet.

Säuren,
Basen und
Salze.

Der Name „Säure“, *Acidum*, stammt aus einer sehr frühen Periode unserer Wissenschaft und wurde zunächst für Körper von gewissen, mehr äußerlichen, gemeinsamen Charakteren gebraucht, zu welchen vor allem der saure Geschmack, wie wir ihn beispielsweise am Essig und sauren Obst in milderer Weise, in sehr intensivem, ätzendem Grade dagegen an unserer Salpetersäure und anderen starken Säuren beobachten, weiterhin aber auch die Eigenschaft gehörte, gewisse blaue pflanzliche Farbstoffe, z. B. Lackmusfarbstoff, rot zu färben. In der Tat dienen uns diese beiden Eigenschaften auch heute noch als wertvolle Erkennungsmittel für gewisse Säuren; allein sie erschöpfen den Begriff der Säure durchaus nicht, ja sie sind nicht einmal ein notwendiges Attribut derselben, da es Säuren gibt, welchen beide Charaktere abgehen. Als wesentlichstes Attribut einer Säure erscheint das Vermögen der elektrolytischen Zersetzung unter Freiwerden von Wasserstoffionen. So vermag die Salpetersäure

Gemeinsame
Eigenschaften
der
Säuren.



zu zerfallen unter Bildung eines positiven Wasserstoffions H^+ und eines negativen zusammengesetzten Ions NO_3^- .

Die Säuren haben nun die Eigenschaft, bei der Einwirkung auf gewisse andere Körper, welche wir unter der gemeinsamen Bezeichnung Basen (von *βῆσις*, *basis*, die Grundlage) zusammenfassen, sich damit zu neutralisieren oder zu sättigen, d. h. in neue Körper umzusetzen, in welchen die gegensätzlichen Charaktere beider Körpergruppen sich mehr oder weniger vollständig ausgeglichen oder aufgehoben haben, und welche daher weder Säuren noch Basen mehr sind. Solche neuen, durch die Wechselwirkung von Säuren und Basen entstandenen Körper nennen wir Salze.

Sowie viele Säuren sauren Geschmack und die Fähigkeit besitzen, blaue Pflanzenfarben rot zu färben, so gibt es Basen, welche in wässriger Lösung einen Geschmack wahrnehmen lassen, den man als „laugenhaft“ bezeichnet, ein Ausdruck, welcher von dem bekannten Geschmacke der Seifensiederlauge, welche in der Tat eine Auflösung einer starken Base darstellt, hergeleitet ist. Die Basen besitzen fernerhin niemals die Eigenschaft der Säuren, blaue Pflanzenfarben rot zu färben, aber häufig, wenn es starke in Wasser lösliche sind, die entgegengesetzte, d. h. sie führen die durch Säuren geröteten blauen Farbstoffe wieder in Blau zurück und färben außerdem den gelben Farbstoff der Curcumawurzel braun, den violetten des Veilchensaftes grün, während letzterer Farbstoff durch

Typische
Eigenschaften
der
Basen.

Säuren ebenfalls rot gefärbt wird. Auch hier sind diese Eigenschaften unter gewissen Bedingungen wertvolle Erkennungsmittel; aber sie gehören nicht notwendig zum Begriff der Basis, da es eben unzweifelhaft Basen gibt, welche sie nicht zeigen. Jede Base ist dadurch charakterisiert, daß sie bei elektrolytischer Dissoziation Hydroxylionen OH' liefert.

Reagenz-
papiere.

Wenn es sich darum handelt, zu entscheiden, ob in einer Flüssigkeit freie Basen oder freie Säuren von den angegebenen, auf Pflanzenfarbstoffe bezüglichen Charakteren enthalten sind oder nicht, so wendet man Streifen ungeleimten Papiers an, die teils mit blauer, teils mit durch Säuren geröteter Lackmustinktur oder mit gelber Curcumatinktur (einer weingeistigen Auflösung des Farbstoffs der Curcumawurzel) getränkt und hierauf getrocknet sind. Solche Papiere nennt man Reagenzpapiere. Taucht man in eine Flüssigkeit, welche nur die geringste Menge einer stärkeren freier Säure enthält, ein blaues Lackmuspapier, so wird dasselbe rot gefärbt, und von Flüssigkeiten, die sich so verhalten, sagt man, sie besäßen saure Reaktion. Bringt man dagegen in Flüssigkeiten, die eine gewisse Menge einer stärkeren freien Base enthalten, rotes (durch Säuren gerötetes) Lackmuspapier, so wird es wieder blau, und man sagt von der Flüssigkeit, sie reagiere basisch, sie besitze alkalische Reaktion, ebenso, wenn durch die fragliche Flüssigkeit gelbes Curcumapapier braun gefärbt wird. Von Flüssigkeiten, die ebensowohl rotes wie blaues Lackmus- und gelbes Curcumapapier unverändert lassen, sagt man endlich: sie reagierten neutral (neutrale Reaktion). Viele Salze verhalten sich so.

Saure Reak-
tion.

Alkalische
Reaktion.

Neutrale
Reaktion.

Bringt man in eine Auflösung des blauen Lackmusfarbstoffs etwas Salpetersäure, so nimmt die Flüssigkeit eine rote Farbe an; fügt man nun aber sehr vorsichtig Kalilauge hinzu, so kommt ein Punkt, wo die rote Farbe der Lösung wieder in Blau übergeht. Hat man nicht mehr Lauge zugesetzt, als gerade nötig war, um die Farbenveränderung hervorzubringen, so läßt nun diese Flüssigkeit blaues und rotes Lackmus- sowie gelbes Curcumapapier vollkommen unverändert, und beim Abdampfen derselben krystallisiert ein vollkommen neuer Körper: ein Salz aus, welches wir salpetersaures Kalium oder Kaliumnitrat nennen; dieses Salz zeigt keine der Eigenschaften der Salpetersäure und keine der Lauge mehr, es schmeckt weder sauer noch laugenhaft, sondern kühlend salzig, und seine wässrige Lösung reagiert neutral.

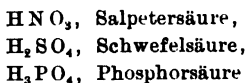
Alle Säuren
enthalten
durch Me-
talle ver-
tretbaren
Wasserstoff.

Die Säuren, aus welchen Elementen immer sie sonst bestehen mögen, enthalten also unter allen Umständen Wasserstoff, und zwar ein oder mehrere Atome dieses Elementes. Wir beobachten ferner, daß, wenn Säuren durch Basen gesättigt, d. h. in Salze verwandelt werden, dieser Wasserstoff entweder ganz oder zum Teil austritt, und in den gebildeten Salzen nun an Stelle des ausgetretenen Wasserstoffs Atome eines Metalles oder eines metallähnlichen Körpers enthalten sind. Der Übergang einer Säure in ein Salz besteht demnach, vom Standpunkte der chemischen Zusammensetzung beider Arten von Körpern, in der völligen oder teilweisen Vertretung, oder dem Ersatze des Wasserstoffs der Säure durch Metalle oder metallähnliche Körper. Der Begriff der Säure setzt die Gegenwart durch Metalle vertretbaren Wasserstoffs, der Begriff des Salzes eine Säure voraus, deren Wasserstoff ganz oder zum Teil durch Metalle ersetzt ist.

Salze sind
Säuren,
deren Was-
serstoff
durch Me-
talle oder
metallähn-
liche Körper
ersetzt ist.

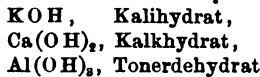
Basizität.

Je nachdem die Säuren ein oder mehrere Atome Wasserstoff enthalten, welche durch Metalle ersetzbar sind, bezeichnet man sie als einbasische oder mehrbasische Säuren. Entsprechend folgenden Formeln:



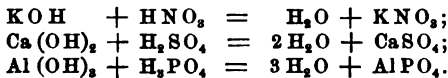
ist die Salpetersäure als eine einbasische, die Schwefelsäure dagegen als eine zwei- oder dreibasische, die Phosphorsäure als eine dreibasische Säure zu bezeichnen.

Basen sind die Verbindungen der Metallatome oder metallähnlicher Atomgruppen mit Hydroxyl-OH, in denen dieses Hydroxyl durch Säurereste ersetzbar ist. Man unterscheidet einsäurige und mehrsäurige Basen, je nachdem die Basen ein oder mehrere wirksame Hydroxyle enthalten. Von den Verbindungen:

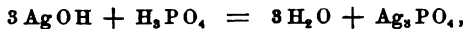


ist die erste eine einsäurige, die zweite eine zweisäurige, die letzte aber eine dreisäurige Base.

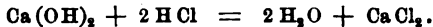
Bildet eine Säure mit einer Base ein neutrales Salz, so vereinigt sich jedes ersetzbare Wasserstoffatom der Säure mit einem ersetzbaren Hydroxyl der Base und tritt als Wasser aus; das Metall verbindet sich dagegen mit dem Säurerest und erzeugt das Salz:



Diese drei Salze sind als Salpeter, als Gyps und als Aluminiumphosphat bekannt. Eine mehrbasische Säure bindet mehrere Moleküle einer einsäurigen Base, wenn sie damit ein neutrales Salz bildet:



ebenso neutralisiert eine mehrsäurige Base mehrere Moleküle einer einbasischen Säure:



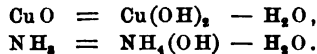
Neutrale Salze mehrbasischer Säuren mit mehrsäurigen Basen müssen eine recht komplizierte Konstitution besitzen, wenn die Anzahl der Hydroxyle der Base in einem weniger einfachen Verhältnis zu der Anzahl der Wasserstoffatome der Säure steht: so bildet z. B. das viersäurige Zinnoxid mit der dreibasischen Phosphorsäure das hochmolekulare Salz $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_4$. Dieser Umstand ist wichtig für das Verständnis der Bildung der Alaune (vgl. bei Aluminium) und vieler anderer Doppelsalze.

Eine seit alter Zeit her eingewurzelte, weniger scharfe Auffassung der chemischen Vorgänge hat zu dem Gebrauche geführt, Substanzen, welche aus Säuren oder aus Basen durch Wasseraustritt entstehen, ebenfalls noch als Säuren oder als Basen zu bezeichnen, weil solche Substanzen bei der Einwirkung von Wasser wieder in Säuren bzw. in Basen überzugehen vermögen und daher bei Gegenwart von Wasser sich chemisch häufig noch wie Säuren, bzw. wie Basen verhalten.

Was die Säuren anbetrifft, so kann diese veraltete Anschauungsweise auch sprachlich als überwunden gelten; selbst diejenigen wasserstofffreien Verbindungen, welche sich mit jeder Spur von Feuchtigkeit mit größter Begierde zu starken Mineralsäuren vereinigen, wie das Stickstoffpentoxyd N_2O_5 oder das Schwefeltrioxyd SO_3 werden nie mehr als Säuren, sondern als Säureanhydride bezeichnet. Nur bei einigen sehr unbeständigen Säuren ist man in dieser Hinsicht noch inkonsequent, und bezeichnet das Anhydrid als „Säure“. So erklären sich die alten Namen Kieselsäure, Kohlensäure, Zinnsäure, Chromsäure, Osmiumsäure für Siliciumdioxyd, Kohlendioxyd, Zinndioxyd, Chromtrioxyd, Osmiumtetroxyd. Diese alten Bezeichnungen können zu einer Verwechslung kaum Veranlassung geben, da

die entsprechenden wirklichen Säuren im freien Zustande gar nicht beständig sind. So wird sich etwas Erhabliches gegen solche historisch begründete Namen nicht einwenden lassen, und man wird sie weiter bestehen lassen müssen, da sie vor den rationellen Bezeichnungen den Vorzug der Kürze haben.

Noch weit weniger konsequent ist unsere Nomenklatur hinsichtlich derjenigen Körper, welche wir Basen nennen. Hier werden als basisch im weiteren Sinne sämtliche Körper bezeichnet, welche sich aus basischen Hydroxyden durch Wasserabspaltung bilden und infolgedessen bei Gegenwart von Säuren Salze zu bilden vermögen. So kommt es denn, daß vollkommen heterogene Substanzen, wie z. B. die Sauerstoffverbindungen von Schwermetallen und die Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs, als Basen bezeichnet werden, weil sie als die Anhydride basischer Hydroxyde aufgefaßt werden können:



Warum gerade in wässrigen Lösungen ein Zerfall der Säuren, Basen und Salze in Ionen stattfindet, erklärt man sich durch die hohe Dielektrizitätskonstante des Wassers, welche das Nebeneinanderbestehen positiv und negativ geladener Teilchen in einer und derselben Lösung ermöglichen soll; indessen hat man an dem flüssigen Ammoniak ein Beispiel, daß starkes Dissoziationsvermögen auch bei kleiner Dielektrizitätskonstante bestehen kann. Den Kationen, also den Metall- und den Wasserstoffionen, schreibt man eine starke „Haftenergie“ für positive Elektrizität zu, den Anionen, also den Halogenen, dem Hydroxyl OH' , dem Salpetersäurerest NO_3' und anderen stark sauerstoffhaltigen zusammengesetzten Ionen eine entsprechende Haftenergie für negative Elektrizität. Die Summe der Haftenergie von Kation und Anion bildet ein Maß für die bei der Elektrolyse aufzuwendende Arbeit. Die Neutralisationswärme von $13\frac{1}{2}$ bis 14 Kal, welche beim Neutralisieren starker einbasischer Säuren mit starken einsäurigen Basen in verdünnter wässriger Lösung beobachtet wird, rührt nach Ansicht derjenigen, welche in verdünnter Lösung einen vollständigen Zerfall in Ionen annehmen, nur von der Vereinigung der Wasserstoffionen mit den freien Hydroxylionen her.

Haftenergie für elektrische Ladung.

Der Einwirkung der Salpetersäure widerstehen nur die Edelmetalle.

Die meisten Metalle verwandeln sich bei Einwirkung der Salpetersäure in lösliche Nitrate (vergl. S. 160, 178, 183); nur einige wenige, wie z. B. das Zinn und das Antimon, gehen unter der Einwirkung der Salpetersäure in unlösliche Hydroxyde über, auf welche die Salpetersäure nicht weiter einwirkt, weil diese sauerstoffreichen Hydroxyde keine basischen, sondern vielmehr saure Eigenschaften besitzen. Eine ganz kleine Zahl von Metallen, welche wegen ihrer Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer, wegen ihrer außerordentlich geringen Neigung zur Oxydation, ihres hohen Glanzes, ihres hohen Gewichtes und ihrer außergewöhnlichen Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse jeder Art als Edelmetalle bezeichnet werden, widerstehen nicht nur der lösen, sondern auch der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure vollständig, sie werden von Salpetersäure überhaupt nicht angegriffen. Wenn wir von einigen sehr seltenen Grundstoffen absehen, wird diese Gruppe der Edelmetalle im engeren Sinne nur von den beiden Metallen Gold und Platin gebildet. Das Silber gehört, wie wir gesehen haben

(S. 177), in diesem Sinne nicht zu den edlen Metallen. In der älteren Technik hat die Salpetersäure den Namen Scheidewasser (Eau forte) erhalten, weil goldhaltiges Silber, mit Salpetersäure behandelt, unter Hinterlassung des Goldes in Lösung geht.

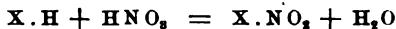
Scheidewasser.

Unter bestimmten Umständen können gewisse Metalle, welche durch ganz verdünnte Salpetersäure, ja schon durch Wasser mehr oder weniger schnell angegriffen werden, der Einwirkung konzentrierter Salpetersäure anscheinend völlig widerstehen. Diese Metalle, von denen namentlich das Eisen und das Aluminium zu nennen sind, wird niemand zu den edlen Metallen rechnen. In der Tat hat sich denn auch bei näherer Untersuchung herausgestellt, daß diese Unangreifbarkeit oder Passivität des Eisens und Aluminiums darauf beruht, daß sich das Aluminium schon an der Luft, das Eisen beim Eintauchen in Salpetersäure von bestimmter Konzentration mit einem Häutchen eines unlöslichen Oxyds bedeckt, welches die weitere Einwirkung der Säure verhindert. Sobald es gelingt, diese schützende Haut von dem Metall auf die eine oder andere Weise zu entfernen, so tritt sehr lebhaftere Einwirkung ein, welche zur Oxydation und Auflösung des Metalles führt.

Passive Metalle.

Organische Stoffe werden ebensowohl von konzentrierter, als von verdünnter Säure angegriffen, gewisse organische Farbstoffe, z. B. Indigolösung, entfärbt; bei der verdünnten Säure und in der Hitze ist es vorzugsweise die kräftig oxydierende Wirkung der Salpetersäure, die eine lebhaftere Reaktion, ja nicht selten Entzündung hervorruft. Sehr starke Salpetersäure wirkt dagegen, namentlich bei niedriger Temperatur, auf wasserstoffhaltige organische Verbindungen nitrierend (S. 160) ein, indem nach der allgemeinen Gleichung

Wirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen.

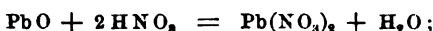


Wasserstoff durch die Atomgruppe $-NO_2$ ersetzt wird. So bildet sich z. B. die Pikrinsäure (S. 185) aus Phenol und die Schießbaumwolle aus Zellstoff.

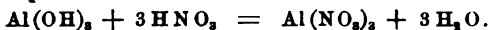
Die Salpetersäure ist eine sehr starke Säure und zeigt große Neigung, sich mit Metalloxyden unter Wasseraustritt zu salpetersauren Salzen zu verbinden, welche jetzt meist als Nitrate bezeichnet werden. Die näheren Eigenschaften dieser Nitrate können natürlich erst bei den Metallen beschrieben werden, von denen sie sich ableiten. Indessen sollen hier die allgemeinen Reaktionen, nach denen sich die Nitrate bilden, sowie diejenigen Eigenschaften, durch die sie sich von anderen Salzen unterscheiden und an denen sie erkannt werden können, kurz erwähnt werden. Wir haben bereits besprochen, in wie verschiedener Weise die Salpetersäure als oxydierendes Agens auf Metalle einwirken kann. Alle derartigen Fälle lassen sich aber unter der gemeinsamen Vorstellung zusammenfassen, daß das Metall unter Bildung niederer Stickoxyde in sein Oxyd oder Hydroxyd umgewandelt wird, welches dann auf unveränderte Salpetersäure unter Wasseraustritt einwirkt. Wollen wir also ein Nitrat ohne übermäßigen Salpetersäureverbrauch darstellen, so behandeln wir nicht das Metall, sondern sein Oxyd oder Hydroxyd mit der Säure. Die Darstellung des Bleinitrats z. B. erfolgt durch Lösung von Bleiglätte (Bleioxyd) in Salpetersäure:

Nitrate.

Darstellung der Nitrate.



Aluminiumnitrat erzeugt man durch Eintragen von Tonerde (Aluminiumhydroxyd) in Salpetersäure:



Eigenschaften der Nitrate.

Fast alle Nitrate sind in Wasser löslich. Einige, wie z. B. das Bleinitrat und das Kupferniträt, reagieren sauer und wirken schon in wässriger Lösung, ähnlich wie die freie Säure, als kräftige Oxydationsmittel. Andere Salze, wie z. B. das Kaliumnitrat (der gewöhnliche Salpeter), reagieren neutral und zeigen in wässriger Lösung keine Neigung, Sauerstoff abzugeben. Erhitzt man dagegen solche neutralen Nitrate mit brennbaren Substanzen auf hohe Temperatur, so verbrennen die letzteren auf Kosten des Nitratsauerstoffs auch bei Luftabschluß mit außerordentlicher Lebhaftigkeit unter Verpuffung oder Explosion. Dieser Umstand, auf welchem die Wirkung des Schießpulvers und vieler anderer Brisanzstoffe beruht, war schon lange vor der Entdeckung des Sauerstoffs bekannt (vgl. die Ansicht von Georg Ernst Stahl über den Ersatz der Luft durch Salpeter bei der Verbrennung, S. 99).

Verwendung der Salpetersäure.

Die Produktion von Salpetersäure beträgt in allen Industriestaaten zusammengenommen mehr als 100 000 Tonnen jährlich. Reichlich ein Viertel davon dient noch zur Schwefelsäurefabrikation (künftig wegfallend), ein sehr erheblicher Teil ferner zur Darstellung der Nitrate des Ammoniums, Glycerins und der Zellulose, welche für das rauchschwache Pulver und andere Explosivstoffe in sehr großer Menge gebraucht werden. Eine außerordentlich große Menge von Salpetersäure konsumiert die Industrie der organischen Farbstoffe und Medikamente zur Nitrierung von Kohlenwasserstoffen und anderen Kohlenstoffverbindungen. Eine nennenswerte Menge der Säure wird auch in der Edelmetallindustrie zur Bereitung von Königswasser zum Lösen von Gold oder Platin, zur Darstellung von Silbernitrat, Kupferniträt, Bleinitrat usw. gebraucht. Die verschiedenen Zwecke, zu denen kleinere Mengen von Salpetersäure praktische Anwendung finden, sind so zahlreich, daß sie nicht einzeln aufgeführt werden können. Nitrate dienen in großen Massen zu landwirtschaftlichen Zwecken. Die Pflanzen assimilieren die ihnen in solcher Form dargebotene Salpetersäure sehr leicht, reduzieren sie und bilden daraus die zahlreichen organischen Stickstoffverbindungen, welche im Leben der Pflanze eine ungemein wichtige Rolle spielen und den Tieren zur Nahrung und zum Aufbau ihres Körpers unentbehrlich sind. Bleiben die Nitrate zu lange unverbraucht im Boden, so liegt die Gefahr vor, daß sie durch die Wirkung salpeterzerstörender Bakterien (S. 159) dem Landwirt wieder verloren gehen. Man pflegt daher den Pflanzen nicht mehr Nitratstickstoff zuzuführen, als sie sofort assimilieren können.

Transport von Salpetersäure.

Salpetersäure kommt meist nur im verdünnten Zustande in Glasballons zum Versand, da der Transport größerer Mengen der wasserfreien Säure mit Gefahr verbunden ist. Zerbricht nämlich ein Ballon mit Salpetersäure, so gerät regelmäßig der ganze Waggon, in dem die Säure stand, in Brand. Da nun aber die Sprengtechnik und die Teerfarbenindustrie eine möglichst wasserfreie Säure brauchen, so mischt man die Säure vor dem Versand mit etwa dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Diese Mischsäure kann in eisernen Basinwagen oder eisernen Fässern sehr bequem verschickt werden.

Man prüft die Salpetersäure auf ihren Gehalt durch Bestimmung des spezifischen Gewichtes und durch Ermittlung der zur Neutralisation eines bestimmten Quantum erforderlichen Alkalimenge. Beide Methoden haben nur Wert für eine nahezu reine Salpetersäure, denn wenn die Salpetersäure z. B. mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt ist, so wird ihr spezifisches Gewicht und ihr Titer (vgl. S. 157) hoch, ihr Handelswert aber niedrig sein. Mit der Gehaltsprüfung muß daher stets eine Reinheitsprüfung Hand in Hand gehen. Käufliche Salpetersäure enthält oft außer niederen Oxyden des Stickstoffs Schwefelsäure, Chlor, Jodsäure, Eisen, Arsen, Kalk. Die Säure darf beim Abdampfen (10 ccm) auf dem Wasserbade keinen wägbaren Rückstand hinterlassen, mit Silbernitratlösung (Chlor), sowie nach Neutralisation durch Ammoniak mit Schwefelammonium und Ammoniumoxalat (Schwermetalle und Erden) keine Niederschläge geben.

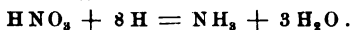
Prüfung auf Gehalt und Reinheit.

Eine konzentrierte Salpetersäure wird leicht daran erkannt und von anderen Säuren unterschieden, daß sie der Haut und anderen organischen Körpern eine gelbe Farbe verleiht, welche durch Waschen mit Alkalien noch intensiver hervortritt. Nicht nur das Phenol (S. 183), sondern auch viele andere organische Stoffe werden nämlich durch Salpetersäure in einen gelben Wollfarbstoff, die Pikrinsäure, übergeführt. Die empfindlichste Farbenreaktion der Salpetersäure, welche sich zum Nachweis von Spuren von Salpetersäure, z. B. im Trinkwasser, eignet, ist diejenige mit Diphenylamin. Man löst die Probe in einer erkalteten Mischung von 15 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 5 ccm Wasser und fügt einen Tropfen einprozentige alkoholische Diphenylaminlösung hinzu. Bei Gegenwart kleiner Mengen von Salpetersäure tritt sofort eine intensiv dunkelblaue Färbung ein. Diese Färbung, welche auf einer Oxydation des Diphenylamins beruht, wird freilich auch durch einige andere starke Oxydationsmittel hervorgerufen. Versetzt man eine Salpetersäure oder Nitrate enthaltende Flüssigkeit (5 ccm) in einem Reagirrohre mit konzentrierter Schwefelsäure (5 ccm), schüttelt unter äußerer Kühlung mit Wasser um und läßt nun vorsichtig ohne Umschütteln eine konzentrierte Eisenvitriollösung (5 ccm) so zufließen, daß sie als eine getrennte Schicht über dem Säuregemische steht, so zeigt sich an der Berührungsfäche der beiden Flüssigkeiten eine dunkelbraune, bei sehr kleinen Mengen von Salpetersäure rötliche Zone. Diese Reaktion ist charakteristisch für höhere Oxyde des Stickstoffs.

Nachweis.

Zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure reduziert man eine gewogene Probe bei Gegenwart überschüssiger Natronlauge mit Aluminium, wobei sie in Ammoniak übergeht:

Bestimmung der Salpetersäure.



Die zur Reaktion der Salpetersäure verbrauchte Menge von Wasserstoff wird nicht im Gaszustande entwickelt, daher kann man bei Anwendung einer gewogenen Menge von Aluminium schon durch Messen des gebildeten Gases auf die Menge der vorhandenen Salpetersäure schließen. Genauer ist es aber, die Menge des gebildeten Ammoniaks zu bestimmen (vgl. bei Ammoniak). Erst in neuester Zeit ist eine direkte Methode zur Fällung der Salpetersäure in Form eines unlöslichen Salzes bekannt geworden (Busch, Gutbier). Die Base, welche mit Salpetersäure ein besonders schwer lösliches Salz liefert, ist das Diphenylanilodihydrotriazol $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_4$ und kommt unter dem Namen Nitron in den Handel.

Nitron.

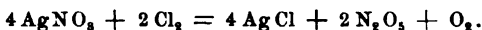
Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 .

Synonyma: Wasserfreie Salpetersäure (veraltet); Salpetersäureanhydrid; Anhydride azotique, Acide azotique anhydre (franz.); Nitric anhydride (engl.); Пятиокись азота (pätiokisj asota, russ.); Anhidrido nítrico (span.).

Molekulargewicht $N_2O_5 = 107,26$. Schmelzpunkt $+30^\circ$. Siedepunkt gegen 50° . Zusammensetzung: 74,02 Proz. Sauerstoff und 25,98 Proz. Stickstoff.

Bildung und Darstellung.

Wenn man auf vollkommen trockenes salpetersaures Silber (ein Salz, welches an Stelle des Wasserstoffatoms der Salpetersäure 1 Atom Silber enthält) vollkommen trockenes Chlorgas einwirken läßt, so bildet sich Chlorsilber und Salpetersäureanhydrid, während Sauerstoffgas entweicht:

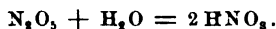


Oder man mischt unter guter Kühlung Phosphorsäureanhydrid und reine Salpetersäure (71 g Phosphorsäureanhydrid und 63 g Salpetersäure) und destilliert das teigartige Gemisch aus einer geräumigen Retorte bei gelinder Wärme: in der stark abgekühlten Vorlage erhält man direkt Krystalle des Anhydrids.

Eigen-schaften.

Das Salpetersäureanhydrid stellt farblose, glänzende Krystalle dar, deren Grundform ein gerades Prisma mit rhombischer Basis ist. Dieselben schmelzen schon bei einer Temperatur von $+29^\circ$ bis 30° , und die so erhaltene Flüssigkeit siedet bei einer Temperatur, die zwischen $+45^\circ$ bis $50^\circ C$ liegt, wobei bereits eine teilweise Zersetzung stattfindet. Stärker erhitzt, zerfällt es in Sauerstoff und Stickstoffdioxyd. Das Anhydrid verdunstet rascher, als es aus der Luft Wasser anzieht; selbst in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt, zersetzt es sich allmählich unter Verflüssigung, wobei Druck in den Röhren auftritt und nicht selten Explosion erfolgt.

Wasser vereinigt sich damit unter Erwärmung und ohne Gasentwicklung zu Salpetersäure:



Trockenes Ammoniak zersetzt es sehr rasch. Metalle greift das Salpetersäureanhydrid wenig an, oxydiert dagegen Schwefel und Phosphor mit großer Heftigkeit. In konzentriertester Salpetersäure löst es sich in bestimmten Verhältnissen; aus dieser Lösung krystallisiert beim Erkalten die Verbindung $2 HNO_3 + N_2O_5$ oder $NO_2-O-NO-O-NO-O-NO_2$, die bei

$+18^\circ$ eine farblose Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,642 darstellt, bei -5° krystallinisch erstarrt und sich bei der Destillation, sowie beim Aufbewahren zersetzt.

Stickstoffperoxyd, NO_2 .

Synonyma: Untersalpetersäure, Stickstoffdioxyd, Stickstofftetroxyd; Peroxide d'azote (franz.); Nitrogen peroxide, Nitric dioxide (engl.); Азотная Окись (asotnaja okisj, russ.); Peróxido de nítrógeno (span.).

Molekulargewicht $NO_2 = 45,99$; $N_2O_4 = 91,38$. Schmelzpunkt -10° . Siedepunkt $+26^\circ$. Prozentische Zusammensetzung: 69,51 Proz. Sauerstoff, 30,49 Proz. Stickstoff.

Stickstoffperoxyd entsteht, wenn man durch ein Gemisch von Bildung. 1 Volumen Stickstoff und 2 Volumen Sauerstoff elektrische Funken schlagen läßt:



wenn man Stickoxyd mit seinem halben Volumen Sauerstoffgas vermengt:



und, wie wir bereits wissen (S. 176), bei einer Reihe von Reaktionen aus Salpetersäure durch Reduktion.

Man stellt das Peroxyd durch Erhitzen von Bleinitrat dar, welches nach Darstellung. der Gleichung

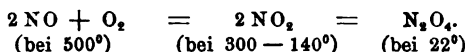


in Stickstoffperoxyd, Bleioxyd und Sauerstoffgas zerfällt. Durch Abkühlung der Vorlage mit Eis und Kochsalz wird das gasförmig entweichende Stickstoffperoxyd verdichtet.

Wohlfeiler und zweckmäßiger übergießt man erbsengroße Stücke von Arsensquoxyd mit verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,393 und leitet die beim mäßigen Erwärmen sich reichlich bildenden roten Dämpfe in eine durch Kältemischung gekühlte Vorlage. Das so in sehr reichlicher Menge erhaltene Stickstoffperoxyd ist freilich nicht rein, sondern enthält Stickstoffsquoxyd N_2O_3 ; letzteres geht aber sehr leicht beim Einleiten von Sauerstoffgas in das Peroxyd über, welches dann durch Destillation gereinigt wird.

Stickstoffperoxyd ist ein braunrotes Gas von erstickendem Geruch und außerordentlicher Giftigkeit.

Die Intensität der Färbung ist in hohem Grade von der Temperatur abhängig: ihr Maximum liegt bei 100° (Salet), bei höherem Erhitzen nimmt sie ab. Bei 500° ist das Gas farblos und hat etwa die Dichte der atmosphärischen Luft (Hasenbach, Richardson), beim Abkühlen tritt bald eine Kontraktion ein und bis 140° ist das spezifische Gewicht 45,7 ($\text{H}_2 = 2$), also etwa das $1\frac{1}{2}$ fache der Luft, bei 22° dagegen das 3fache der Luft:



Stickstoffperoxyd ist sehr giftig.

Ist bei 140° Stickstoffdioxyd NO_2 , bei 22° Stickstofftetroxyd N_2O_4 .

Tabelle über die Zusammensetzung des Stickstoffperoxyds bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	100 g Stickstoffperoxyd enthalten	
	Stickstoffdioxyd NO_2	Stickstofftetroxyd N_2O_4
27°	20 g	80 g
60°	53 "	47 "
100°	89 "	21 "
135°	99 "	1 "
140°	100 "	0 "

Bei 26° verflüssigt sich das Stickstoffperoxyd zu einer rotbraunen Flüssigkeit, welche beim weiteren Abkühlen immer heller, schließlich

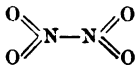
ganz farblos wird. Das Molekulargewicht des flüssigen Peroxyds ergibt sich aus dem Gefrierpunkt seiner Lösung in Eisessig zu N_2O_4 (Ramsay).

Eigenschaf-
ten des
Stickstoff-
tetroxyds
 N_2O_4 .

Stickstofftetroxyd N_2O_4 bildet farblose, prismatische Krystalle, die bei -10° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen, welche bis 0° beständig ist. Höher erwärmt, färbt sich die Flüssigkeit erst schwach grünlichgelb, wird bei $+10^\circ$ rein gelb, bei 15° orangerot und beim Siedepunkte braunrot, indem mit steigender Temperatur die Dissoziation zunimmt.

Konstitu-
tion.

Es ist eine sehr allgemeine Erscheinung, daß Substanzen, welche sich in Dissoziation befinden, wie sie in dem vorliegenden Falle durch die umkehrbare Gleichung $N_2O_4 = 2NO_2$ ausgedrückt wird, intensive Färbung zeigen. Übrigens besteht ein sehr bemerkenswerter Unterschied in der Konstitution dieser beiden Verbindungen; im Stickstofftetroxyd:



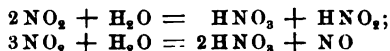
ist der Stickstoff, wie in der Salpetersäure, fünfwertig, im Stickstoffdioxyd



dagegen vierwertig.

Eigenschaf-
ten des
Stickstoff-
peroxyds.

Der Dampf des Stickstoffperoxyds wirkt ätzend und färbt die Haut gelb, in ähnlicher Weise, wie dies die Salpetersäure tut. Bei der Einwirkung von Wasser verwandelt sich nämlich das Stickstoffperoxyd teilweise in Salpetersäure; in der Kälte entsteht dabei salpetrige Säure, in der Wärme Stickoxyd, so daß wir diese Umsetzungen durch die Gleichungen:



ausdrücken können.

Stickstoffperoxyd ist, wie die Salpetersäure, in welche es so leicht übergeht, ein starkes Oxydationsmittel; Metalle werden dadurch leicht oxydiert. Einige Metalle scheinen jedoch, wenn sie in fein verteiltem Zustande mit trockenem Stickstoffdioxyd zusammengebracht werden, die Fähigkeit zu besitzen, das Dioxyd als solches zu absorbieren. So nimmt z. B. nach Sabatier und Senderens das Kupfer etwa das Tausendfache seines Volumens an Stickstoffdioxyd bereits bei 30° auf und bildet damit unter spontaner Erwärmung eine braune Nitroverbindung. Nach Thomas wird das Stickstoffperoxyd auch von einigen wasserfreien Metallchloriden aufgenommen (vgl. bei Wismutchlorid).

Rote, rauchende Salpetersäure ist eine Lösung von Stickstoffperoxyd in Salpetersäure.

Unter dem Namen rote rauchende Salpetersäure, *Acidum nitricum fumans*, versteht man eine dunkelrote, kaum durchsichtige, dicke, gelbe Dämpfe an der Luft ausstoßende Flüssigkeit, die keine reine chemische Verbindung, sondern ein Gemenge von Salpetersäure und von Stickstoffdioxyd darstellt. Sie bildet sich leicht aus konzentrierter Salpetersäure durch reduzierende Einflüsse, wirkt auf viele Metalle schneller als die reine Säure und findet als energisches Oxydationsmittel eine wenngleich beschränkte Anwendung (über ihre Darstellung vgl. S. 201).

Stickstoffsesquioxyd, N_2O_3 .

Synonyma: Stickstofftrioxyd, Salpetrigsäureanhydrid; Anhydride azoteux, nitreux (franz.); Nitrous anhydride (engl.); Триокись азота (triokisj asota, russ.); Anhidrido nitroso (span.).

Molekulargewicht 75,50. Schmelzpunkt -111° . Siedepunkt -2° unter Zersetzung. Prozentische Zusammensetzung: 63,12 Proz. Sauerstoff, 36,88 Proz. Stickstoff.

Stickstoffsesquioxyd entsteht bei der Oxydation der untersalpetrigen Säure und des Hydroxylamins, sowie bei der Reduktion der Salpetersäure, z. B. durch Erhitzen von Salpetersäure mit Stärkemehl. Man gewinnt es durch Zersetzen konzentrierter Nitritlösungen (S. 190) mit Schwefelsäure oder durch Einwirkung von Wasser auf flüssiges Stickstofftetroxyd N_2O_4 . Bildung.

In eine 20prozentige wässrige Natriumnitritlösung läßt man konzentrierte Schwefelsäure eintropfen, trocknet das entweichende Gas (welches auf die sonst üblichen Trockenmittel chemisch einwirkt) durch ein Rohr mit Calciumnitrat und ein sich daran anschließendes Rohr mit Phosphor-pentoxyd und leitet das so ganz wasserfrei erhaltene, aus einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd bestehende Gas in eine auf -20° abgekühlte Vorlage, wobei es sich zu flüssigem Stickstoffsesquioxyd verdichtet: Darstellung.



Oder man kühlt 92 g Stickstofftetroxyd N_2O_4 auf -20° ab und tropft aus einem zur feinen Spitze ausgezogenen Hahntrichter 45 ccm Wasser zu. Es bilden sich zwei grüne Schichten; man erwärmt allmählich auf $+28^\circ$, wobei ein braunes Gasgemisch entweicht, welches in der schon beschriebenen Weise getrocknet und verdichtet wird.

Das Stickstoffsesquioxyd bildet bei sehr niedrigen Temperaturen eine rein indigoblaue, leicht bewegliche, schwere Flüssigkeit, welche bei -111° zu blaßgrünen Krystallen erstarrt (Helbig). Im Gaszustande ist das Sesquioxyd höchstens einige Minuten lang beständig (Raschig). Schon bei -10° beginnt die äußerst flüchtige Flüssigkeit Spuren von Zersetzung zu zeigen, indem ihre indigoblaue Farbe in Schmutzigblau übergeht. Bei -2° beginnt sich Stickoxyd NO zu entwickeln, indem flüssiges Stickstofftetroxyd zurückbleibt: Eigen-schaften.



Erwärmt man das Stickstoffsesquioxyd rasch, so gerät es in heftiges Sieden; die entwickelten roten Dämpfe bestehen aus einem Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffperoxyd. In eiskaltem Wasser löst sich Stickstoffsesquioxyd zu einer blauen Flüssigkeit.

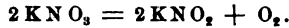
Salpetrige Säure, HNO_2 .

Synonyma: Acidum nitrosum; acide azoteux (franz.); nitrous acid (engl.); Азотистая кислота (asotistaja kislota, russ.); Ácido nitroso (span.).

Molekulargewicht 46,69. Prozentische Zusammensetzung: 68,02 Proz. Sauerstoff, 29,84 Proz. Stickstoff, 2,14 Proz. Wasserstoff.

Bildung.

Eine wässrige, aber gleichzeitig Salpetersäure enthaltende Lösung von salpetriger Säure wird gewonnen, wenn man Stickstoffdioxid, oder die Dämpfe, die beim Erwärmen von Arsenigsäureanhydrid oder von Stärke mit Salpetersäure entstehen (Gemenge von Stickstoffdioxid und Salpetrigsäureanhydrid), in kaltes Wasser leitet. Die Salze der salpetrigen Säure, die Nitrite, entstehen beim vorsichtigen Schmelzen gewisser salpetersaurer Salze unter Entwicklung von Sauerstoff:



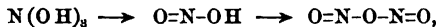
Salpetrigsaures Ammonium findet sich in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft und im Regenwasser; in erheblicherer Menge häufig in schlechtem Trinkwasser.

Eigenschaften der salpetrigen Säure und der Nitrite.

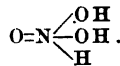
Die salpetrige Säure ist nur in wässriger Lösung und in ihren Salzen bekannt, von denen namentlich das aus Chilisalpeter leicht darstellbare Natriumsalz wegen seiner technischen Bedeutung für die Farbenindustrie und das durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnete Silbersalz zu merken ist. Auch einige Doppelsalze der salpetrigen Säure haben wegen ihrer Unlöslichkeit analytische Verwendung gefunden. Lösungen der freien salpetrigen Säure zeichnen sich selbst bei sehr großer Verdünnung durch einen eigentümlichen, an Essigsäure erinnernden Geruch aus. Sie bläuen Jodkaliumstärkepapiert sofort sehr intensiv und verwandeln primäre aromatische Basen (siehe unten bei Ammoniak) in „Diaxoverbindungen“, welche zwei Stickstoffatome $-\text{N}=\text{N}-$ in „doppelter Bindung“ enthalten. Bei gelindem Erwärmen zersetzt sich die Lösung der salpetrigen Säure unter Entwicklung von Stickoxyd. Konzentrierte Lösungen sind selbst in der Kälte unbeständig; sie zeigen die blaue Farbe des Stickstoffsquioxids.

Konstitution.

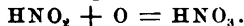
Salpetrige Säure und Stickstoffsquioxid leiten sich von der hypothetischen Verbindung $\text{N}(\text{OH})_3$ (S. 169) durch einfache Wasserabspaltung ab:



enthalten also dreiwertigen Stickstoff. In den wässrigen Lösungen der salpetrigen Säure ist aber anscheinend nicht die Verbindung $\text{N}(\text{OH})_3$ vorhanden, sondern das isomere Derivat des fünfwertigen Stickstoffs (Baeyer und Villiger):



Diese Konstitutionsformel, ganz analog der der phosphorigen Säure, zeigt Sauerstoff und Wasserstoff an ein und dasselbe Stickstoffatom gebunden und erklärt, daß solche wässrigen Lösungen von salpetriger Säure nicht nur oxydierend, sondern auch reduzierend, also sauerstoffentziehend zu wirken vermögen, indem sich die salpetrige Säure durch Addition eines naszierenden Sauerstoffatoms in Salpetersäure umwandelt (vgl. S. 156):



Reduktionswirkungen.

Die in Salpetersäure ganz unlöslichen Superoxyde des Bleies und des Mangans gehen bei Gegenwart von salpetriger Säure sofort in der Kälte in Lösung, indem sie sich durch die Reduktionskraft der salpetrigen Säure in Bleioxyd bzw. Manganoxydul verwandeln, und

eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat, welche eine intensiv violette Färbung besitzt, wird durch salpetrige Säure sofort zu Manganoxydulsalz reduziert und entfärbt. Die letztgenannte Reaktion ist besonders zur maßanalytischen Bestimmung der salpetrigen Säure geeignet.

Die blaue Diphenylaminreaktion (S. 185) liefert die salpetrige Säure noch schneller und intensiver als die Salpetersäure. Eine charakteristische Reaktion der salpetrigen Säure, welche weder die Salpetersäure noch irgend ein anderer bekannter Körper zeigt, welche also der salpetrigen Säure ganz ausschließlich zukommt, ist die Bildung von Diazoverbindungen bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf primäre aromatische Basen. Will man diese Reaktion zur Erkennung von Spuren salpetriger Säure, z. B. in Trinkwasser, verwenden, so versetzt man sie mit einer salzsauren Lösung von p-Amidobenzoessäureester und gibt nach einigen Minuten 1-8-Amidonaphtol-4-6-disulfosäure hinzu. Bei Anwendung von salpetriger Säure entsteht eine leuchtend bordeauxrote Färbung. Die Überführung in diesen sehr farbkraftigen Azofarbstoff gestattet noch ganz minimale Mengen von Nitritstickstoff, wie sie in verunreinigten Gebrauchswässern sehr häufig vorkommen (0,01 g bis 1,00 g Nitritstickstoff im Kubikmeter), nicht nur mit Sicherheit zu erkennen, sondern auch kolorimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke stellt man sich Vergleichslösungen von bekanntem Gehalte aus reinem Natriumnitrit her (Erdmann).

Erkennung und Bestimmung.

Eine gasometrische Bestimmung der salpetrigen Säure besteht darin, daß man eine gewogene Probe mit Ferrocyankalium und Essigsäure zusammenbringt und das Volumen des entwickelten Stickoxyds (siehe unten) mißt. Nach einem ähnlichen Prinzip ermittelt man volumetrisch die Menge des wirksamen Stickstoffs in Sprengstoffen.

Gasometrische Bestimmung.

Stickoxyd, NO.

Synonyma: Stickstoffoxyd, Stickstoffmonoxyd; Oxyde d'azote (franz.); Nitric oxide (engl.); Азотистая окись (asotistaja okisj, russ.); Oxido nitrico (span.).

Molekulargewicht NO = 29,81. Schmelzpunkt -167° . Siedepunkt -150° . Gasdichte 29,88 ($H_2 = 2$); 1,039 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 53,26 Proz. Sauerstoff, 46,74 Proz. Stickstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxyd liefern 50 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas.

Das Stickoxyd bildet sich bei Reduktion der höheren Oxyde des Stickstoffs durch Jodwasserstoff, Kohle, Phosphor, Schwefel, Schwefeldioxyd, Metalle, organische Substanzen usw.; in reichlicher Menge erhält man es beim Schütteln von Ferrocyankaliumlösung mit Natriumnitrit und Essigsäure oder beim Eintropfen von 20 prozentiger Natriumnitritlösung in eine Lösung von Eisenchlorür in Salzsäure, sowie bei der Einwirkung von metallischem Quecksilber auf nitrose Schwefelsäure oder auf eine Lösung von Natriumnitrit in konzentrierter Schwefelsäure.

Bildung.

Absolut rein erhält man Stickoxyd durch Zutropfen von 50 prozentiger Schwefelsäure zu einer Mischlösung von Jodkalium und Natriumnitrit

Darstellung.

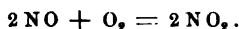
(L. W. Winkler). Zur Darstellung größerer Mengen beschickt man die Kugel eines Kipp'schen Apparates (S. 103) mit Kupferschnitteln und füllt den Apparat mit verdünnter Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,20. Das in gleichmäßigem Strome entweichende Gas wird in einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet.

Physikalische Eigenschaften.

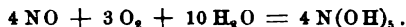
Das Stickoxyd ist ein farbloses, vollkommenes Gas, welches sich nur unterhalb seiner kritischen Temperatur -94° verflüssigen läßt und dann bei -150° unter gewöhnlichem Luftdrucke siedet (Ramsay und Travers). Wasser nimmt bei 0° $7\frac{1}{2}$ Volumprocente des Gases auf, bei 20° 5 Proz., bei 50° 3 Proz., bei 80° noch $2\frac{1}{2}$ Proz. (L. W. Winkler). In Kochsalzlösung, sowie in konzentrierter Schwefelsäure ist Stickoxyd nicht löslich.

Chemische Eigenschaften.

Die bemerkenswerteste chemische Eigenschaft des Stickoxyds ist seine Fähigkeit, bereits bei gewöhnlicher Temperatur das Sauerstoffmolekül zu spalten. Sobald Stickoxyd mit Sauerstoffgas oder mit Luft in Berührung kommt, so nimmt das farblose Gas sofort eine rotbraune Färbung an und absorbiert ohne Vermehrung seines Volumens sein halbes Volumen Sauerstoff:



Verwendet man Sauerstoff oder Luft im Überschuß und sorgt für die Anwesenheit einer geeigneten kleinen Menge Wasser, so kann man das Stickoxyd vollständig in Salpetersäure überführen (Lunge):



Stickoxyd besitzt gleichzeitig reduzierende und oxydierende Eigenschaften.

Sperrt man 2 ccm Stickoxyd mit 1 ccm Sauerstoff zusammen über Kalilauge ab, so verschwindet das Gasmisch völlig, da das entstehende Stickstoffperoxyd von Kalilauge leicht absorbiert wird. Dieses Verhalten des Stickoxyds ist schon von Priestley benutzt worden, um den Sauerstoff aus der Luft zu entfernen. Noch heute dient Stickoxyd zur Erkennung kleiner Mengen von Sauerstoff in Gasmischen, da die auftretende Farbenänderung sehr charakteristisch ist. Auch beim Einleiten in konzentrierte Salpetersäure wird das Stickoxyd oxydiert; man erhält rote rauchende Salpetersäure. Andererseits vermag das Stickoxyd selbst Oxydationswirkungen auszuüben: es unterhält die Verbrennung einiger Körper. Angezündete Kohle und Phosphor, sowie Magnesium verbrennen darin mit großem Glanze, angezündeter Schwefel dagegen erlischt darin. Mit Wasserstoffgas vermischt und mit einem brennenden Körper berührt, brennt es mit einer grünlichen Flamme, indem sich dabei Wasser bildet und Stickstoff frei wird; mit Schwefelkohlenstoffdampf gemengt, brennt es mit einer großen, bläulichweißen, schön leuchtenden Flamme ohne Explosion ab. Das Licht einer solchen Flamme ist sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen und hat daher ab und zu technische Verwendung gefunden.

Erkennung und Abscheidung.

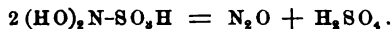
Eisenoxydulsalzlösungen absorbieren in der Kälte unter Dunkelbraunfärbung große Mengen des Gases und geben sie beim Erhitzen wieder ab. Die Menge des in Eisenvitriollösung gelösten Stickoxyds entspricht bei $+8^{\circ}$ etwa der Formel $3\text{FeSO}_4 + 2\text{NO}$, variiert aber stark mit der Temperatur.

Stickoxydul, N₂O.

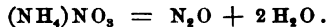
Synonyma: Stickstoffoxydul, Lustgas, Lachgas; Protoxyde d'azote, Gaz du paradis (franz.); Hyponitrous oxide, Laughing gas (engl.); Закисъ азота (sakisj asota, russ.); Oxido nitroso (span.).

Molekulargewicht N₂O = 44,01. Schmelzpunkt — 100°. Siedepunkt — 89 1/2°. Spezifisches Gewicht des flüssigen Stickoxyduls 0,9369 bei 0°, 1,2247 bei — 83,7° (Grunmach). Gasdichte 43,95 (H₂ = 2); 1,53 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 63,70 Proz. Stickstoff, 36,30 Proz. Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickoxydul geben 100 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas.

Das Stickoxydul bildet sich durch Reduktion der höheren Oxyde des Stickstoffs, so z. B. durch Reduktion der salpetrigen Säure (bei Gegenwart von viel Wasser) mittels überschüssiger schwefliger Säure; ferner durch Reduktion des Stickoxyds mittels schwefligsaurer Salze; durch Auflösen von Zink in verdünnter Salpetersäure, oder besser einem Gemenge von verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure. Glatt bildet es sich durch Zersetzung der Dihydroxylaminsulfonsäure (vgl. b. Schwefel):



Man erhält es durch Erhitzen des Ammoniumnitrats (salpetersauren Ammoniums), welches dabei geradeauf in Stickoxydul und Wasser zerfällt, ohne einen Rückstand zu hinterlassen: Darstellung.



Das Stickoxydul ist ein Gas, welches in einigen Eigenschaften mit dem Sauerstoffgase sehr große Ähnlichkeit zeigt, durch andere Eigenschaften aber sich sehr wesentlich davon unterscheidet. Es ist farblos, schwerer als atmosphärische Luft und besitzt einen eigentümlichen, nicht unangenehm süßlichen Geruch und Geschmack. Eigenschaften.

Entsprechend seinem größeren Molekulargewichte siedet das Stickoxydul um 60 1/2° höher, als das Stickoxyd. Im flüssigen Zustande ist das Stickoxydul durch ein außerordentlich geringes Lichtbrechungsvermögen ausgezeichnet; es mischt sich mit Alkohol, Äther, Schwefelkohlenstoff. Das Molekulargewicht im flüssigen Zustande fand Grunmach zu 43,52, in sehr guter Übereinstimmung mit der einfachen Formel N₂O. Der Schmelzpunkt liegt bei — 100° (Mittel der Beobachtungen von Ramsay und Shields, sowie von Grunmach).

In Wasser, namentlich in kaltem, ist es ziemlich löslich und erteilt diesem seinen Geschmack und Geruch. Von warmem Wasser wird es weniger leicht aufgenommen und wird daher bei seiner Darstellung zweckmäßig über warmem Wasser oder Salzwasser aufgefangen.

Es unterhält die Verbrennung der Körper, und brennbare Körper wie Kohle, Schwefel, Phosphor, Magnesium, Eisen verbrennen darin, angezündet, mit einem ähnlichen Glanze wie im Sauerstoffgase. Auch entflammt sich darin ein nur noch glimmender Span von selbst wieder, gerade so wie im Sauerstoffgase. Endlich gibt es auch, mit Wasserstoffgas gemischt, Knallluft, d. h. ein explosives Gasgemenge. Dem-

ungeachtet aber bietet die Unterscheidung des Stickoxydulgases vom Sauerstoffgase keine Schwierigkeit dar. Abgesehen nämlich von seiner Verdichtbarkeit, seinem höheren Volumgewichte und seiner viel bedeutenderen Löslichkeit in Wasser, gibt das Stickoxydulgas, mit Stickoxydgas gemengt, keine rotgelben Dämpfe von Stickstoffdioxyd, sondern bleibt farblos, während freies Sauerstoffgas, mit Stickoxydgas gemengt, sich sogleich gelbrot färbt.

Es ist respirabel und wirkt berauschend,

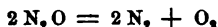
Das Stickoxydulgas kann eingeatmet werden, dabei wirkt es aber eigentümlich berauschend und erzeugt einen Zustand von Trunkenheit, der meist von sehr angenehmen Halluzinationen, ausgelassener Fröhlichkeit, Lachlust und rasch wechselndem Ideenfluge begleitet ist. Wegen dieser Wirkungen wurde das Gas auch wohl Lustgas genannt und wird (von Zahnärzten) als Anästhetikum benutzt. Länger eingeatmet, bringt es Stupor, Gefühllosigkeit, bei einzelnen wohl auch heftige Gefäß- und Nervenaufrregung, bis zu maniakalischen Anfällen sich steigert, hervor.

vermag jedoch die Atmung nicht zu unterhalten.

Der Umstand, daß das Stickoxydul die Verbrennung leicht entzündlicher Körper unterhält und sich von allen anderen Oxyden des Stickstoffs dadurch unterscheidet, daß es ohne sofortige Vergiftungserscheinungen eingeatmet werden kann, hat zu einer sehr verhängnisvollen Anschauung geführt, die manches Opfer an Menschenleben forderte und erst in neuerer Zeit als irrig erkannt wurde. Man glaubte nämlich, das Stickoxydul, welches etwa doppelt so viel Sauerstoff als die Luft enthält, wirke bei der Atmung wie eine recht sauerstoffreiche Luft, indem man die Begriffe eines mechanischen Gemenges und einer chemischen Verbindung nicht streng voneinander schied. Erst die traurigen Folgen, welche sich zeigten, als man in guten Apparaten unter Fernhaltung der Luft reines Stickoxydulgas einatmen ließ, brachten zu der Erkenntnis, daß das Stickoxydul, abgesehen von seinen berausenden und betäubenden Eigenschaften, hinsichtlich seiner Atembarkeit nicht mit dem Sauerstoff, sondern mit dem Stickstoff oder noch mehr mit dem Kohlendioxyd vergleichbar ist. Wie Stickstoff und Kohlendioxyd, so ist auch das Stickoxydul respirabel, d. h. es läßt sich bequem einatmen, da es keine ätzenden Eigenschaften hat, die Atmungsorgane nicht angreift und keinen widerwärtigen Geruch oder Geschmack besitzt. Dagegen unterhalten diese drei Gase die Atmung alle nicht; sie können daher nur in Mischung mit Sauerstoffgas längere Zeit ohne Schaden eingeatmet werden. Wie beim Einatmen reinen Stickgases, so ersticken auch Menschen und Tiere beim Einatmen reinen Stickoxydulgases. Indessen ist hier noch ein bemerkenswerter Unterschied zu verzeichnen: während das Stickgas vom Körper fast gar nicht aufgenommen wird, wird das in Wasser leicht lösliche Stickoxydul in den Lungenalveolen vom Blute absorbiert, tritt in den Blutkreislauf ein und vermag so seine anästhetischen und hypnotischen Wirkungen zu entfalten. Daher ist es bei der Einatmung von Stickoxydul noch viel notwendiger, für gleichzeitige reichliche Sauerstoffzufuhr zu sorgen, als bei der Einatmung von Stickgas. In

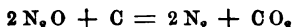
dieser Hinsicht erinnert das Verhalten des Stickoxyduls an dasjenige des Kohlendioxyds, welches, wie wir später sehen werden, ebenfalls vom Blute sehr leicht absorbiert wird und auch anästhesierende Eigenschaften besitzt.

Leitet man Stickoxydul durch ein stark glühendes Rohr, so liefert es Stickgas und Sauerstoffgas. Nach der Gleichung



bilden sich dabei aus zwei Volumen Stickoxydul zwei Volume Stickgas und ein Volumen Sauerstoffgas, also z. B. aus 100 ccm Stickoxydul 100 ccm Stickgas und 50 ccm Sauerstoffgas.

Derartige Volumveränderungen, welche uns jetzt im Lichte der Atomlehre ganz selbstverständlich erscheinen, verursachten seiner Zeit großes Erstaunen bei den Experimentatoren und sind zu Demonstrationen außerordentlich geeignet. Bringt man z. B. in ein abgeschlossenes Volumen Stickoxydulgas ein Stück glühende Holzkohle, so läßt sich, da das nach der Gleichung



gebildete Kohlendioxyd von Ätzkalilauge schnell absorbiert wird, sehr leicht zeigen, daß das gebildete Stickgas nach dem Erkalten genau den gleichen Raum einnimmt, wie das angewandte Stickoxydulgas.

Läßt man Stickoxydul über bis zur Rotglut erhitztes Kalihydrat streichen, so entweicht Ammoniak und es hinterbleibt Kaliumnitrat bzw. Kaliumnitrit.

Zu den Gasen im engeren Sinne (S. 24) gehört das Stickoxydul nicht mehr, da es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Druck verdichten läßt (kritische Konstanten des Gases siehe S. 26). Bei 0° beträgt der Verdichtungsdruck des Stickoxyduls 36 Atmosphären. Auch durch seine große Löslichkeit in Alkohol läßt sich Stickoxydulgas leicht vom Stickstoff trennen (Divers und Haga).

Scheidung
von Stick-
stoff.

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

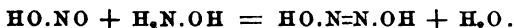
Synonyma: Nitrosylsäure, Acidum subnitrosum;

Acide hypoazoteux (franz.); Hyponitrous acid (engl.); АЗОТОВАЯ КИСЛОТА (asotowatistaja kislota, russ.); Ácido hiponitroso (span.).

Molekulargewicht $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = 61,62$. Prozentische Zusammensetzung: 51,54 Proz. Sauerstoff, 45,22 Proz. Stickstoff, 3,24 Proz. Wasserstoff.

Die Salze der untersalpetrigen Säure oder die Hyponitrite bilden sich durch Reduktion von Nitriten (z. B. mit Natriumamalgam oder Eisenhydroxydul) und durch Oxydation von Hydroxylamin (z. B. mit Benzolsulfochlorid) bei Gegenwart von Alkalien; die freie Säure entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Hydroxylamin:

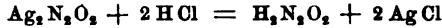
Bildung.



Zur Bereitung freier untersalpetriger Säure stellt man eine Lösung von trockenem Chlorwasserstoffgas in absolut wasserfreiem Äther her und fügt

Darstellung.

unter Kühlung in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz reines trockenes Silberhyponitrit hinzu, so lange als nach der Gleichung

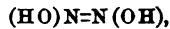


das gelbe Hyponitrit sich in weißes, käsiges Chlorsilber verwandelt. Wenn aller Chlorwasserstoff verschwunden ist, so filtriert man durch ein trockenes Filter rasch und läßt den Äther unter sorgfältiger Fernhaltung von Feuchtigkeit in einem trockenen Luftstrome im luftverdünnten Raume bei niedriger Temperatur (Eis oder Kältemischung) verdunsten. Die untersalpetrige Säure hinterbleibt in Form weißer Krystallblättchen.

Eigen-
schaften.

Die untersalpetrige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Öl, welches beim Abkühlen sofort zu einer weißen, aus Blättchen bestehenden Krystallmasse erstarrt. Sie ist leicht löslich in Äther, aber sehr schwer löslich in Petroläther und fällt daher aus der ätherischen Lösung auf Zusatz von Petroläther aus. Die Säure ist sehr explosiv und außerordentlich zersetzlich: schon beim Reiben mit dem Glasstabe bei gewöhnlicher Temperatur tritt Verpuffung ein, ebenso beim Zusammenbringen mit Ätzalkalien.

Dies Verhalten deutet darauf hin, daß in der untersalpetrigen Säure zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung miteinander stehen, entsprechend der Formel



denn wir kennen eine große Reihe wichtiger organischer Stickstoffverbindungen, die Diazoverbindungen (S. 180, 190), welche ebenfalls sehr explosiv sind und zweifellos zwei Stickstoffatome in doppelter Bindung enthalten.

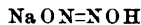
Die Zersetzung der untersalpetrigen Säure wird auch durch die Gegenwart saurer Dämpfe, z. B. durch die Gegenwart kleiner Mengen von Salzsäure, sehr beschleunigt. In Wasser löst sich die untersalpetrige Säure in jedem Verhältnisse, und diese Lösungen sind viel beständiger als die wasserfreie Säure, wenigstens lassen sie sich bei 0° einige Zeit aufbewahren. Die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Wasser durch die Auflösung der Säure erleidet, entspricht dem Molekulargewichte $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$, welches auch durch Reduktion zu Hydrazin (S. 208), sowie durch die Untersuchung des Äthylesters und des Benzylesters (über den Begriff Ester vgl. bei Kohlenstoff) bestätigt worden ist.

Hyponitrit.

Die untersalpetrige Säure bildet zwei Reihen von Salzen und ist darin als eine schwache Säure der Kohlensäure analog. Ebenso wie das Natriumkarbonat Na_2CO_3 , so reagiert auch das Natriumhyponitrit:



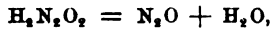
stark alkalisch, das Mononatriumhyponitrit:



Nachweis
der unter-
salpetrigen
Säure.

dagegen auf Lackmus kaum mehr alkalisch, auf Phenolphthalein völlig neutral. Das wichtigste Salz der untersalpetrigen Säure ist das gelbe Silbersalz $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$, welches durch Schwerlöslichkeit und Beständigkeit ausgezeichnet ist (vgl. bei Silber) und daher zum Nachweis der untersalpetrigen Säure dient.

Bei der Explosion der untersalpetrigen Säure zerfällt sie in Wasser, Stickgas und Sauerstoffgas. Bei der langsamen Zersetzung wässriger Lösungen bildet sich Stickoxydul:



aber daneben entsteht auch etwas salpetrige Säure und Ammoniak.

Bereits beim Sauerstoff und beim Wasserstoff haben wir gelernt, daß ein und derselbe Körper in verschiedenen Formen auftreten kann; wir haben den metallischen Wasserstoff H, wie er als Legierung z. B. im Palladiumwasserstoff vorliegt, von dem Wasserstoffgase H₂ streng geschieden und gesehen, daß das Ozon O₃ ganz andere Eigenschaften besitzt als das Sauerstoffgas O₂, dieses wieder andere als der aktive Sauerstoff *in statu nascendi* O. Wir haben diese verschiedenen, aber gleich zusammengesetzten Körper als polymer bezeichnet, weil sie sich durch ihre Molekulargröße, also durch die Anzahl der Atome im Molekül, voneinander unterscheiden. Bei der untersalpetrigen Säure tritt uns ein anderer Fall entgegen: aus einer organischen Verbindung, dem Nitrourethan C₂H₅O₂N₂, läßt sich eine andere Säure H₂N₂O₂ gewinnen, welche nicht nur dieselbe procentische Zusammensetzung, sondern auch die gleiche Molekulargröße hat wie die untersalpetrige Säure. Solche Verbindungen, welche sich lediglich durch die Lagerung der Atome im Molekül voneinander unterscheiden, bezeichnet man als isomer (vom griechischen *ἴσος*, *isos*, gleich, und *μέρος*, *meros*, der Teil). Die isountersalpetrige Säure (sogenanntes „Nitramid“) schmilzt bei 72°, zerfällt auch leicht in Wasser und Stickoxydul und verpufft beim Zusammenbringen mit Ätzalkalien, ist aber gegen Säuren beständiger als die untersalpetrige Säure. Die Isoverbindung liefert kein schwer lösliches Silbersalz, aber ein unlösliches Merkurisalz (vgl. bei Quecksilber). Den beiden Verbindungen kommen nach Hantzsch folgende Formeln zu:



Wie man sieht, haben diese beiden Formeln nicht nur gleich viele Atome, sondern in ihnen kommen auch ganz die nämlichen Atomgruppen vor; nur die räumliche Anordnung dieser Atomgruppen ist eine verschiedene. Derartige Verbindungen nennt man geometrisch isomer oder stereoisomer. Bei der untersalpetrigen Säure und ihrer isomeren Form ist diese geometrische Isomerie nicht mit voller Sicherheit bewiesen, aber bei vielen Kohlenstoffverbindungen spielt die geometrische Isomerie eine sehr wichtige Rolle. Körper, welche isomer, aber nicht geometrisch isomer sind, werden als strukturisomer bezeichnet. Wenn z. B. ein wahres Nitramid existenzfähig wäre, so würde dieses mit der untersalpetrigen Säure strukturisomer sein:



Chemische Technik und Experimente mit den Oxyden und Hydroxyden des Stickstoffs.

Daß sich Stickstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken bei Gegenwart von Wasser und einer starken Basis zu Salpetersäure verbinden können, läßt sich durch nachstehenden Versuch zeigen:

Isountersalpetrige Säure.

Isomerie.

Geometrische und Strukturisomerie.

Salpetersäure nach Cavendish.

Synthese
der Sal-
petersäure
nach
Caven-
dish.

Eine U-förmig gekrümmte, mit Quecksilber gefüllte Glasröhre (Fig. 68) stellt man mit ihren beiden offenen Enden in zwei mit Quecksilber gefüllte Gläser und läßt in den oberen Teil der U-förmigen Röhre eine gewisse Menge von Luft und etwas durch Lackmuslösung blau gefärbtes Wasser treten. Man läßt nun mit Hilfe der

Fig. 68.



Salpetersäure aus Luft nach Cavendish.

wobei sich die Lackmustinktur durch Bildung von Salpetersäure rötet. Erheblich mehr Salpetersäure, freilich im gebundenen Zustande, bildet sich, wenn man den Apparat statt mit blau gefärbtem Wasser mit Kalilauge oder mit wässrigem Ammoniak beschickt. Die Lauge enthält dann nach der Entladung Nitrat und Nitrit, was sich z. B. durch Indigolösung nachweisen läßt, nachdem man die Lauge mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt hat. Bei der Verpuffung von 20 ccm Knallgas mit 10 ccm Luft in einem starkwandigen, unter Quecksilber mit Kautschukstopfen verschlossenen Explosionsrohre werden nur 9 ccm Luft wiedergewonnen; ein Zehntel der angewandten Luftmenge geht dabei in Salpetersäure über.

Bildung von
Salpeter-
säure bei
Verbren-
nungspro-
zessen.

Die Bildung von Salpetersäure bei der Verbrennung des Wasserstoffgases im Sauerstoffgase unter Mitwirkung der Luft läßt sich in folgender Weise anschaulich machen. Man füllt einen etwa zwei Liter fassenden Glaskolben mit reinem Sauerstoffgase und senkt in denselben eine mit ihrem unteren Ende nach aufwärts gebogene und in eine feine Spitze mündende Gasleitungsröhre, aus welcher Wasserstoffgas ausströmt, welches man anzündet. Sobald sich das nun im Kolben befindliche Gemenge von Sauerstoffgas und Wasserstoffgas mit atmosphärischer, von außen eindringender Luft (welche den nötigen Stickstoff liefert) mischt, färbt sich der Inhalt des Kolbens von gebildeter salpetriger Säure gelblich, und das gebildete Wasser rötet Lackmus, entfärbt Indigolösung und gibt überhaupt die charakteristischen Reaktionen der Salpetersäure.

Darstellung
der Sal-
petersäure
im großen.

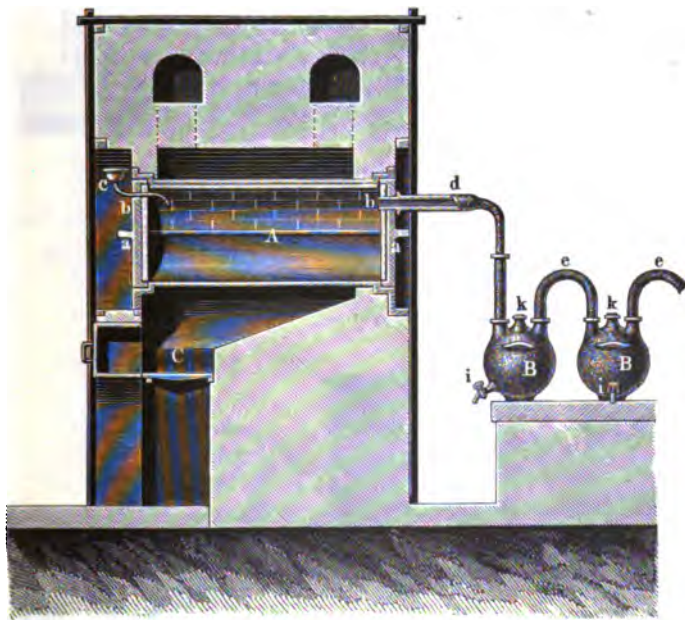
Zur Darstellung größerer Mengen von Salpetersäure würde es nicht zweckmäßig sein, den Chilisalpeter (vgl. bei Natrium), der das Ausgangsmaterial der gesamten Salpetersäureindustrie bildet, erst in Kaliumnitrat umzuwandeln, bevor man zu der Destillation mit Schwefelsäure schreitet. Trotzdem ist lange Zeit nicht das Natriumnitrat, sondern das teurere Kaliumnitrat auch für die Technik das Ausgangsmaterial für Salpetersäuredarstellung geblieben, denn Kaliumnitrat hat eine große Krystallisationsfähigkeit und war stets leicht in reinem Zustande zu haben, während der Chilisalpeter sehr unrein in den Handel kam. Erst neuerdings hat man gelernt, reines Natriumnitrat aus dem rohen Chilisalpeter herzustellen, und verwendet ihn seitdem auch zur Darstellung der Salpetersäure im großen fast ausschließlich. Will man eine ganz reine Salpetersäure erhalten, so ist aber die Verwendung reiner Materialien ein Haupterfordernis. Die bei der ersten Destillation gewonnene Säure ist nie ganz frei von Wasser und häufig auch durch Chlor oder Jod (aus dem Chilisalpeter) und niedere Oxyde des Stickstoffs verunreinigt, was man schon an der Farbe erkennt: eine chlorfreie, niedere Oxyde des Stickstoffs enthaltende Salpetersäure sieht gelb aus, während die Chlorverbindungen der konzentrierten Säure eine rote Farbe zu erteilen pflegen.

Man benutzt entweder liegende zylindrische Retorten, wie sie die Fig. 69 darstellt, oder bauchige Blasen (Fig. 70). Erstere werden nur mit dem Natronsalpeter beschickt, dann verschlossen und besitzen daher einen Fülltrichter *c* zum nachträglichen Zugeben der Schwefelsäure. Besondere Kautelen sind notwendig, wenn man eine wasserfreie Säure (98 bis 100 Proz.) herstellen will, wie sie von der Technik jetzt durch Destillation im luftverdünnten Raume oder auch durch Destillation im Luftstrome geliefert wird. In allen Fällen sammelt man die Säure, eventuell nach vorheriger Kühlung durch tönernerne Schlangenrohre, in tönernen Ballons (*BB* auf Fig. 69, *EE* auf Fig. 70, *ABC* auf Fig. 71).

Zur Darstellung der Salpetersäure im kleinen bringt man gleiche Gewichtsteile gepulverten und getrockneten Salpeters und konzentrierter Schwefelsäure

Darstellung der Salpetersäure im kleinen.

Fig. 69.

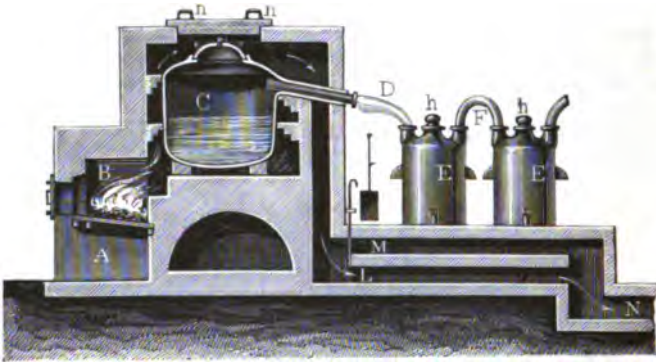


Technische Darstellung von Salpetersäure in einer zylindrischen Retorte.

derart in eine gläserne Retorte, die zweckmäßig mit durch einen Glasstöpsel verschließbarem Tubulus versehen ist, daß man zuerst den Salpeter in die Retorte gibt und hierauf durch eine in den Tubulus gesetzte Trichterröhre die Schwefelsäure eingießt. Die Retorte wird nun mit einer geräumigen Vorlage, in welche der Hals der Retorte am besten bis in die Mitte reicht, versehen und unter guter Abkühlung, so wie es Fig. 72 ohne weitere Erklärung genügend veranschaulicht, bei anfangs gelindem, dann verstärktem Feuer destilliert, solange noch wenig gefärbte Säure übergeht. Steigert man gegen das Ende der Operation die Temperatur bis zum Schmelzen des Rückstandes, so zersprengt die geschmolzene Salzmasse die Retorte beim Erkalten fast immer. Um in diesem Falle die Retorte zu retten, muß man in dieselbe vor dem vollständigen Erkalten in kleinen Partien heißes Wasser gießen und so das Salz teilweise lösen.

Um die so gewonnene, von Stickstoffdioxid gelb gefärbte Salpetersäure von diesem, und überhaupt von den niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs zu befreien, leitet man durch die noch warme Säure einen Strom trockener

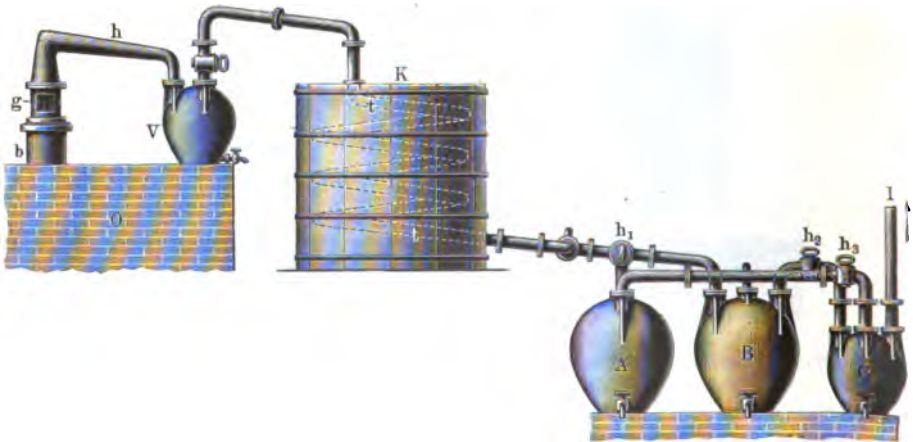
Fig. 70.



Technische Darstellung der Salpetersäure in einer Blase.

Kohlensäure, welche die salpetrige Säure usw. austreibt, und die Säure dadurch farblos macht.

Fig. 71.



Darstellung von Salpetersäure im Vakuum. O Teil des Ofens, in den die Blase eingemauert ist, b Blasenhals, g Glaseinsatz zur Beobachtung der Dämpfe, h Blasenhelm, V Vorlage für überspritzenden Schaum, K Kühlfaß, t Tonschlange, ABC Tonballons zum Auffangen der Salpetersäure, h₁ h₂ h₃ Hähne zum An- und Abstellen von A oder B, l Ausgang durch das zweite Kühlfaß und die Absorptionsgefäße zur Luftpumpe.

Experi-
mente mit
Salpeter-
säure.

Mit Salpetersäure lassen sich zur Erläuterung ihrer Eigenschaften folgende Versuche anstellen:

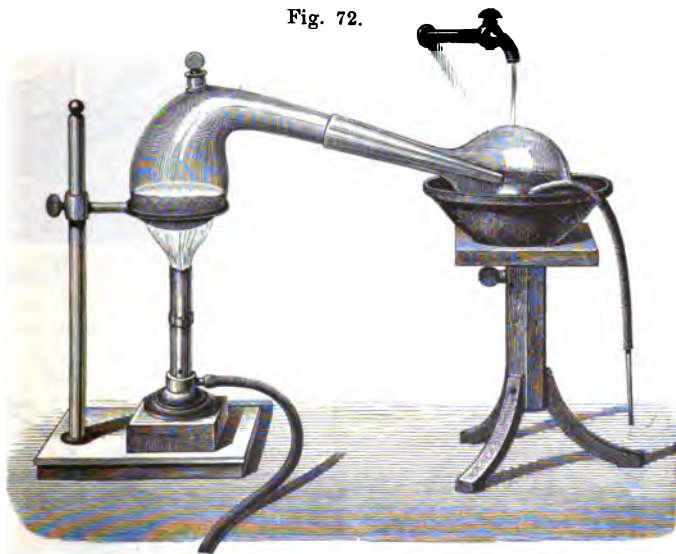
1. Konstatierung der sauren Eigenschaften;
2. Einwirkung auf Wolle und tierische Gewebe (ein Stück Tuch usw.);

3. **Einwirkung der Hitze.** Ein Fraktionierkolben aus Hanauer Glas (geschmolzenem Quarz) wird auf einem kräftigen Bunsenbrenner oder auf einem Gebläse zur hellen Glut erhitzt, während man gleichzeitig aus dem Hahntrichter *b* stärkste Salpetersäure auf den glühenden Boden tropfen läßt (Fig. 73). Alsbald entwickeln sich rotgelbe Dämpfe von Stickstoffdioxyd, welche, in der erkalteten U-Röhre *c* verdichtet, sich in dem Kölbchen *d* als braune Flüssigkeit (Stickstofftetroxyd) ansammeln, während in dem Glaszylinder Sauerstoffgas in Blasen aufsteigt. Kork- und Kautschukstopfen sind bei diesem Apparate ausgeschlossen, da sie durch Salpetersäure und Stickstoffdioxyd rasch zerstört werden. Man verwendet daher zur Abdichtung Asbest und Gyps, oder noch besser Korkstopfen, welche man mit ganz dünner Platinfolie überzieht;

4. **Einwirkung des Lichtes;**

5. **Einwirkung auf Kohle** (glühende Kohle, die man in ein Kölbchen mit konzentrierter Salpetersäure fallen läßt, brennt in der Flüssigkeit weiter), auf Phosphor, Schwefel, Kupfer, auf eine Legierung von Gold und Silber;

Fig. 72.



Gewinnung von Salpetersäure im kleinen.

6. **auf organische Stoffe:** Entzündung des Terpentinöls durch Salpetersäure. Zur Anstellung dieses Versuches ist es am zweckmäßigsten, ein Gemisch von höchst konzentrierter Schwefelsäure und Salpetersäure, sowie rektifiziertes, reines, zur Winterzeit vorher erwärmtes Terpentinöl anzuwenden und, um sich vor Verletzung zu schützen, das Terpentinöl mittels eines an einem langen Stiele befestigten Gefäßes in das Säuregemisch, welches sich in einem Porzellanschälchen befindet, zu gießen;

7. **Entfärbung der Indigolösung und**

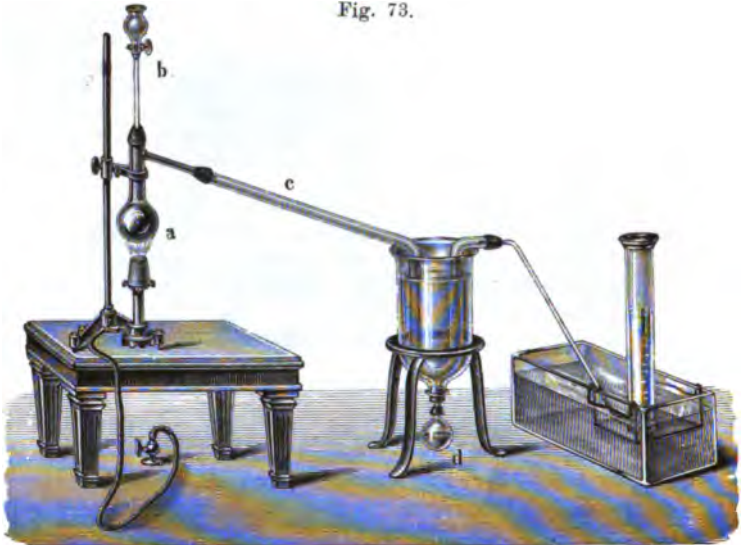
8. **eigentümliche Färbung der Eisenvitriollösung durch Salpetersäure.**

Seitdem die Darstellung der Salpetersäure durch die Anwendung der Vakuumdestillation verbessert worden ist, hört die Entstehung roter Dämpfe bei diesem Prozesse mehr und mehr auf. Nach älteren Vorschriften gewinnt man die rote rauchende Salpetersäure (S. 188) durch Destillation von 200 g Salpeter und 100 g konzentrierter Schwefelsäure, oder durch Destillation von

Darstellung
roter rau-
chender Sal-
petersäure.

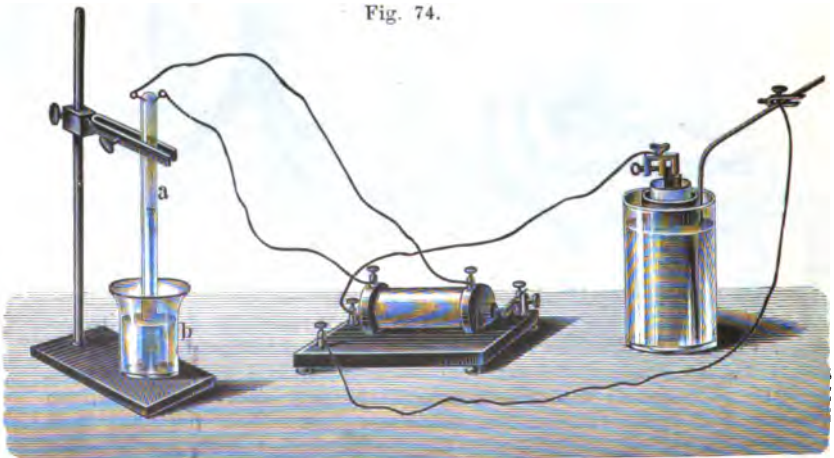
100 g Salpeter, 3,5 g Stärkemehl und 100 g Schwefelsäure. Jetzt ist es aber bequemer, von der reinen Salpetersäure auszugehen und diese mit Reduktionsmitteln, wie Kohle, Schwefel, Stärke, oder Kieselgur mit Formaldehyd

Fig. 73.



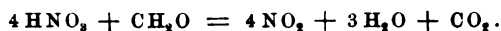
Zerlegung der Salpetersäure in Stickstoffdioxid, Sauerstoff und Wasser.

Fig. 74.



Stickstoffperoxyd durch elektrische Funken.

zu behandeln. Sehr rasch erhält man ohne Destillation eine stark durch Stickstoffperoxyd gefärbte, von sonstigen Verunreinigungen aber ganz freie Salpetersäure, wenn man der reinen Salpetersäure etwas Paraformaldehyd zusetzt (Vanino):



Um die Bildung von Stickstoffperoxyd aus Luft zu zeigen, braucht man nur bei dem Cavendish'schen Versuch (S. 198) die Anwesenheit von Feuchtigkeit auszuschließen. Eine zweckmäßige Versuchsanordnung zeigt die Fig. 74; *a* ist das Funkenrohr, *b* ein starkwandiges Glas mit Quecksilber.

Stickstoffperoxyd aus Luft.

Um Stickstofftetroxyd in größerer Menge darzustellen, füllt man eine schwer schmelzbare Glasretorte oder ein Verbrennungsrohr zu einem Drittel mit wohl ausgetrocknetem und gepulvertem salpetersaurem Blei und verbindet mit einer Hofmann'schen Vorlage (vgl. bei Schwefeldioxyd) oder einfach mit einer U-förmig gekrümmten, zu einer feinen, offenen Spitze ausgezogenen Röhre, die in ein Zylinderglas zu stehen kommt, in welchem sich eine Kältemischung befindet (Kochsalz oder Chlorcalcium und Schnee, oder Glaubersalz und verdünnte Schwefelsäure). Man erhitzt hierauf das Salz bis zur beginnenden Rotglut, wobei es in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstofftetroxyd zerfällt, welches letztere sich in der U-förmigen Röhre zu einer anfangs durch einen Gehalt an Stickstoffsäureoxyd grünlichen Flüssigkeit verdichtet. Wechselt man die Vorlage, so sind die folgenden Partien farblos, und hierauf bildet sich eine reichliche Menge krystallisierten Oxyds. Dieses Verhalten erklärt sich daraus, daß die ersten Partien gewöhnlich noch etwas Wasser aus dem Salze enthalten.

Darstellung von Stickstofftetroxyd.



Darstellung von Stickoxyd.

Wenn man bei diesem Experiment das offene Ende der U-Röhre mit einer Gasleitungsröhre verbindet, welche unter Wasser taucht, läßt sich auch hier das gleichzeitig entwickelte Sauerstoffgas auffangen. — Rationeller als die Darstellung aus Bleinitrat ist aber diejenige mit arseniger Säure (S. 187), die in einem einfachen Glaskolben ausgeführt werden kann und einer besonderen Apparatur nicht bedarf.

Die Bildung des salpetrigsauren Ammoniums bei der Verbrennung des Wasserstoffs in atmosphärischer Luft erläutert man zweckmäßig mittels des auf S. 151, Fig. 59 abgebildeten Apparates. Man läßt das Wasserstoffgas zwei bis drei Stunden lang brennen und prüft dann das in der Röhre *e* angesammelte Wasser. Es ist vollkommen neutral; schüttelt man es aber mit einer durch Schwefelsäure angesäuerten reinen Jodkaliumlösung, und hierauf mit Schwefelkohlenstoff, so nimmt letzterer von aufgelöstem freiem Jod eine blaßrote Färbung an. Ebenso wird dadurch eine sehr verdünnte, schwach angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium entfärbt. (Empfindliche Reaktion auf salpetrige Säure.)

Das Stickoxyd erhält man in Ermangelung eines Kipp'schen Apparates am einfachsten durch Übergießen von Kupferdrehspänen mit Salpetersäure am 1,2 Volumgewicht in dem Fig. 75 abgebildeten Apparate und Auffangen des sich entwickelnden Gases über Wasser. Wenn die Kupfersalzlösung sehr konzentriert wird, so läßt die Gasentwicklung nach; durch Nachgießen von Wasser, oder indem man die Salzlösung ab- und neue Salpetersäure zugießt, wird sie wieder in lebhaften Gang gebracht.

Darstellung des Stickoxyds.

Die Eigenschaften des Stickoxydgases können durch folgende Experimente erläutert werden:

Experi-
mente mit
Stickoxyd-
gas.

1. Bildung roter Dämpfe bei der Berührung von Stickoxydgas mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas. Man füllt einen Zylinder mit Stickoxydgas, verschließt die Mündung unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn, indem man ihn aus dem Wasser hebt, aufrecht. Wenn man über den Zylinder, bevor man die Glasplatte wegzieht, einen zweiten, gleich

Fig. 76.



Umwandlung des Stickoxyds in Salpetersäure.

weiten, mit atmosphärischer Luft gefüllten Zylinder mit der Mündung nach unten stellt, und dann die Glasplatte wegzieht, so läßt sich, indem sich die roten Dämpfe sehr bald durch beide Zylinder gleichmäßig verteilen, durch dieses Experiment zugleich die Diffusion der Gase veranschaulichen. — Um Sauerstoff zu Stickoxydgas treten zu lassen, füllt man einen mit einer Tubulatur versehenen Ballon mit Stickoxydgas, und fügt ihn an einen Sauerstoff enthaltenden Gasbehälter luftdicht an. Läßt man hierauf unter einigem Drucke Sauerstoffgas in den Ballon einströmen, so färbt sich der Inhalt des Ballons dunkel rotgelb. Besonders instruktiv ist die Versuchsanordnung, welche Fig. 76 zeigt. Das untere Gefäß wird mit Wasser angefüllt und mit etwas alkalischer Lackmullösung oder Kongorotlösung gefärbt; das obere, welches auch etwas Wasser

enthalten muß, füllt man mit Stickoxyd. Dann läßt man durch B langsam Sauerstoff Zutreten: es bilden sich rote Dämpfe, die vom Wasser so energisch absorbiert werden, daß ein luftverdünnter Raum entsteht und das Wasser aus dem unteren Gefäße durch das zur Spitze ausgezogene Rohr A springbrunnenartig emporsteigt. Dabei tritt Farbenwechsel (Lackmus: rot; Kongorot: blau) ein. Sorgt man dafür, daß gegen Ende der Operation das Sauerstoffgas nur sehr allmählich Zutritt, so gelingt es bei Anwendung reiner Gase, das gesamte Gasvolumen zur Absorption zu bringen.

2. Verbrennung einer stark glühenden Kohle und des Phosphors.

3. Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs mit glänzendem Lichte. Man bringt in einen mit Stickoxydgas gefüllten hohen Zylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschließt den Zylinder sogleich wieder mit einer Glasplatte, schüttelt zur Beförderung der Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs tüchtig durcheinander, zieht dann die Glasplatte weg und nähert einen

brennenden Span. Noch sicherer gelingt das Experiment, wenn man das Stickoxydgas durch eine mit wenig Schwefelkohlenstoff beschickte Waschflasche leitet und dann in der üblichen Weise über Wasser auffängt.

4. Das Stickoxydgas besitzt keine sauren Eigenschaften. Man fängt Stickoxyd in einem Zylinder über Quecksilber auf und läßt dann Lackmuspinktur zu dem Gase treten. Ihre Farbe wird nicht verändert. Leitet man aber hierauf einige Blasen Sauerstoff ein, so wird sie sogleich geröthet.

5. Verhalten des Stickoxyds gegen Eisenvitriollösung. Man gießt in eine mit Stickoxydgas gefüllte Flasche etwas Eisenvitriollösung und schüttelt tüchtig um. Die Eisenvitriollösung färbt sich schwarz.

Die Darstellung des Stickoxydulgases wird in dem Apparate Fig. 77 vorgenommen. Zur Bereitung des salpetersauren Ammoniums trägt man zerstoßenes kohlsaures Ammonium in mit etwas Wasser verdünnte, chemisch reine und namentlich chlorfreie Salpetersäure ein, so lange noch Aufbrausen erfolgt, und setzt zuletzt noch einen kleinen Ueberschuß davon hinzu. Man

Darstellung des Stickoxydulgases.

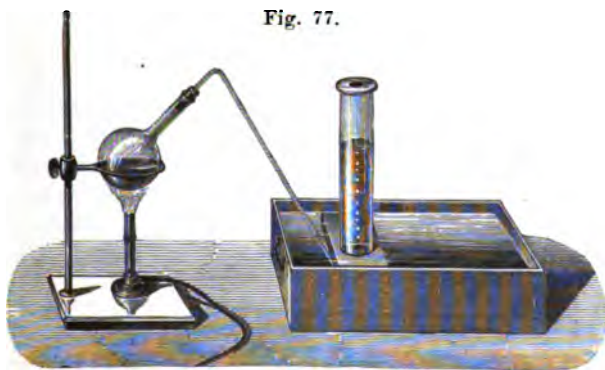


Fig. 77.

Darstellung von Stickoxydul.

verdampft die Auflösung, bis ein Tropfen auf einer kalten Glasplatte erstarrt, und zerschlägt die nach dem Erkalten sich bildenden festen Kuchen in Stücke. Es muß stets geschmolzenes Salz angewendet werden. Die Hitze muß mäßig gehalten und dadurch die Bildung weißer Dämpfe vermieden werden. Das Gas wird über warmem Wasser oder über Salzwasser aufgefangen, da es von kaltem Wasser in erheblicher Menge aufgelöst wird (S. 193).

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Stickoxyduls können folgende Experimente angestellt werden:

Experimente mit Stickoxydulgas.

1. Verbrennung eines Spans, eines Kerzchens, einer Kohle usw. genau so wie beim Sauerstoffgase.

2. Brennender Schwefel erlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist.

3. Vermischen von Stickoxydul mit Wasserstoffgas und Anzünden des explosiven Gasgemenges wie beim Knallgase.

4. Unterscheidung des Stickoxyduls von Sauerstoff: Stickoxydulgas und Stickoxydgas gemischt, geben keine rotgelben Dämpfe.

5. Um das Gas zum Behufe der Erprobung seiner Wirkung einzuatmen, sammelt man es in einem Kautschukbeutel von der Größe einer Rindsblase, der mit einem zollweiten, hölzernen Mundstück versehen ist.

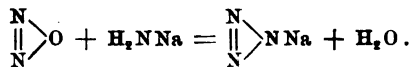
Stickwasserstoffsäure, HN_3 .

Synonyma: Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid; Acide azothydrique (franz.); Hydrazoic acid (engl.); АЗОТОВОДРОДНАЯ КИСЛОТА (asotowodorodnaja kislota, russ.); Acido nitridrico (span.).

Molekulargewicht $\text{HN}_3 = 42,79$. Siedepunkt $+37^\circ$. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 97,61 Proz. Stickstoff, 2,39 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Stickwasserstoffdampf geben 150 ccm Stickgas und 50 ccm Wasserstoffgas.

Bildung.

Stickwasserstoffsäure bildet sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine eiskalte verdünnte wässrige Lösung von Hydrazin N_2H_4 . Derivate der Stickwasserstoffsäure, bei denen das Wasserstoffatom durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen ersetzt ist, erhält man aus sehr vielen organischen Derivaten des Hydrazins. Namentlich die aus Säurederivaten des Hydrazins in dieser Weise erhaltenen Verbindungen spalten sich bei der Einwirkung von Alkalien unter Bildung stickwasserstoffsaurer Salze, welche mit verdünnter Schwefelsäure freie Stickwasserstoffsäure geben. Das Natriumsalz der Stickwasserstoffsäure erhält man auch durch Einwirkung von Stickoxydul auf die Natriumverbindung des Ammoniaks bei etwa 200° ; eine Umsetzung, welche besonders geeignet ist, Aufschluß über die Konstitution der Stickwasserstoffsäure zu geben:



Darstellung.

Zur Darstellung wässriger Stickwasserstoffsäure versetzt man eine Lösung von Diaz Guanidinnitrat mit Natronlauge, läßt kurze Zeit stehen, säuert dann mit verdünnter Schwefelsäure an und destilliert. Die zahlreichen sonstigen Darstellungsmethoden sind in dem historischen Schlußabsatz auf folgender Seite zusammengestellt. Will man die wasserfreie Säure darstellen, was aber nur unter Beobachtung aller Vorsichtsmaßregeln und nicht mit zu großen Mengen geschehen sollte, so erhitzt man die Lösung mit einem aufsteigenden und einem absteigenden Kühler, läßt die Dämpfe zum Trocknen durch ein Rohr mit Chlorcalciumstücken streichen und verdichtet sie in einer durch Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage.

Eigenschaften.

Wasserfreie Stickwasserstoffsäure ist eine wasserhelle, bewegliche und sehr leicht flüchtige Flüssigkeit von charakteristischem, stechendem Geruche, der etwas an Phosphorwasserstoff erinnert. Sie siedet bei $+37^\circ$ und läßt sich nur mit großer Vorsicht handhaben, da sie explosionsfähig ist und ihre Dämpfe sehr giftig wirken. Sie mischt sich mit Wasser unter spontaner Erwärmung in allen Verhältnissen; die wässrigen Lösungen der Säure, wenigstens wenn sie nicht allzu konzentriert sind, lassen sich ohne Gefahr aufbewahren.

Die Stickwasserstoffsäure ist eine ausgesprochene Säure, die selbst in den verdünntesten Lösungen blaue Pflanzenfarben sofort rötet. Ihre wässrigen Lösungen leiten den elektrischen Strom, und zwar in der Wärme sehr viel besser als in der Kälte (Hantzsch). Ihr Lösungsvermögen für Metalle ist

kein so großes wie dasjenige der Salpetersäure, denn die Stickwasserstoffsäure kann als eine ganz sauerstofffreie Verbindung natürlich keine Oxydationswirkungen ausüben; auf solchen beruht ja, wie wir gesehen haben, ein guter Teil der lösenden Wirkung der Salpetersäure. Indessen löst sich in Stickwasserstoffsäure Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium leicht unter Wasserstoffentwicklung auf. Dabei bilden sich lösliche Salze der Stickwasserstoffsäure.

Die Salze der Stickwasserstoffsäure sind, wie auch die freie Säure, vom theoretischen Standpunkte aus ganz außerordentlich interessante Verbindungen. Sie bestehen lediglich aus Stickstoff und einem Metall. Während wir auf S. 161 gesehen haben, wie außerordentlich wenige Metalle sich mit dem Stickstoff direkt vereinigen, ist uns nun durch die Stickwasserstoffsäure ein Mittel an die Hand gegeben, Verbindungen des Stickstoffs mit jedem beliebigen Metall herzustellen. Diese Verbindungen sind ganz überaus stickstoffreich; so enthält z. B. Stickstoffammonium (das Ammoniumsalz der Stickwasserstoffsäure) 93,3 Proz. Stickstoff neben 6,7 Proz. Wasserstoff. Wenn wir später eine andere sauerstofffreie Säure, die Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure), kennen lernen werden, so wird uns eine außerordentliche Ähnlichkeit zwischen diesen beiden sehr flüchtigen starken Säuren auffallen. Diese Ähnlichkeit erstreckt sich auch auf die Eigenschaften ihrer Salze. Das Silber-salz der Stickwasserstoffsäure AgN_3 sowie ihr Merkursalz HgN_3 ist unlöslich wie Hornsilber AgCl und Kalomel HgCl . Alle Salze der Stickwasserstoffsäure unterscheiden sich aber von denjenigen der Chlorwasserstoffsäure durch ihre Explosivität, die namentlich bei den Schwermetallsalzen hervortritt. Die Salze der Stickwasserstoffsäure eignen sich nach Curtius und Rissom gut zur Darstellung kleiner Mengen sonst schwer darstellbarer Metalle, da sie beim Erhitzen fast immer reines Metall zurücklassen.

Die Stickwasserstoffsäure ist im Jahre 1890 von Curtius entdeckt worden. Im folgenden Jahre zeigten Noelting und Grandmougin, daß das aus Dinitranilin erhaltliche Dinitrodiazobenzolimid ($\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$ sich durch Alkalien in Dinitrophenol und Stickwasserstoffsäure spalten läßt und 1892 fand Thiele die oben angegebene Darstellungsmethode aus Amidoguanidinnitrat, von welchem zweckmäßig 137 g mit der berechneten Menge Natriumnitrit und Salpetersäure diazotiert und dann durch Zugabe von 45 ccm 20proz. Natronlauge in der Kälte zerlegt werden. Im Jahre 1892 fand W. Wislicenus die Bildung der Stickwasserstoffsäure aus Stickoxydul. Für Darstellung kleiner Mengen der Säure empfahlen Dennstedt und Göhlich die Destillation einer Mischung äquivalenter Mengen von Hydrazindisulfat mit Nitrit; da die Komponenten unter starker Kühlung in sehr verdünnter Lösung miteinander gemischt werden müssen, so erhält man auf diese Weise freilich nur schwache Säure, welche aber durch wiederholte Destillation konzentriert werden kann. Nach Curtius und Rissom gewinnt man die freie Säure durch Zersetzung des freilich sehr explosiven Stickstoffbleies PbN_6 mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Destillation von Stickstoffammonium mit nichtflüchtigen Mineralsäuren. Originell ist die 1899 von Tanatar empfohlene Methode, nach welcher eine wässrige Hydrazinlösung mit einer 3,3proz. Benzollösung von Chlorstickstoff durchgeschüttelt wird;

Stickstoffmetalle.

Historisches.

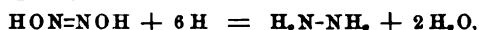
durch Hinzufügen kleiner Mengen 10 proz. Natronlauge erhält man die Flüssigkeit dauernd alkalisch und gewinnt so die Stickwasserstoffsäure in Form ihres Natriumsalzes. Oder man erhitzt 2 g Hydrazinsulfat mit 1,5 g Hydroxylaminchlorhydrat in wässriger Lösung zum Sieden und tropft eine Lösung von $2\frac{1}{2}$ g Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure zu, wobei freie Stickwasserstoffsäure mit den Wasserdämpfen übergeht (Tanatar 1902). Auch ohne Gegenwart von Hydroxylamin läßt sich Hydrazin in schwefelsaurer Lösung durch Wasserstoffsperoxyd zu Stickwasserstoffsäure oxydieren (Browne 1905).

Hydrazin, N_2H_4 .

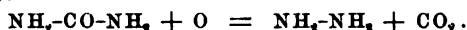
Synonyma: Diamid; Hydrazine (franz. u. engl.); Гидрацинь (*gidrazin*, russ.); Hidracina (span.).

Molekulargewicht: $N_2H_4 = 31,86$. Schmelzpunkt $+1,4^\circ$, Siedepunkt 113° . Spezifisches Gewicht 1,013. Prozentische Zusammensetzung: 87,45 Proz. Stickstoff, 12,55 Proz. Wasserstoff.

Bildung. Hydrazin bildet sich bei der Reduktion von untersalpetriger Säure oder isountersalpetriger Säure mit Ammoniumdisulfid:

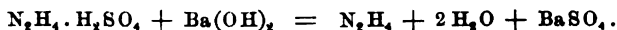


sowie nach der in der organischen Chemie sehr bekannten „Hofmann'schen Reaktion“ durch Oxydation des Harnstoffs mit Hypochlorit (Schestakoff):



Eine Anzahl organischer stickstoffreicher Verbindungen, meist Säurederivate des Hydrazins, spalten beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydrazin ab, welches in Form eines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisiert (vgl. unten).

Darstellung. Diazomethandisulfosaures Kalium (30 g) wird fein zerrieben und in eine Lösung von Kaliumsulfat eingetragen, welche man durch Neutralisieren von 45 g Kaliumdisulfatlösung (durch Sättigen von 20 proz. Kalilauge mit Schwefeldioxyd erhalten) mit 9 bis 10 g Pottasche hergestellt hat. Beim gelinden Erwärmen entfärbt sich die Masse, ein Zeichen dafür, daß sämtliche Diazoverbindung durch Reduktion in ein Derivat des Hydrazins übergegangen ist. Nun gibt man 150 ccm verdünnte Schwefelsäure (1:5) hinzu, erhitzt bis zum Sieden und filtriert. Beim Erkalten krystallisiert Hydrazinsulfat, welches, in die berechnete Menge Barytwasser eingetragen, eine wässrige Hydrazinlösung liefert:



Hydrazinsulfat Barythydrat Hydrazin Baryumsulfat

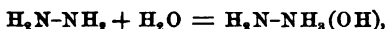
Will man das Hydrazin in wasserfreiem Zustande herstellen, so darf man nicht mit zu kleinen Substanzmengen arbeiten. Man löst 1 kg Hydrazinsulfat in möglichst wenig heißem Wasser, gibt die berechnete Menge Ätzkali hinzu und destilliert die Hauptmenge des Wassers in einer verzinnnten Metallretorte ab. Der Rückstand wird mit seinem gleichen Volumen 96 proz. Weingeistes versetzt, wobei Kaliumsulfat ausfällt. Man saugt den Niederschlag auf einem Nutschenfilter ab und destilliert das Filtrat, wobei zuerst Spiritus, dann eine verdünnte, schließlich, von 115° an, eine konzentrierte Hydrazinlösung übergeht. Diese fraktioniert man unter vermindertem Druck (bei 100 bis 150 mm) und gewinnt so Hydrazinhydrat $N_2H_4 + H_2O$. Nun

füllt man 500 g Baryumoxyd BaO in einen Glasballon von etwa 600 ccm Inhalt und biegt den engen Hals dieses Ballons, der etwa einen halben Meter lang sein muß, an seinem oberen Ende retortenförmig um, um ihn ohne Kautschukstopfen mit einem Glaskühler verbinden zu können. Dann fügt man in kleinen Portionen von 5 ccm allmählich 160 ccm Hydrazinhydrat zu dem Baryumoxyd hinzu, erhitzt einige Stunden im Ölbad auf 110° bis 120° und destilliert endlich unter vermindertem Druck im Wasserstoffstrom. Will man ganz sicher sein, daß das Hydrazin absolut wasserfrei ist, so muß es nochmals unter Zusatz von etwas Baryumoxyd aus einem kleinen Fraktionskolben destilliert werden.

Das Hydrazin bildet bei Winterkälte weiße Krystalle, welche bei + 1,4° schmelzen. Die entstehende farblose Flüssigkeit hat bei 15° das spezifische Gewicht 1,013, bezogen auf Wasser von 4°. Das Hydrazin siedet unter einem Druck von

71 mm bei	56°,
761,5 „ „	113,5°,
1490 „ „	134,6°.

Das Hydrazin mischt sich mit Wasser in jedem Verhältnis; dabei tritt starke Erhitzung ein. Zunächst verbindet sich das Hydrazin mit 1 Mol. Wasser zu Hydrazinhydrat:



wobei 18,6 Kalorien frei werden. Dieses Hydrat löst sich aber wieder unter Erhitzung in Wasser (ähnlich wie Ätzalkalien), wobei nochmals 19,2 Kalorien frei werden; dabei scheint sich eine unbeständige Verbindung $\text{N}_2\text{H}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu bilden. Wenn man also wasserfreies Hydrazin mit viel Wasser vermischt, so werden im ganzen 37,8 Kalorien frei.

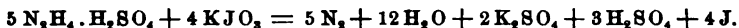
Das Hydrazinhydrat $\text{N}_2\text{H}_6(\text{OH})$ hat wesentlich andere Eigenschaften als das freie Hydrazin N_2H_4 . Das Hydrat zeigt einen höheren Siedepunkt und einen niedrigeren Schmelzpunkt; es läßt sich nur durch die allerstärksten wasserentziehenden Mittel in freies Hydrazin umwandeln:

	Siedep.	Schmelzp.	Spez. Gew.
Hydrazin N_2H_4	113°	+ 1°	1,01
Hydrazinhydrat $\text{N}_2\text{H}_6\text{O}$	120°	- 40°	1,03.

Die wässerigen Lösungen des Hydrazins machen die Haut schlüpfrig wie ätzende Alkalilaugen und bläuen noch in den stärksten Verdünnungen sofort rotes Lackmuspapier; das Hydrazin ist eine starke Base. Konzentrierte Lösungen dieser Base wirken, namentlich in der Wärme, auf organische Substanzen ganz ähnlich ein wie Ätzkali; Korkstopfen und Kautschukverbindungen sind daher bei der Darstellung des Hydrazins zu vermeiden. Das Hydrazinhydrat greift beim längeren Erhitzen auch das Glas an, während das wasserfreie Hydrazin diese Eigenschaft nicht mehr besitzt. Außer diesen ätzenden Eigenschaften des Hydrazins ist besonders seine starke Reduktionskraft zu bemerken.

Quantitative
Bestim-
mung.

Jodsäure wird durch Hydrazin unter Stickstoffentwicklung zu Jod reduziert (Rimini):



Man titriert den Überschuß von zugefügtem Jodat nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure mittels Thio-sulfat zurück.

Benzalazin.

Mit Aldehyden bildet das Hydrazin leicht Azine, die sich meist durch Schwerlöslichkeit und gute Krystallisationskraft auszeichnen. Die Verbindung des Bittermandelöls (des Benzaldehyds) mit Hydrazin, das Benzalazin, ist unlöslich in Wasser, schmilzt bei 93° und dient zur Abscheidung und Reinigung des Hydrazins. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure spaltet sich nämlich das Benzalazin leicht wieder in Bittermandelöl, welches mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt, und Hydrazin, welches beim Erkalten in Form seines schwerlöslichen Sulfats auskrystallisiert. Eine alkalisch-alkoholische Hydrazinlösung gibt mit dem Blutfarbstoff eine purpurrote Lösung, die beim Schütteln mit Luft vorübergehend grün wird (Riegler).

Erkennung
von Blut-
flecken mit-
tels Hydr-
azins.

Hydrasin-
salze.

Die Hydrazinsalze haben in ihren Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnissen große Ähnlichkeit mit den Salzen der alkalischen Erden und sollen daher im Anschluß an diese beschrieben werden.

Histori-
sches.

Das Hydrazin wurde im Jahre 1887 von Curtius entdeckt, aber nur in Form seiner Salze und seines Hydrats erhalten. Als Ausgangsmaterial diente ihm der Diazoessigester, $\text{N}_2\text{CH} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$, welcher durch Reduktion mit Eisenhydroxydul Hydrazinessigsäure liefert, die ihrerseits durch Säuren sofort wieder in Hydrazin und Glyoxylsäure zerfällt. 1892 fand Thiele, daß Nitroguanidin durch Zinkstaub in essigsaurer Lösung zu Amidoguanidin reduziert werden kann, welches durch Kochen mit konzentrierter Natronlauge zunächst Semicarbazid, dann Hydrazin liefert. Duden stellte es 1894 aus Nitrosohexamethylenamin mit Zinkstaub dar. Im selben Jahre fand Pechmann die oben empfohlene sehr elegante Darstellungsmethode, welche von der Diazoverbindung des aus Cyankalium leicht erhältlichen amidomethandisulfosauren Kaliums ausgeht (vgl. bei Kohlenstoff). Wasserfreies Hydrazin stellte zuerst Lobry de Bruyn im Jahre 1895 dar.

Ammoniak, NH_3 .

Synonyma: Alkalische Luft; flüchtiges Alkali; Salmiakspiritus; Salmiakgeist; Ammoniac (franz.); Ammonia (engl.); Аммиакъ, Пшцатырный спиртъ (Ammjak, naschatirni spirt, russ.); Amoniaco (span.).

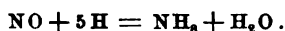
Molekulargewicht $\text{NH}_3 = 16,93$. Schmelzpunkt -78° , Siedepunkt $-32\frac{1}{2}^\circ$. Spezifisches Gewicht des flüssigen Ammoniaks 0,6233 bei 0°. Gasdichte 16,97 ($\text{H}_2 = 2$); 0,59 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 1 Liter Ammoniakgas wiegt unter den Normalbedingungen 0,775 g. Prozentische Zusammensetzung nach dem Gewicht: 82,27 Proz. Stickstoff, 17,73 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Ammoniakgas geben 150 ccm Wasserstoffgas und 50 ccm Stickgas.

Vor-
kommen.

Ammoniak ist ein ständiger Bestandteil des fruchtbaren Bodens, häufig ein Bestandteil des natürlichen Wassers und endlich auch ein regelmäßiger Bestandteil der Luft, wenngleich es in letzterer nur in äußerst minimaler Menge vorkommt. Ammoniakhaltige Mineralien

sind der Carnallit (vgl. S. 158) und der Apophyllit. Ammoniakreiche Mineralien sind, wenn wir von den an Vulkanen vorkommenden Chlorammoniumsublimaten absehen, kaum bekannt; es ist bemerkenswert, daß sich trotz der großen Verbreitung des Ammoniaks in der Natur nirgends größere Ansammlungen dieses Stoffes vorfinden. Offenbar hängt dies mit der Leichtlöslichkeit und Flüchtigkeit der Ammoniakverbindungen, andererseits aber auch mit der für den Landwirt sehr wichtigen Eigenschaft jedes tonigen Bodens zusammen, eine gewisse Menge von Ammoniak zu binden und mit großer Zähigkeit festzuhalten. Auch der Umstand, daß die Ammoniaksalze im Boden der Oxydation unterliegen (S. 173), wird dazu beigetragen haben, daß sich nirgends größere Lager von Verbindungen des Ammoniaks in der Natur gebildet haben, wie dies doch bei der Salpetersäure der Fall ist.

Ammoniak bildet sich bei der Verwitterung und sonstigen Zer- Bildung.
setzung der stickstoffhaltigen Felsarten und wird daher von Vulkanen und Fumarolen exhalirt. Ferner entsteht es bei der trockenen Destillation und beim Faulen stickstoffhaltiger organischer Stoffe und in geringerer Menge aus der feuchten Luft bei Gewitterentladungen (S. 162). Das Ammoniak ist ferner das Endprodukt aller energischen Reduktionsprozesse, denen wir irgend welche Sauerstoffverbindungen oder Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs unterwerfen. So bildet es sich, wenn ein Gemenge von Stickoxyd und Wasserstoff über erhitzten Platinschwamm geleitet wird:



Auch wenn organische Stickstoffverbindungen mit Alkalien oder besser mit rauchender Schwefelsäure (Kjeldahl'sche Reaktion) erhitzt werden, geht meist ihr gesamter Stickstoff in Ammoniak über. Aus seinen Elementen Stickstoff und Wasserstoff erhält man das Ammoniak nur schwierig; am besten noch durch Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung. In größerer Menge bildet sich die Salzsäureverbindung des Ammoniaks, der Salmiak, wenn man durch ein Gemisch von Stickgas, Wasserstoffgas und Salzsäuregas elektrische Funken schlagen läßt.

Bis zum Beginne des neunzehnten Jahrhunderts dienten fast ausschließ- Darstellung.
lich tierische Stoffe als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Ammoniaks. Im Altertume scheinen Ammoniakverbindungen zuerst bei der Benutzung tierischer Stoffe als Feuerungsmaterial beobachtet worden zu sein. Noch heute dient in den holzarmen Steppen des Orients getrockneter Kamelmist als fast ausschließliches Heizmaterial; dabei beobachtet man in den Rauchfängen Sublimate, welche im wesentlichen aus der Chlorwasserstoffverbindung des Ammoniaks bestehen. Solche Ammoniaksalze oder auch die an Vulkanen gesammelten Sublimate wurden im Altertum, anscheinend infolge einer Verwechslung mit dem in der Libyschen Wüste in der Nähe des Tempels des Jupiter Ammon vorkommenden Steinsalz, als *Sal Ammoniacum*, abgekürzt als Salmiak bezeichnet. Von dem Namen *Sal Ammoniacum* stammt die Bezeichnung Ammoniak. Im Mittelalter wurde im faulenden menschlichen und tierischen Harn eine weitere Quelle für die Darstellung von Ammoniak auf-

gefunden; auch gewann man es durch trockene Destillation von Knochen oder Hornabfällen (Hirschhornsalz).

Gegenwärtig sind diese Methoden, welche den vielen Ammoniak gebrauchenden Gewerben einen sehr unsauberen Charakter gaben, ganz verlassen. Die Hauptquelle für Ammoniak ist jetzt die trockene Destillation der Steinkohle, die zum Zwecke der Gewinnung von Leuchtgas oder von Koks in sehr großem Maßstabe technisch ausgeführt wird. Auch die Melasse der Rübenzuckerfabriken kann auf Ammoniak verarbeitet werden, da sie viel organischen Stickstoff enthält. In den Schweineschlächtereien Chikagos wird auch heute noch durch Verarbeitung der „Tankwässer“ eine gewisse Menge tierischen Stickstoffs als Ammoniak gewonnen.

Um das Ammoniak aus Gaswasser, welches eine durch Schwefelammonium und durch Cyanverbindungen verunreinigte, mit teerigen Produkten durchsetzte wässrige Ammoniumkarbonatlösung darstellt, in reinem Zustande zu gewinnen, unterwirft man das Gaswasser der Destillation mit Kalk und fängt das übergelohende Ammoniak in verdünnter Schwefelsäure auf. Beim Eindampfen des Destillats erhält man dann Ammoniumsulfat, von welchem jährlich mehrere hunderttausend Tonnen produziert werden. Um aus dem Ammoniumsulfat wieder freies Ammoniak, nunmehr in reinem Zustande, zu gewinnen, destilliert man es mit gelöchstem Kalk und trocknet das entweichende Gas durch Ätzkalk oder gebrannten Marmor. Apparate zur Ammoniakgewinnung aus Gaswasser sind von Grüneberg, von Wunder und von Mallet konstruiert worden.

Physikalische Eigenschaften.

Das Ammoniak ist farblos und luftförmig. Es besitzt einen stechend durchdringenden, zu Tränen reizenden Geruch. Den Gasgesetzen folgt das Ammoniak mit nur sehr mäßiger Genauigkeit; 1 Liter gasförmiges Ammoniak wiegt 0,775 g statt 0,762 g (letztere Zahl erhält man, indem man das Molekulargewicht des Ammoniaks mit 0,045, dem halben Gewichte eines Liters Wasserstoffgas, multipliziert). Dies liegt daran, daß die Moleküle des Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur bereits sehr erhebliche Kräfte aufeinander ausüben; ein mäßiger Druck genügt, um Ammoniak zu verflüssigen. Bei $+10^{\circ}$ beträgt dieser Druck $6\frac{1}{2}$ Atmosphären. Das Ammoniak kann daher streng genommen nicht als Gas bezeichnet werden, es zeigt vielmehr das Verhalten eines überhitzten Dampfes (vgl. S. 24, 142).

Temperatur (Celsiusgrade)	Druck in Grammen pro qcm	Gasvolumen (1 g nimmt ? ccm ein)	Verdunstungs- kälte (in Wärme- einheiten)	Absolute Temperatur
— 40	720	1607	332,7	233
— 30	1 190	998	330,6	243
— 20	1 900	646	327,2	253
— 10	2 920	432	322,3	263
0	4 350	298	316,1	273
+ 10	6 270	211	308,6	283
+ 20	8 790	154	299,9	293
+ 30	12 010	114	289,7	303
+ 40	16 010	87	278,0	313.

Flüssiges Ammoniak zeigt beim Einsenken eines Thermometers — 37 bis 38° ; erwärmt man es aber, so siedet es erst bei $-32\frac{1}{2}^{\circ}$

(Forcrand). Es bildet eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, welche in einem Gemische von Kohlensäure und Äther leicht zu weißen Krystallen erstarrt, die bei $-78,3^{\circ}$ schmelzen. Das flüssige Ammoniak gehört zu den wenigen Substanzen, welche eine höhere spezifische Wärme besitzen als das Wasser: seine spezifische Wärme beträgt zwischen 0° und 20° 1,02 (Ellean und Ennis). Aus diesem Grunde ist die Verdunstungskälte, die gegen 300 Kal pro Kilogramm beträgt, in hohem Maße von der Temperatur abhängig, bei welcher die Verdampfung erfolgt. Da diese Verdunstungskälte des flüssigen Ammoniaks von sehr großer praktischer Wichtigkeit für die künstliche Eiszerzeugung (vgl. bei Kohlendioxyd) ist, so sind in der vorstehenden Tabelle die genauen Werte für Temperaturen von -40 bis $+40^{\circ}$ (233 bis 313° absoluter Temperatur) angegeben. In der zweiten Rubrik dieser Tabelle findet man den Druck des flüssigen Ammoniaks bei den betreffenden Temperaturen in Grammen auf den Quadratcentimeter angegeben; in der dritten das Volumen, welches 1 g des dampfförmigen Ammoniaks bei der betreffenden Temperatur einnimmt.

Die kritische Temperatur des flüssigen Ammoniaks liegt bei 131° (vgl. S. 26).

Ammoniak ist außerordentlich leicht löslich in kaltem Wasser und Löslichkeit. in kaltem Alkohol, viel weniger in warmen Flüssigkeiten. Die Absorption geht unter starker Erhitzung vor sich, die Wärmetönung ist dabei noch etwas größer als bei Verflüssigung trockenen Ammoniak-

Spezifisches Gewicht wässeriger Ammoniaklösungen bei 14° .

Prozentgehalt	Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt	Spezifisches Gewicht
1,0	0,9959	19,0	0,9283
2,0	0,9915	20,0	0,9251
3,0	0,9873	21,0	0,9221
4,0	0,9831	22,0	0,9191
5,0	0,9790	23,0	0,9162
6,0	0,9749	24,0	0,9133
7,0	0,9709	25,0	0,9106
8,0	0,9670	26,0	0,9078
9,0	0,9631	27,0	0,9052
10,0	0,9593	28,0	0,9026
11,0	0,9556	29,0	0,9001
12,0	0,9520	30,0	0,8976
13,0	0,9484	31,0	0,8953
14,0	0,9449	32,0	0,8929
15,0	0,9415	33,0	0,8907
16,0	0,9380	34,0	0,8885
17,0	0,9347	35,0	0,8864
18,0	0,9314	36,0	0,8844.

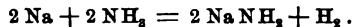
gases durch Druck. Die wässrige Auflösung des Ammoniakgases besitzt denselben stechenden Geruch wie das Gas, schmeckt ätzend laugenhaft und reagiert stark alkalisch. Sie führt die Namen Ammoniakflüssigkeit, kaustisches Ammoniak, Salmiakspiritus oder Salmiakgeist und findet in der Technik und in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung.

Wasser nimmt bei 0° mehr als sein tausendfaches Volumen gasförmigen Ammoniaks auf; dabei dehnt sich das Wasser auf mehr als das doppelte Volumen aus, so daß die Lösung trotz der starken Gewichtszunahme mit steigendem Ammoniakgehalte eine Abnahme des spezifischen Gewichts zeigt.

Da das Ammoniak in warmem Wasser sehr viel weniger löslich ist als in kaltem, so entwickelt sich beim Erhitzen von Salmiakgeist Ammoniakgas in reichlicher Menge. Durch Kochen verliert der Salmiakgeist alles Ammoniak, es bleibt nur Wasser zurück.

Chemische
Eigen-
schaften.

Ammoniak ist ein ungemein reaktionsfähiger Körper, welcher auf sehr viele Grundstoffe, Metalle wie Metalloide, energisch einwirkt. Einige Metalle werden schon von dem trockenen Gase beim Erwärmen angegriffen, indem sich Wasserstoff entwickelt; so bildet sich z. B. aus Natrium Natriumamid NaNH_2 nach der Gleichung:



Bei vielen anderen Metallen wird die Einwirkung des Ammoniaks durch die Gegenwart von Wasser und von Luft begünstigt; daher ist das wässrige Ammoniak ein chemisches Lösungsmittel für viele Metalle und Metallverbindungen. Manche Metalle, wie z. B. das Zink, entwickeln bei der Lösung in Ammoniakflüssigkeit Wasserstoff, andere, wie z. B. das Kupfer, lösen sich nur unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs. In beiden Fällen entstehen Verbindungen von Metallhydroxyden mit Ammoniak. Auf dieser Lösungsfähigkeit des Salmiakgeistes für Metalle und Metallverbindungen beruht seine Verwendung in der Metallindustrie und bei der häuslichen Behandlung von Metallgegenständen. Beim Putzen von Metallen und Metallegierungen ist das Ammoniak den Säuren in den meisten Fällen vorzuziehen, weil es weniger zerstörend wirkt und infolge seiner Flüchtigkeit sehr leicht und vollständig wieder entfernt werden kann, sobald der gewünschte Effekt erreicht ist.

Basische
Eigen-
schaften:
Ammonium-
verbindungen.

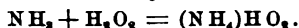
Die wässrige Auflösung des Ammoniaks hat stark basische Eigenschaften. Da alle Basen Hydroxylverbindungen sind (vgl. S. 181), so schließen wir daraus, daß die wässrige Auflösung des Ammoniakgases eine chemische Verbindung des Ammoniaks mit Wasser, nämlich das Ammoniumhydroxyd $\text{NH}_4(\text{OH})$ enthält. In dieser Verbindung verhält sich das Ammonium NH_4 genau so wie ein Alkalimetall. Das Ammoniumhydroxyd und diejenigen zahlreichen Verbindungen, welche durch Addition von Säuren an Ammoniak entstehen und unter dem

älteren Namen Ammoniaksalze bekannt sind, sollen daher als Ammoniumverbindungen im Anschluß an die Verbindungen des Kaliums und des Rubidiums abgehandelt werden, da sie namentlich mit den letzteren eine ganz überraschende Ähnlichkeit zeigen.

Nach Hantzsch und Sebaldt ist im wässrigen Ammoniak neben dem Ammoniakhydrat. in Ionen $-NH_4^+$ und $-OH^-$ spaltbaren Ammoniumhydroxyd vielleicht auch noch ein Ammoniakhydrat $NH_3 + xH_2O$ enthalten.

Da das Ammoniak sich sowohl mit Metallhydroxyden als auch mit Säuren zu vereinigen vermag, so wirkt es auch auf die meisten Metallsalze in wässriger Lösung ein. Für die analytische Chemie ist es dabei von besonderem Interesse, ob lösliche Ammoniakverbindungen entstehen, wie dies z. B. bei den Salzen des Silbers, Kupfers, Nickels, Zinks und Kadmiams der Fall ist, oder ob das Ammoniak das betreffende Metall (z. B. Blei, Wismut, Aluminium, Quecksilber) in Form eines unlöslichen Hydroxydes oder einer unlöslichen Ammoniakverbindung ausfällt. Einige Salze haben aber die bemerkenswerte Eigenschaft, in wasserfreiem Zustande große Mengen trockenen Ammoniakgases aufzunehmen unter Bildung von Verbindungen, die sich zum Teil (wie z. B. diejenige des Chlorsilbers) beim Erwärmen wieder unter Ammoniakgasentwicklung zersetzen, zum Teil aber (wie z. B. diejenige des Chlorzinks und des Chlorcalciums) eine sehr bemerkenswerte Beständigkeit zeigen.

Wird Ammoniakgas in absolut ätherischer Lösung bei Temperaturen unter -20° mit wasserfreiem Wasserstoffsperoxyd zusammengebracht, so verbindet es sich damit zu einer in Äther unlöslichen, salzartigen Verbindung, welche in regulären Würfeln krystallisiert:



Wasserfreies Ammoniak dient zur Kälteerzeugung in Kompressions-eismaschinen (Linde). Wässriger Salmiakgeist hat als das bekannteste flüchtige Alkali eine ungemein vielseitige Anwendung in den Gewerben, im Haus und im Laboratorium. Namentlich brauchen Kattendruckereien, Bleichereien, Lack- und Farbenfabriken große Mengen davon.

Man erkennt das Ammoniak am Geruch, an der Bläuung roten Lackmuspapieres, welches man in angefeuchtetem Zustande mit Hilfe eines aufgedeckten Uhrglases über der alkalisch gemachten Probe anbringt und somit den beim Erwärmen entweichenden Ammoniakdämpfen aussetzt, sowie ferner an den weißen Nebeln von Salmiak, welche auftreten, wenn man den Ammoniakdämpfen einen mit mäßig konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstab nähert. Ganz geringe Spuren von Ammoniak werden durch die Fällung von Quecksilbersalzen nachgewiesen. Dies ist namentlich für die Prüfung von Trinkwasser wichtig, welches Ammoniak nicht enthalten soll. Da nämlich verwesende tierische Stoffe im Boden zunächst Ammoniak und salpetrige Säure geben, welche im normalen durchlüfteten Boden nach einiger Zeit in Salpetersäure übergehen (zuerst verschwindet die salpetrige Säure und nach längerer Zeit das Ammoniak), so ist ein einigermaßen nennenswertes Vorkommen von Ammoniak im Wasser ein bedenkliches An-

Nachweis
im Wasser
durch
Nessler's
Reagens.

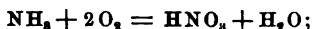
zeichen dafür, daß das betreffende Wasser vor noch nicht sehr langer Zeit mit solchen verwesenden, daher Fäulniskeime bzw. Krankheitskeime enthaltenden Stoffen in Berührung gestanden haben kann. Man fügt zu 10 ccm des Wassers zwei Tropfen Nessler'sches Reagens (vgl. bei Quecksilber): ein Gehalt an Ammoniak oder Ammoniumsalzen verrät sich sofort durch einen rötlichbraunen Niederschlag.

Quantitative
Bestimmung.

Um das Ammoniak quantitativ zu bestimmen, destilliert man die Probe unter Zusatz von reiner, aus Natriummetall dargestellter Ätznatronlauge und fängt die übergehenden Dämpfe in Salzsäure auf. Die Menge des vorhandenen flüchtigen Alkalis ergibt sich bereits aus dem Verbrauche an Salzsäure; genauer bestimmt man gewichtsanalytisch das übergegangene Ammoniak, indem man es in Form von Platinsalmiak (vgl. bei Platin) abscheidet und entweder den Platinsalmiak oder, was meist bequemer ist, das beim Glühen des Platinsalmiaks zurückbleibende Metall zur Wägung bringt.

Zersetzung
des Ammo-
niaks.

Ammoniak, durch eine glühende Röhre geleitet oder der Einwirkung des Funkenstromes ausgesetzt, zerfällt unter Verdoppelung seines Volumens in seine Bestandteile: in ein Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff; mit Luft oder Sauerstoffgas über erhitzten Platinschwamm geleitet, verwandelt es sich in Salpetersäure und Wasser:



gleichzeitig wird bei Überschuß von Ammoniak salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak gebildet. Chlorgas zerlegt es in Stickstoff und Chlorammonium. Mit reinem Sauerstoff gemengt, läßt es sich entzünden und verbrennt dann zu Wasser und Stickgas.

Chemische Technik und Experimente.

Synthese
des Ammo-
niaks.

Um die Bildung von Ammoniak aus seinen Bestandteilen zu zeigen, kann man durch ein Gemisch von Stickgas und Wasserstoffgas in dem auf S. 198 (Fig. 68) dargestellten Apparate elektrische Funken schlagen lassen. Nicht weniger lehrreich ist aber folgender indirekte Versuch. Nachdem man gezeigt hat, daß Eisenpulver mit Ätznatron erhitzt Wasserstoff, mit Salpeter erhitzt dagegen Stickgas entwickelt, bringt man in ein Reagierrohr ein Gemisch von 20 g Eisenpulver mit 2 g Ätznatron und 1 g Salpeter. Beim Erwärmen auf dem Bunsenbrenner gibt sich die Bildung von Ammoniak sofort schon durch den Geruch zu erkennen.

Bildung
aus Stick-
oxyd mit
Wasserstoff.

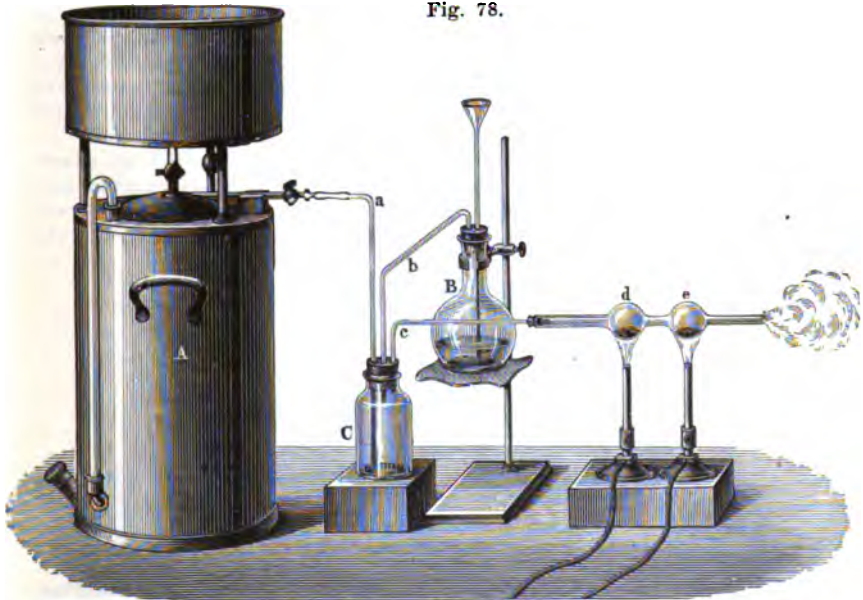
Die Bildung des Ammoniaks aus Wasserstoff und Stickoxyd bei der Einwirkung von Platinschwamm (statt des Platinschwammes kann auch fein verteiltes Eisenoxyd dienen) zeigt die Fig. 78. Aus dem Kolben *B*, besser noch aus einem Kipp'schen Apparate, entwickelt man das Stickoxyd aus Kupfer und Salpetersäure (S. 203), mischt es in der Flasche *C* mit Wasserstoffgas, welches man langsam aus dem Gasometer *A* zutreten läßt, und erhitzt dann die Kugeln *d* und *e*, welche die Kontaksubstanz enthalten. Unter Erglühen des Platinschwammes (bzw. des Eisenoxyds) entweicht ein Strom von Wasserdampf und Ammoniakgas, in welchem das letztere durch den Geruch, durch die Bläuung roten Lackmuspapieres und durch die bei Nähern eines mit konzentrierter Salzsäure befeuchteten Glasstabes auftretenden Salmiaknebel leicht erkannt werden kann.

Darstellung
des Ammo-
niakgases.

Zur Darstellung gasförmigen Ammoniaks erhitzt man 100 g Salmiak mit 200 g gelöschtem Kalk trocken gemischt auf einem Gasofen (s. bei Kohlenstoff)

in einem Kolben bei mäßigen Gasflammen. Oder noch einfacher man erwärmt starkes wässriges Ammoniak in einem Kolben mit ganz kleiner Flamme. Das entweichende Gas wird durch einen mit Stückchen von gebranntem Marmor oder mit Natronkalk gefüllten Zylinder geleitet, um es zu trocknen. Die sonst üblichen Entwässerungsmittel für Gase, wie Schwefel-

Fig. 78.



Bildung von Ammoniak aus Stickoxyd.

säure, Phosphorpentoxyd, Chlorecalcium, wirken auf das Ammoniakgas chemisch ein und sind daher in diesem Falle nicht zu gebrauchen. Auch läßt sich das Ammoniakgas nicht über Salzwasser, sondern nur über Quecksilber sammeln. Da das Ammoniakgas fast halb so leicht ist als die Luft, so kann man es aber direkt in einem umgekehrten Glaszylinder ohne Sperrflüssigkeit auffangen.

Zur Verdichtung des Ammoniakgases dient am einfachsten der in Fig. 79 abgebildete Apparat. In den Schenkel *ab* des anfangs bei *c* offenen Glasrohres bringt man Chlorsilber-Ammoniak, eine Verbindung, die man leicht durch Sättigung von Chlorsilber mit trockenem Ammoniakgas erhält, und schmilzt hierauf bei *c* zu. Erwärmt man nun das Rohr bei *ab* gelinde, während der Schenkel *c* in eine Kältemischung taucht, so verdichtet sich das frei werdende Ammoniakgas, und sammelt sich in *c* als farblose, bewegliche Flüssigkeit an. Nimmt man die Glasröhre aus der Kältemischung, so verschwindet das flüssige Ammoniak rasch, indem es wieder vom Chlorsilber absorbiert wird. Man kann daher den Versuch immer wieder von neuem anstellen.

Fig. 79.



Verdichtung des Ammoniakgases.

Die Heftigkeit, mit welcher Ammoniakgas von Wasser absorbiert wird, zeigt folgender Versuch. Die mit Ammoniakgas gefüllte Flasche

Absorption
des Ammo-
niakgases
durch
Wasser.

A (Fig. 80) ist mit einem Stopfen geschlossen, durch welchen eine an beiden Enden spitz ausgezogene Glasröhre geht. Die innerhalb der Flasche befindliche Spitze derselben ist offen, die äußere zugeschmolzen, und in ein mit kaltem Wasser gefülltes Gefäß untergetaucht. Bricht man in der durch die

Fig. 80.



Wasser absorbiert Ammoniakgas.

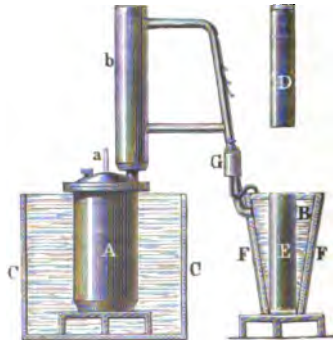
Zeichnung versinnlichten Weise diese Spitze ab, so dringt das Wasser sofort in die Flasche, anfänglich in dünnem Strahle, dann in Garben, und bald ist

Fig. 81.



Ein Stück Eis absorbiert Ammoniak sofort unter Verflüssigung.

Fig. 82.



Carré'sche Eismaschine.

die ganze Flasche damit gefüllt. Zu diesem Versuche ist es nicht nötig, die das Ammoniakgas enthaltende Flasche mit diesem Gase über Quecksilber zu füllen. Es genügt, das aus starker Ammoniakflüssigkeit entwickelte und getrocknete Gas mittels einer langen und weiten Glasröhre bis an den Boden

der mit ihrem Halse nach abwärts gerichteten, über diese Röhre gestülpten leeren Flasche zu leiten, und dieselbe, wenn man sicher sein kann, daß sie gefüllt ist, sogleich mit dem oben erwähnten Stopfen zu verschließen.

Ein sehr interessanter Versuch ist das Schmelzen des Eises im Ammoniakgase unter rascher Volumabnahme des letzteren (Fig. 81). Man füllt einen Glaszylinder über Quecksilber zu $\frac{2}{3}$ mit Ammoniakgas, und läßt dann zu dem Gase ein Stückchen Eis hinaufsteigen. Kaum mit dem Ammoniakgase in Berührung, schmilzt das Eis, während das Volumen des Gases rasch abnimmt, und daher das Quecksilber im Zylinder steigt. Dieses Experiment beruht ebenfalls auf der Begierde, mit der das Ammoniak vom Wasser aufgenommen wird.

Schmelzen
des Eises im
Ammoniak.

Auf der Verdunstungskälte des durch Druck verflüssigten Ammoniaks beruht die Carré'sche Eismaschine, Fig. 82. Dieser Apparat besteht aus zwei starken, eisernen Gefäßen, welche durch eine Röhre verbunden sind. Das Gefäß A enthält bei 0° gesättigtes, wässriges Ammoniak oder auch mit Ammoniak gesättigte Chlorcalciumlösung (Riehm). Das Gefäß A wird

Carré's
Eis-
maschine.

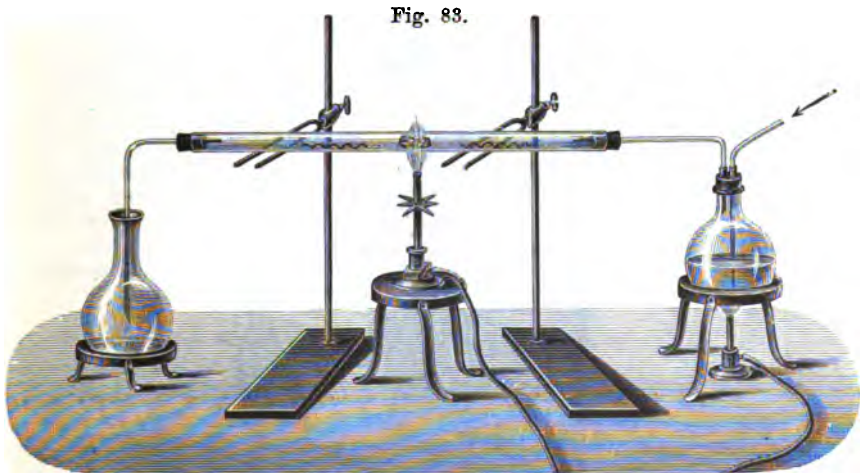


Fig. 83.

Salpetersäure aus Ammoniak.

allmählich erwärmt und das Gefäß B durch kaltes Wasser gut gekühlt. Das Ammoniak wird durch das Erwärmen aus der Lösung ausgetrieben und verdichtet sich, sobald der Druck im Inneren über 7 Atmosphären gestiegen ist, in dem doppelwandigen Gefäße B. Ist das meiste Ammoniak aus der Lösung ausgetrieben, so stellt man das Gefäß A in kaltes Wasser und die abzukühlende Flüssigkeit in den hohlen Zylinder D, und steckt den letzteren in den Hohlraum E des Gefäßes B. Das verflüssigte Ammoniak verdunstet nun rasch, da alles Gas augenblicklich vom Wasser absorbiert wird, wodurch das Gefäß B bald unter den Gefrierpunkt erkaltet und im Zylinder D Eisbildung erfolgt. Näheres über die modernen Methoden der Eiszerzeugung siehe bei Kohlendioxyd.

Die Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure und salpetriger Säure zeigt Fig. 83. In die Mitte einer 50 bis 60 cm langen Verbrennungsröhre bringt man eine 4 bis 5 cm lange Schicht von platiniertem Asbest (mit fein verteiltem Platinschwamm durchsetzten Asbest) und in einiger Entfernung davon auf einer Seite eine Rolle von gerötetem, auf der anderen von blauem

Oxydation
des Ammo-
niaks durch
Platin-
schwamm
und Luft.

Lackmuspapier. Das dem geröteten Papiere entsprechende Ende der Verbrennungsröhre verbindet man mit einem verdünnten Ammoniak enthaltenden Glaskölbchen, in welches außerdem noch eine bis unter das Flüssigkeitsniveau reichende Glasröhre eingepaßt ist, durch welche Luft eingeblasen werden kann. Das andere, dem blauen Papier zunächst liegende Ende ist mit einer knieförmig gebogenen Gasleitungsröhre in Verbindung, welche in einen luft-erfüllten Glaskolben eingeführt ist. Erhitzt man nun die Röhre an der Stelle, wo der Asbest sich befindet, zum Glühen, und bläst einen mäßigen Luftstrom durch das Ammoniak, so färbt sich das gerötete Lackmuspapier sofort blau, während das jenseits des platinirten Asbests liegende blaue Papier gerötet wird. Gleichzeitig legt sich an der kalten Stelle der Röhre jenseits des glühenden Asbests ein weißes, ringförmiges Sublimat von salpetersaurem und salpetrigsaurem Ammonium an, und der lufthaltige Glaskolben füllt sich mit roten Dämpfen von Stickstoffperoxyd.



Ammoniak ist brennbar.

Zu dem Versuche geeigneten platinirten Asbest bereitet man sich durch Ausglühen von mit Platinsalmiak imprägniertem Asbest.

Die Brennbarkeit des Ammoniakgases im Sauerstoffgase kann mittels des Sauerstoffgebläses (Fig. 53 auf S. 136), oder auch in folgender Weise demonstriert werden (Fig. 84).

Ammoniak
mit Sauer-
stoff ge-
mischt ist
brennbar.

In dem weithalsigen Kolben A erhitzt man sehr konzentriertes wässriges Ammoniak zum Kochen und leitet aus dem Gasometer B einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgase in die kochende Flüssigkeit. Nähert man nun der Mündung des Kolbens einen brennenden Span, so verbrennt das Gasgemenge von Ammoniak- und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung, und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Die bei der Verbrennung des Ammoniaks entstehende Hitze ist zu gering, als daß es ohne äußere Wärmezufuhr in gewöhnlicher Luft fort-

brennen sollte. Leitet man dagegen Ammoniakgas in die unteren Luftlöcher eines brennenden Bunsenbrenners, so kann man die Leuchtgaszufuhr ganz klein stellen und erhält so eine große gelbe Flamme, welche der Hauptsache nach nur aus brennendem Ammoniak besteht, welcher durch eine kleine Menge beigemengten Leuchtgases am Erlöschen verhindert wird.

Die langsame Verbrennung des Ammoniaks unter Bildung von Ammoniumnitrit macht nachstehender Versuch anschaulich. In einem Becherglase befindet sich Ammoniakflüssigkeit, und darüber in passender Weise befestigt eine Platindrahtspirale (Fig. 85). Man erwärmt das Ammoniak gelinde und läßt einen raschen Sauerstoffstrom hindurchgehen. Die Berührung mit der Platinspirale veranlaßt eine langsame Verbrennung des Ammoniaks, wobei die Platinspirale ins Glühen kommt, und sich das Becherglas mit weißen Nebeln von Ammoniumnitrit anfüllt. Wird der Versuch länger fortgesetzt, so treten rote Dämpfe von Stickstoffperoxyd auf.

Die Zersetzung des Ammoniaks durch Kalium unter Freiwerden des Wasserstoffs wird bei den Alkalimetallen beschrieben werden.



Ammoniumnitrit aus Ammoniak.

Ammoniumnitrit aus Ammoniak.

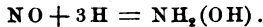
Wasserstoff aus Ammoniak.

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

Synonyma: Oxyammoniak; Hydroxylamine (französisch und englisch); Гидроксидаминъ (gidroxilamin, russ.); Hidroxilamina (span.).

Molekulargewicht $\text{NH}_2\text{O} = 32,81$. Schmelzpunkt $+ 33^\circ$, Siedepunkt bei 22 mm Druck $+ 58^\circ$; spezifisches Gewicht 1,23 bei 0° . Prozentische Zusammensetzung: 48,40 Proz. Sauerstoff, 42,46 Proz. Stickstoff, 9,14 Proz. Wasserstoff.

Das Hydroxylamin bildet sich durch Einwirkung von nascierendem Wasserstoff auf Stickoxyd: Bildung.



Auch höhere Oxyde des Stickstoffs können zu Hydroxylamin reduziert werden, die Salpetersäure am besten dann, wenn man ihr Hydroxyl vor zu weitgehender Reduktion durch Veresterung (vgl. bei Kohlenstoff) schützt, also z. B. das Äthylnitrat mit Reduktionsmitteln (z. B. mit Zinnchlorür und Salzsäure) behandelt. Hydroxylaminsalze bilden sich ferner bei der Spaltung von Oximen mit Mineralsäuren; so erhält man das salzsaure Salz sehr leicht bei der Einwirkung kalter konzentrierter Salzsäure auf Knallquecksilber (siehe bei Quecksilber).

Zur Darstellung des Hydroxylamins geht man vom hydroxylamin-Disulfonsauren Kalium aus (vgl. bei Schwefelsäure), welches beim Erhitzen Darstellung.

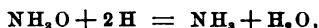
mit Wasser schwefelsaures Hydroxylamin liefert. Mit Chlorbaryum wird das schwefelsaure Hydroxylamin in Hydroxylaminchlorhydrat umgewandelt, welches man in Methylalkohol löst und mit einer methylalkoholischen Lösung von metallischem Natrium umsetzt. Man filtriert von ausgeschiedenem Kochsalz ab und destilliert unter vermindertem Drucke, wobei zuerst der Methylalkohol, dann das in der gut gekühlten Vorlage erstarrende Hydroxylamin übergeht. Oder man destilliert trockenes tertiäres Hydroxylaminphosphat im luftleeren Raume auf freier Flamme, bis die rückständige Schmelze 170° zeigt und fängt das übergehende Hydroxylamin in eisgekühlter Vorlage auf (Uhlenhuth).

Eigen-
schaften.

Das freie Hydroxylamin ist eine geruchlose, aus weißen Nadeln bestehende Krystallmasse, welche sehr hygroskopisch ist, an der Luft zerfließt, bei 33° schmilzt und unter 60 mm Druck bei 70°, unter 22 mm Druck bei 58° destilliert. Das Hydroxylamin ist schwerer als Wasser, ist brennbar und zersetzt sich beim unvorsichtigen Erhitzen unter Explosion. Wie das Wasser H-OH, so besitzt auch das Hydroxylamin NH₂-OH basische und saure Eigenschaften zugleich. Nur die Salze des Hydroxylamins mit Säuren sind beständig; sie werden im Anschluß an die Ammoniumsalze bei den Alkalien beschrieben werden. In Wasser ist das Hydroxylamin in jedem Verhältnisse löslich; die Lösungen reagieren alkalisch, aber lange nicht so stark wie diejenigen des Ammoniaks oder gar des Hydrazins. Wir nennen deshalb das Hydroxylamin eine schwache Base.

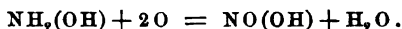
Reaktionen
des Hydro-
oxylamins.

Durch Reduktion geht das Hydroxylamin leicht in Ammoniak über

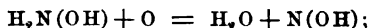


so z. B. wenn man es in alkalischer Lösung mit Eisenvitriol versetzt, der dabei in Eisenhydroxyd übergeht. Andererseits hat das Hydroxylamin auch selbst stark reduzierende Eigenschaften. Man erkennt das Hydroxylamin noch in einer Verdünnung von 1 : 100 000 daran, daß es aus einer heißen alkalischen Kupferlösung sofort rotes Kupferoxydul, aus einer kalten alkalischen Kupferlösung dagegen gelbes Kupferhydroxydul fällt. Charakteristisch für das Hydroxylamin ist ferner seine Fähigkeit, mit Aldehyden eigentümliche Verbindungen, die Oxime, zu bilden, welche sowohl schwach basische, als auch schwach saure Eigenschaften besitzen.

Bei energischer Oxydation geht das Hydroxylamin in salpetrige Säure über:



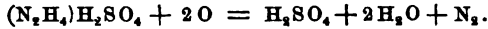
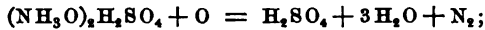
Unter gewissen Umständen läßt sich aber die Oxydation, wie wir bereits auf S. 195 gesehen haben, auch so leiten, daß nur zwei Wasserstoffatome, die im Hydroxylamin an Stickstoff gebunden sind, fortoxydiert werden:



die so entstehenden Roste N(OH) treten dann paarweise zu untersalpnetriger Säure zusammen. Dies ist z. B. der Fall, wenn man Hydroxylamin bei Gegenwart von Alkali mit dem Chlorid der Benzolsulfosäure C₆H₅ · SO₂Cl zusammenbringt: das Hydroxylamin geht dabei unter Abgabe von Wasser-

stoff in untersalpetrige Säure über, während die Benzolsulfosäure $C_6H_5 \cdot SO_3H$ sich unter Sauerstoffverlust in Benzolsulfinsäure $C_6H_5 \cdot SO_2H$ verwandelt. Als Zwischenprodukt bildet sich eine kompliziertere Verbindung, welche man als Benzsulfoxamsäure bezeichnet.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Ammoniummetavanadinat NH_4VO_3 oxydiert Hydroxylamin sowie auch Hydrazin zu Stickgas:



Nachweis und Bestimmung des Hydroxylamins und Hydrazins.

Entweder wird der freigewordene Stickstoff aufgefangen und gemessen oder man bestimmt maßanalytisch mittels $KMnO_4$ die Menge des zu blauem Divanadylsulfat $V_2O_5(SO_4)_2$ reduzierten Vanadinsalzes. Zum qualitativen Nachweise des Hydroxylamins schüttelt man die wässrige Lösung nach Bamberger unter Natriumacetatzusatz mit einem Tropfen Benzoylchlorid, sauert mit Salzsäure an und weist die entstandene Benzhydroxamsäure durch Eisenchloridlösung nach (violettrote Färbung). Oder man kocht mit Nitroprussidnatrium in ätzalkalischer Lösung: es entsteht eine kirschrote Färbung, die beim Verdünnen in Rosa übergeht (L. J. Simon).

Das Hydroxylamin ist im Jahre 1865 von Lossen entdeckt und 1891 von Lobry de Bruyn rein dargestellt worden. Geschichte.

II. Gruppe:

Edelgase.

Helium, He.

Atomgewicht He = 3,94. Molekulargewicht He = 3,94. Gasdichte 3,94 ($H_2 = 2$); 0,137 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,018 g. Wertigkeit unbekannt.

Das Helium findet sich in den den glühenden Sonnenball umgebenden leichten Gasmassen. Beobachtet man das Spektrum der Protuberanzen, d. h. derjenigen glühenden Gasmassen, welche durch eruptive Prozesse hoch über die Oberfläche der Sonne hinausgeschleudert werden, so findet man darin eine charakteristische, der Natriumlinie benachbarte Heliumlinie im gelben Teile des Spektrums (vgl. das Heliumspektrum auf Tafel II, S. 226). In der Atmosphäre unserer Erde findet sich das Helium ebenfalls (S. 235), aber nur in außerordentlich geringer Menge; etwas mehr in einigen stickstoffhaltigen Quellen, z. B. der Schwefelquelle Raillère in Caeterets (Pyrenäen). Die Hauptmenge des auf der Erde anscheinend überhaupt nur spärlich vorkommenden Heliums findet sich in gebundenem Zustande in Mineralien, wo es den gebundenen Stickstoff (S. 158) teils begleitet, teils ersetzt. Diejenigen Mineralien, in welchen das Helium regelmäßig oder doch häufig vorkommt, sind die namentlich in Skandinavien verbreiteten eigentümlichen Gesteine, die gleichzeitig reich an seltenen Erden sind: Uran, Thorium, Yttrium, Titan, Tantal, Niob und ähnliche seltene Grundstoffe enthalten. Als Mineralien, in denen sich nicht nur Spuren, sondern meist bemerkbare Mengen von

Vorkommen.

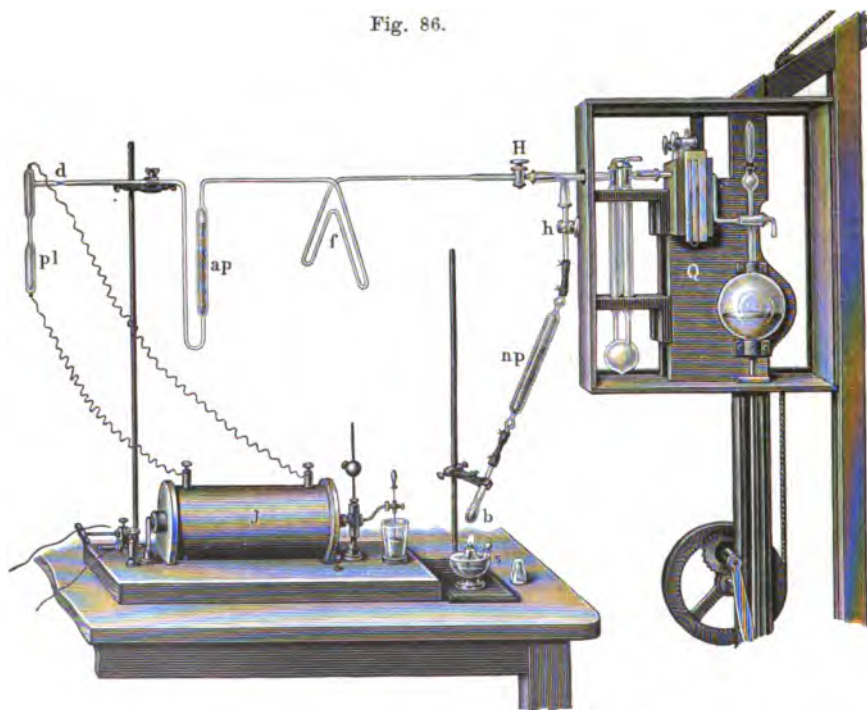
Helium vorfinden, sind Cleveit, Sipylit, Euxenit, Ytterspat, Monazit, Äschynit, Fergusonit zu nennen. Ferner entlassen die bei der Aufbereitung des Uranpecherzes in sehr geringer Menge als Nebenprodukt gewinnbaren Radiumpräparate (vgl. bei den alkalischen Erden) beim Erhitzen ein Gas (die „Radiumemanation“), welches noch nicht genügend untersucht ist, aber jedenfalls als eine Heliumverbindung aufzufassen ist, da es beim Aufbewahren unter Bildung freien Heliums zerfällt (Ramsay und Soddy; Himstedt und Meyer).

Helium aus
der „Ema-
nation“.

Darstellung
des
Heliums.

Zur Darstellung des Heliums eignet sich in erster Linie der Cleveit; auch können gewisse Sorten von Euxenit und von Fergusonit mit Vorteil verwandt

Fig. 86.



*Darstellung von Helium aus Cleveit. Q Quecksilberluftpumpe, h und H Glas-
hähne, f Glasfeder, np und ap Trockenröhren, b Glasbirne, pl Plückerrohr,
J Induktor, s Spirituslampe.*

werden. Man erhitzt das gepulverte Mineral kurze Zeit für sich an der Luft oder im Vakuum, um Wasser, Kohlendioxyd und andere Gase, welche in diesen Mineralien weniger fest gebunden sind als das Helium, zu entfernen. Das so vorbereitete Mineral mischt man mit dem gleichen Gewicht geschmolzenen und gepulverten Kaliumdichromats und erhitzt das Gemisch mit mäßiger Flamme bis zum Schmelzen des Dichromats, wobei unter lebhaftem Aufschäumen das Helium entweicht. Man benutzt zweckmäßig zu dieser Operation kleine Birnen aus schwer schmelzbarem Glase, die man sich aus einem Stück Verbrennungsrohr am Gebläse vor einem flachen Stück

Holzkohle sehr leicht selbst herstellen kann. Eine solche mit dem Gemisch von Cleveit und Kaliumdichromat gefüllte Glasbirne wird durch Schlauchverbindung mit einem Natronkalk und Phosphorpentoxyd enthaltenden Trockenrohr np und dieses wieder in der gleichen Weise mit der Quecksilberluftpumpe Q verbunden (s. Fig. 86). Da es auf absolute Luftdichtigkeit der Verbindungen hierbei ganz besonders ankommt, so wird der Schlauch, so weit er auf dem Glasrohr aufsitzt, mit Gummifäden umwickelt. (Oder man erweitert die Mündung der Glasbirne, so daß das kurzgeschnittene Schlauchstück einige Zentimeter tief hineinpaßt, und gießt Quecksilber zur Abdichtung auf diesen Verschuß.) Nachdem der Hahn h geöffnet und die Birne b mittels der Quecksilberluftpumpe Q luftleer gepumpt worden ist, man sich auch von der vollkommenen Dichtheit des Apparates überzeugt hat, öffnet man den Hahn H , welcher durch Glasschliff mit der Pumpe verbunden ist und pumpt nunmehr auch die sich an diesen Hahn anschließenden Teile des Apparates vollkommen luftleer. Um hier jede Kautschukverbindung zu vermeiden, ist das Plückerrohr pl (ein Geißler'sches Rohr mit Aluminiumelektroden, das zur bequemeren Beobachtung am Spektroskop in der Mitte zur Kapillare verjüngt ist) an das Trockenrohr ap direkt angeschmolzen und, um den Apparat weniger zerbrechlich zu machen, zwischen H und ap eine Feder f aus Glasrohr (Kundt und Warburg) eingeschaltet. Diese Glasfeder ermöglicht es, die Lage des Plückerrohres pl innerhalb ziemlich weiter Grenzen zu verändern, ohne daß ein Abbrechen zu befürchten wäre; eine solche Beweglichkeit ist deswegen sehr wünschenswert, weil die Kapillare des Rohres pl genau auf den Spalt eines Spektroskops eingestellt werden muß. Das Spektroskop ist in unserer Fig. 86 der besseren Übersichtlichkeit halber fortgelassen.

Ist der ganze Apparat vollkommen luftleer, was man daraus ersieht, daß der von dem Induktor J zu den in das Plückerrohr pl eingeschmolzenen Aluminiumdrähten geführte Strom reichlich grünes Kathodenlicht erzeugt, welches das ganze Rohr pl anfüllt, so schließt man die Pumpe Q ab und erhitzt die Glasbirne b mittels der Spirituslampe s . Das entwickelte Helium, in dem Rohre np von den letzten Spuren von Kohlendioxyd und Wasserdampf befreit, tritt durch die geöffneten Glashähne h und H , das federnde Rohr f und das Trockenrohr ap in das zur Aufnahme des Edelgases bestimmte Rohr pl . Das Rohr ap ist mit einem Gemisch von echtem Goldschaum und Phosphorpentoxyd gefüllt. Der Goldschaum ist notwendig, um die Quecksilberdämpfe, welche von der Pumpe herrühren, zurückzuhalten. Die Vernachlässigung dieser Vorsichtsmaßregel hat Berthelot zu einem schweren Irrtume geführt (vgl. Liebig's Annalen 1895, 287, 230). Sobald die ersten Spuren von Helium in das Rohr pl eintreten, verschwindet das grüne Kathodenlicht, und das Rohr strahlt statt dessen ein intensives, wohlthuendes Licht aus, das ein wenig ins Gelbliche und zugleich nach Rosa spielt. Das Spektroskop zerlegt dieses fast weiße Licht in eine Reihe farbiger, scharf abgegrenzter Linien, von denen die gelbe Linie sich ganz besonders durch glänzende Helligkeit auszeichnet. Wenn das Spektrum seine volle Intensität erreicht hat, so schmilzt man das Rohr pl an der verjüngten Stelle d ab. Sauerstoffgas mischt sich dem so erzeugten Helium nur dann bei, wenn man die Birne b zu stark und unvorsichtig erhitzt; eine kleine Beimengung von Sauerstoff stört übrigens die Beobachtung des Heliumspektrums gar nicht, da die einzige Linie des Sauerstoffs, welche unter den hier obwaltenden Bedingungen sichtbar zu werden pflegt (vgl. das Sauerstoffspektrum auf Tafel I, S. 126), in der Lichtstärke hinter den blendend hellen Heliumlinien außerordentlich zurücktritt. Statt einer Plückeröhre kann man natürlich eine ganze Anzahl solcher Röhren gleichzeitig an den Apparat anschmelzen und in einer Operation mit Helium füllen. Ein helles Heliumspektrum liefern

solche Rohre bereits bei sehr geringem Gasdruck; es genügt eine Gasmenge, welche einem Drucke von 1 bis 3 mm Quecksilber entspricht; die hellste Heliumlinie (Wellenlänge 587,6 μ) sieht man noch bei außerordentlich viel kleineren Drucken; diese Linie liegt nur sehr wenig rechts von der gelben Natriumlinie, wie sie durch Einbringen von Kochsalz in einen Bunsenbrenner leicht erzeugt werden kann. Wählt man eine Zerstreung, bei welcher die Natriumlinie zur Doppellinie wird, so beträgt der scheinbare Abstand der Heliumlinie von der nächsten Natriumlinie etwa das Dreifache des Abstandes der beiden Natriumlinien voneinander. Auf Tafel II sind die wichtigsten Linien der Spektren des Heliums und der übrigen Edelgase abgebildet (bezüglich der genauen Wellenlängen vgl. Erdmann und Köthner, Naturkonstanten, Berlin 1905, S. 53). Bei Helium und Argon sind die auf S. 126 für die Hauptgase angegebenen Bedingungen innegehalten worden; bei Neon, Krypton und Argon wurde in den Stromkreis außer dem Plückerrohr noch eine Leydener Flasche und eine Funkenstrecke von 1 mm hintereinander eingeschaltet. Für das blaue Argonspektrum wurde dagegen der Röhre parallel eine Leydener Flasche von mäßiger Größe eingeschaltet.

Eigen-
schaften des
Heliums.

Die Haupteigenschaften des Heliums sind seine große Leichtigkeit, seine Leitfähigkeit für den elektrischen Strom und die außerordentlich intensive Lichterzeugung bei der Einwirkung stark gespannter Ströme. Helium ist das zweitleichteste von allen bekannten Gasen; seine Dichte ist nur die doppelte des Wasserstoffs. Ein Liter Wasser löst bei Zimmertemperatur etwa 14 ccm Helium (Estreicher). Das Helium verflüssigt sich noch nicht bei einer Temperatur von -259° und einem Druck von 60 Atmosphären (Travers, Senter und Jaquerod). Kein anderes Gas leistet der Verdichtung einen solchen Widerstand.

Siedepunkt
und kri-
tische Tem-
peratur las-
sen sich an-
nähernd
berechnen.

Travers berechnet aus den Eigenschaften des Heliums seinen Siedepunkt in absoluten Temperaturgraden zu $T = 6^{\circ}$ und seine kritische Temperatur $T = 9$ bis 10° . Zu ähnlichen rechnerischen Werten gelangte Dewar, nämlich zu $T = 5^{\circ}$ für den Siedepunkt und $T = 6$ bis 8° für die kritische Temperatur.

Helium
leitet den
Schall nor-
mal.

Helium entspricht auch insofern den an ein ideales Gas zu stellenden Anforderungen, als bei seiner Erwärmung alle zugeführte Energie in Form geradliniger Bewegung, also als Gasdruck auftritt, nichts von innermolekularer Energie zu bemerken ist. Daher leitet es auch den Schall in normaler Weise, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff bezüglich der Schallgeschwindigkeit infolge ihrer Zweiatomigkeit große Unregelmäßigkeiten aufweisen. Damit hängt ferner zusammen, daß das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen (bei konstantem Druck und konstantem Volumen) bei dem Helium, überhaupt den Edelgasen wie bei den Metallen ein normales ist und den berechneten Wert $\frac{5}{3}$ oder 1,67 annimmt, während die drei bisher behandelten Hauptgase auch in dieser Hinsicht sich anomal verhalten (vgl. S. 42).

Helium ist
einatomig.

Dieses normale Verhalten des Heliums erklärt sich daraus, daß es wie die ebenfalls die Elektrizität gut leitenden Metalle aus einatomigen Molekülen besteht, während die Hauptgase Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff polymerisierte Grundstoffe sind, bei denen die beiden

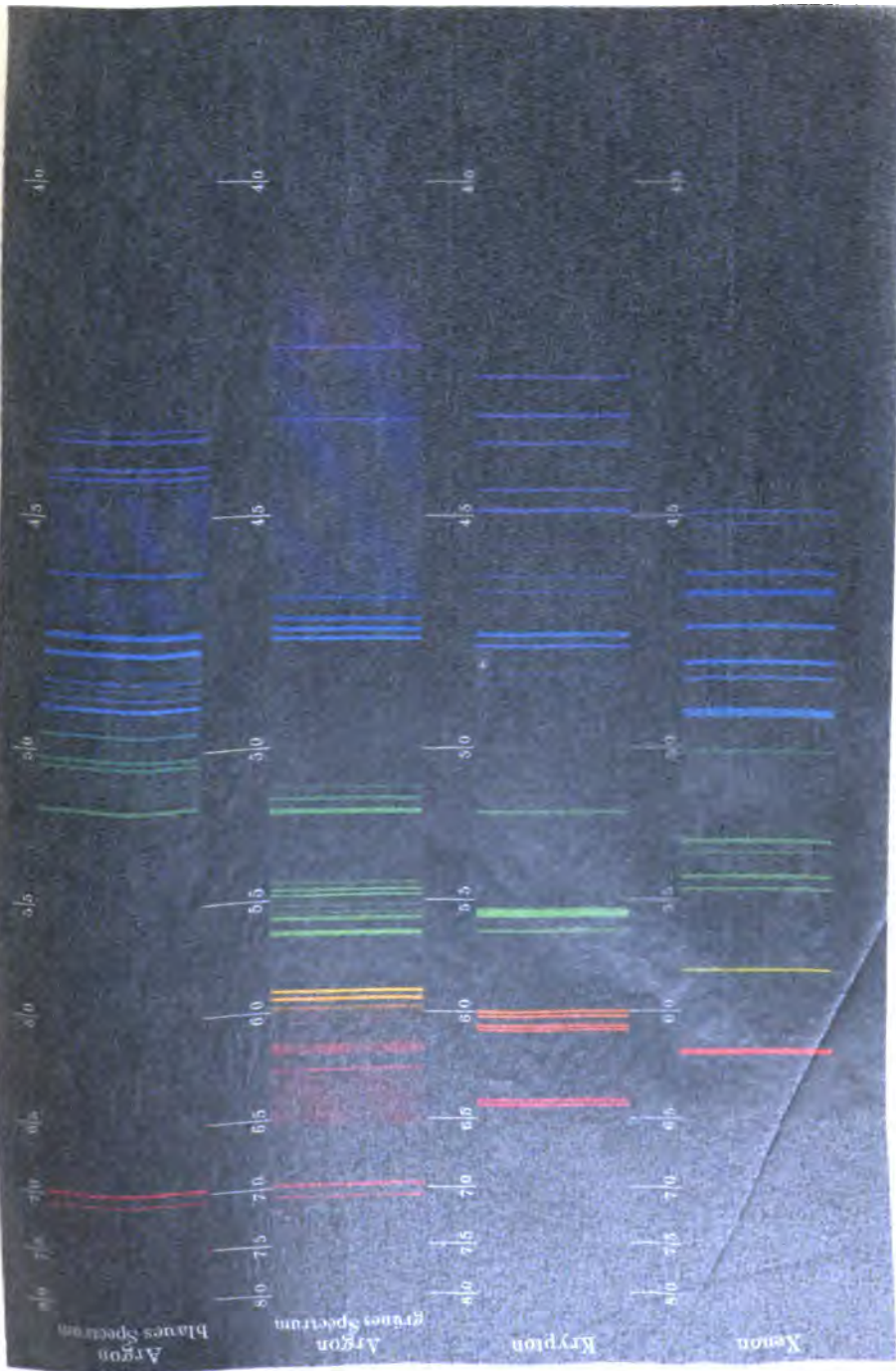


Spectra der Edelgase.

Zu Seite 226 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

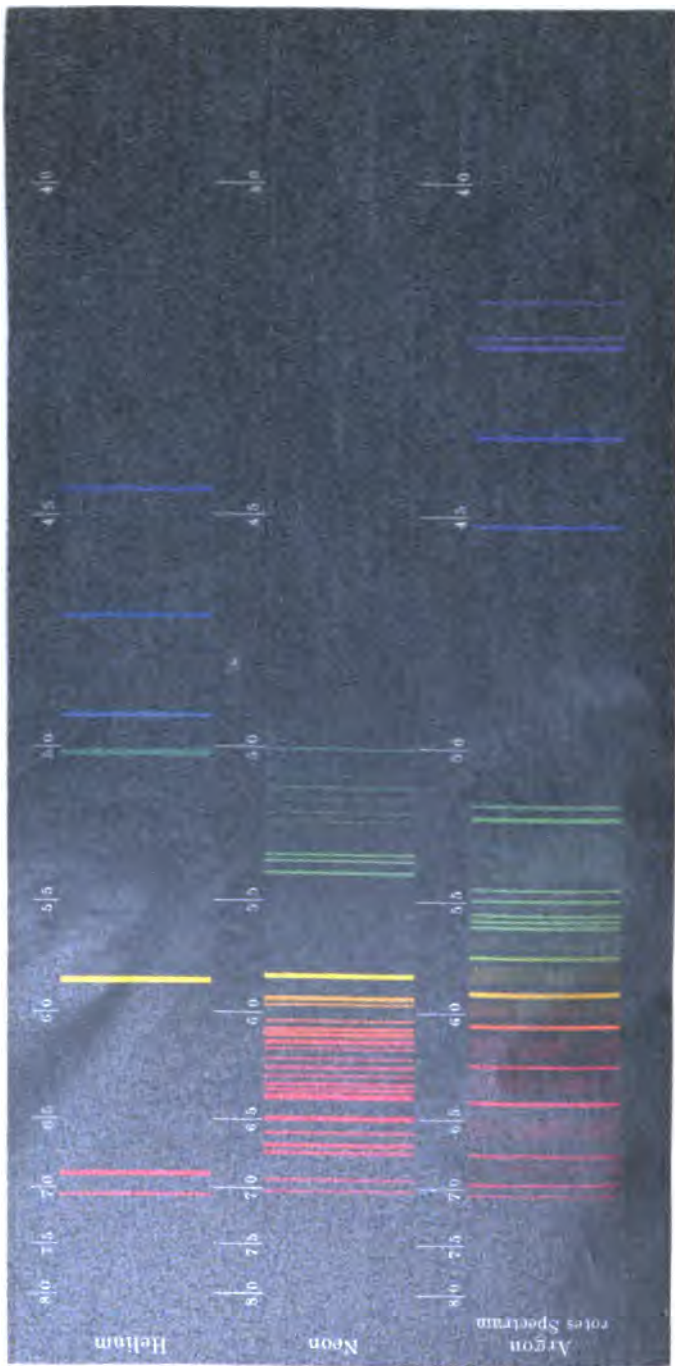


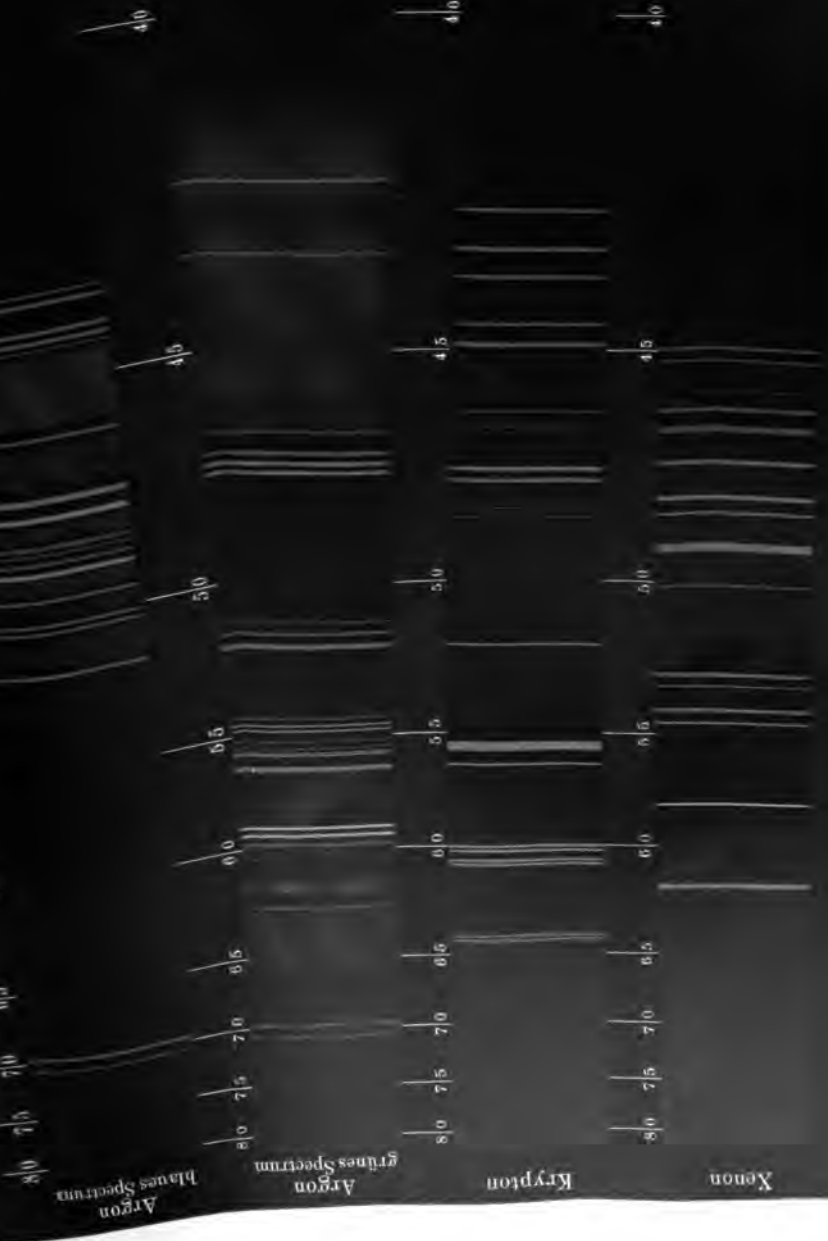


Spectra der Edelgase.

Zu Seite 226 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Vorlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.







Atome im Molekül Bewegungen gegeneinander auszuführen vermögen: ein Umstand, welcher bei diesen Hauptgasen einen Teil der zugeführten Bewegungsenergie scheinbar verschwinden läßt.

Ganz besonders charakteristisch für das Helium ist sein Spektrum (vgl. Tafel II). Alle Linien des Heliums sind ausnehmend klar und scharf, von Banden oder verwaschenen Streifen ist das Spektrum völlig frei. Die geringsten Spuren von Helium erkennt man noch an dem Auftreten der gelben Linie, welche sich in nächster Nähe der Natriumlinie befindet, aber etwas mehr nach dem stärker brechbaren (violetten) Ende des Spektrums zu liegt. Bei einem Spektralapparate, der in der gewöhnlichen Weise Blau und Violett auf der rechten, Rot auf der linken Seite zeigt, hat man also die Heliumlinie rechts von der Natriumlinie zu suchen. Wenn die Streuung des Apparates eben ausreicht, um die Natriumlinie bei feiner Spaltstellung als Doppellinie erkennen zu lassen, so liegt die Heliumlinie bereits so weit von der Natriumlinie ab, daß eine Verwechslung ausgeschlossen ist. Man beachte jedoch, daß es bei der außerordentlichen Intensität des Heliumspektrums eines starken Natriumlichtes bedarf, damit die Natriumlinie neben der hellen Heliumlinie überhaupt sichtbar wird.

Im chemischen Verhalten scheint sich das Helium dem Stickstoff anzuschließen, welchen es in einer Anzahl von Mineralien begleitet oder ersetzt. Gleich diesem ist es in freiem Zustande sehr wenig geneigt, chemische Verbindungen einzugehen. Gleichwohl ist das Helium zweifellos zur Bildung chemischer Verbindungen befähigt, wenn wir diese auch bisher noch nicht darzustellen vermögen. Die Entstehung der genannten heliumhaltigen Mineralien hat wahrscheinlich bei sehr hoher Temperatur stattgefunden, bei welcher ja auch der Stickstoff viel reaktionsfähiger ist als bei niedriger Temperatur. Eine wohl charakterisierte, schön krystallisierte Heliumverbindung ist der Cleveit; dieses Mineral ist aber von so komplizierter Zusammensetzung, daß wir über die Valenz des Heliums danach noch nichts aussagen können. Die Emanation (vgl. S. 224) ist die einzige bis jetzt bekannte gasförmige Heliumverbindung; vielleicht enthält dieses verdichtbare Gas gar keinen anderen Grundstoff und stellt somit ein polymeres Helium etwa von der Formel He_x dar.

Die gelbe Linie des Heliumspektrums wurde im Jahre 1868 von Janssen in der Sonnenschichtosphäre und den Sonnenprotuberanzen aufgefunden; Lockyer erkannte in Gemeinschaft mit Frankland, daß hier ein unbekanntes, dem Wasserstoff in seinem spezifischen Gewichte nahestehendes Element vorliegen müsse und nannte dieses Element Helium (vom griechischen *ἥλιος*, *helios*, die Sonne). Palmieri fand bei der spektroskopischen Untersuchung eines irdischen Stoffes, nämlich eines lavaähnlichen Auswurfs des Vesuvkraters, im Jahre 1882 dieselbe Linie. Ramsay und Cleve fanden unabhängig voneinander im Jahre 1895, daß der von Nordenskjöld aufgefundene Cleveit ein eigentümliches, durch Leichtigkeit ausgezeichnetes Edelgas enthält, welches bei der spektroskopischen Untersuchung neben den anderen hellen Linien die charakteristische gelbe Linie lieferte, welche als identisch mit der Heliumlinie des Sonnenspektrums erkannt wurde.

Neon, Ne.

Atomgewicht 19,86. Molekulargewicht 19,86. Siedepunkt -243° (?). Gasdichte 19,86 ($\text{H}_2 = 2$); 0,69 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,089 g.

Dieses ebenfalls sehr niedrig siedende Edelgas ist ein Begleiter des Argons und des Heliums; verflüssigt man aus Luft dargestelltes Argongas

unter Benutzung von im Vakuum siedender flüssiger Luft als Kühlmittel, so bildet das Neon den leichtflüchtigsten Teil. Die Trennung des Neons von dem Helium gelingt leicht durch Ausfrieren des Neons mittels flüssigen Wasserstoffs, das Helium bleibt dabei gasförmig und kann mit Hilfe der Luftpumpe entfernt werden. Neon ist noch bei $-252,6^{\circ}$ fest und besitzt bei dieser Temperatur einen Dampfdruck von 12,8 mm (Travers und Jaquerod). Der kritische Punkt wird bei -220° angenommen. Das Spektrum des Neons (vgl. Tafel II, S. 226) zeichnet sich durch Reichthum an orangefarbenen Linien aus.

Argon, A.

Atomgewicht 39,60. Molekulargewicht 39,60. Schmelzpunkt -188° . Siedepunkt -186° . Gasdichte 39,60 ($H_2 = 2$); 1,38 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,178 g.

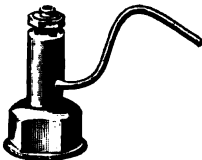
Vor-
kommen.

Das Argon bildet einen nicht unwesentlichen Bestandteil der atmosphärischen Luft, von deren Gewicht es gegen 1,3 Proz. ausmacht; auch in einer Anzahl von Quellen kommt es vor, z. B. über 1 Proz. in den Geysirquellen von Reykjavik (Island), ferner in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald, in der alten Schwefelquelle von Harrogate (Yorkshire, England) und in zahlreichen Pyrenäenquellen.

Darstellung.

Zur Darstellung des Argons geht man von gewöhnlicher atmosphärischer Luft aus, befreit diese durch Alkalien von Kohlendioxyd, durch die bekannten Trockenmittel von Wasserdampf und durch glühendes Magnesium von Sauerstoff und Stickstoff¹⁾. Was übrig bleibt, nennt man Argon (vom griechischen

Fig. 87.



Verschlußstück
aus Rotguß (zur
Argondarstellung).

ἄργος, argos, träge, d. h. zu chemischer Umsetzung nicht fähig). Um sämtlichen Stickstoff der Luft zu entfernen, muß der zunächst gewonnene Luftrückstand (Rohargon) wiederholt über Magnesiummetall geleitet werden. Dies wird am bequemsten erreicht, indem man das Rohargon in einem geschlossenen Kreisstrome über glühendes Magnesium zirkulieren läßt, bis eine eingeschaltete Funkenstrecke bei spektroskopischer Untersuchung keine Spur des Stickstoffspektrums mehr erkennen läßt. Das Magnesium bringt man in ein nahtloses Eisenrohr von 110 cm Länge und 38 mm lichter Weite, welches in einen kräftig heizenden (Glaser'schen) Verbrennungssofen eingelegt werden kann. Die herausstehenden Enden des Rohres, welche kalt gehalten werden müssen, beschickt man nicht mit Magnesiumfeile, sondern füllt die hier verbleibenden leeren Räume mit ordinären Granaten aus. Sowohl das Magnesiummetall als auch die Granaten müssen vor der Verwendung durch Erhitzen sorgfältig von Fett und Feuchtigkeit befreit werden; bei dem Magnesium,

¹⁾ Von anderen Autoren ist vorgeschrieben worden, den Luftsauerstoff vor dem Überleiten der Luft über das Magnesiummetall zu entfernen; es führt dies aber zu einer ganz unnötigen Komplikation des Apparates, und, namentlich wenn man brennenden Phosphor oder Chromchlorförlösung als Absorptionsmittel verwendet, auch zur Gefahr einer Verunreinigung, z. B. mit sehr lästigen Arsenverbindungen. Da der Luftsauerstoff zur Bindung nur den vierten Teil von der Luftstickstoff erforderlichen Magnesiummenge beansprucht, so ist, wenn man die Luft direkt von dem Metall absorbieren läßt, der Mehrbedarf an Magnesiummetall verhältnismäßig gering.

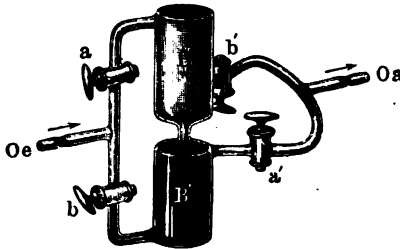
welches in Form eines ziemlich feinen Pulvers (gefeilt und gesiebt) angewendet wird, muß das Ausflühen im Wasserstoffstrome geschehen. Das Eisenrohr wird dann an beiden Enden durch Verschlußstücke aus Rotguß (Fig. 87) verschlossen, welche innen mit passenden Schraubenwindungen versehen und zur bequemen Dichtung mit Weichblei ausgegossen sind. Diese Verschlußstücke tragen, wie aus Fig. 87 ersichtlich ist, einen seitlichen Ansatz aus ganz dünnem Messingrohr und sind am oberen Ende mit einer Stopfbüchse versehen, in welche die runden Enden eines in der Mitte kantigen, gegen 130 cm langen Rührers hineinpassen. Dieser eiserne Rührer ist in Fig. 88 dargestellt; die an den Enden sitzenden Handhaben von Messing werden nur lose aufgesetzt, wenn man, infolge einer Verstopfung des mit Magnesium gefüllten Rohres, von dem Rührer Gebrauch zu machen genötigt ist. Die Fig. 89 zeigt eine solche Handhabe von Messing mit ihrer auf das Ende des Rührers passenden vierkantigen Durchlochung.

Fig. 89.

Handhabe von
Messing (zur Argon-
darstellung).

Die Bewegung des kreisenden Gasstromes geschieht durch eine kleine Quecksilberpumpe mit vier Glashähnen, deren sanduhrartige Einrichtung durch Fig. 90 erläutert wird. Sind, wie in unserer Figur, die Hähne *a* und *a'*

Fig. 90.



Quecksilberpumpe und Bewegung des
kreisenden Gasstromes (Argondar-
stellung). *a*, *b*, *a'*, *b'* Glashähne.
B leeres, *B'* volles Quecksilberbassin.

Fig. 91.

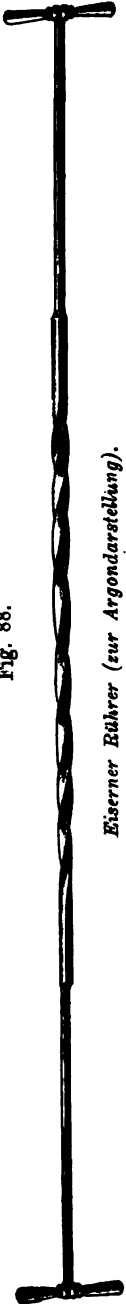


Funkenstrecke
mit Aluminiumelektroden (zur Argon-
darstellung).

geöffnet, die Hähne *b* und *b'* dagegen geschlossen, so fließt das Quecksilber aus dem Bassin *B* in das Bassin *B'*, dort eine seinem Volumen gleiche Gasmenge verdrängend, welche in der durch die Pfeile angedeuteten Richtung nach der Ausströmungsöffnung *Oa* fortgetrieben und durch eine in *Oe* einströmende neue Gasmenge ersetzt wird. Schließt man nun die Hähne *a* und *a'*, stellt den Apparat auf den Kopf und öffnet die Hähne *b* und *b'*, so entleert sich das Bassin *B'*, es füllt sich *B* mit Quecksilber und eine entsprechende Gasmenge wird wiederum durch dieselbe Ausströmungsöffnung *Oa* herausgedrückt, eine entsprechende Gasmenge durch *Oe* angesogen. Wie man sieht, bleibt der Sinn der erzeugten Gasbewegung stets der gleiche, wie oft man auch die Gasuhr durch Umdrehung in Tätigkeit setzen möge, und es gelingt so mittels dieses kleinen Apparates von etwa 17 cm

Fig. 88.

Eiserner Rührer (zur Argondarstellung).



Höhe, eine relativ große Gasmenge beliebig oft im Kreisstrome durch das Absorptionsrohr mit Magnesium hindurchzutreiben.

Die in Fig. 91 (a. v. S.) abgebildete Funkenstrecke gestattet, während des Verlaufes der Operation jederzeit die Qualität des in den Apparaten kreisenden Gasstromes zu kontrollieren und das Fortschreiten der Reinheit des gewonnenen Argons zu beobachten. Man läßt zu diesem Zwecke zwischen den einander sehr nahestehenden Aluminiumdrähten des kleinen Apparates einen starkgespannten¹⁾ Induktionsstrom (dem Funkenröhrchen parallel wird als Kondensator eine Batterie von etwa sechs Leydener Flaschen eingeschaltet) übergehen, wobei schon mit unbewaffnetem Auge zu erkennen ist, wenn die Apparate sich mit Argon füllen; der Funken wird weißleuchtend und gewinnt einen stärkeren Glanz. Im Spektroskop zeigen sich dann die Argonlinien, während die Stickstoffbanden allmählich verschwinden.

Einen Hilfsapparat, welcher die Gewinnung reinen Argons wesentlich erleichtert, zeigt Fig. 92. Zwei Stücke nahtlosen Eisenrohres von je 185 mm Länge und 15 mm lichter Weite sind durch einen Bügel von dünnem, aber starkwandigem Kupferrohr miteinander verbunden und in den offenen Enden

Fig. 92.



Doppelrohr für Lithium und Bleichromat (zur Argondarstellung).

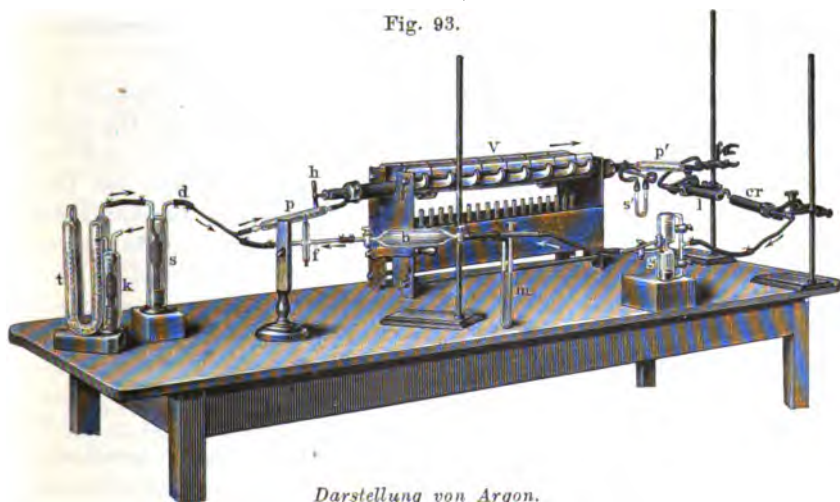
mit Verschraubungen aus Rotguß versehen. Das eine dieser Eisenrohre wird mit etwas metallischem Lithium (vgl. S. 161) oder Calcium (S. 231), das andere mit Bleichromat beschickt. Das Bleichromat wird sofort erhitzt, sobald man den ganzen Apparat zur Argondarstellung in Tätigkeit setzt; es dient dazu, Spuren von Wasserstoff oder von Ammoniak, welche sich beim Überleiten von Gasen über Magnesium bzw. Magnesiumnitrid stets bilden, zu zerstören. Das Lithium erhitzt man erst dann, wenn das Spektroskop anzeigt, daß bereits fast reines Argongas vorhanden ist; die letzten Spuren von Stickstoff werden dann durch das Lithium oder Calcium entfernt.

Der gesamte Apparat ist in Fig. 93 dargestellt. Die zur Verarbeitung gelangende Luft tritt bei *k* durch eine Waschflasche mit Kalilauge in den Apparat ein, passiert die mit Natronkalk gefüllten Trockenröhren *t*, die mit destillierter Schwefelsäure beschickte Waschflasche *s* und tritt dann in den Kreisstrom ein. Sobald das in dem Verbrennungssofen *V* liegende Eisenrohr mit Magnesium glühend geworden ist, findet ein lebhaftes Ansaugen von Luft statt, welche in dem mit Phosphorpentoxyd gefüllten Rohre *p* von den letzten Spuren von Feuchtigkeit befreit wird, ehe sie in das Eisenrohr eintritt. Hat sich in dem Eisenrohr eine gewisse Menge von Argon angesammelt, so läßt das Zuströmen von Luft nach. Man setzt dann die zur Hälfte mit Quecksilber gefüllte Gasuhr *g* in Tätigkeit, welche den Gasstrom in dem durch die Pfeile angedeuteten Sinne in kreisförmige Bewegung setzt. Dadurch wird das Argon aus dem großen Eisenrohre herausgesaugt, es passiert die Reinigungsapparate *s'*, *p'*, *l* und *cr*, geht dann durch die Gasuhr und wird dem Ballon *b* zugeführt, welcher zur Aufbewahrung des Argons bestimmt ist. Sobald man in der beschriebenen Weise das Argon aus dem großen Eisenrohre herausgesaugt hat, nimmt das Magnesium wieder sehr lebhaft Luft auf, was man an dem starken Gasstrom erkennt, welcher die Wasch-

¹⁾ Ein Induktor der auf S. 126 und 224 (*J* in Fig. 86) angegebenen Art wird für diesen Zweck passend mit vier Akkumulatoren gespeist.

flaschen *k* und *s* durchstreicht. Will das Quecksilber in der Gasuhr *g* nicht mehr regelmäßig ablaufen, so liegt eine Verstopfung des Rohres mit Magnesium vor, die deswegen sehr leicht eintritt, weil das Magnesiumnitrid einen größeren Raum einnimmt als das metallische Magnesium. Man hat dann nur nötig, den das große Eisenrohr der Länge nach durchsetzenden Rührer (Fig. 88) ein wenig zu drehen, was mit Hilfe der Handhaben *h* sehr leicht geschehen kann. Zum Schluß, wenn die Luftaufnahme nachläßt, verbindet man die Waschflasche *k* mit einem Gasometer und drückt auf diese Weise so lange Luft in den Apparat hinein, bis das Manometer *m* dauernd einen kleinen Überdruck anzeigt und schließt dann das Argon bei *d* durch eine Klemmschraube von der Außenluft ab. Will nun das Magnesium keinen Stickstoff mehr absorbieren und zeigt auch das bei der Funkenstrecke *f* beobachtete Spektrum das nahezu vollständige Verschwinden des Stickstoffs an, so erhitzt man zum Schluß das mit metallischem Lithium gefüllte Rohr *l*, wodurch die letzten Spuren von Stickstoff rasch aufgenommen werden. Man

Fig. 93.



Darstellung von Argon.

k Waschflasche mit Kalilauge, *t* Trockenrohre mit Natronkalk, *s* Waschflasche mit Schwefelsäure, *p* und *p'* Phosphorpenoxydrohre, *s'* Rohr mit Bimsstein und Schwefelsäure, *l* Eisenrohr mit Lithium, *cr* Eisenrohr mit Bleichromat, *g* Gasuhr zur Bewegung des Kreisstromes, *m* Manometer, *f* Funkenstrecke.

verschließt nun die beiden Hähne des Ballons *b* und bringt die hier gesammelte Argonmenge in Sicherheit. Das in den übrigen Teilen des Kreisstromes enthaltene Argon drückt man mit Hilfe von Kohlendioxyd heraus und fängt es über Kalilauge auf. Die so erhaltene Portion des Gases ist weniger rein, leistet aber vorzügliche Dienste bei einer Wiederholung der Darstellungsoperation. Läßt man nämlich einen solchen Argonvorrat zum Anfange der Operation anstatt Luft durch *k* eintreten, so wird die Dauer des Versuches natürlich ganz erheblich abgekürzt und man kann mit der gleichen Menge von Magnesiumpulver einen größeren Ballon *b* mit Argon anfüllen.

An Stelle des Magnesiums kann man sich auch des erst ganz neuerdings im Handel erhältlichen Calciummetalles zur Absorption des Stickstoffs und Sauerstoffs der Luft bedienen, welches in Form feiner Späne angewandt wird. Auch in diesem Falle (vgl. S. 228 Anmerkung) ist es unzweckmäßig,

Argondarstellung
mittels
Calciums.

den Sauerstoff der Luft vorher zu entfernen, da die dadurch bewirkte Metallersparnis zu gering ist und andererseits gerade die Anwesenheit des Luftsauerstoffs zur Temperaturerhöhung im inneren des Eisenrohres und damit auch zur flotten Stickstoffbindung wesentlich beiträgt.

Argon mit
Calcium-
karbid.

Auch Calciumkarbid absorbiert bei Glühhitze lebhaft den (vorher von Sauerstoff mittels Phosphor befreiten) Luftstickstoff, namentlich leicht bei Gegenwart von Chlorcalcium, und hinterläßt Argon, welches in diesem Falle freilich meist noch durch Kohlenstoffverbindungen verunreinigt ist.

Argon nach
Cavendish.

Eine ganz andere Methode, um Argon aus Luft zu gewinnen, beruht auf dem Verfahren von Cavendish (vgl. bei Stickstoff). Man mischt die Luft mit überschüssigem Sauerstoffgas und bewirkt durch elektrische Entladung die Vereinigung des Stickgases mit Sauerstoff zu Salpetersäure unter Mitwirkung von Wasserdampf. Diese Umsetzung wird außerordentlich erleichtert durch die Anwesenheit von Ammoniakgas, welches sich mit der entstehenden Salpetersäure sofort zu festem Ammoniumnitrat vereinigt. Statt durch elektrische Entladung kann man eine solche Verbrennung des Luftstickstoffs auch durch Knallgasexplosion einleiten und die Absorption der Salpetersäure statt durch Ammoniak durch Alkalilauge bewirken.

Eigen-
schaften.

Das Argon ist ein vollkommenes (S. 25), den Gasgesetzen mit großer Genauigkeit gehorchendes einatomiges Gas, dessen Gasdichte ($H_2 = 2$), Atomgewicht und Molekulargewicht durch eine und dieselbe Zahl 39,60 ausgedrückt wird. Die spezifische Wärme bei konstantem Druck beträgt 0,123 (Dittenberger), das Verhältnis der beiden spezifischen Wärmen, berechnet aus der in geräumigen Röhren bestimmten Schallgeschwindigkeit, hat nach Dorn den Wert 1,67. Die Ausströmungsgeschwindigkeit (S. 80) bestätigt die Einatomigkeit (S. 42) des Argons (Donnan). Das Lichtbrechungsvermögen ist etwas kleiner, die Viskosität erheblich größer als diejenige der Luft. Der Brechungsindex beträgt 0,97, die Viskosität 1,22 (Luft = 1). Das Argon verdichtet sich erst bei sehr niedriger Temperatur und siedet bei $-186,1^{\circ}$ (Ramsay und Travers, aus Dampfdruckmessungen berechnet). Wenige Grade unterhalb seines Siedepunktes erstarrt es zu einer eisähnlichen Masse, welche bei $-187,9^{\circ}$ schmilzt. Die kritische Temperatur liegt bei $-117,4^{\circ}$, dabei beträgt der kritische Druck 52,9 Atmosphären.

Spektra.

Das Argon leitet den elektrischen Strom wesentlich besser als die zweiatomigen Gase und gibt bei der elektrischen Entladung je nach dem im Plückerrohr vorhandenen Drucke und auch je nach der Natur des angewandten Stromes Spektra, welche alle sehr linienreich sind, aber untereinander wesentliche Verschiedenheiten aufweisen. Bei sehr starker Verdünnung und Spannung (unter 1 mm Druck) treten die blauen Linien, bei einem Drucke von etwa 3 mm und geringerer Spannung die roten Linien stärker hervor; bei sehr starken Stromintensitäten und Konzentrationen von 20 mm an ändert sich die Helligkeit der Linien (weißes Spektrum von Eder und Valenta). Bei noch größerer Konzentration (100 bis 200 mm Druck) erhält man wieder ein wesentlich anderes Bild, welches helle grüne Linien enthält. Das rote, das blaue und das grüne Argonspektrum sind auf Tafel II (S. 226), nach der Natur gezeichnet, wiedergegeben. Alle drei Spektra haben nur zwei verhältnismäßig schwache Linien in Rot ($\lambda = 707$ und $\lambda = 696$) miteinander gemeinsam.

Argon ist in Wasser löslich, und zwar bei Zimmertemperatur etwa 40 ccm im Liter. Infolgedessen findet man natürlich auch etwas Argon im Meerwasser, Flußwasser, Seewasser und Regenwasser. Die argonhaltigen Quellen, von denen oben (S. 228) die Rede war, enthalten das Edelgas teils gelöst, teils in Gasform. Löslichkeit.

Verbindungen des Argons sind nicht bekannt; die hierüber hier und da gemachten Mitteilungen beruhen auf Irrtümern. Über das chemische Verhalten des Argons läßt sich daher vor der Hand nichts weiter aussagen, als daß es ein außerordentlich inertes Gas ist, welches mit keinem bekannten chemischen Stoffe reagiert. Da dieses Gas nur ein Atom im Molekül enthält, so muß es ein Grundstoff sein. Es ist jedoch nicht ausgeschlossen, daß die als Argon bezeichneten Luftrückstände noch Beimengungen anderer inerte Gase enthalten und daß die Eigenschaften des reinen Argons noch etwas andere sind als die des bis jetzt untersuchten Luftrückstandes. Jedenfalls enthält alles Argon Spuren von Helium, wie sich bei der spektroskopischen Untersuchung mit Sicherheit ergibt. Die Behandlung mit flüssigem Wasserstoff oder das Waschen mit flüssigem Sauerstoff sind die besten Mittel, um Spuren solcher Fremdgase aus dem Argon zu entfernen: die Atmolyse (Diffusion durch poröses Material) reicht dazu nicht aus. Chemisches Verhalten.

Cavendish beobachtete im Jahre 1785, daß ein Rückstand von etwa 0,6 Vol.-Proz. hinterbleibt, wenn man aus der Luft den Sauerstoff und den Stickstoff entfernt. Rayleigh fand 1894, daß atmosphärischer (argonhaltiger) Stickstoff um $\frac{1}{2}$ Proz. schwerer ist als reiner Stickstoff (vgl. S. 159). Rayleigh und Ramsay stellten daher größere Mengen des von Cavendish erwähnten Rückstandes her, nach Methoden, welche den oben beschriebenen ähnlich sind, und wiesen nach, daß wir es hier mit einem eigentümlichen Grundstoffe zu tun haben, der noch verschiedene ihm in den chemischen Eigenschaften ähnliche Begleiter besitzt. Geschichtliches.

Krypton, Kr.

Atomgewicht 81,20. Molekulargewicht 81,20. Schmelzpunkt -169° . Siedepunkt -152° . Gasdichte 81,20 ($H_2 = 2$); 2,82 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,365 g.

Die hochsiedenden Begleiter des Argons können aus den beim Verdunsten größerer Mengen flüssiger Luft hinterbleibenden Rückständen herausgearbeitet werden. Diese Rückstände sind ziemlich reich an Krypton, einem Edelgase, dessen Spektrum (vgl. Tafel II, S. 226) namentlich durch eine grüne Linie von der Wellenlänge 558μ auffällt, die auch bei unreinem Gase schon sehr hervortritt und identisch mit der grünen Linie des Nordlichtes ist. Auch durch die Koinzidenz zahlreicher übriger Linien ist das Vorkommen des Kryptons in der Polarluft bei den Nordlichterscheinungen sicher nachgewiesen. Von der gewöhnlichen Luft enthalten 7000 kg etwa 1 g Krypton. Krypton in der Polarluft.

Xenon, X.

Atomgewicht 127,10. Molekulargewicht 127,10. Schmelzpunkt -140° . Siedepunkt -109° . Gasdichte 127,10 ($H_2 = 2$); 4,42 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 100 ccm wiegen 0,572 g.

Nitron Nr. 222.

In äußerst geringer Menge ist endlich in diesen Lufrückständen ein noch schwereres Edelgas enthalten, welchem Ramsay und Travers den Namen Xenon erteilt haben. Das Spektrum des Xenons (vgl. Tafel II, S. 226) ist namentlich durch eine Anzahl blauer Linien ausgezeichnet, unter denen diejenige von der Wellenlänge 492μ die größte Lichtstärke besitzt. Es muß aber wohl beachtet werden, daß das Xenon, ebenso wie das Argon, sehr verschiedenartige Spektralbilder liefert, je nach den Bedingungen, unter denen man die Entladung durch die Röhre gehen läßt. Xenon ist trotz seines allgemeinen Vorkommens in der Luft ein äußerst seltener und wertvoller Stoff, weil 40 000 kg Luft nur etwa 1 g Xenon enthalten.

Die atmosphärische Luft.

Siedepunkt: Inkonstant, beginnt bei -195° zu sieden. Spezifisches Gewicht im flüssigen Zustande (Wasser = 1): 0,9 bis 1,13 (je nach dem Sauerstoffgehalte). Gasdichte 28,755 ($H_2 = 2$). Absolutes Gewicht: 100 ccm unter Normalbedingungen wiegen 0,1293 g, kohlenstofffrei 0,129278 g. Über die prozentische Zusammensetzung trockener Luft vgl. die Tabellen im Text. Der Wasserdampfgehalt der Luft beträgt im Durchschnitt 1,3 Volumprocente (oder 0,84 Gewichtsprocente).

Unter Atmosphäre (vom griechischen *ἄτμος*, *atmos*, der Dunst und *σφαῖρα*, *sphaira*, die Kugel) oder atmosphärischer Luft verstehen wir die unseren Planeten umgebende gasförmige Hülle, welche in innigster Beziehung zum Lebensprozesse der Tiere und Pflanzen steht. Die wesentlichsten, für die vegetativen Prozesse unumgänglich notwendigen Bestandteile der Luft sind Sauerstoff, Stickstoff, Wasserdampf und Kohlendioxyd, sowie die in sehr kleiner Menge in der Atmosphäre vorkommenden Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff (Ammoniumnitrit und Ammoniumnitrat). Die Luft ist ein Gemenge aller dieser wichtigen Substanzen, zu denen sich noch die Edelgase gesellen, die bis jetzt mehr ein theoretisches Interesse besitzen, da von einer Bedeutung dieser Stoffe für die Tier- oder Pflanzenwelt bislang noch nichts bekannt geworden ist. Auch eine kleine Menge freien Wasserstoffgases ist in der Luft nachgewiesen (Gautier). Unter allen diesen Substanzen überwiegen der Menge nach die beiden Hauptgase Stickstoff und Sauerstoff außerordentlich; unter Berücksichtigung der neueren Arbeiten von Hann können wir die Zusammensetzung der Luft folgendermaßen angeben.

Bestandteile trockener Luft pro 1 cbm und pro 1 kg.

780,3 Liter Stickstoff	= 975,80 g	755,14 g Stickstoff	= 603,81 Liter
209,9 „ Sauerstoff	= 299,84 „	231,47 „ Sauerstoff	= 162,03 „
9,4 „ Argon	= 18,76 „	12,92 „ Argon	= 7,24 „
0,3 „ Kohlendioxyd	= 0,59 „	0,46 „ Kohlendioxyd	= 0,23 „
0,1 „ Wasserstoff	= 0,01 „	0,01 „ Wasserstoff	= 0,08 „
1000,0 Liter = 1 cbm Luft = 1293,00 g.		1000,00 g = 1 kg Luft = 773,39 Liter.	

Als Begleiter des Argons sind auch Helium, Neon, Krypton und Xenon in der Luft enthalten, aber nur in sehr geringen Mengen:

Gehalt von 1 cbm Luft an seltenen Edelgasen.

0,015	Liter Neon	= 0,01339 g
0,0015	„ Helium	= 0,00027 „
0,00005	„ Krypton	= 0,00018 „
0,000006	„ Xenon	= 0,00003 „

Der Gehalt der Luft an Methan ist schwankend, bewegt sich aber auch in sehr geringen Grenzen (Gautier).

Auf den Gehalt der Luft an Sauerstoff, Stickstoff und Argon bleiben alle Verhältnisse des Klimas, der Erhebung über die Meeresfläche, der geographischen Breite, der Vegetation fast ohne bemerkbaren Einfluß; es besitzt die Luft somit eine Unveränderlichkeit der Zusammensetzung, welche bei dem Umstande, daß derselben durch die zahllosen Verbrennungs- und Oxydationsprozesse auf unserer Erdoberfläche, sowie durch die Respiration so vieler Millionen von Tieren und Menschen in jedem Augenblicke unseres Daseins große Quantitäten Sauerstoff entzogen werden, unverständlich bleiben würde, wüßte man nicht, daß der Sauerstoff vermittelt der Pflanzen wieder in die Luft zurückkehrt (S. 99, vgl. auch bei Kohlenstoff).

Viel weniger konstant ist der Gehalt der Luft an Wasserdampf, welcher im Durchschnitt dem Gewicht nach 0,84 Proz. beträgt. Da die Dichte des Wasserdampfes nur 0,62 beträgt, so ist feuchte Luft leichter als trockene. Auch der Kohlendioxydgehalt ist gewissen Schwankungen unterworfen; er scheint in einer gewissen Höhe etwas größer zu sein (0,033 Proz.) als zu ebener Erde (0,029 Proz.), weil hier die Vegetation durch ihren ständigen großen Kohlendioxydbedarf den Gehalt herabmindert, während Vulkane und Schlote die oberen Luftschichten mit Kohlendioxyd anreichern. Auch der an sich sehr minimale Gehalt der Luft an Ozon steigt nach Thierry in größeren Höhen bis zum vierfachen des Normalen, d. h. bis auf gegen 0,1 mg pro Kubikmeter.

Wassergehalt, Kohlendioxydgehalt, Ozongehalt der Luft.

Von einigen Forschern des Altertums, deren Ansichten, obwohl durch keine richtigen Beobachtungen und Versuche gestützt, jahrtausendlang die herrschenden wurden, ist die Luft als ein einfacher Körper, also als ein Grundstoff oder Element, angesehen worden. Die Gründe, welche uns zwingen, die Luft nicht als eine chemische Verbindung, sondern als ein Gemenge aufzufassen, sind folgende:

1. In der atmosphärischen Luft finden sich die Eigenschaften sowohl des Sauerstoffs wie des Stickstoffs wieder, nur durch ihre gleichzeitige Gegenwart modifiziert, während durch Verbindung solcher Grundstoffe neue Körper mit neuen Eigenschaften entstehen.

2. Die Erfahrung lehrt, daß bei der chemischen Vereinigung zweier Gase stets Wärme frei wird; wenn man aber Stickstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse mischt, wie sie in der Luft enthalten sind, so bemerkt man keinerlei Wärmeentwicklung, und das Gemenge besitzt gleichwohl alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

3. Es ist ein allgemein gültiges Gesetz, daß sich Gase stets nach einfachen Raumverhältnissen chemisch vereinigen. Das der gefundenen Zusammensetzung am meisten sich nähernde einfache Raumverhältnis der Bestandteile der atmosphärischen Luft wäre aber 80 Proz. Stickstoff und 20 Proz. Sauerstoff. Diese Zahlen entfernen sich von den gefundenen viel zu sehr, als daß man die Differenz Beobachtungsfehlern oder der Unvollkommenheit der Methode zuschreiben könnte, wozu man um so weniger

berechtigt ist, als die nach den verschiedensten Methoden ausgeführten Luftanalysen stets zu demselben Resultate geführt haben.

4. Ein Liter Wasser von 0°, mit atmosphärischer Luft in Berührung, löst nach L. W. Winkler 28,64 ccm davon auf. Treibt man aber diese Luft aus dem Wasser aus und analysiert sie, so findet man, daß sie nicht die Zusammensetzung besitzt wie die atmosphärische Luft, was doch der Fall sein müßte, wenn die Luft eine chemische Verbindung wäre, sondern man findet sie sauerstoffreicher. 100 Raumteile einer solchen, vom Wasser aufgelösten Luft enthalten $35\frac{1}{2}$ Raumteile Sauerstoff und $64\frac{1}{2}$ Raumteile Stickstoff.

Die Luft ist ein schlechter Wärme- und Elektrizitätsleiter, namentlich im trockenen Zustande; ein Liter davon wiegt unter Normalbedingungen 1,293 g. Sie läßt sich bei niedriger Temperatur verflüssigen, wobei Kohlendioxyd, falls es nicht vorher entfernt ist, sich im festen Zustande abscheidet. Nach dem Filtrieren der trüben Flüssigkeit hinterbleibt eine klare Mischung flüssigen Stickstoffs und Sauerstoffs, welche bereits bei dem Siedepunkte des Stickstoffs zu kochen beginnt. Während ein Gemisch flüssigen



Weinhold'sches Gefäß für flüssige Luft.

Stickstoffs mit flüssigem Sauerstoff in dem atmosphärischen Verhältnis ein spezifisches Gewicht von 0,9 besitzt, sinkt die 50 bis 55 Proz. Sauerstoff enthaltende Mischung, in genügenden Mengen in Wasser gegossen, darin unter. Je mehr Stickstoff die flüssige Luft verliert, desto bläulicher wird ihre Farbe und desto höher gleichzeitig ihr Siedepunkt und ihr spezifisches Gewicht. Der schließlich hinterbleibende Sauerstoff mit einem Gehalte von 7,6 Proz. Fremdgasen siedet nach Holborn und Wien bei $-183,2^{\circ}$, also immer noch etwas niedriger als reiner Sauerstoff. Die Ursache ist, außer in dem Argongehalte dieses

Eigenschaften der atmosphärischen Luft.

Flüssige Luft.

Rückstandes, namentlich darin zu suchen, daß flüssiger Sauerstoff mit außerordentlicher Zähigkeit einige Prozente Stickstoff festhält (S. 160). Flüssige Luft läßt sich nur in offenen Gefäßen aufbewahren. Man benutzt dazu nach Weinhold doppelwandige Gefäße, deren Mantelraum sehr sorgfältig evakuiert ist, um die Wärmezufuhr durch Leitung auszuschließen. Vorzügliche Dienste leistet namentlich das neuerdings von Weinhold konstruierte vierwandige Gefäß (Fig. 94), in welchem sich 20 bis 50 ccm flüssige Luft mehrere Stunden lang im stationären Zustande halten. Zur längeren Aufbewahrung flüssiger Luft benutzt man Vakuumentgefäße, welche zur Abhaltung der strahlenden Wärme versilbert sind. Auf diese Weise gelingt es, ein Quantum von ein bis zwei Litern flüssiger Luft 8 bis 14 Tage lang zu erhalten, da der tägliche Verlust nur etwa 100 g beträgt.

Aufbewahrung flüssiger Luft.

Wegen der Tendenz der Luft, in den flüssigen Zustand überzugehen, zeigen Luftthermometer bei solchen Temperaturen, die nicht weit vom Siedepunkte der Luft abliegen, nicht mehr ganz richtig. Gegen ein Wasserstoff- oder Heliumthermometer (S. 32) zeigt das Luftthermometer bei -185° um einen halben Grad, bei -190° schon um $0,7^{\circ}$ zu niedrig.

Luftthermometer weichen etwas vom Wasserstoffthermometer ab.

Der jährliche mittlere Druck, welchen die Luft an der Meeresfläche (Atlantischer Ozean unter dem 45. Grade nördl. Breite) ausübt, ist gleich dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe oder 1,033 kg pro Quadratcentimeter. Der Luftdruck und die Dichtigkeit der Luft nehmen mit der Erhebung über die Meeresfläche ab. Zu Potosi, in einer Höhe von 4296 m, beträgt der Luftdruck nur noch das 0,62fache von demjenigen, welcher am Ufer des Meeres herrscht. Aus Berechnungen ergibt sich, daß in 20 km Höhe der Luftdruck noch 42 mm beträgt, bei 50 km aber nur 0,3, bei 100 km nur noch 0,02 mm. In dieser Höhe scheint die Atmosphäre im wesentlichen aus Wasserstoff ($99\frac{1}{2}$ Proz.) und Helium ($\frac{1}{2}$ Proz.) zu bestehen.

Der mittlere Druck der Luft an der Meeresfläche ist = dem Drucke einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe. Die Dichte der Luft nimmt mit der Erhebung über die Meeresfläche ab.

Auch an der Meeresfläche ist indessen der Druck der Luft gewissen Schwankungen unterworfen, welche in ihrem wechselnden Feuchtigkeitsgehalte, in Luftströmungen und in der sphäroidischen Gestalt der Erde begründet sind.

Unter Barometerstand verstehen wir die Höhe der Quecksilbersäule im Barometer, die nach der Verschiedenheit des Luftdruckes natürlich eine verschiedene und dem Luftdrucke proportional ist. Unter Normalbarometerstand verstehen wir den mittleren Barometerstand an der Meeresfläche (Atlantischer Ozean), d. h. eine Höhe der Quecksilbersäule von 760 mm unter dem 45. Breitengrade (S. 120).

Normalbarometerstand.

Die Permeabilität (Durchdringlichkeit) poröser starrer Körper für atmosphärische Luft ist von großer hygienischer Wichtigkeit. Da der Mensch mit jedem Atemzuge etwa $\frac{1}{2}$ Liter, in der Stunde mehr als $\frac{1}{2}$ cbm Luft einatmet, die wieder ausgeatmete Luft aber in 100 ccm nur 16,03 ccm Sauerstoff und daneben 4,38 ccm Kohlendioxyd enthält, so ist ein Luftwechsel, d. h. die Zufuhr frischer, sauerstoffreicher und kohlen säurearmer Atemluft, ein sanitäres Erfordernis. Der Gesamtverbrauch an Sauerstoff beträgt bei einem erwachsenen Menschen in 24 Stunden $\frac{3}{4}$ kg oder mehr als $\frac{1}{2}$ cbm Sauerstoff; diese Sauerstoff-

Hygienische Bedeutung des Luftwechsels.

Diffusion
der Luft
durch
Mauer-
wände und
durch Text-
ilstoffe.

aufnahme geht nicht allein durch die Lungenatmung, sondern auch durch Hautatmung von statten. In unseren Wohnungen wird nun der zur Gesundheit notwendige Luftwechsel nicht allein durch das Öffnen der Fenster und Türen vermittelt, sondern auch durch die Poren unserer Mauerwände. Je durchgängiger diese sind, desto vollständiger wird der Luftwechsel sein; Ziegel und Sandsteine sind wegen ihrer porösen Beschaffenheit dem Marmor und Granit in dieser Beziehung vorzuziehen. Häuser von Eisen und Glas, durch welche eine Diffusion schwierig oder nicht stattfindet, sind wegen mangelnden Luftwechsels nicht wohnlich. Die Schädlichkeit feuchter Wohnungen beruht zum Teil darauf, daß die Feuchtigkeit die Poren der Bausteine wie des Mörtels in Form kleiner Wassersperren verschließt, und letztere dadurch für die Diffusion der Luft untauglich macht. Die Verwendung luftdichter Materialien, wie z. B. Gummi, zu Kleidungsstoffen, ist aus dem erörterten Grunde nur in sehr engen Grenzen zulässig, denn den Gummistoffen fehlt die Luftdurchlässigkeit, die den porösen Textilstoffen in sehr vollkommenem Maße eigen ist.

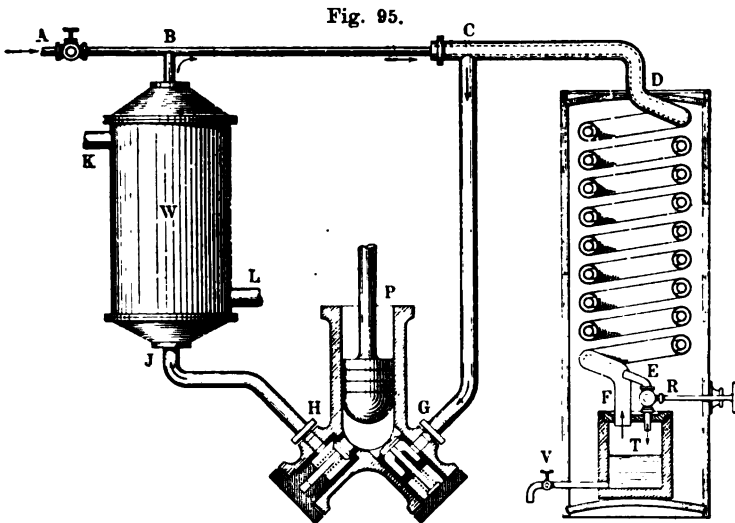
Eudiometri-
sche Me-
thoden.

Die Methoden, deren man sich bedient, um die Zusammensetzung der Luft, sowohl der frischen als auch solcher, die durch Atmungs- oder Verbrennungsvorgänge verändert ist, zu ermitteln, heißen eudiometrische. Sie beruhen alle darauf, daß man einem vorher genau gemessenen Volumen Luft mittels eines leicht oxydierbaren Körpers, wie Wasserstoff, Phosphor, fein verteiltes Eisen u. a. m., den Sauerstoff entzieht, und das Volumen des verschwundenen Sauerstoffgases, oder das des rückständigen Stickstoffgases durch Messung bestimmt. Geschieht die Sauerstoffentziehung durch Wasserstoff, so setzt dieselbe die chemische Vereinigung des in der Luft enthaltenen Sauerstoffs mit dem Wasserstoff durch den elektrischen Funken voraus. Man bestimmt, unter Berücksichtigung des Druckes und der Temperatur, das in einer Meßröhre (Eudiometer) über Quecksilber abgesperrte, zu analysierende Luftvolumen genau, läßt etwa die Hälfte dieses Volumens an Wasserstoffgas hinzutreten, mißt das Volumen des Gasgemenges und veranlaßt die Verpuffung, indem man einen elektrischen Funken durch dasselbe schlagen läßt (S. 246). Sofort steigt das Quecksilber im Eudiometer, da nun natürlich ein Teil des Gases, nämlich der darin vorhandene Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasserstoff, verschwunden ist. Nachdem sich das Eudiometer abgekühlt hat, mißt man das rückständige Gasvolumen. Da sich zu Wasser 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff vereinigen, so ist ein Drittel des verschwundenen Gases Sauerstoff gewesen, und damit der Sauerstoff bestimmt.

Die Menge des Wassers und der Kohlensäure in der Luft wird gewöhnlich bestimmt, indem man gemessene Volumina Luft durch vorher genau gewogene Röhren leitet, welche Substanzen enthalten, die das Wasser und die Kohlensäure vollständig zurückhalten. Zur Bestimmung des Wassers dienen mit Chlorcalcium gefüllte Röhren, zur Bestimmung der Kohlensäure mit Kalihydrat gefüllte. Ihre Gewichtszunahme entspricht dem Wasser- und Kohlensäuregehalte für das durchgeleitete Luftvolumen.

Technik und Experimente.

Zur Verflüssigung der Luft dienen Apparate von Tripler, von Hampson und von Linde. Letzterer Apparat besteht im wesentlichen aus einem metallenen Doppelrohre von einigen hundert Metern Länge, welches der Raumersparnis halber spiralförmig aufgewunden wird und auf unserer Fig. 95 im Durchschnitt sichtbar ist. Das innere Rohr hat etwa 3 cm, das äußere Rohr 6 cm Durchmesser im Lichten. Dieses Doppelspiralrohr, in welchem bei der Inbetriebsetzung des Apparates allmählich eine sehr niedrige Temperatur entsteht, die schließlich zur Verflüssigung aller Luftbestandteile führt, muß gegen Erwärmung von außen her sehr sorgfältig geschützt werden, was zweckmäßig durch Einbetten in Eiderdaunen oder in entfettete Wolle bewirkt wird. Durch das Ventil *A* läßt man Preßluft in den Apparat



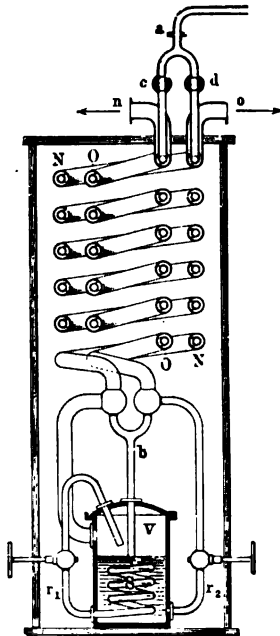
Schema des Apparates von Linde zur Darstellung flüssiger Luft.

E innere Schlange hohen Druckes, F äußere Schlange niederen Druckes, B Reduktionsventil, T Reservoir für flüssige Luft, P Pumpe, W Wasserkühler.

eintreten und erzeugt durch die Pumpe *P* und genaue Einstellung des Drosselventiles *B* solche Verhältnisse, daß der Druck in dem inneren Rohre etwa 200 Atmosphären, in dem äußeren Spiralarohre dagegen nur etwa 20 Atmosphären beträgt. Unter diesen Verhältnissen kann die Pumpe *P*, welche Luft von 20 Atmosphären Druck bei *G* ansaugt (stündlich ungefähr 20 cbm), natürlich bedeutend mehr Arbeit leisten, als wenn gewöhnliche Luft von nur einer Atmosphäre Druck in die Pumpe einströmen würde; sie befördert 20 mal soviel Luft. Diese Luft tritt bei *H* unter einem Drucke von etwa 200 Atmosphären natürlich in stark erhitztem Zustande aus und geht bei *J* durch einen Kühler, der bei *L* mit kaltem Wasser gespeist wird, welches bei *K* wieder ausfließt. So wieder auf gewöhnliche Temperatur abgekühlt, geht die Luft unter der genannten starken Pressung über *B* in dem 3 cm weiten Metallrohre weiter, welches bei *C* in das umschließende Spiralrohr von 6 cm Weite eintritt und dasselbe nach einigen hundert Metern Spiralswindung bei *E* wieder verläßt. Hier befindet sich einer der wichtigsten

Teile des ganzen Apparates, nämlich das Reduzierventil *E*, welches so eingestellt wird, daß der Druck hinter *E* nur noch 20 Atmosphären beträgt. Beim Ausströmen aus diesem Drosselventile tritt nun eine Abkühlung ein, da die hier ausströmende Luft die in dem weiten Spiralrohre enthaltene, immer noch auf 20 Atmosphären zusammengedrückte Luft vor sich herreibt und dadurch Arbeit leistet. Die abgekühlte Luft tritt aus dem Bassin *T* bei *F* in das Schlangenrohr von 6 cm Durchmesser ein, um über *D*, *C* und *G* zur Pumpe *P* zurückzukehren. Auf dem ganzen, mehrere hundert Meter langen Wege von *F* bis *D* kann diese abgekühlte Luft, da die Spirale von außen mit Wärmeschutzmasse sorgfältig umkleidet ist, nur auf Kosten der

Fig. 96.



Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft durch Verflüssigung.

das engere Spiralrohr durchfließenden Luft höherer Spannung Wärme aufnehmen. Dieser Wärmeaustausch ist aber ein sehr vollständiger, da beide Luftströme nach dem Prinzip des Gegenstromes aneinander vorbeigeführt werden. Der Erfolg ist der, daß die Luft hoher Pressung bei *E* mit immer niedrigerer Temperatur aus dem Doppelrohre austritt, sich bei der Expansion in dem Gefäße *T* immer noch weiter abkühlt und so im Laufe einiger Stunden die Temperatur von -193° erreicht. Da dies der Siedepunkt der Luft ist, so findet eine weitere Abkühlung nicht statt, sondern von nun an verdichtet sich die Luft in dem Gefäße *T* zur Flüssigkeit, und wenn man die so aus dem Stromkreise verschwindende Luft mit Hilfe des Ventils *A* ständig durch neue Preßluft ersetzt, so erhält man pro Stunde einige Liter flüssiger Luft. Durch Öffnen des Ventils *V* läßt man die flüssige Luft ausfließen und fängt sie in Holzeimern auf; sie ist milchig trübe von in festem Zustande ausgeschiedenem Kohlendioxyd und muß daher durch ein Faltenfilter filtriert werden; man sammelt das krystallhelle, bläuliche Filtrat zweckmäßig in einem Weinhold'schen Gefäße (S. 238). Ein durchsichtiges Vakuumgefäß wird neuerdings auch unter dem Ventil *V* (Fig. 95) angeordnet und meist mit dem Apparate fest verbunden. Die diesem Vakuumgefäße bei gewöhnlichem Atmosphären-

drucke entströmende kalte Luft kann dann auch noch zur Vorkühlung der Preßluft dienen.

Da flüssige Luft bei der fraktionierten Destillation im wesentlichen zunächst Stickstoff verliert, während der durch seine blaue Farbe ausgezeichnete Sauerstoff flüssig zurückbleibt, so läßt sich das Verflüssigungsverfahren auch zur Scheidung des Luftstickstoffs vom Luftsauerstoff und zur Darstellung von Sauerstoff aus atmosphärischer Luft verwenden, wie in Fig. 96 schematisch dargestellt ist. Die komprimierte Luft verteilt sich bei *a* in zwei Gegenstromapparate (*N* und *O*), vereinigt sich wieder bei *b*, strömt durch die im Sammelgefäße liegende Rohrspirale *S* und gelangt endlich durch das Regulierventil *r*₁ zum Ausfluß in das Sammelgefäß, wobei ein Teil (vorwiegend Sauerstoff) sich verflüssigt, während ein anderer Teil (vorwiegend Stickstoff) durch den Gegenstromapparat *N* zurück-

kehrt und bei n die Maschine verläßt. Durch Vermittelung der in der Flüssigkeit liegenden Spirale S gibt die komprimierte Luft Wärme an die Flüssigkeit ab und veranlaßt dadurch die Verdampfung eines mehr oder weniger großen Teiles derselben (in erster Linie des noch vorhandenen Stickstoffs). Das Regulierventil r_2 gestattet, den Austritt der Flüssigkeit aus dem Sammelgefäße so zu gestalten, daß das Flüssigkeitsniveau beliebig verändert und dadurch die Größe der wirksamen Heizfläche der Spirale S dem Wärmebedarf angepaßt werden kann, wie er zur Erzielung einer bestimmten Reinheit des Sauerstoffs erforderlich ist. Die durch r_2 ausgetretene Flüssigkeit (mehr oder weniger reiner Sauerstoff) gelangt in den Gegenstromapparat und nimmt daselbst von der entgegenströmenden komprimierten Luft die Wärme auf, welche einerseits zur Verdampfung und andererseits zum Ausgleich der Temperatur erforderlich ist.

Die Verteilung der komprimierten Luft bei a erfolgt durch Vermittelung der beiden Ventile c und d so, daß die Austrittstemperaturen der Gase bei n und o gleich und nur um wenige Grade niedriger sind als die ursprüngliche Eintrittstemperatur der komprimierten Luft. Auf solche Weise ist nur diejenige Kälteleistung der Maschine erforderlich, welche zur Deckung der unvermeidlichen Verluste dient, und es ist möglich, pro Pferdestärke und Stunde (pro Pferdestunde) 5 cbm Luft in Sauerstoff und Stickstoff zu scheiden. Für die Herstellung von 1 kg technisch reinem Sauerstoff braucht man also ungefähr 1 kg Kohle, wenn die nötige Energie durch eine Dampfmaschine geliefert wird. Neuerdings findet diese Methode namentlich da besondere Beachtung, wo es auf die technische Darstellung von Stickgas ankommt. In jedem Falle ist zu beachten, daß die in unserer schematischen Zeichnung angegebene Vorrichtung zur Scheidung der beiden Gase aus den mehrfach erörterten Gründen (vgl. S. 160, 237) nicht ausreicht, daß vielmehr ausgiebige Fraktionierungseinrichtungen, etwa nach Art der Spirituskolonnen, dazu nötig sind.

Die Demonstrationen mit flüssiger Luft gehören zu den glänzendsten Experimenten, die wir überhaupt kennen. Man stelle folgende Versuche an:

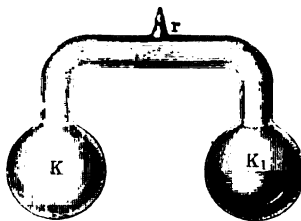
1. Flüssige Luft ist, namentlich wenn sie schon einige Zeit gestanden hat, schwerer als Wasser (vgl. S. 236); gießt man eine nicht zu kleine Menge davon in ein großes Becherglas voll Wasser, so sinkt sie in mächtigen Tropfen zu Boden, wird aber von Zeit zu Zeit durch die Vergasung wieder an die Oberfläche getrieben.

2. Ein Doppelkugelrohr KK_1 (Fig. 97) wird mit destilliertem Wasser beschickt und nach sehr vollständigem Evakuieren bei r abgeschmolzen. Man taucht K in flüssige Luft ein: sofort erstarrt das Wasser in K_1 unter Aufwallen zu Eis, welches allmählich nach K herübersublimiert (E. Erdmann).

3. Rohe flüssige Luft ist getrübt durch Beimengungen (Wasser, Kohlendioxyd), welche bei der niederen Temperatur fest sind. Ihre Entfernung gelingt leicht durch ein Faltenfilter, wobei man sich eines Papptrichters bedient. Auch durch Einhängen eines Krystalles Uranylнитrat klärt sich die flüssige Luft, indem der durch die Temperaturveränderung elektrisch gewordene Krystall die suspendierten Partikelchen an sich zieht.

4. Eine auf einem Fuße montierte Bleiglocke wird mit flüssiger Luft gefüllt: etwa 10 Minuten lang bleibt die Flüssigkeit im Leidenfrost'schen

Fig. 97.



Apparat zur Gefrierung des Wassers im Vakuum.

Experimente mit flüssiger Luft.

Zustande, dann erst berührt sie das erkaltete Metall, was sich durch lebhaftes Zischen und Aufschäumen bemerkbar macht. Das nunmehr auf die Temperatur der flüssigen Luft abgekühlte Blei gibt beim Anschlagen mit einem Holzklöppel einen silberhellen Ton.

Fig. 98.



Vakuumglocke.

5. Ein weicher schwarzer Gummischlauch, in flüssige Luft eingetaucht, wird so hart und spröde, daß er mit dem Hammer in kleine scharfkantige Splitter zerschlagen werden kann. Frische Pflanzenteile, namentlich Blüten, zerstäuben nach solcher Abkühlung schon durch den geringsten Stoß.

6. Absoluter Alkohol und Äther, in dünnen Reagenzgläsern in das mit flüssiger Luft gefüllte Weinhold'sche Gefäß gebracht, erstarren beide, aber unter sehr verschiedenen Erscheinungen. Der Äther krystallisiert sofort: die harten weißen Krystalle geben beim Schmelzen sofort wieder eine leicht bewegliche Flüssigkeit. Der Alkohol wird dagegen beim Abkühlen ganz dickflüssig und zäh, wie das ihm chemisch verwandte Glycerin; die Oberfläche zieht sich infolge der Volumkontraktion zu einem tiefen Trichter ein. Schließlich wird die Masse klingend hart wie Glas, bleibt

Fig. 99.

Wasserstrahlpumpe
aus Glas.

Fig. 100.



Vorrichtung zum Filtrieren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen mit der Saugpumpe (f Papierfilter, p Platinikonus, a Schlauchansatz für die Saugpumpe).

aber auch amorph wie dieses; bei schneller Abkühlung bekommt der erstarrte Alkohol Risse und Sprünge.

7. Flüssige Luft, in einem durchsichtigen Weinhold'schen Gefäße (S. 131 u. 236) aufbewahrt, färbt sich mit wachsendem Sauerstoffgehalte

immer deutlicher blau; ein glimmender Span, in das entweichende Gas eingeführt, kommt sofort in lebhaftes Brennen.

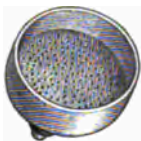
8. In ein gewöhnliches Becherglas mit filtrierter flüssiger Luft taucht man einen glimmenden Span direkt ein: er erlischt nicht etwa in der Flüssigkeit, sondern brennt trotz der in dem Glase herrschenden extrem niederen Temperatur in lebhaftester Weise weiter. Durch die Heftigkeit der Reaktion wird das Glas häufig zertrümmert.

9. Lose Watte wird mit pulverisierter Kohle innig gemischt, mit flüssiger Luft übergossen und mit einem Holzstäbchen tüchtig durchgeknetet. Beim Anzünden brennt das Gemisch ähnlich wie Schießbaumwolle mit sehr großer, intensiv leuchtender Flamme ab: durch Knallquecksilber läßt es sich zur Explosion bringen wie Dynamit.

Diesen Versuchen lassen sich leicht noch viele andere anreihen, z. B. die Isolierung festen Kohlendioxyds aus der Atemluft durch Abkühlung mit flüssiger Luft (vgl. bei Kohlenstoff). Für solche Versuche, bei denen keine extrem niedrigen Temperaturen erforderlich sind, sondern nur -60 bis -80° , kann als Kältebad Weingeist dienen, den man durch Zugabe von wenig flüssiger Luft auf die gewünschte Temperatur abkühlt (Ruff).

Viele chemische Substanzen verändern sich an der Luft, indem entweder der Sauerstoff oder das Kohlendioxyd oder der Wasserdampf der Luft chemisch auf sie einwirkt. Solche Substanzen lassen sich nur im luftleeren Raume unverändert aufbe-

Fig. 101.



Nutschenfilter aus Porzellan.

Fig. 102.



Vakuumglocke.

Nutschenfilter mit Gummiring, auf eine Saugflasche aufgedichtet.

wahren. Man kann sie zu diesem Zwecke in eine Vakuumglocke (Fig. 98) bringen. Dieser Apparat besteht aus einer Glocke aus starkem Glase, welche auf eine matte Glasscheibe aufgeschliffen und zum Auspumpen der Luft mit einem Hahnrohre versehen ist. Fürchtet man nur die Einwirkung von Feuchtigkeit oder von Kohlendioxyd, so genügt es, die Glocke oder ein gläsernes Gefäß mit aufgeschliffenem Deckel mit einer größeren Menge von konzentrierter Schwefelsäure oder von Natronkalk zu beschicken; eine solche Vorrichtung nennt man Exsikkator, und, wenn gleichzeitig die Luft aus dem Exsikkator ausgepumpt wird, Vakuumexsikkator.

Zur Erzeugung des luftleeren Raumes in chemischen Apparaten bedient man sich nur selten der in physikalischen Laboratorien üblichen Kolbenluftpumpen. Für die subtilsten Arbeiten braucht man die Quecksilberluftpumpe (Fig. 86, S. 224). Sonst leistet die kleine Schlauchdrehpumpe von Prütz treffliche Dienste, zugleich auch als Kompressor. Der meistbenutzte Apparat, der freilich das Vorhandensein einer (städtischen) Wasserleitung voraussetzt, ist aber die Wasserstrahlpumpe. Fig. 99 erläutert die Konstruktion dieser einfachen Vorrichtung, bei welcher ein unter starkem Druck aus feiner Öffnung austretender Wasserstrahl durch Reibung die Luft mit sich reißt und dadurch das Vakuum erzeugt. Man konstruiert diese kleinen Apparate

aus Glas oder auch aus Messing. Die Wasserstrahlpumpe ist zwar nicht imstande, eine absolute Luftleere zu erzeugen, aber wenn sie gut funktioniert und das Wasser unter einem Drucke von mehreren Atmosphären ausströmt, so gelingt es, die Luft so weit auszupumpen, daß nur noch ein der Wasser-tension (S. 75) entsprechender Druck, also bei mittlerer Temperatur 12 mm Quecksilberdruck übrig bleibt.

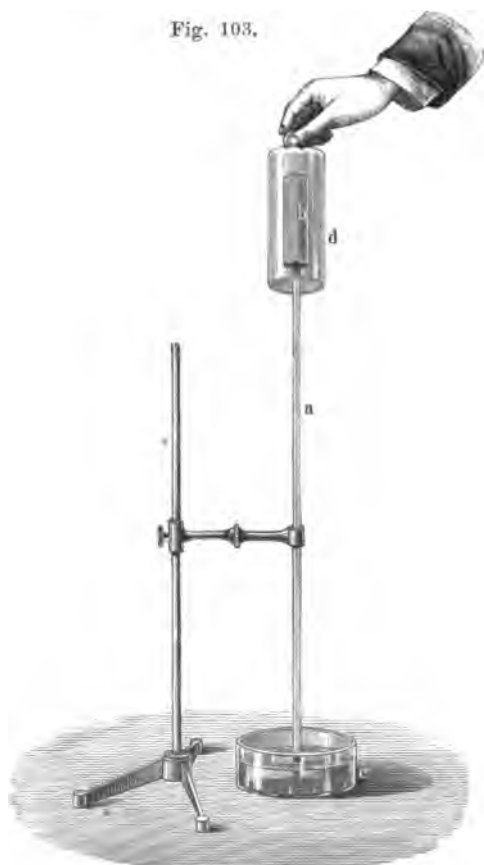
Außer der Verwendung für Vakuumsikkatoren gebraucht man den durch die Wasserstrahlpumpe so leicht zu erzeugenden luftleeren oder wenigstens luftverdünnten Raum noch sehr häufig bei der Destillation (vgl.

bei Salpetersäure S. 174). Die einzelnen Methoden der Vakuumdestillation sollen aber hier nicht näher beschrieben werden, da sie für die anorganische Chemie nicht von so grundlegender Bedeutung sind, als für die spezielle Chemie der Kohlenstoffverbindungen.

Eine sehr wichtige Anwendung, welche man in jedem chemischen Laboratorium von dem Luftdruck macht, ist das Filtrieren mit der Saugpumpe. Das Filtrieren und Auswaschen von Niederschlägen wird nämlich ganz außerordentlich erleichtert und beschleunigt, wenn man mittels der Wasserstrahlpumpe in dem zur Aufnahme des Filtrates bestimmten Gefäße einen luftverdünnten Raum erzeugt. Handelt es sich um das Filtrieren sehr kleiner Flüssigkeitsmengen, so benutzt man die in Fig. 100 (a. S. 242) abgebildete Vorrichtung; das seitliche Ansatzrohr *a* wird mit der Wasserstrahlpumpe verbunden. Um ein Durchreißen des angefeuchteten und sorgfältig in den Trichter eingepaßten Papierfilters *f* zu verhüten, ist der siebartig durchlochete Platinkonus *p* vor dem Auffügen des Filters in die Spitze des Trichters eingesetzt.

Zum Absaugen größerer Niederschlagsmengen oder zur Filtration sehr voluminöser Niederschläge, welche leicht das Filter verstopfen, dient das Nutschenfilter (Fig. 101 und 102, a. v. S.). Dasselbe besteht aus einer mit vielen feinen Löchern versehenen runden Porzellanscheibe, welche in einen Glattrichter eingesetzt werden kann, oder, wie dies unsere Figuren

Fig. 103.



Diffusion der Gase.

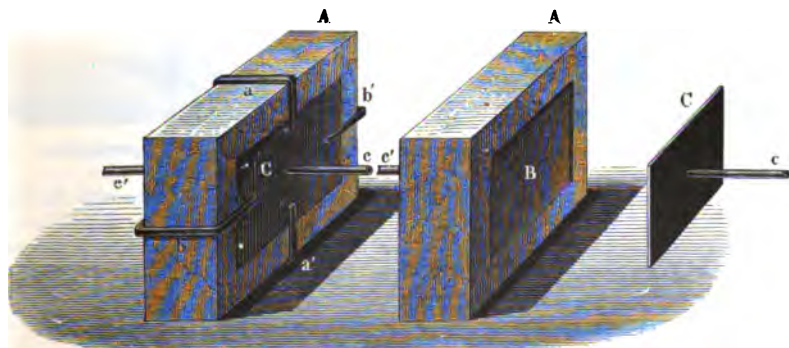
zeigen, direkt mit einem Porzellanrande und angeschweißtem Porzellanrichter geliefert wird. Zur Benutzung bedeckt man die durchlochte Porzellanscheibe (Fig. 101) mit einem kreisrunden Stück Filtrierpapier oder Leinwand, und setzt nach dem Anfeuchten des Filters die Nutsche mit Hilfe eines Gummiringes (ein Stück weiten Gummischlauches) auf eine Saugflasche auf.

Die Diffusion der Gase durch poröse Scheidewände läßt sich folgendermaßen erläutern (Fig. 103).

Diffusions-
versuche.

a ist eine 90 bis 95 cm lange Glasröhre von 1 cm im Lichten, an deren eines Ende eine Tonzelle *b*, wie sie zu galvanischen Elementen gebraucht wird, mittels Gyps luftdicht angekittet ist. Das untere offene Ende der Röhre taucht in eine Schale *c* mit gefärbtem Wasser. Füllt man nun eine Glasglocke *d* mit Leuchtgas oder mit Wasserstoffgas und senkt dieselbe, so wie es die Abbildung versinnlicht, über die Tonzelle, so beobachtet man, indem der Wasserstoff oder das Leuchtgas durch die Tonzelle sehr rasch diffundiert, sofort lebhaft Gasentwicklung aus der unter das Wasser tauchenden, unteren Mündung der Glasröhre. Nach einigen Sekunden aber tritt Gleichgewichtszustand ein und die Gasentwicklung hört auf. Entfernt

Fig. 104.



Durchblasen von Luft durch Sandstein.

man nun rasch die Glocke, so steigt die Flüssigkeit sofort in der Röhre, unter Umständen bis nahe an die Tonzelle, indem nunmehr das in der Tonzelle befindliche Gemenge von Leuchtgas (oder Wasserstoff) und Luft in die äußere Luft diffundiert.

Um die Durchdringlichkeit der Bausteine für Gase zu erläutern, befestigt man an den beiden Längsseiten eines Bausandsteines *B* mit Klammern *a b a' b'* zwei eiserne Platten *C*, und kann dann, nachdem die ganze Vorrichtung mit luftdichtem Firnis überzogen ist, vermittelst der Röhre *cc'* direkt durch den Stein hindurchblasen (Fig. 104). Saugt man aber durch *c'* Wasser auf, so daß dieses in den Stein gelangt, so gelingt es selbst mit der heftigsten Anstrengung nicht mehr, eine einzige Blase Luft durchzutreiben. Dieser Versuch zeigt, daß feuchte Zimmerwände den für die Gesundheit der Bewohner unerläßlichen Luftwechsel zu vermitteln nicht instande sind.

Petten-
koffers
Apparat zur
Demonstration
der
Porosität
der Bau-
steine.

Um die Absorption des Sauerstoffs der atmosphärischen Luft durch Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur zu zeigen, mißt man ein gewisses, in einem genau kalibrierten Eudiometer enthaltenes und durch Quecksilber abgesperrtes Volumen atmosphärischer Luft, mit Berücksichtigung des Barometer- und Thermometerstandes, genau ab und bringt hierauf eine an einem langen Platindrahte befestigte Phosphorkugel in das Eudiometer ein (Fig. 105, a. f. S.). Um eine solche Phosphorkugel zu erhalten, schmilzt

Absorption
des Sauer-
stoffs der
atmosphä-
rischen Luft.

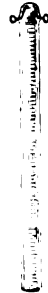
man Phosphor unter Wasser und gießt ihn, stets unter Wasser von etwa 40°C , in eine Pistolenkugelform von kleinem Kaliber. Man sticht in die Form, so lange der Phosphor noch flüssig ist, den an einem Ende ringförmig zusammengedrehten Platindraht und taucht nun die Form in kaltes Wasser, wobei der Phosphor erstarrt. Die Phosphorkugel läßt man so lange in dem

Fig. 105.



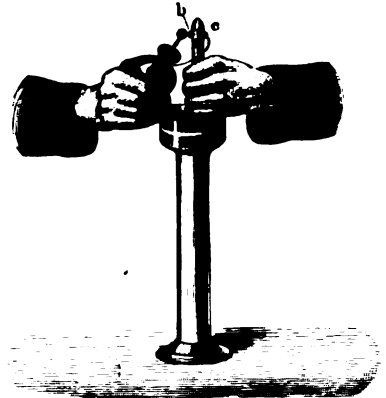
Luft mit Phosphor.

Fig. 106.



Eudiometer.

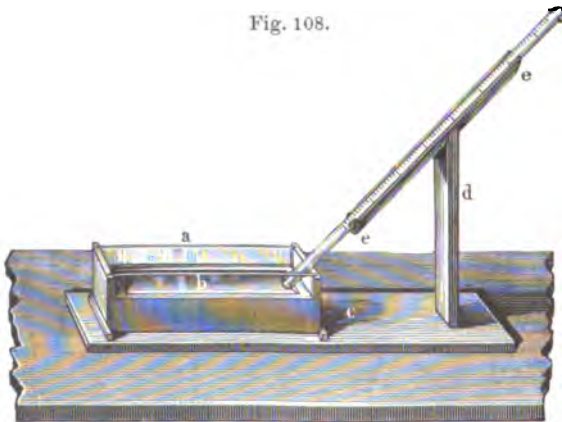
Fig. 107.



Verpuffung von Gasgemischen.

Eudiometer, als noch Volumabnahme stattfindet und sich um dieselbe herum weiße Nebel beobachten lassen. Nach 24 Stunden erfolgt in der Regel keine Volumabnahme mehr. Man zieht hierauf den Phosphor vorsichtig heraus und mißt das rückständige Luftvolumen. Was verschwunden ist, war Sauer-

Fig. 108.



Eudiometer mit Quecksilberwanne.

Fig. 109.



Kork mit Kautschuküberzug.

stoff. Reduziert man das rückständige Luftvolumen auf Normaltemperatur und Normalbarometerstand, so wird die für das verschwundene Sauerstoffgas sich ergebende Zahl dem Verhältnisse von 21 Volumprozenten sich nähern.

Auf welche Weise bei dem S. 238 beschriebenen Versuche die Verpuffung vorgenommen wird, versinnlichen die Figuren 106 und 107.

Fig. 106 stellt das gebräuchliche Eudiometer mit eingeschmolzenen Platindrähten dar, die nach außen in Ösen münden und nach innen möglichst wenig voneinander abstehen; Fig. 107 zeigt, wie die Verpuffung vorgenommen wird. Die Eudiometerröhre, in welcher sich das Gemenge von der zu analysierenden Luft und Wasserstoff befindet, ist in dem mit Quecksilber gefüllten Zylinder so weit herabgedrückt, daß das Quecksilber außen und innen gleich hoch steht. Die Öse *c* verbindet man mittels eines Platindrahtes mit der äußeren Belegung einer kleinen geladenen Leydener Flasche, während man die Öse *b* mit dem Knopfe der Flasche berührt, was sofort das Durchschlagen des Funkens zur Folge hat. Nachdem sich die Röhre abgekühlt hat, läßt sich die stattgefundene Volumabnahme leicht konstatieren.

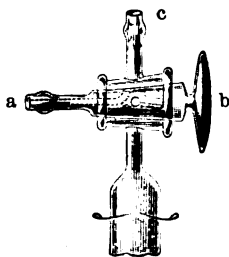
Noch anschaulicher wird diese Volumabnahme, wenn man die Verpuffung in der Bunsen'schen Quecksilberwanne (in Fig. 108 samt dem dazu gehörigen Eudiometer abgebildet) vornimmt. Man bezeichnet sich in diesem Falle das Quecksilberniveau in der Eudiometerröhre durch einen Kautschukring, und schiebt unter das untere, offene, im Quecksilber der Wanne stehende Ende derselben, vor der Verpuffung, die mit vulkanisiertem Kautschuk überzogene Korkplatte, Fig. 109, die auf der Bodenwölbung der Wanne fest aufliegt. Man drückt mittels eines Halterarmes das untere

Fig. 110.



Vorlesungseudiometer.

Fig. 111.



Hahn zum Vorlesungseudiometer.

Eudiometerende fest gegen diese Platte und nimmt dann die Verpuffung vor. Versäumt man dies, so kann infolge des Aufstoßens des Eudiometers gegen den Boden der Wanne dasselbe zertrümmert werden.

Das in Fig. 110 abgebildete Vorlesungseudiometer eignet sich ganz besonders dazu, um die in verschiedenen Phasen eines chemischen Prozesses auftretenden Gasvolumina direkt miteinander vergleichen zu können, ohne die Reduktionen auf gleichen Druck und gleiche Temperatur vornehmen zu müssen.

Die U-Röhre hat eine Höhe von etwa 60 cm und die Weite eines gewöhnlichen Eudiometers. Der Bug ruht auf einer metallgefaßten Korkunterlage, die sich an einem metallenen vertikalen Stativ auf- und niederschrauben läßt. Dasselbe Stativ trägt einen gleichfalls auf- und niederschraubbaren Doppelarm mit korkgefütterten Klemmschrauben, welche, die beiden Schenkel der U-Röhre umfassend, sie in vertikaler Stellung zu halten bestimmt sind.

Hofmann's
Vorlesungs-
Eudiometer.

Eine eigentümliche Beschaffenheit besitzt der Hahn (Fig. 111, a. v. S.), welcher unmittelbar über den Funkendrähnen des Eudiometerschenkel diesen verschließt. Das Kücken dieses Hahnes bildet bei *a* eine Röhre, welche der Handhabe *b* gegenüber offen ist, außerdem aber in der Längsachse des Eudiometerschenkel nach der einen Seite hin rechtwinkelig angebohrt ist, so daß ein in die Röhre *a* eingeführter Gasstrom je nach der Stellung des Hahnes in das Eudiometer eintritt oder aber seinen Weg durch die obere Öffnung *c* in die Atmosphäre findet.

Soll dieses Eudiometer zu einem Vorlesungsversuche benutzt werden, so füllt man zunächst durch Eingießen in den offenen Schenkel des Eudiometers bei mit der Luft kommunizierendem Hahne bis an diesen mit luftfreiem Quecksilber. Durch Öffnung des Ablasshahnes läßt man nun Quecksilber abfließen, wobei atmosphärische Luft durch den offenen oberen Hahn in das Eudiometer eintritt. Man schließt den Ablasshahn, wenn sich etwa 15 bis 20 ccm Luft im Eudiometerschenkel befinden, sperrt sodann auch den oberen Hahn von der Luft ab, befestigt an dem Ansatzrohre *a* einen mit einem Wasserstoffgasbehälter oder einem Wasserstoffentwicklungsapparate kommunizierenden Kautschukschlauch luftdicht, und läßt nunmehr, um alle atmosphärische Luft aus dem Hahne auszutreiben, durch Schwefelsäure sorgfältig getrocknetes Wasserstoffgas durch den Hahn etwa eine halbe Minute lang streichen. Ist dies geschehen, so dreht man den Hahn so, daß das Wasserstoffgas in sehr mäßigem Strome in das Eudiometer eintritt, wobei man Sorge trägt, das Quecksilber genau in demselben Maße aus dem Ablasshahne ausfließen zu lassen, in welchem das Gas eintritt, was einige Übung erfordert. Man schließt nun wieder den Hahn und hat nun im Eudiometerrohre ein Gemisch von atmosphärischer Luft und von Wasserstoffgas. Durch Ablassen von Quecksilber bringt man dann dasselbe in beiden Schenkeln ins Niveau. Bevor man die Verpuffung vornimmt, muß man aber den Druck vermindern, weil nur in diesem Falle die Verpuffung ohne allen Stoß und gefahrlos verläuft. Zu diesem Zwecke verschließt man das offene Schenkelrohr mittels eines Kautschukstopfens luftdicht und vermindert die Gasspannung durch Ablassen von Quecksilber. Sodann läßt man mittels einer kleinen Induktionsrolle den Funken überspringen, worauf das Quecksilber sofort steigt. Man läßt einige Augenblicke abkühlen und lüftet nun den Stopfen auf dem ursprünglich offenen Schenkelrohre vorsichtig, da sonst bei zu plötzlicher Herstellung des Gleichgewichtes leicht etwas Luft in das Eudiometer geschleudert werden kann. Hierauf setzt man durch Eingießen von Quecksilber durch die nun offene Röhre das Quecksilber in beiden Schenkeln genau ins Gleichgewicht und liest ab. Wenn der Versuch gut ausgeführt ist, liefert er stets annähernd richtige Zahlen.

III. Gruppe:

Schwefelgruppe.

Schwefel, S.

Synonyma: $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$ (*theion*, griech.), *Sulfur* (lat.), *Soufre* (franz.); *Sulfur*, *Brimstone* (engl.); *Сѣра* (*sjära*, russ.); *Azufre* (span.).

Atomgewicht S = 31,82. Molekulargewicht in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur S_8 = 254,6; bei hoher Temperatur S_2 = 63,64. Schmelzpunkt $114\frac{1}{2}^\circ$ (rhombisch) und 119° (monoklin). Siedepunkt $+444\frac{1}{2}^\circ$. Spezi-

isches Gewicht 1,92 (amorph) bis 2,06 (rhombisch). Dampfdichte (Luft = 1) je nach der Temperatur 6,6 bis 2,2. — Meist zweiwertig (gegen Wasserstoff) oder sechswertig (gegen Sauerstoff); selten vierwertig (in organischen Schwefelbasen).

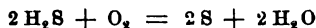
Freier Schwefel findet sich als Produkt vulkanischer Tätigkeit an den Kratern erloschener Vulkane; außerdem verbreitet in Sedimentär-
gesteinen im Flözgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein in gut ausgebildeten Krystallen (bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti in Sizilien, Radoboy in Kroatien), meist aber innig gemengt mit erdigen Massen, z. B. in Italien, Mähren und Polen. Dieser Sedimentär-
schwefel ist zum großen Teile der Tätigkeit von Bakterien und von den Spaltpilzen nahestehenden Algen zu verdanken, welche während ihres Lebens so viel Schwefel in sich aufspeichern, daß dieser 10 bis 25 Proz. des Lebendgewichtes ausmacht. Besonders die Beggiaoënen, welche in Salzwasser und Süßwasser oft in ungeheuren Mengen wuchern, sind dadurch ausgezeichnet, daß sie den auf dem Grunde der Gewässer durch Zellulosegärung aus Gyps entwickelten Schwefelwasserstoff aufnehmen und in ihrem Körper zu Schwefelsäure verbrennen, wobei aber ein großer Teil des Schwefels zunächst in den Zellen dieser Bakterien in Form von Kügelchen abgeschieden wird, um als Nahrungsvorrat zu dienen. So findet sich freier Schwefel namentlich in Sizilien, wo aus weit ausgedehnten Lagerstätten jährlich gegen 100 000 t Schwefel bergmännisch gewonnen werden. Ganz neuerdings werden noch größere Massen von Schwefel in Louisiana durch eine großartige Heizung der Lagerstätten mit überhitztem Wasser ausgeschmolzen und mittels Pumpen in flüssigem Zustande zutage gefördert. Die Tagesproduktion betrug hier im April 1905 1000 t (über $\frac{2}{3}$ der Weltproduktion), kann aber leicht auf über 3000 t gesteigert werden (Lunge).

Vorkommen
im freien
Zustande.

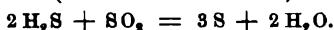
Die häufigsten als Mineralien vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind Schwefelmetalle (Kiese, Glanze und Blenden), sowie Sulfate, unter denen in erster Linie der ganze Gebirge bildende Gyps und Anhydrit zu nennen ist. In den Pflanzen ist Schwefel ein Bestandteil der Eiweißkörper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Öle, wie des Senf-, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls. Im Tierkörper findet er sich, außer in Form von Sulfaten und von Eiweißkörpern (Muskelsubstanz), als Bestandteil der leimgebenden Gewebe, der Haare und Hufe, ferner in einigen Stoffwechselprodukten (Taurin, Cystin).

Natürliche
Schwefel-
verbindun-
gen.

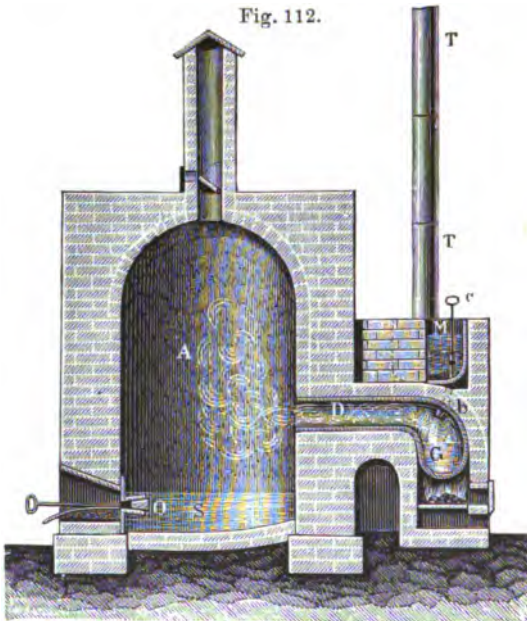
Die Bildungsweisen des natürlich vorkommenden gediegenen Schwefels sind im wesentlichen zwei. Einmal entsteht der Schwefel durch Oxydation von Schwefelwasserstoff:



durch den Sauerstoff der Luft mit oder ohne Vermittelung niederer Lebewesen (Beggiaoënen), und zweitens durch die Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf schweflige Säure (vulkanischer Schwefel):



Beide Methoden werden in der Technik nachgeahmt; wo größere Mengen von Schwefelwasserstoff als Nebenprodukt auftreten, wie z. B. bei der Darstellung von Baryumsalzen aus reduziertem Schwerspat, verbrennt man den Schwefelwasserstoff bei ungenügendem Luftzutritt zu Schwefel. Auch die Gewinnung des Schwefels aus Leblanc-Sodarückständen (vgl. bei Natrium) gründet sich entweder auf diese Reaktion oder auf die Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure. Auch gewinnt man Schwefel durch Destillation von Schwefelkies FeS_2 , welcher beim Erhitzen einen Teil seines Schwefels abgibt. Ferner aus Gasreinigungsmasse, welche im verbrauchten Zustande, wie sie die Leuchtgasanstalten abgeben, nahezu zur



Schwefeldestillation.

Fig. 113.



*Form
zum Gießen von
Stangenschwefel.*

Hälfte aus freiem Schwefel besteht, der durch Schwefelkohlenstoff extrahiert werden kann.

Reindarstellung.

Die Gewinnung des natürlich vorkommenden Schwefels geschieht zunächst durch Aussaigern an Ort und Stelle, was den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 bis 15 Proz. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird einer Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel oder in der Form eines gelben Pulvers: der Schwefelblumen, erhalten wird.

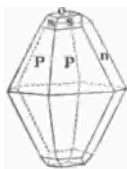
Der zu reinigende Rohschwefel wird in gußeisernen Kesseln *G* (Fig. 112) erhitzt, die durch den Kanal *D* mit der gemauerten Kammer *A* in Verbindung stehen. Der durch das Feuer erhitzte Schwefel wird dampfförmig, gelangt so in die Kammer, woselbst er sich anfangs zu einem feinen, gelben Pulver von Schwefelblumen verdichtet, die aber, wenn bei länger fortgesetztem Betriebe die Kammerwandungen sich über 119° erhitzen, schmelzen und sich als flüssiger Schwefel auf dem Boden der Kammer bei *S* ansammeln. Durch Öffnen eines Stopfens bei *O* wird der flüssige Schwefel von Zeit zu Zeit

abgelassen und in feuchte hölzerne Formen (Fig. 113) gegossen, worin er zu Stangenschwefel erstarrt. Der aus *G* abdestillierte Schwefel wird von Zeit zu Zeit durch frischen Schwefel ersetzt, welcher in *M* geschmolzen wird und beim Öffnen des Verschlusses *c* in den Kessel *G* gelangt.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von blaßgelber Farbe, geschmacklos, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er leitet Wärme und Elektrizität sehr schlecht, wird beim Reiben leicht elektrisch und ist bei gewöhnlicher Temperatur starr und spröde. Er schmilzt leicht zu einem dünnflüssigen, gelben Liquidum; bei 160° wird diese Flüssigkeit braun und schwer beweglich; bei 200° dunkelbraun und ganz zähe; bei 400° wird sie wieder dünnflüssig. Der Siedepunkt liegt bei 444 $\frac{1}{2}$ ° (Callendar und Griffiths; Chappuis); der Dampf ist rotbraun und auffallend schwer, fast siebenmal so schwer als Luft von der gleichen Temperatur. Beim höheren Erhitzen nimmt der Schwefeldampf ganz außerordentlich an Volumen zu, wird hell und zeigt

Eigen-
schaften.

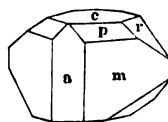
Fig. 114.



Rhombischer Schwefel:

$$c = (001), s = (113), P = (111), \\ n = (011).$$

Fig. 115.



Monokliner Schwefel:

$$c = (001), a = (100), m = (110), \\ p = (111), r = (011).$$

Rhombi-
scher und
monokliner
Schwefel.

von 860 bis 1040° die konstante Dichte 2,23. Bei Glühhitze existiert somit offenbar ein Schwefelmolekül S_2 , während die Molekulargewichtsbestimmung des Schwefels in Lösungen der Form S_8 entspricht, ebenso nach Bleier und Kohn die Dampfdichte unter stark vermindertem Druck. Beim Siedepunkte des Schwefels unter gewöhnlichem Druck beginnt dagegen bereits der Zerfall der achtatomigen Schwefelmoleküle:

Allotrope
Modifikation-
en des gas-
förmigen

und



Nicht nur der Schwefeldampf, sondern auch der feste Schwefel tritt in verschiedenen Modifikationen auf, von denen man jetzt nicht weniger als sechs kristallisierte kennt. Die wichtigsten von diesen sind die rhombische (Fig. 114) und die monokline (Fig. 115). Der Schwefel ist also ein polymorpher Körper.

des festen
Schwefels.

Der rhombische Schwefel kristallisiert aus seinen Lösungen bei gewöhnlichen Temperaturen, während aus heißen Lösungen und aus dem Schmelzfluß die monokline Modifikation zur Ausscheidung gelangt.

Poly-
morphie.

Die monokline Form geht meist von selbst, unter allen Umständen aber durch Berührung mit einem rhombischen Kristallpartikelchen bei gewöhnlicher Temperatur in die rhombische Form über. Bei 100° zeigt sich der umgekehrte Vorgang, die rhombischen Kristalle zerfallen in

ein Aggregat von monoklinen. Dazwischen existiert eine Temperatur, bei welcher beide Modifikationen nebeneinander bestehen können, ohne daß eine Umlagerung in dem einen oder dem anderen Sinne erfolgt. Jede kleine Überschreitung dieser Gleichgewichtstemperatur, welche bei $96,5^\circ$ liegt, führt zu einer Umwandlung in dem einen oder dem anderen Sinne. Man bezeichnet diesen Punkt, dessen Überschreitung mit einer Umwandlung in ähnlicher Weise verbunden ist wie die Überschreitung des Schmelzpunktes mit dem Schmelzen bzw. Erstarren, als **Umwandlungspunkt**.

Umwandlung polymorpher Körperformen.

Die Umwandlung polymorpher Körperformen ist überhaupt ein Vorgang, welcher mit dem Schmelzvorgange vielfache Ähnlichkeit hat. Die Umwandlung verläuft unter Absorption einer bestimmten Wärmemenge, einer Umwandlungswärme ($72,1$ kal für $31,8$ g Schwefel), und unter einer sprunghaften Änderung der Dichte.

Unter Umständen gelingt es, den monoklinen Schwefel zu unterkühlen, den rhombischen über den Umwandlungspunkt zu erhitzen. Die Modifikationen sind dann labil wie unterkühltes Wasser (S. 146). Beim weiteren Erhitzen tritt schließlich Schmelzen ein, und zwar hat jede Modifikation ihren eigenen Schmelzpunkt: die rhombische schmilzt bei $114,5^\circ$, die monokline erst bei $119,25^\circ$ (Smith und Holmes). Das spezifische Gewicht des monoklinen Schwefels ist $1,96$, also um $0,1$ kleiner als das des rhombischen (S. 249).

Enantiotropie.

Wenn man die verschiedenen Formen eines dimorphen Stoffes nach Belieben durch Temperaturwechsel ineinander verwandeln kann, so bezeichnet man sie als **enantiotrope**.

Die übrigen kristallisierten Formen des Schwefels kann man nicht so beliebig erhalten, sie sind zum Teil nur unter dem Kristallisationsmikroskop bis jetzt beobachtet worden. Sie sind sehr labil und lagern sich beim Berühren sofort in die oben beschriebenen um. Es existiert für sie kein Umwandlungspunkt, die Umwandlung ist nur in einem Sinne möglich.

Monotropie.

Diese weniger bekannten Formen des Schwefels sind Vertreter der zweiten Gruppe polymorpher Körper, welche wegen des eindeutigen Sinnes der Umwandlung als **monotrope** bezeichnet werden. Die Erscheinungen finden sich bei einer großen Anzahl von Körpern wieder; so gehören z. B. die beiden Modifikationen des Calciumkarbonats, der Calcit und der Aragonit, hierher. Besonders oft sieht man die Erscheinungen bei organischen Körpern auftreten, z. B. bei der Monochloressigsäure u. a. m. — Auch hier hat jede Modifikation ihren besonderen Schmelzpunkt, und zwar liegt der der labilen stets tiefer als der der stabilen Form.

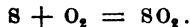
Enantiotrope und monotrope dimorphe Körper sind nicht wesensverschieden voneinander, sie unterscheiden sich voneinander nur durch die Lage des Umwandlungspunktes gegen die Schmelzpunkte. Liegt der Umwandlungspunkt unter den Schmelzpunkten, so kann man ihn beobachten, und die Phänomene, welche bei seiner Überschreitung sich abspielen. Liegt er darüber, so ist er unserer Beobachtung unzugänglich: von den beiden Formen wird sich die eine also für alle beobachtbaren Temperaturen im unterkühlten, im labilen Zustande befinden. Der experimentelle Beweis dafür ist erbracht worden. Man hat die Schmelzpunkte und den Umwandlungspunkt durch Druck gegeneinander verschoben und dadurch eine Überführung der enantiotropen in monotrope Körper erzielt. Das gleiche Resultat erhielt

man durch Auflösung geringer Mengen von fremden Stoffen in dem Schmelzfluß. Die Schmelzpunkte lassen sich so bei gewissen Stoffen unter den Umwandlungspunkt herunterdrücken.

Durch rasches Abkühlen von hoch erhitztem geschmolzenem Schwefel erhält man den amorphen plastischen Schwefel (vgl. Fig. 118, S. 271), welcher sich durch Weichheit, Unlöslichkeit und niedriges spezifisches Gewicht auszeichnet. Der amorphe Schwefel ist im ganz reinen Zustande bernsteingelb, erscheint aber sehr oft durch Spuren von Verunreinigungen grau gefärbt; er besitzt nach Schaum ein geringeres Molekulargewicht als der krystallisierte Schwefel. Eine sehr fein verteilte amorphe Form des Schwefels ist die aus Polysulfidlösungen durch Säuren gefällte Schwefelmilch, welche ein gelblichweißes, sehr feines leichtes Pulver bildet und pharmazeutische Verwendung findet (*Lac sulfuris praecipitatum*). Amorpher Schwefel.

Schwefel ist nicht löslich in Wasser, wohl aber mit Wasserdämpfen etwas flüchtig. Alkohol, Äther, ätherische und fette Öle lösen den krystallisierten Schwefel in geringer, Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel in sehr großer Menge auf. Aus solchen Lösungen krystallisiert der Schwefel in großen rhombischen Krystallen. Löslichkeit.

Wenn Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blaßblauer Flamme zu Schwefeldioxyd: Chemische Eigenschaften.



Auch bei dem Verbrennen des Schwefels im reinen Sauerstoffgase wird ohne Veränderung des Gasvolumens nur Schwefeldioxyd gebildet; aber bei Gegenwart von Sauerstoffüberträgern, wie Platinmohr oder Eisenoxyd, bildet sich Schwefeltrioxyd:

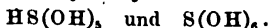


Der Schwefel vermag sich mit den meisten Metalloiden und Metallen direkt zu vereinigen, und zwar oft in mehreren Verhältnissen. So bildet z. B. das Zinn ein Sulfür SnS und ein Sulfid SnS_2 ; man kennt ein Kupfersulfür Cu_2S und ein Kupfersulfid CuS , ein Arsentrisulfid As_2S_3 und ein Arsenpentasulfid As_2S_5 . Die Schwefelmetalle haben häufig sehr charakteristische Färbungen; einige von ihnen bilden sich aus den Elementen unter Licht- und Wärmeentwicklung. So verbrennen z. B. Kupfer und Silber im Schwefeldampfe unter ähnlichen Erscheinungen, wie sie das im Sauerstoffgase brennende Eisen zeigt.

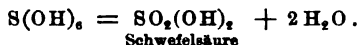
Schwefel muß ohne Rückstand flüchtig sein und darf feuchtes blaues Lackmuspapier nicht röten, was namentlich bei den käuflichen Schwefelblumen oft der Fall ist (Gehalt an Schwefelsäure). Außerdem enthält käuflicher Schwefel mitunter Arsen, Selen und Thallium als Verunreinigungen. Prüfung des Schwefels auf Verunreinigungen.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Die einfachsten Oxyde des Schwefels sind Schwefeldioxyd SO_2 und Schwefeltrioxyd SO_3 ; die außerdem noch bekannten anderen Oxyde, das Schwefelsesquioxyd S_2O_3 (S. 258) und das Schwefelperoxyd S_2O_7 (S. 270) sind von geringerer Bedeutung. In dem Schwefeldioxyd ist der Schwefel vierwertig, im Schwefeltrioxyd sechswertig. Die vierwertige Form des Schwefels ist im Schwefeldioxyd sehr unbeständig und geht schon mit Wasser in die sechswertige über. Den beiden wichtigen Oxyden entsprechen daher folgende Hydroxyde:

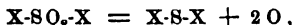


Diese Hydroxyde spalten sehr leicht Wasser ab und gehen dabei in wohl charakterisierte zweibasische Säuren über:



In der Schwefelsäure sind demnach beide Wasserstoffatome an Sauerstoff gebunden, in der schwefligen Säure dagegen nur ein Wasserstoffatom in Form von Hydroxyl vorhanden, das andere direkt an Schwefel gekettet; infolgedessen zeigen die beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure in chemischer Hinsicht das gleiche, diejenigen der schwefligen Säure ein total verschiedenes Verhalten.

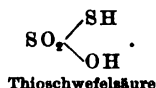
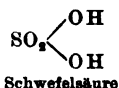
Bewiesen wird die Konstitution beider Säuren und die Sechswertigkeit des Schwefels namentlich durch die Existenz und das Verhalten der Sulfone, organischer Schwefelverbindungen, welche die zweiwertige Gruppe $-\text{SO}_2-$ in Bindung mit zwei kohlenstoffhaltigen Resten enthalten, die wir hier mit X bezeichnen wollen. Ein solches Sulfon geht bei der Reduktion in ein Sulfid über:



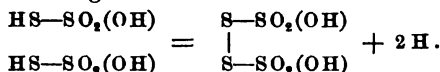
woraus erhellt, daß die Reste X direkt an den Schwefel gebunden sind. Da nun diese Sulfone aus der schwefligen Säure und aus der Schwefelsäure entstehen, wenn man Hydroxyl bzw. Wasserstoff durch die einwertigen Reste X ersetzt, so müssen auch diese Hydroxyle und ebenso das eine Wasserstoffatom der schwefligen Säure direkt an Schwefel gebunden sein; eine kettenartige Anordnung der Sauerstoffatome, wie man sie früher vielfach annahm, ist ausgeschlossen. Ein ganz direkter Beweis für die Sechswertigkeit des Schwefels ist übrigens neuerdings durch die Darstellung des Schwefelhexafluorids erbracht worden (vgl. bei Fluor).

Vierwertig aufzutreten hat der Schwefel nur geringe Neigung; Hydrate des Schwefeldioxyds der Form $\text{S}(\text{OH})_4$ oder $\text{SO}(\text{OH})_2$ — wie die selenige Säure $\text{SeO}(\text{OH})_2$ (vgl. bei Selen) — sind in freiem Zustande nicht bekannt. Wohl aber gibt es Kohlenstoffverbindungen, in denen der Schwefel vierwertig gebunden ist, z. B. Schwefligsäureester der Form $\text{SO}(\text{OX})_2$ und Thiobasen der Form $\text{X}_3\text{S}(\text{OH})$, worin X je einen einwertigen Kohlenwasserstoffrest bedeutet.

Außerdem bildet der Schwefel mit Wasserstoff eine nach dem Typus des Wassers zusammengesetzte Verbindung H-S-H, in welcher der Schwefel zweiwertig auftritt, und die einwertige Gruppe -SH tritt in Verbindungen in ganz ähnlicher Weise ein wie das Hydroxyl -OH (vgl. S. 169). Verbindungen, in denen der Schwefel zweiwertig auftritt, pflegt man als Thioverbindungen, solche, in denen er sechswertig auftritt, als Sulfoverbindungen, und solche, in denen er vierwertig auftritt, als Sulfinverbindungen zu bezeichnen. Denken wir uns in der Schwefelsäure ein Hydroxyl -OH durch -SH ersetzt, so kommen wir zur Thioschwefelsäure:



In der Thioschwefelsäure sehen wir zwei Schwefelatome miteinander in direkter Bindung stehen; der Schwefel zeigt, wie schon aus seiner Molekularformel S_2 hervorgeht, eine noch größere Neigung zu solcher Atomverkettung als der Stickstoff (vgl. S. 171). Entziehen wir z. B. zwei Molekülen Thioschwefelsäure je ein Wasserstoffatom, so erhalten wir die Tetrathionsäure, in welcher vier Atome Schwefel kettenförmig aneinander gebunden sind:



Wir kennen eine ganze Reihe solcher Säuren, die Dithionsäure $(\text{HO})\text{O}_2\text{S-SO}_2(\text{OH})$, die Trithionsäure $(\text{HO})\text{O}_2\text{S-S-SO}_2(\text{OH})$, die Tetrathionsäure $(\text{HO})\text{O}_2\text{S-S-S-SO}_2(\text{OH})$, die Pentathionsäure $(\text{HO})\text{O}_2\text{S-S-S-S-SO}_2(\text{OH})$.

Schwefeldioxyd, SO_2 .

Synonyma: Schwefligsäureanhydrid; Gaz sulfureux (franz.); Sulfur dioxide (engl.); СѢРНСТАЯ КИСЛОТА (sjärnistaja kislota, russ.); Anhidrido sulfuroso (span.).

Molekulargewicht $\text{SO}_2 = 63,58$. Schmelzpunkt -73° . Siedepunkt -8° . Spezifisches Gewicht des flüssigen Dioxyds 1,46 bei -8° . Gasdichte 65,19 ($\text{H}_2 = 2$); 2,264 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 50,05 Proz. Schwefel, 49,95 Proz. Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm des Gases wiegen 0,2898 g, enthalten 101,4 ccm Sauerstoffgas und 0,1450 g Schwefel.

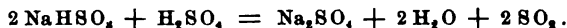
Schwefeldioxyd wird von manchen Vulkanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgehaucht. Es bildet sich bei der Verbrennung des Schwefels, beim Rösten der Schwefelmetalle, bei der Reduktion der Schwefelsäure in der Hitze und bei der Zersetzung der Sulfit durch starke Mineralsäuren.

Zur Darstellung des Schwefeldioxyds im großen verbrennt man freien Schwefel oder meist vorteilhafter schwefelreiche Erze (Pyrite)

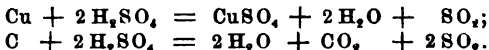
Vorkommen
und
Bildung.

Darstellung.

in besonders konstruirten Öfen. Im Laboratorium geht man am bequemsten von der käuflichen konzentrierten Natriumdisulfidlösung aus, welche man durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure zersetzt:



Bisweilen bereitet man das Gas auch durch Erhitzen von Kupferspänen oder von Holzkohle mit konzentrierter Schwefelsäure:



Diese Methoden haben aber den Nachteil, daß sich der Gasstrom nicht so bequem regulieren läßt, wie bei der Zersetzung von Sulfiten; das aus Kohle entwickelte Gas ist zudem mit seinem halben Volumen Kohlendioxyd verunreinigt.

Physikalische Eigenschaften.

Das Schwefeldioxyd stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels dar. Es besitzt einen unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt nachteilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftiges Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Den Gasgesetzen folgt das Schwefeldioxyd nur sehr unvollkommen; es ist eben kein wahres Gas, sondern ein Dampf, welcher sich bei 0° bereits sehr nahe an seinem Verdichtungspunkte befindet. Zur Verdichtung genügt eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz, oder, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, ein Druck von drei Atmosphären.

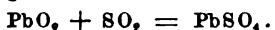
Flüssiges Schwefeldioxyd.

Das flüssige Schwefeldioxyd ist eine leicht bewegliche, farblose, beim Verdampfen im hohen Vakuum zu weißen Krystallen vom Schmelzpunkt -72,7° (Walden und Centneszwer) erstarrende Flüssigkeit von ziemlich hohem, aber mit der Temperatur stark schwankendem spezifischem Gewichte, welches nach Lange bei 0° 1,4350, bei +15° 1,3964 beträgt. Bei gewöhnlicher Temperatur in geschlossenem Gefäße mit Wasser geschüttelt, nimmt das flüssige Schwefeldioxyd nur 1 Proz. Wasser auf. Dagegen mischt sich das Schwefeldioxyd mit den meisten organischen Flüssigkeiten und ist ein vorzügliches Lösungsmittel für anorganische und organische Körper. Die Lösungen von Salzen in Schwefeldioxyd leiten den elektrischen Strom häufig besser wie die wässerigen Salzlösungen (Walden).

*Druck, Gasvolumen und Verdunstungskälte des Schwefeldioxyds.
(Bei Temperaturen von -40° bis +40°.)*

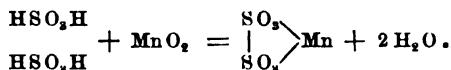
Temperatur, Celsiusgrade	Druck in Grammen pro qcm	Gasvolumen (1g nimmt ? ccm ein)	Verdunstungskälte (in Wärmeinheiten)	Absolute Temperatur
- 40	222	1103	96,00	233
- 30	391	794	95,89	243
- 20	652	503	95,00	253
- 10	1037	329	93,44	263
0	1584	211	91,20	273
+ 10	2338	152	88,29	283
+ 20	3347	107	84,70	293
+ 30	4667	76	80,44	303
+ 40	6349	55	75,50	313

Das Schwefeldioxyd ist in chemischer Hinsicht dadurch charakterisiert, daß es sowohl Sauerstoff aufzunehmen, als auch Sauerstoff abzugeben imstande ist. Es ist nicht brennbar und vermag auch die Verbrennung unserer gewöhnlichen Brennmaterialien nicht zu unterhalten, kann daher als Feuerlöschmittel Verwendung finden. Und doch nimmt es unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Gegenwart von fein verteiltem Platin, den Luftsauerstoff auf und bildet Schwefeltrioxyd. Die gleiche Umwandlung erleidet das Schwefeldioxyd durch die meisten Oxydationsmittel; so erglüht Bleisuperoxyd im Schwefeldioxydstrome von selbst unter Bildung von Bleisulfat:



Andererseits vermögen einige Metalle in dem Schwefeldioxydgase zu verbrennen, indem sie sich dabei teils mit dem Schwefel, teils mit dem Sauerstoff des Gases vereinigen.

Wasser absorbiert bei 0° 79,8 Volumina, bei 20° 39,4 Volumina Schwefeldioxyd. Die Lösung enthält schweflige Säure H_2SO_3 . Die schweflige Säure ist ein noch kräftigeres Reduktionsmittel als das Schwefeldioxyd und wirkt auf viele gefärbte organische Stoffe bleichend ein. Die braunen Superoxyde (Dioxyde) des Bleies und des Mangans, welche anderen viel stärkeren Mineralsäuren widerstehen, werden durch wässrige schweflige Säure sofort verändert, ähnlich wie dies durch salpetrige Säure (S. 190) der Fall ist. Das Mangandioxyd wird durch wässrige schweflige Säure sehr leicht gelöst, indem sich Dithionsäure (S. 255) bildet:



Im reinen wasserfreien Zustande ist die schweflige Säure nicht bekannt, weil sie sehr leicht in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt; wohl aber läßt sich ein Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14\text{H}_2\text{O}$ erhalten, welches in Würfeln mit abgestumpften Kanten krystallisiert, aber schon bei + 2° schmilzt.

Die schweflige Säure reagiert sauer; sie rötet Lackmuspapier, was das trockene Schwefeldioxyd nicht tut. Sie ist eine zweibasische Säure (vgl. S. 180) und bildet daher zwei Reihen von Salzen: saure Sulfite und normale Sulfite. In den sauren Sulfiten ist nur ein Wasserstoffatom der schwefligen Säure durch Metall ersetzt, in den normalen Sulfiten sind beide Wasserstoffatome substituiert. Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache Säure, deren Salze durch starke Mineralsäuren unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt werden. Dementsprechend vermag die schweflige Säure in den normalen Sulfiten starke Basen nicht vollständig zu neutralisieren; die normalen Alkalisulfite reagieren alkalisch, während die sauren Sulfite oder Disulfite stets saure Reaktion zeigen. Die Funktion der beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure ist, wie wir auf S. 254 gesehen haben,

eine ganz verschiedene: das eine (stark saure) Wasserstoffatom ist an Sauerstoff, das andere (schwach saure) direkt an Schwefel gebunden. Die Sulfite und namentlich die Disulfite der Alkalien sind sehr leicht löslich, die der alkalischen Erden schwer löslich in Wasser.

Transport
u. Verwen-
dung des
Schwefel-
dioxids.

Das Schwefeldioxyd kommt zum Preise von 30 bis 40 Pfennigen pro Kilogramm in verflüssigter Form in den Handel, und zwar in großen schmiedeeisernen Flaschen, da das wasserfreie Dioxyd Eisen nicht angreift (A. Lange). Es dient zur Kälteerzeugung in Eismaschinen, als Extraktionsmittel und Desinfektionsmittel, ferner zum Bleichen von Strohgeflechten, von Seide, von Hopfen, sowie als Feuerlöschmittel. In den Zuckerfabriken dient es zur Fällung des Kalkes aus den Zuckerlösungen nach der Saturation.

Schwefelsesquioxid, S_2O_3 , und Hydroschweflige Säure, $H_2S_2O_4$.

Synonyma: Sesquioxide de soufre, acide hydrosulfureux (franz.); Sulfur sesquioxide, hyposulfurous acid (engl.).

Hydro-
schweflige
Säure und
Schwefel-
sesquioxid.

Durch Einwirkung von Zink auf wässrige schweflige Säure oder auf Natriumdisulfidlösung erhält man die intensiv gelb gefärbte Lösung des Zinksalzes bzw. des Natronsalzes einer neuen Säure, welche, da sie offenbar ein Reduktionsprodukt der schwefligen Säure darstellt, als hydroschweflige Säure bezeichnet wird. Sie ist durch eine außerordentlich energische Reduktionswirkung ausgezeichnet und besitzt die Formel $H_2S_2O_4$ (mit der einfachen Formel HSO_2 ist weder die Fähigkeit zur Bildung von Doppelsalzen, z. B. mit Zink und Natrium noch das Ergebnis der von J. Meyer mit dem Natriumsalz ausgeführten kryoskopischen Bestimmungen im Einklange). Die hydroschweflige Säure erscheint also als das Hydrat des Schwefelsesquioxids S_2O_3 , welches in blaugrünen Krystallen durch Eintragen von gepulvertem Schwefel in Schwefeltrioxyd und Abdestillieren des überschüssigen Trioxyds erhalten wird.

Schwefeltrioxyd, SO_3 .

Synonyma: Philosophisches Salz (Basilius Valentinus); Sal volatile vitrioli (Bernhardt); Schwefelsäureanhydrid; Anhydride sulfurique (franz.); Sulfur trioxide (engl.); Anhidrido sulfúrico (span.).

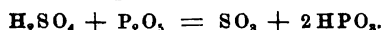
Molekulargewicht $SO_3 = 79,46$. Schmelzpunkt 15° . Siedepunkt $46,2^\circ$. Spezifisches Gewicht bei 15° : 1,984. Prozentische Zusammensetzung: 40,05 Prozent Schwefel, 59,95 Prozent Sauerstoff.

Bildung.

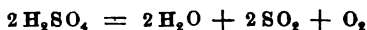
Schwefeltrioxyd bildet sich beim Erhitzen von Sulfaten vieler Schwermetalle und von Pyrosulfaten der Alkalien:



Ferner destilliert das Trioxyd beim gelinden Erwärmen von rauchender Schwefelsäure oder beim Erhitzen eines Gemisches von konzentrierter Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd:



Im großen gewinnt man Schwefeltrioxyd durch Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff bei Gegenwart sauerstoffübertragender Mittel. Als solche dienen frische Kiesabbrände bei 600° (Verein chemischer Fabriken, Mannheim) oder Platinasbest bei 450° (Badische Anilin- und Sodafabrik). Ein zur Demonstration dieses Verfahrens sehr geeignetes Gasgemisch erhält man, wenn man konzentrierte Schwefelsäure auf glühende Schamottebrocken auftrifft: Darstellung.



und die entweichenden Gase trocknet. Man kann sie dann durch Überleiten über Platinasbest sehr leicht zu Schwefeltrioxyd vereinigen, und dieses Verfahren fand auch eine Zeitlang technische Anwendung. Jetzt verwendet man schwefeldioxydreiche Röstgase, die mit Luft-sauerstoff bei Gegenwart von Kontaktsubstanzen unter Einhaltung ganz bestimmter Temperaturgrenzen in Schwefeltrioxyd verwandelt werden, welches man in konzentrierter Schwefelsäure von 97 bis 98 Proz. auffängt. Allein die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigs-hafen a. Rh. erzeugte so im Jahre 1900 bereits 116 000 t Schwefel-trioxyd in Form von rauchender Schwefelsäure (S. 268).

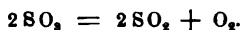
Im kleinen benutzt man zur Darstellung des Anhydrids stets rauchende Schwefelsäure; es empfiehlt sich, von einer hochprozentigen Säure aus-zugehen, welche nur 20 Prozent H_2SO_4 und 80 Prozent SO_3 enthält. Diese Säure ist bequem zu behandeln, weil sie einen ziemlich niedrigen Schmelz-punkt besitzt und im warmen Zimmer flüssig bleibt. Das hieraus durch Destillation gewonnene Schwefeltrioxyd reinigt man durch nochmalige Rek-tifikation über etwas Phosphorperoxyd.

Das Schwefeltrioxyd bildet lange, durchsichtige, farblose Prismen, die nach Oddo schon bei 14,8° schmelzen und, in Phosphoroxychlorid aufgelöst, eine Schmelzpunktserniedrigung verursachen, welche dem einfachen Molekulargewicht $\text{SO}_3 = 79\frac{1}{2}$ entspricht. Bei Zimmer-temperatur bildet es ein wasserhelles Öl, welches nur in zugeschmolzenen Gefäßen und auch in diesen nur oberhalb + 27° ohne Veränderung aufbewahrt werden kann. Dabei ist zu beachten, daß der Dampfdruck des Schwefeltrioxyds bereits bei 46° den Atmosphärendruck erreicht und oberhalb dieser Temperatur leicht zur Sprengung dünnerer Glasgefäße Veranlassung geben kann. Die kritische Temperatur des Schwefel-trioxyds liegt bei 216° (Schenck). Eigen-schaften.

Das Schwefeltrioxyd stößt an der Luft dicke weiße Dämpfe aus; wenige Gramme dieser Substanz sind imstande, einen großen Raum mit dichtem Qualm zu füllen. Es zieht aus der Luft sehr begierig Wasser an. Wirft man etwas Schwefeltrioxyd ins Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Läßt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit Schwefeltrioxyd fallen, so findet Licht-entwicklung und Explosion statt. Bei der Vereinigung mit Wasser

bildet sich Schwefelsäure. Wegen der Heftigkeit, mit welcher das Schwefeltrioxyd gegen Wasser reagiert, ist diese Substanz nur mit allergrößter Vorsicht zu handhaben.

Überhaupt wirkt das Schwefeltrioxyd auf eine große Zahl von Körpern sehr lebhaft ein; viele organische Stoffe (Zellulose, Kampher) verkohlt es, indem es ihnen die Elemente des Wassers entzieht; mit anderen vereinigt es sich zu Sulfosäuren; mit absolutem Äther verbindet es sich unter starker Wärmeentwicklung zu Äthylsulfat $(C_2H_5)_2SO_4$. Gegen organische wie gegen anorganische Stoffe verhält es sich als ein starkes Oxydationsmittel, indem es leicht Sauerstoff abgibt und in Schwefeldioxyd übergeht. Beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr tritt freiwilliger Zerfall ein:



Schwefelhexoxyd, S_2O_6 .

Synonymon: Anhydride disulfurique (franz.).

Molekulargewicht $S_2O_6 = 158,9$. Unschmelzbar, bei 50° flüchtig. Prozentische Zusammensetzung: 40,05 Proz. Schwefel, 59,95 Proz. Sauerstoff.

Bildung.

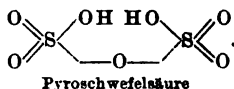
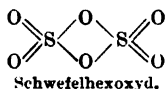
Nur oberhalb $+270^\circ$ ist das Schwefeltrioxyd beim Aufbewahren beständig; unterhalb dieser Temperatur polymerisiert es sich außerordentlich leicht zu Schwefelhexoxyd S_2O_6 . Diese Polymerisation erfolgt unter der Einwirkung einer ganz kleinen Menge von Schwefelsäure, welche sich aus dem an sich ganz neutralen Trioxyd immer bildet, sobald nur die minimalste Spur von Feuchtigkeit damit in Berührung kommt.

Eigen-schaften.

Schwefelhexoxyd bildet sehr feine, weiße, verfilzte Nadeln und bleibt bis $+50^\circ$ fest; höher erhitzt geht es wieder in dampfförmiges Trioxyd über, welches sich zu der bei 46° siedenden, bei $14,8^\circ$ erstarrenden Flüssigkeit verdichten läßt. Die Molekulargröße des Schwefelhexoxyds ist durch den Schmelzpunkt seiner Lösungen in Phosphoroxchlorid festgestellt (Oddo). Das Schwefelhexoxyd wirkt ähnlich wie das Schwefeltrioxyd, in welches es ja beim Erwärmen übergeht, aber doch namentlich in der Kälte viel weniger heftig: in konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Hexoxyd im Gegensatz zum Trioxyd nur sehr langsam auf, Zellulose und Kampher bleiben selbst bei inniger Berührung mit dem Hexoxyd einige Zeit unverändert. Gegen Metalle und Metalloxyde verhält sich das Hexoxyd ebenso wie das Trioxyd völlig indifferent.

Konstitu-tion.

In dem Schwefelhexoxyd haben wir zwei sechswertige Schwefelatome anzunehmen; es ist das Anhydrid der Pyroschwefelsäure (S. 267):



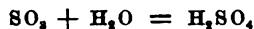
Schwefelsäure, H_2SO_4 .

Synonyma: Vitriolöl; Oleum; Acide sulfurique (franz.); Sulfuric acid (engl.); Сѣрная кислота (sjärnaja kislota, russ.); Ácido sulfúrico (span.).

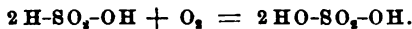
Molekulargewicht $H_2SO_4 = 97,34$. Schmelzpunkt $+10^\circ$. Siedepunkt (unter Zersetzung) 338° . Spezifisches Gewicht 1,850 bei 15° . Prozentische Zusammensetzung: 65,25 Proz. Sauerstoff, 32,70 Proz. Schwefel, 2,05 Proz. Wasserstoff.

Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, in einer heißen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennessees und Javas; im Tierreiche als Bestandteil des Sekrets der Speicheldrüsen von mehreren Vertretern der marinen Schneckengattungen *Dolium*, *Cassis* und *Triton*¹⁾. In der Form von Sulfaten ist die Schwefelsäure noch viel verbreiteter, und zwar vorzugsweise in Verbindung mit Erdalkalien als Gyps oder Anhydrit, Schwerspat und Cölestin; im Pflanzen- und Tierkörper (in den Ernährungsflüssigkeiten) meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

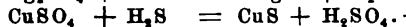
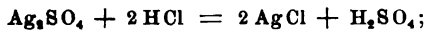
Die Schwefelsäure bildet sich beim Zusammenbringen von Schwefeltrioxyd mit Wasser: Bildung.



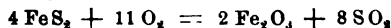
und bei der Oxydation der schwefligen Säure durch den Sauerstoff der Luft:



Seltener finden Reaktionen statt, bei denen die Schwefelsäure sich aus Sulfaten bildet. Bei einer Anzahl von Schwermetallsalzen der Schwefelsäure lassen sich aber auch derartige Umsetzungen durchführen, z. B.:



Die Darstellung der Schwefelsäure ist nur im allergrößten Maßstabe Darstellung. lohnend. Als Ausgangsmaterial dienen die neben Stickstoff und überschüssiger Luft im Durchschnitt etwa 7 bis 8 Proz. Schwefeldioxyd enthaltenden Röstgase, welche in den Hüttenwerken beim Umwandeln der Schwefelmetalle (Kiese oder Blenden) in Metalloxyde durch Erhitzen unter Luftzutritt entstehen. Die Verbrennung dieser Kiese, die z. B. beim Schwefelkies nach der Gleichung



erfolgt²⁾, erzeugt, wenn sie einmal im Gange ist, genügende Wärme, so daß

¹⁾ Der Mundsafte großer Faßschnecken, z. B. von *Dolium Golea*, enthält so viel Schwefelsäure, daß er Marmor unter lebhaftem Aufbrausen zersetzt; der Zoologe Troschel veranlaßte daher Bödecker (1854) zur näheren Untersuchung dieses Sekrets.

²⁾ Diese Gleichung gibt den Vorgang insofern nicht ganz genau wieder, als das Eisenoxyd Fe_2O_3 ein Sauerstoffüberträger ist, welcher Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Luft in Schwefeltrioxyd umzuwandeln vermag (S. 259). Infolgedessen enthalten die Röstgase bereits nicht unerhebliche Mengen von Schwefeltrioxyd, welches einer weiteren Oxydation nicht mehr bedarf, sondern sich in den Bleikammern mit Wasserdampf ohne weiteres nach der oben gegebenen Gleichung zu Schwefelsäure vereinigt.

die Röstöfen einer besonderen Feuerung meist nicht bedürfen. Die Röstgase, welche in den alten Hüttenbetrieben in die Luft entwichen, müssen in allen Kulturstaaten jetzt verarbeitet werden, da das Schwefeldioxyd sonst die Vegetation viele Kilometer weit vernichtet. Man führt das Gas nach Winkler

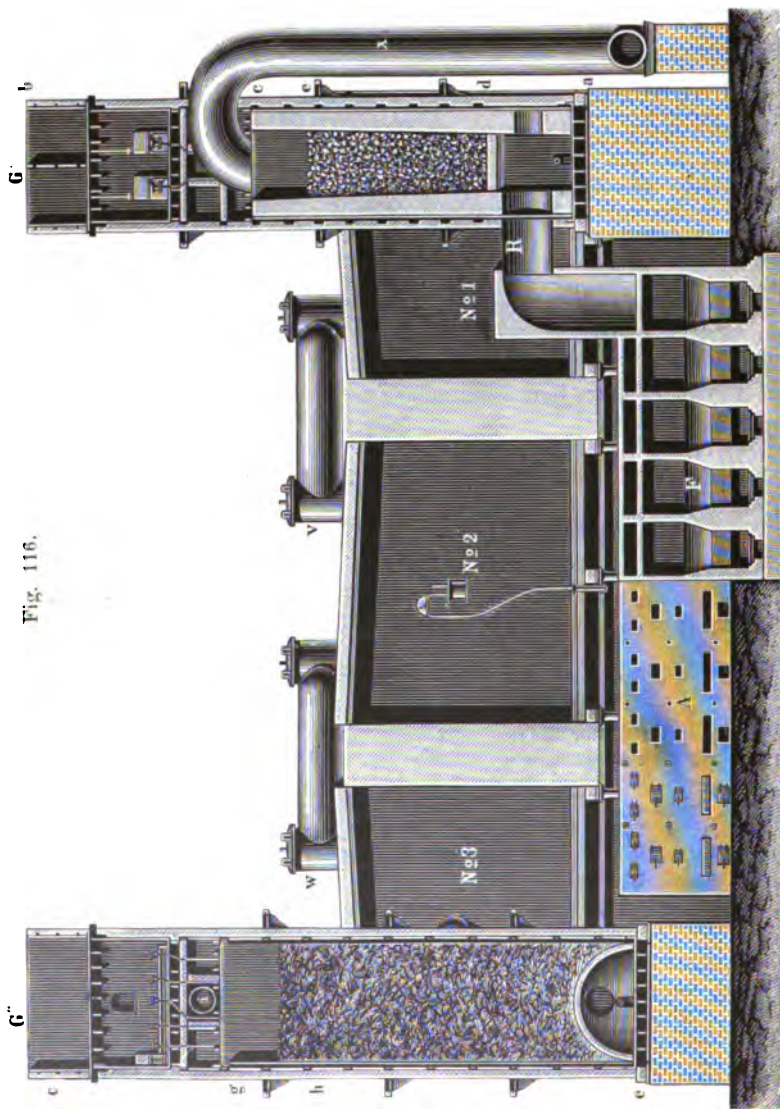


Fig. 116.

Schwefelsäurefabrikation in Bleikammern. A Kessel, F Flugstaubkammern, G Gloverturn, Nr. 1, 2, 3
Bleikammern, G' Gay-Lussacturm.

(S. 268) in Schwefeltrioxyd über oder bringt nach älteren Verfahren die Röstgase in Bleikammern mit Wasserdampf und Salpetersäure zusammen, wobei sich Schwefelsäure bildet, und zwar ebenfalls auf Kosten von Luft-sauerstoff. Da die Salpetersäure nur als Sauerstoffüberträger wirkt, so ist es möglich, mit einer geringen Menge von Salpetersäure viel Schwefel-

säure herzustellen, und zwar zu einem Preise, der außerordentlich viel niedriger ist als derjenige der Salpetersäure.

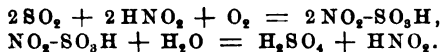
Die in den Kiesöfen *A* (Fig. 116) erzeugten Röstgase werden in den Flugstaubkammern *F* von mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen befreit, treten von unten in den Gloverturm *G* durch das Rohr *R* ein, verlassen denselben durch das Rohr *X* und gehen dann durch die Kammern Nr. 1, Nr. 2 und Nr. 3, welche zusammen so viel Raum enthalten müssen, daß auf jedes Kilogramm Pyrit, welches innerhalb 24 Stunden abgeröstet wird, etwa $\frac{1}{4}$ cbm Kammerraum kommt. Hier findet die Umwandlung in Schwefelsäure statt, die nur dann ohne erheblichen Verlust an Salpetersäure von statten geht, wenn aus der letzten Kammer der übriggebliebene Luftstickstoff noch stark rot gefärbt, d. h. mit überschüssigem Stickstoffdioxid gemischt austritt. Um dieses wertvolle Stickstoffdioxid zu gewinnen, dient der Gay-Lussacturm *G''*. Die als Sauerstoffüberträger angewandte Salpetersäure kann in der Kammer Nr. 1 in durch Kaskadenapparate bewirkter feiner Verteilung zugefügt werden, oder man kann auch hinter den Kiesöfen gußeiserne Kästen oder Schalen einschalten, die mit Chilisalpeter und Schwefelsäure beschickt werden (vgl. S. 173) und aus denen sich dann beim Hinzuströmen der heißen Röstgase Salpetersäure dampfförmig entwickelt.

Der Gay-Lussacturm *G''* ist mit Koksstücken angefüllt, über welche feiner Verteilung konzentrierte Schwefelsäure herabrieselt; diese nimmt das Stickstoffdioxid auf und läßt nur den Luftstickstoff aus der oberen Öffnung des Turmes *G''* entweichen.

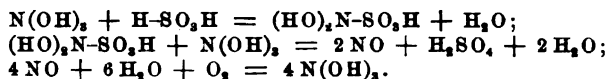
Die aus dem Gay-Lussacturme abfließende „nitrose Schwefelsäure“ läßt man in dem Gloverturme im Verein mit Kammersäure (der verdünnten Schwefelsäure, welche sich am Boden der Bleikammern ansammelt) über Brocken, kleine Hohlzylinder oder Pyramiden feuerfesten Materials herabrieseln, wobei die entgegengeführten, etwa 300° heißen Röstgase der nitrosen Säure das wertvolle Stickstoffdioxid, der Kammersäure das lästige Wasser entziehen, so daß die von dem Gloverturm abfließende Schwefelsäure direkt verkäuflich ist, soweit sie nicht wieder für den Gay-Lussacturm gebraucht wird.

Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird aber in den Kammern gewonnen, wo sie sich in ziemlich verdünntem Zustande (62 bis 70 Proz. H_2SO_4) niederschlägt, weil durch Zuführung von Dampfstrahlen in den Kammern Schwefeltrioxyd und Nitrosulfonsäure $NO_2 \cdot SO_3H$ zersetzt werden müssen. Diese Kammersäure fließt zum Zwecke der Konzentration (so weit hierzu der Gloverturm nicht ausreicht) zuerst durch ein System erhitzter flacher Bleipfannen, dann durch geschlossene Kessel aus Platin, welche auf direktem Feuer stehen und zweckmäßig innen mit Gold plattiert sind. Die hier abfließende Säure enthält 93 bis 94 Proz. H_2SO_4 und stellt die gewöhnliche konzentrierte Schwefelsäure des Handels dar.

Welche chemischen Prozesse sich in den Bleikammern vollziehen, ist nicht mit voller Sicherheit bekannt. Das Endprodukt ist freilich leicht faßbar; aber zweifellos treten Zwischenprodukte auf, welche komplizierterer Natur sind und in deren Zusammensetzung der Stickstoff der Salpetersäure mit eingeht. Nach Lunge ist das wesentlichste Zwischenprodukt die „Nitrosylschwefelsäure“ $ON \cdot O \cdot SO_3H$, welche wir als Nitrosulfonsäure $O_2N \cdot SO_3H$ auffassen; und als Sauerstoffüberträger dient die salpetrige Säure:



Nach Raschig tritt dagegen die Dihydroxylaminsulfonsäure $(HO)_2N \cdot SO_3H$ (S. 282) als wesentliches Zwischenprodukt, und Stickoxyd als Sauerstoffüberträger auf; die salpetrige Säure reagiert in ihrer Trihydroxylform $N(OH)_3$:



Bleikammer-
krystalle.

Als Stütze der Theorie von Lunge kann angeführt werden, daß sich, freilich nicht bei normalem Betriebe, wohl aber, wenn es in den Bleikammern an Wasser fehlt, Bleikammerkrystalle von oft sehr beträchtlicher Größe bilden, die in der Tat nach der Formel einer Nitrosulfonsäure $\text{NO}_2\text{-SO}_3\text{H}$ zusammengesetzt sind. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäure und salpetrige Säure. Eine Störung des Betriebes kann auch durch Bildung von Stickoxydul eintreten (vgl. Dihydroxylaminsulfonsäure); die so weit reduzierte Salpetersäure ist für den Betrieb verloren.

Beindar-
stellung.

Zur weiteren Konzentration kann man die konzentrierte Schwefelsäure in Platinapparaten bis auf 98 Proz. H_2SO_4 (von 95 bis 98 Proz. auch in Gußeisen) konzentrieren oder destillieren. Monohydrat H_2SO_4 erhielt man früher aus 97proz. Säure durch Ausfrieren und Zentrifugieren; dies Verfahren ist jetzt verlassen worden, da man seit Einführung des Kontaktverfahrens (S. 259) Monohydrat am billigsten durch Zusatz von rauchender zur gewöhnlichen Schwefelsäure herstellt.

Eigen-
schaften.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, wasserhelle, schwere, ölige, geruchlose Flüssigkeit. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie tierische Stoffe eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit großer Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Sie ist destillierbar, d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein ihr Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich $+338^\circ$, und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht und dann eine Säure von 98,7 Proz. Schwefelsäure überdestilliert. Aus diesem Verhalten folgt, daß die Schwefelsäure in höherer Temperatur eine Dissoziation in Schwefelsäureanhydrid und Wasser erleidet, die bei Siedehitze vollständig wird. Beim Abkühlen aber verbinden sich beide Spaltungsprodukte wieder zu Schwefelsäure. Auch in den starren Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter 0° abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmäßige, sechsseitige Prismen dar. Die konzentrierte Säure, sowie sie in den Handel kommt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Krystalle der reinen Schwefelsäure; diese einmal starr gewordene Säure schmilzt dann erst bei 10° . Einmal geschmolzen bleibt sie auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisierte Säure in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf 10° steigt.

Bedeutend-
wasserent-
ziehende
Kraft der-
selben.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre große Begierde, Wasser zu absorbieren. In der Tat ist diese Neigung so groß, daß sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem sie dabei natürlich immer wässriger wird, und in dem Maße, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich

ihre wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden; ebenso verlieren Gase, wenn sie, mit Wasserdampf gemengt, durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. sie werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer großen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandteilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Teil als solcher, zum Teil in Form kohlenstoffreicherer Verbindungen mit dem rückständigen Wasserstoff und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, daß Kork, Holz und andere organische Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkstopfen verschlossenen Gefäßen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dgl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefäßen in Berührung kommt. Mit Wasser mischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei findet aber beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Verdünnen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser in die Schwefelsäure gießt, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu gießen, wobei die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerte Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandteile, sondern etwas kleiner; es findet dabei, wie man sagt, Kontraktion statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumteile Schwefelsäure und Wasser mengt, und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen läßt, $\frac{29}{1000}$, oder, was dasselbe ist, 50 Raumteile Schwefelsäure und 50 Raumteile Wasser gemengt, geben nicht 100 Raumteile, sondern nur 97,1 Raumteile. Gemische von Schwefelsäure und Wasser heißen im allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein viele Erscheinungen weisen darauf hin, daß es verschiedene Hydrate der Schwefelsäure gibt, in denen das Wasser nach festem Verhältnis mit der Säure verbunden ist. Es geht dies namentlich aus dem sehr auffälligen Verhalten hervor, welches verdünnte Schwefelsäuren beim Abkühlen zeigen. Je nach größerem oder geringerem Wassergehalte beobachteten Pfaundler und Schnegg, sowie neuerdings Hillmayr, Altschul, Knietsch mitunter hohe, bei anderen Konzentrationen wieder sehr tief liegende Schmelzpunkte.

Daher ihre Anwendung zum Trocknen.

Daher auch zum Teil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie mischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung und Kontraktion.

Verdünnte Schwefelsäure.

Hydrate des Schwefeltrioxyds.

Hydrate des Schwefeltrioxyds.	Zusammensetzung	Konstitution	Schmelzpunkt	Trivialname
	SO_2	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \end{array}$	+ 15°	Anhydrid
	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} < \text{SO}_2-\text{OH} \\ \text{SO}_2-\text{OH} \end{array}$	+ 36°	Pyroschwefelsäure
	H_2SO_4	$\text{SO}_2(\text{OH})_2$	+ 10°	Monohydrat
	$\text{H}_4\text{S}_2\text{O}_6$	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{O} < \text{SO}^-(\text{OH})_2 \\ \text{SO}^-(\text{OH})_2 \end{array}$	- 35°	Konz. Schwefelsäure, 66° Bé.
	H_4SO_3	$\text{SO}(\text{OH})_2$	+ 8°	Dihydrat
	H_6SO_6	$\text{S}(\text{OH})_6$	tief unter 0°	Orthoschwefelsäure.

Durch Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser sinkt der Siedepunkt und vermindert sich das spezifische Gewicht der Säure. In nachfolgender Tabelle sind einige Konzentrationen von Schwefelsäure mit ihren spezifischen Gewichten verzeichnet:

Gramm H_2SO_4 in 1 Liter	Gewichtsprocente H_2SO_4	Spezifisches Gewicht	Gramm H_2SO_4 in 1 Liter	Gewichtsprocente H_2SO_4	Spezifisches Gewicht
1744	92,2	1,834	201	17,88	1,129
1500	84,48	1,777	171	15,36	1,109
1465	83,0	1,765	154	14,00	1,100
1401	80,5	1,739	132	11,98	1,084
1333	78,0	1,710	105	9,82	1,067
1252	74,85	1,637	59	5,7	1,036
448	35,25	1,268	35	3,5	1,020
416	33,12	1,251	19	1,9	1,007
368	30,1	1,224	14	1,4	1,005
341	28,2	1,208	11	1,1	1,004
301	25,39	1,187	9	0,9	1,003
204	20,87	1,152	5	0,54	1,002.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und rötet, selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser, Lackmus noch ganz deutlich; teils wegen ihrer Stärke, teils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus (vgl. S. 173).

Sie ist zweibasisch.

Wie man aus ihrer Formel ersieht, enthält die Schwefelsäure 2 Atome Wasserstoff, ähnlich wie die schweflige Säure, und so wie in letzterer, können auch in der Schwefelsäure diese beiden Atome Wasserstoff durch Metalle oder metallähnliche Körper ersetzt werden; sie ist eine zweibasische Säure (S. 180).

Zersetzungen der Schwefelsäure.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure der Sauerstoff teilweise oder ganz entzogen werden. So wird sie beim

Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, in Schwefeldioxyd verwandelt, während der unzersetzte Anteil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden schwefelsaure Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu Schwefeldioxyd reduziert; Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Auch durch Wasserstoff im Entstehungszustande wird die Schwefelsäure, und zwar zu Schwefelwasserstoff, reduziert; läßt man nämlich auf Zink unter Zugabe von wenig Wasser konzentrierte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Schwefelsäure wird unter diesen Umständen nicht reduziert.

Die käufliche Schwefelsäure pflegt Blei, Stickstoff und Arsen zu enthalten; auch ist sie häufig durch Eisen oder organische Substanz, seltener durch Selen gefärbt. Ihren Gehalt erkennt man durch Trieren oder aus dem spezifischen Gewichte:

Prüfung,
Versand u.
Verwen-
dung der
Schwefel-
säure.

Spezifische Gewichte höchst konzentrierter Schwefelsäure bei 15°.

Prozente H ₂ SO ₄	Spezifisches Gewicht	Prozente H ₂ SO ₄	Spezifisches Gewicht	Prozente H ₂ SO ₄	Spezifisches Gewicht
90	1,819	94	1,8372	98	1,8412
90,5	1,822	94,5	1,8387	98,39	1,8406
91	1,825	95	1,8390	98,66	1,8405
91,5	1,827	95,5	1,8406	99	1,8403
92	1,829	96	1,8406	99,47	1,8395
92,5	1,832	97	1,8410	100,00	1,8384
93	1,834	97,70	1,8413		

Die konzentrierte Schwefelsäure kommt in eisernen Fässern oder Bassinwagen in den Handel; die Hauptmenge der produzierten Schwefelsäure wird aber an Ort und Stelle gleich wieder weiter verarbeitet. Sie dient in der Soda-, Sulfat-, Chlor-, Superphosphatfabrikation, ferner in der Industrie der Tonerdesalze und des Stärkezuckers, in der Fabrikation der Salpetersäure und der Nitroprodukte, in der Farbentechnik und in der Sprengstoffindustrie als wichtiges Ausgangs- oder Hilfsmaterial. Namhafte Quantitäten reiner Schwefelsäure werden zur Füllung von Akkumulatoren gebraucht (vgl. bei Blei).

Konzentrierte Schwefelsäure mischt sich mit Schwefeltrioxyd in jedem Verhältnis. Dabei bilden sich eine ganze Reihe von Verbindungen, welche sich durch ihre teils höher, teils niedriger liegenden Schmelzpunkte unterscheiden und alle die Eigenschaft gemeinsam haben, beim Erhitzen Schwefeltrioxyd abzugeben und sich dabei in gewöhnliche Schwefelsäure zu verwandeln. Die bekannteste dieser Verbindungen ist die Pyroschwefelsäure H₂S₂O₇ (S. 260), welche beim Vermischen gleicher Moleküle Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd entsteht, in großen Prismen kristallisiert und bei + 35° schmilzt. Sie führt

Pyroschwefel-
säure,
rauchende
Schwefel-
säure.

ihren Namen (vom griechischen $\pi\upsilon\rho$, *pyr*, das Feuer) daher, daß ihre Alkalisalze sich beim Erhitzen der Alkalisulfate bis zur eben beginnenden Rotglut bilden:



Die rauchende Schwefelsäure oder das „Oleum“ des Handels ist eine Mischung von Schwefeltrioxyd mit Schwefelsäure nach schwankenden Verhältnissen. Wie bereits bemerkt (S. 259), ist ein hochprozentiges Oleum von 80 Proz. freiem SO_3 , wie es neuerdings im Handel zu haben ist, nicht nur der Frachtersparnis, sondern auch seiner physikalischen Eigenschaften wegen vorzuziehen.

Nordhäuser
Vitriolöl.

Lediglich ein historisches Interesse hat gegenwärtig das Nordhäuser Vitriolöl, eine schwach rauchende Schwefelsäure von 10 Proz. oder höchstens 20 Proz. Anhydridgehalt, welche in der Technik früherer Jahrhunderte eine wichtige Rolle spielte. Sie wurde durch Erhitzen von schwefelsaurem Eisenoxyd (an der Luft oxydiertem und in der Wärme entwässertem Eisenvitriol) zuerst in Mitteldeutschland, z. B. von dem Erfurter Benediktinermönch Basilius Valentinus (ums Jahr 1450) dargestellt; später ging die Hauptfabrikation nach Böhmen über. Bernhardt hat im Jahre 1755 die Reindarstellung des von Basilius Valentinus zuerst beobachteten Schwefeltrioxyds aus rauchender Schwefelsäure genauer beschrieben. Seit den Arbeiten von Cl. Winkler 1875 ist Schwefeltrioxyd Handelsprodukt. Eine wasserhaltige Schwefelsäure war anscheinend schon im Altertume bekannt; arabische Gelehrte stellten Schwefelsäure (und Pyroschwefelsäure) aus gebranntem Alaun durch Destillation dar; Basilius Valentinus durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Salpeter, Angelus Sala 1613 durch Verbrennen von Schwefel bei Gegenwart von Wasserdampf und überschüssigem Luftsauerstoff. Die ersten Fabriken für Darstellung von Schwefelsäure aus Schwefel nach dem Bleikammerverfahren wurden in der Mitte des 18. Jahrhunderts gegründet. Der 1827 konstruierte Gay-Lussacturm wird seit 1842, der Gloverthurm seit 1859 angewendet; seit den Untersuchungen Langes 1871 und Bodes 1876 dürfen diese Apparate bei keiner Bleikammeranlage fehlen. Die durch die Vorarbeiten von Plattner und von Cl. Winkler ermöglichte Darstellung von Schwefelsäure aus dem bei Gegenwart von Kontaksubstanzen gewonnenen Schwefeltrioxyd (S. 259) konkurriert gegenwärtig auf das ernsthafteste mit dem Bleikammerprozeß. Nach allen Verfahren zusammengenommen wurden im Jahre 1901 in Deutschland gegen 900 000 t Schwefelsäure produziert, etwa ebensoviel in Amerika, reichlich ebensoviel in England, gegen 500 000 t in Frankreich.

Historisches
über Schwefelsäure und
Schwefeltrioxyd.

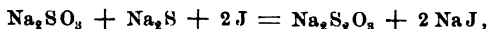
Thioschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Synonyma: Dithionige Säure; unterschweflige Säure (veraltet; ebenso wurden früher die Thiosulfate mißverständlich als Hyposulfite bezeichnet); Acide thiosulfurique (franz.); Thiosulfuric acid (engl.); Ácido tiosulfúrico (span.).

Molekulargewicht $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 113,30$.

Bildung.

Die Salze der Thioschwefelsäure (Thiosulfate) entstehen bei der Einwirkung von Jod auf eine Mischung von Alkalisulfit und Alkalisulfid:



sie bilden sich ferner beim Kochen von Sulfiten mit Schwefel und bei der langsamen Oxydation von Alkalisulfiden durch den Luftsauerstoff. Gerade ebenso wie die schweflige Säure durch Aufnahme eines Atomes Sauerstoff in Schwefelsäure übergeht, so verwandelt sie sich durch Aufnahme und Addition eines Atoms Schwefel in Thioschwefelsäure.

Die freie Thioschwefelsäure läßt sich nur in verdünnter wässriger Lösung darstellen und ist auch unter diesen Bedingungen nur wenige Minuten haltbar. Ihre Salze besitzen dagegen eine große Krystallisationskraft und bemerkenswerte Beständigkeit; das Natriumsalz, welches als Antichlor technische Verwendung in der Bleicherei und als Fixiersalz in der Photographie findet, stellt man aus den Rückständen der Leblancsodafabrikation her (vgl. bei Natrium).

Alle Lösungen thioschwefelsaurer Salze besitzen die Eigenschaft, die in reinem Wasser unlöslichen Verbindungen des Silbers mit den Halogenen leicht aufzulösen. Diese Eigenschaft benutzt man allgemein beim Fixieren der Lichtbilder. Eine weitere wichtige Eigenschaft der Thiosulfate ist ihre große Reaktionsfähigkeit gegen die Halogene, welche selbst in verdünntesten Lösungen der Thioschwefelsäure sofort ein Wasserstoffatom entziehen, wobei die hinterbleibenden Reste sich zu Tetrathionsäure vereinigen (vgl. S. 255). Mit nicht allzu verdünnten Mineralsäuren zersetzen sich die Thiosulfate sofort unter Aufbrausen, indem die frei werdende Thioschwefelsäure sich in Schwefeldioxyd, Schwefel und Wasser spaltet. Weniger konzentrierte Thiosulfatlösungen bleiben aber auf Zugabe der Säure einige Momente ganz klar, erst dann beginnt die Trübung und Schwefelabscheidung, welche die nach der Gleichung

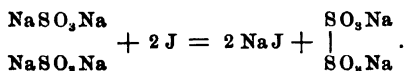


verlaufende Spaltung der Thioschwefelsäure anzeigt.

Dithionsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure, Pentathionsäure.

Synonyma: Acide di-, tri-, tétra-, pentathionique (franz.); Di-, tri-, tetra-, pentathionic acid (engl.); Acido di-, tri-, tetra-, pentatiónico (span.).

Die Dithionsäure oder Unterschweifelsäure läßt sich sehr leicht in der auf S. 257 beschriebenen Weise erhalten, ebenso synthetisch durch Einwirkung von Jod auf 2 Mol. Natriumsulfit:



Ebenso bildet sich Trithionsäure durch Einwirkung von 2 At. Jod auf eine Mischung von 1 Mol. Natriumsulfit und 1 Mol. Thiosulfat, Tetrathionsäure durch Einwirkung von 2 At. Jod auf 2 Mol. Thiosulfat (vgl. oben), Pentathionsäure durch Einwirkung von Chlorschwefel auf Thio-

sulfat. Alle diese Säuren, über deren Konstitution schon auf S. 255 gesprochen worden ist, sind im freien Zustande leicht zersetzlich; sie haben insofern ein gewisses praktisches Interesse, als sie sich beim Zusammenbringen von schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung bilden.

Schwefelperoxyd S_2O_7 , Überschwefelsäure HSO_4 und Caro'sche Säure $H_2S_2O_8$.

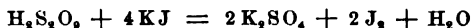
Überschwefelsäure.

Bei der Einwirkung der stillen elektrischen Entladung auf ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas bildet sich nach Berthelot ein Schwefelperoxyd oder Schwefelheptoxyd S_2O_7 (Перекись серы, *perekisj sjärj*) als klein krystallinische, niedrig schmelzende, leicht veränderliche Substanz, welche stark oxydierende Wirkungen äußert. Das entsprechende Hydrat, die Überschwefelsäure HSO_4 (Peroxydschwefelsäure, Perschwefelsäure; *Acide persulfurique*; Пересърная кислота, *peresjárnaja kislota*) hat dadurch eine gewisse Bedeutung erlangt, daß sie in den üblichen elektrischen Bleisammlern (Akkumulatoren) durch die Einwirkung des elektrischen Stromes auf die diese Apparate füllende, mäßig konzentrierte Schwefelsäure auftritt.

Die Salze der Überschwefelsäure, die Persulfate, sind meist außerordentlich leicht löslich (z. B. das Baryumsalz und das zerfließliche Bleisalz). Das Kaliumsalz und das Ammoniumsalz krystallisieren gut, sind leicht mit Hilfe des elektrischen Stromes darzustellen und kommen als Oxydationsmittel in den Handel; ihr Molekulargewicht scheint der doppelten Formel zu entsprechen. Wenn sich dies auch für die freie Säure als zutreffend erweisen sollte, dürfte dieser die Konstitutionsformel $HO-SO_2-O-O-SO_2-OH$ zukommen; bis jetzt ist es aber nicht gelungen, saure Salze, wie sie jede zweibasische Säure liefert, mit Überschwefelsäure zu erhalten.

Caro'sche Säure.

Trägt man Kalumpersulfat in konzentrierte Schwefelsäure ein, so erhält man eine Flüssigkeit, welche sehr merkwürdige Oxydationswirkungen ausüben vermag, z. B. Anilin in Nitrosobenzol und Nitrobenzol überführt (Caro) und Aceton in ein krystallisiertes Superoxyd umwandelt. Diese Caro'sche Säure besitzt die Zusammensetzung $H_2S_2O_8$; bei der Einwirkung von Jodkalium



findet nur die dieser Formel entsprechende sehr geringe Abnahme der Acidität statt (Mugdan). Caro'sche Säure wird auch erhalten, wenn man in 5 proz. Wasserstoffsuperoxyd unter guter Kühlung das fünffache Gewicht konzentrierter Schwefelsäure eingießt oder ziemlich konzentrierte Schwefelsäure elektrolysiert.

Geschichtliches.

Nachdem Berthelot 1878 erkannt hatte, daß bei der Elektrolyse der Schwefelsäure eine sauerstoffreiche Schwefelverbindung entstehe, die er auch aus seinem Schwefelheptoxyd S_2O_7 durch Einwirkung von Wasser gewann, analysierte Hugh Marshall 1891 zuerst reines Persulfat $K_2S_2O_8$ oder $K_2S_2O_8$. Die schon im Jahre 1889 veröffentlichten ganz richtigen Beobachtungen Traubes über eine dem Schwefeltetroxyd (Sulfurylholoxyd) SO_2 entsprechende Oxydationsstufe wurden daher dem Entdecker selbst zweifelhaft, so daß er sie 1893 widerrief. Erst 1901 zeigten Baeyer und Villiger, daß das 1898 entdeckte Caro'sche Reagens in der Tat eine solche Oxydationsstufe ent-

hält. Armstrong und Lowry stellten zuerst für die Caro'sche Säure die Formel $H_2S_2O_8$ auf, die dann von Mugdan bewiesen wurde.

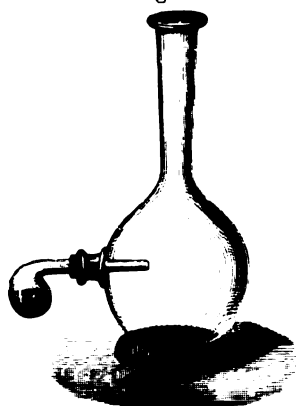
Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmäßig veranschaulichen.

1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillierende Schwefeldampf zu Schwefelblumen; kühlt man nicht ab, so schmilzt er und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2. Darstellung der Schwefelblumen. Wird der Schwefel in der kleinen Retorte (Fig. 117) bis zum

Experi-
mente mit
Schwefel.

Fig. 117.



Sublimation von Schwefel.

Fig. 118.



Destillation von Schwefel.

Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. 3. Krystallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einer Porzellankelle und läßt sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstößt man diese mit einem Glasstabe und läßt den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfließen. Nach dem Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Gefäßes mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 4. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und überläßt die Lösung in einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 5. Darstellung des plastischen Schwefels. Die zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte (Fig. 118) wird zum Kochen erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, in dünnem Strahle ausfließend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäß gelangt. Unter dem Wasser bildet er kugelig-traubige, durchsichtige, bernsteingelbe, plastische Massen. 6. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 7. Verbrennung des Schwefels (Nachweis, daß das Volumen der Luft sich dabei nicht ändert). 8. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in

einem dünnwandigen Glaskölbchen in Dampf und wirft dann zusammengeballtes unechtes Blattgold hinein, welches alsbald erglüht. Führt man in den Schwefeldampf ein Stückchen brennendes Natrium in einem Aluminiumlöffelchen ein, so erfolgt die Vereinigung des Natriums mit dem Schwefel unter blendender Lichtentwicklung und mit so starker Hitze, daß zuletzt auch das Löffelchen selbst erglüht und abschmilzt. Schüttet man in den Schwefeldampf Ferrum limatum (sehr fein verteiltes Eisen), so zeigt sich

Fig. 121.

Fig. 120.

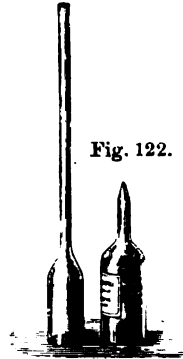
Fig. 119.



*Einschmelzröhren
mit angesetztem dünnerem
Rohr.*



Fig. 122.



*Einschmelzflaschen
für verflüssigte Gase oder niedrig
siedende Flüssigkeiten.*

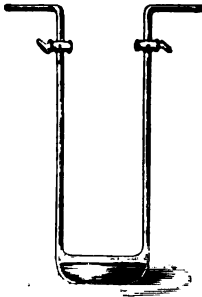
eine helle Feuererscheinung, indem der feine Eisenstaub in allen Teilen des Kölbchens anhaftet, so daß das letztere für einen Augenblick lebhaft erglüht.

Will man flüssiges Schwefeldioxyd oder andere unvollkommene Gase oder Dämpfe (S. 24, 25) aufbewahren, so bedient man sich der in Fig. 119

bis 124 abgebildeten Apparate. Die Einschmelzröhren oder Einschmelzflaschen werden im offenen Zustande (Fig. 119 u. 121) in eine Kältemischung gebracht und das zu verflüssigende Gas durch ein dünnes Glasrohr in gut getrocknetem Zustande bis auf den Boden des gekühlten Gefäßes geleitet. Haben sich erst einige Tropfen niedergeschlagen, so daß das Einleitungsrohr in die Flüssigkeit

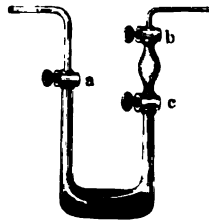
Aufbewahrung des flüssigen Schwefeldioxyds.

Fig. 123.



Hofmann'sche Vorlagen.

Fig. 124.



eintaucht, so geht die weitere Verflüssigung meist sehr schnell von statten. Die gefüllten Röhren oder Flaschen kann man zuschmelzen (Fig. 120 und 122), falls die kritische Temperatur des in Rede stehenden Gases oder Dampfes hoch genug liegt (S. 25) und daher bei dem nachträglichen Herausnehmen aus der Kältemischung keine zu großen Drucke auf die Gefäßwandung entstehen.

Hofmann'sche Vorlage.

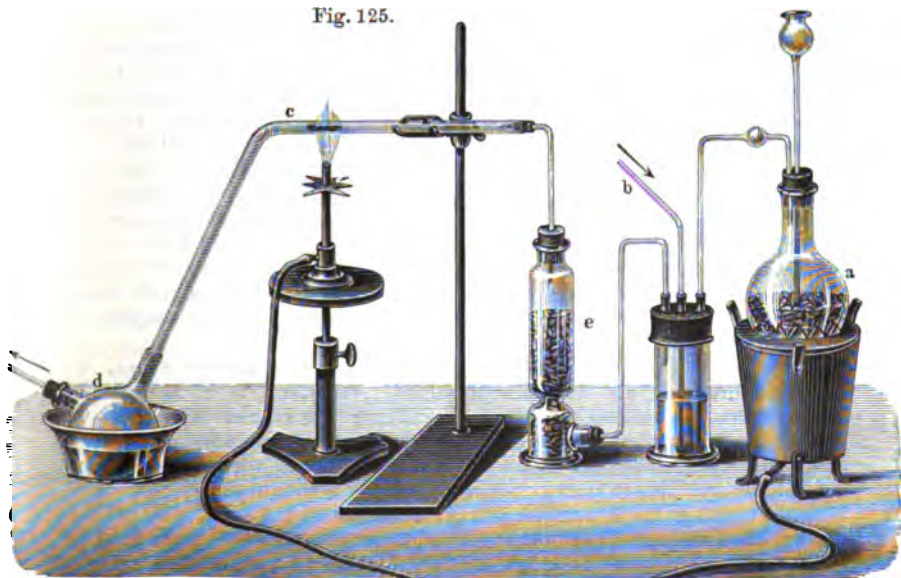
Sollen niedrigsiedende Flüssigkeiten nur kurze Zeit aufbewahrt werden, so experimentiert man sehr bequem mit der Hofmann'schen Vorlage

(Fig. 123 u. 124), die bei geöffneten Hähnen durch Durchleiten des Gases oder Dampfes in der Kältemischung gefüllt wird. Die Hähne *b* und *c*, nacheinander geöffnet (Fig. 124), dienen zur bequemeren Regulierung des beim Herausnehmen aus der Kältemischung durch Verdunstung der Flüssigkeit erhaltenen Gastromes.

Die Eigenschaften des Schwefeldioxyds erläuternde, wichtigere Experimente sind etwa folgende:

1. Brennende Körper erlöschten in dem Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Man bringt rote Rosen in ein mit steifem Papier lose zugedecktes Becherglas und leitet durch ein bis auf den Boden gehendes Glasrohr Schwefeldioxyd ein. Binnen kurzer Zeit werden die Rosen gebleicht. Bringt man sie darauf in angesäuertes Wasser, so gewinnen sie nach einiger Zeit unter dem Einflusse des Luftsauerstoffes ihre Färbung wieder (Unterschied der Experimente mit Schwefeldioxyd.

Fig. 125.



Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Sauerstoffgas.

Bleichwirkung des reduzierenden Schwefeldioxyds von der Wirkung oxydierender Bleichmittel, welche Farben und Gerüche dauernd zerstören). 3. Das flüssige Schwefeldioxyd siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihm lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer mit flüssigem Schwefeldioxyd gefüllten und vorher in einer Kältemischung abgekühlten Röhre ab, wobei dasselbe bei Zimmertemperatur in lebhaftes Sieden gerät. 4. Das Schwefeldioxyd wirkt als Reduktionsmittel. Man schüttet etwas vollkommen trockenes, ganz fein pulverisiertes Bleisuperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem, reinem Schwefeldioxydgase gefüllten Glaszylinder. Das Bleisuperoxyd wird augenblicklich weiß und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Blei bildet.

Die Bildung des Schwefeltrioxyds durch Einwirkung von trockenem Schwefeldioxyd auf Sauerstoff unter Mitwirkung von Kontaktsubstanzen läßt sich in folgender Weise zeigen. Man leitet durch eine mit platinierterm Asbest zum Teil gefüllte, starke Glasröhre (Fig. 125) ein Gemenge von ge-

Einwirkung von Platinschwamm auf Schwefeldioxyd- und Sauerstoffgas.

trocknetem Schwefeldioxydgas und von Sauerstoffgas, während die Stelle der Röhre, wo der platinirte Asbest liegt, auf 450° erwärmt wird. An die Glasröhre ist eine gekühlte Vorlage angelegt, in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Noch zweckmäßiger als die in Fig. 125 gezeichnete Form der Vorlage *d* ist zur Verdichtung des Schwefeltrioxyds ein Gefäß, in welches mittels Glasschiffs ein reagerrohrförmiger Eisbehälter eingesetzt ist und welches somit von innen gekühlt wird (Wichelhaus). Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der sogenannten katalytischen Wirkungen. Entsprechend dem Massenwirkungsgesetz (S. 144) ist dabei ein Überschuß von Sauerstoff anzuwenden. Platinirten Asbest bereitet man sich, indem man ausgeglühten langfaserigen Asbest mit einer ziemlich konzentrierten Lösung von Platinchlorid durchtränkt und hierauf in eine ebenfalls konzentrierte Salmiaklösung einlegt. Man bringt nun den Asbest, auf dessen Fasern sich reichlich Ammonium-Platinchlorid absetzt, auf einen Glasrichter, läßt die eingesaugte Flüssigkeit völlig abtropfen, was man durch gelindes Pressen beschleunigt, und erhitzt dann den Asbest allmählich bis zum Glühen. Es bleibt mit Platinschwamm reichlich durchsetzter Asbest zurück. Wird der platinirte Asbest nach längerem Gebrauche unwirksam, so kann man ihn durch Überleiten von reinem Schwefeldioxydgas bei 450° wieder beleben oder reaktivieren (Badische Anilin- und Sodafabrik).

Weder Calciumoxyd noch Natriummethall wirken auf Schwefeltrioxyd bei Ausschluß von Wasser.

Daß Schwefeltrioxyd trotz seiner nahen Beziehung zu der stärksten anorganischen Säure selbst ein neutraler Körper ist, wird am einfachsten bewiesen, indem man in ein trockenes Reagerrohr einige Kubikzentimeter des frisch destillierten flüssigen Trioxyds einfüllt und ein Stückchen frisch gebrannten Kalk sowie ein kleines Stückchen frisch geschnittenes blankes Natriummethall einwirft. Der gebrannte Kalk sinkt in der Flüssigkeit unter, das blanke Natrium schwimmt darauf, ohne daß die geringste Einwirkung zu bemerken wäre.

Äthylsulfat.

Um zu zeigen, daß sich selbst die stärkste anorganische Säure, die Schwefelsäure, wie die Alchemisten sagten, „versüßen“, d. h. in neutrale, gegen kaltes Wasser leidlich beständige Ester überführen läßt, erwärmt man ein Oleum von etwa 80 Proz. und leitet das entweichende Schwefeltrioxyd in absoluten Äther, der durch Eis und Kochsalz gekühlt wird, bis sich festes Schwefeltrioxyd abzuschneiden beginnt. Dann verdünnt man mit überschüssigem Äther, gießt auf Eis, wäscht mit Soda und Wasser, trocknet mit Chlorcalcium und destilliert das so gereinigte neutrale Äthylsulfat im Vakuum (Werner). Vorsicht beim Arbeiten mit Äthylsulfat ist dringend anzuraten, da dieser neutrale Ester merkwürdigerweise sehr giftig ist.

Darstellung der Schwefelsäure im kleinen.

Die Bereitung der Kammerensäure läßt sich in ihren einzelnen Phasen im kleinen veranschaulichen, indem man in ein System von Glasballons, deren erster etwas rauchende Salpetersäure enthält, gleichzeitig Schwefeldioxyd, Luft und Wasserdampf eintreten läßt. Wenn es an Wasser fehlt, so bedecken sich die Wände des Ballons allmählich mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen oder nadelförmigen Krystallen: Bleikammerkrystallen (Nitrosulfonsäure, vgl. S. 263 u. 264).

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden:

1. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt; Eindampfen von Zuckerlösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur Trockne.
2. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser.
3. Kontraktion eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser. Man mißt die beiden Mischbestandteile in graduirten Zylindern ab und mißt nach erfolgtem Abkühlen das Volumen des Gemisches.

Schwefelwasserstoff, H_2S .

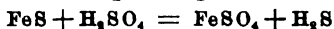
Synonyma: Hydrothionsäure (veraltet); Hydrogène sulfuré (franz.); sulfuretted hydrogen (engl.); СѢРНІСТІЙ ВОДОРОДЪ (sjärnisti wodorod, russ.); Acido sulphidrico (span.).

Molekulargewicht: $H_2S = 33,82$. Schmelzpunkt -86° . Siedepunkt -62° . Spezifisches Gewicht des flüssigen Schwefelwasserstoffs beim Siedepunkt 0,86 (Wasser = 1). Gasdichte 34,22 ($H_2 = 2$); 1,19 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 94,08 Proz. Schwefel, 5,92 Proz. Wasserstoff; volumetrische Zusammensetzung: 100 ccm wiegen 0,1526 g und enthalten 100 ccm Wasserstoffgas und 0,1436 g Schwefel.

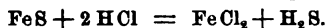
Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in Gasquellen (Aschersleben, Leopoldshall) sowie in Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Weilbach, Burtscheid in Deutschland, von Bagnères, Barèges, Eaux Bonnes, Abano, Harrowgate in Frankreich, Italien, England und von Tiflis im Kaukasus sind. Schwefelwasserstoff findet man ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulnis übergehen, z. B. in Kloaken. Da das Gas sehr giftig ist, so erklärt es sich hieraus, warum Bergleute in Salzbergwerken und Arbeiter, welche Gruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getötet zu werden, ausgesetzt sind. Vor-
kommen.

Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direkt, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoffgas über glühende poröse Substanzen, wie Bimstein oder Kieselerde, leitet; außerdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefeldampf und Wasserdampf in gleicher Weise behandelt, und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff in *statu nascendi* zusammenkommen: so bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren, und wenn man Wasserstoffgas über erhitzte Schwefelmetalle leitet. Auch bei der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure auf ein Gemenge von wenig Wasser mit Zink oder Aluminium wird Schwefelwasserstoff gebildet. Bildung.

Die gewöhnlichste Methode, Schwefelwasserstoff darzustellen, besteht in der Zersetzung von Schwefeleisen durch verdünnte Schwefelsäure. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung: Darstellung.



ausgedrückt; als Produkt der Einwirkung erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure: den sogenannten Eisenvitriol neben Schwefelwasserstoffgas. Auch durch Behandlung von Schwefeleisen mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Schwefelwasserstoffgas, und zwar nach der Formelgleichung:



Schwefeleisen enthält meist etwas metallisches Eisen, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoff beimischt; auch mischt sich dem so erhaltenen Schwefelwasserstoffgase, wenn auch nur in sehr kleiner Menge, eine flüchtige Eisenverbindung bei (Kunz-Krause). Will man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten, so zersetzt man Schwefelbaryum im Kipp'schen Apparate (S. 103 und 292) mit reiner Salzsäure.

Eigen-
schaften.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, durchsichtiges Gas von höchst unangenehm, stinkendem, jenem fauler Eier ähnlichem Geruche und herben, widerlichem Geschmacke. Es wirkt auf den tierischen Organismus, schon in geringer Menge eingeatmet, als Gift. Es ist brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser. Um Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in einem engen, hohen Zylinder vorgenommen, so setzt sich ein Teil des Schwefels, unter geeigneten Bedingungen auch sämtlicher Schwefel, unverbrannt an den Wandungen des Zylinders ab. Der Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure, er rötet feuchtes Lackmuspapier. Wenn das Gas einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen, sehr beweglichen, leichten Flüssigkeit, welche bei $-61,6^{\circ}$ siedet und bei starker Abkühlung zu einer krystallinischen Masse vom Schmelzpunkt -86° erstarrt, explosiv ist und bei Aufhebung des Druckes wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefel-
wasserstoff-
wasser.

In Wasser ist es löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur zwei bis drei Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, besitzt den Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff derselben sich mit dem Wasserstoff zu Wasser vereinigt, und Schwefel in sehr fein verteiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde muß man Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten Flaschen vor Licht geschützt aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Schwefelwasserstoffwasser austreiben.

Zersetzun-
gen des
Schwefel-
wasserstoffes.

Der Schwefelwasserstoff ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird er teilweise in Wasserstoff und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen ihn ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff. Sind Chlor, Brom und Jod im Überschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion, Abscheidung von Schwefel und Entweichen von Stickoxyden. Auch durch Schwefeldioxyd wird es zersetzt, und zwar in sehr bemerkenswerter Weise, indem sich aus beiden Verbindungen der Schwefel abscheidet und Wasser entsteht: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$. Dadurch wird Schwefeldioxyd zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft. Es genügt, in einem solchen Raume etwas Schwefel zu verbrennen.

Überläßt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer großen Flasche, in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper, längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer

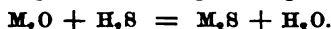
Temperatur von etwa $+40^{\circ}$ bis 50° , so bildet sich Schwefelsäure. Diese Tatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Ist M ein beliebiges einwertiges Metall, so ist: $2M + H_2S = M_2S + H_2$. Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Verhalten
des Schwefelwasserstoffgas zu Metallen.

Eine ähnliche Umsetzung erleiden auch zahlreiche Metalloxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wasserstoffsulfids zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges einwertiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung:

Verhalten
zu Metalloxyden.

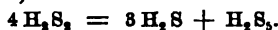


Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser und auch in Säuren unauflöslich sind, so fallen sie sogleich in Gestalt von Niederschlägen aus den wässrigen und sauren Lösungen heraus, und da diese Niederschläge oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet sowohl das Schwefelwasserstoffgas, als auch die Auflösung desselben in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung zur Erkennung sowie zur Scheidung der Metalloxyde. So wird Antimon dadurch orangerot, Blei schwarz, Zink weiß, Arsen gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Blei durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche die Lösung annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen ein empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papiers sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Praktische
Anwendung
davon.

Gießt man Lösungen von Alkalipolysulfiden in überschüssige, etwas verdünnte Salzsäure, so fällt ein schweres gelbes Öl nieder, welches die Zusammensetzung H_2S_8 besitzt, auch wenn das angewandte Sulfid ein geringeres Verhältnis von Schwefel enthält; es entsteht dann unter Austritt von Schwefelwasserstoff (Rebs):

Wasserstoffpersulfid.



Dieses Wasserstoffpersulfid riecht stechend, wirkt reizend auf die Schleimhaut des Auges und besitzt stark reduzierende Eigenschaften. Der Körper dürfte als eine Perthioschwefelsäure H_2SS_4 aufzufassen sein; er ist eine sehr

schwache Säure, die wie die meisten zweibasischen Thiosäuren (z. B. Thiobernsteinsäure) sehr leicht Schwefelwasserstoff abspaltet.

Wasserstoffpersulfid zersetzt sich also beim Aufbewahren freiwillig in Schwefelwasserstoff und Schwefel und kann daher zur Darstellung flüssigen Schwefelwasserstoffs Verwendung finden. Auch bei der technischen Darstellung des Schwefels aus Leblancsodarückständen treten beim Eintragen der Schwefellagen in Salzsäure mitunter solche gelben Öle auf, welche erst allmählich in festen Schwefel übergehen, der dann die Tropfenform noch beibehält.

Giftigkeit
des Schwefel-
wasserstoff-
stoffs.

Schwefelwasserstoff ist in ganz außerordentlich hohem Grade giftig, und zwar gleichen die Wirkungen beim Einatmen des unverdünnten Gases den Erscheinungen des Blausäuretodes in ihrer Plötzlichkeit. Pflanzen sind nicht so empfindlich gegen Schwefelwasserstoff wie Menschen und Tiere, leiden aber auch unter dauernder Einwirkung selbst sehr verdünnten Schwefelwasserstoffs erheblich. Besonders verderblich ist der Schwefelwasserstoff selbst in größter Verdünnung den Pflanzen dann, wenn sie mit eisenhaltiger Flugasche bestreut sind, wobei sich dann auf den Blättern Schwefeleisen und Eisenvitriol bildet, der ätzend wirkt.

Chemische Technik und Experimente.

Zur bequemen Darstellung des Schwefelwasserstoffgases bedient man sich des Kipp'schen Apparates (vgl. S. 103), für größere Mengen aber zweckmäßig bleierner Entwickler (Cl. Winkler).

Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden:

Experi-
mente mit
Schwefel-
wasserstoff.

1. Das Gas reagiert sauer, d. h. rötet befeuchtetes Lackmuspapier.
2. Es brennt bei behindertem Luftzutritt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Zylinder mit dem Gase und nähert demselben einen brennenden Span. Oder man verbindet einen Schwefelwasserstoff entwickelnden Kipp'schen Apparat durch einen leichten, ziemlich langen Gummischlauch mit einem zur Spitze ausgezogenen Glasrohr und entzündet das aus der Spitze ausströmende Gas. Mit der blauen Flamme kann man dann auf einer ruhigen Wasseroberfläche schreiben, weil in der Nähe des kalten Wassers die Verbrennung unvollständig wird und der Schwefel sich an den von der Flamme berührten Stellen auf dem Wasser als hellgelbe Haut absetzt.
3. Es tötet Tiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Zylinder.
4. Es zersetzt das Blut unter Mißfärbung desselben. Man hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut rötlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutziggrüne Mißfärbung an, und das Blut zeigt sich in einen graugrünen Brei verwandelt.
5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit reinem (aus Schwefelantimon und Salzsäure bereiteten) Schwefelwasserstoffgase gefüllte, etwa 1 Liter fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure und setzt sogleich wieder den Stopfen, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine schwache Explosion unter Lichterscheinung, der Stopfen wird in die Höhe geworfen und es füllt sich die Flasche mit roten Dämpfen, während sich die Wandungen derselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht größer wie oben angegeben wählt und den Stopfen nicht

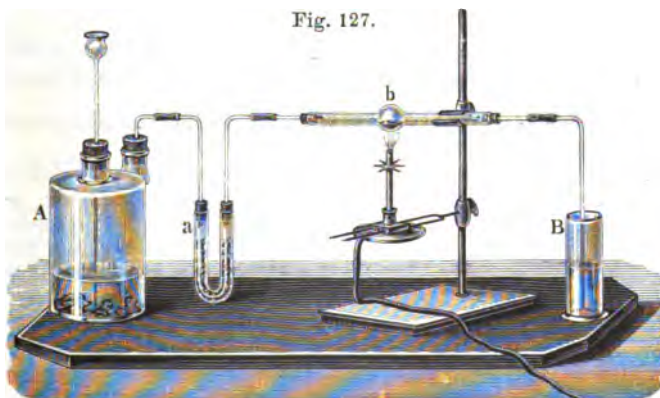
luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metalloxyden läßt sich durch das in

Fig. 126.

*Bildung farbiger Schwefelmetalle.*

Fig. 126 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man leitet das (z. B. aus der Flasche A entwickelte) Schwefelwasserstoffgas durch die miteinander mittels Leitungsröhren verbundenen Zylinder B, C, D und E. — B enthält eine

Fig. 127.

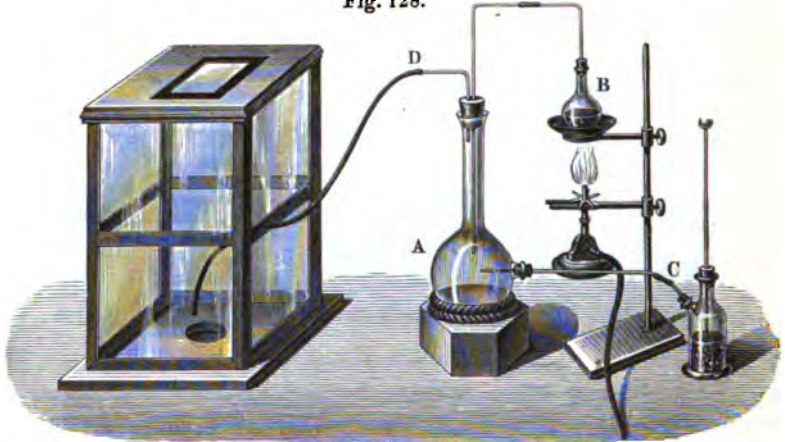
*Schwefelwasserstoff aus Schwefelantimon mit Wasserstoff.*

Lösung von Bleizucker, C eine Lösung von Antimonoxyd (Brechweinstein), D eine salzsaure Lösung von arseniger Säure und E eine neutrale Lösung von Zinkacetat oder Zinkvitriol. In B entsteht ein schwarzer, in C ein orangeroter, in D ein gelber, in E ein weißer Niederschlag, indem sich in B Schwefelblei, in C Schwefelantimon, in D Schwefelarsen und in E Schwefelzink bildet. 8. Um die Empfindlichkeit der Bleilösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen mit Bleiacetatlösung getränkten Papierstreifen in einiger Entfernung über die Mündung einer Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Fig. 127) aus A entwickeltes

und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelhöhre *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelhöhre ist mit einer Leitungsröhre verbunden, welche das Gas in den Zylinder *B* führt, der eine Bleilösung enthält. Solange das Schwefelantimon in der Kugelhöhre nicht erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das eintretende Gas keine Ver-

Fig. 128.



Schwefel aus Schwefelwasserstoff mit Schwefeldioxyd.

änderung. Erhitzt man aber die Kugelhöhre, so bildet sich metallisches Antimon, Schwefelwasserstoff entweicht, und die Bleilösung wird schwarz gefärbt.

Die Wechselerzersetzung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zeigt folgender Versuch:

Man leitet in den Ballon *A* (Fig. 128) zuerst Schwefelwasserstoffgas, welches man aus dem Apparate *C* in mäßigem Strome durch die seitliche Tubulatur in den Ballon treten läßt, sodann aus Quecksilber und Schwefelsäure in *B* entwickeltes Schwefeldioxydgas; die überschüssigen Gase leitet man durch die Ableitungsröhre *D* in einen Abzugskanal. Sehr bald beginnt die Reaktion, und in kurzer Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit dichtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

Fig. 129.



Darstellung des Wasserstoffpersulfids.

Fig. 130.



Flüssiger Schwefelwasserstoff.

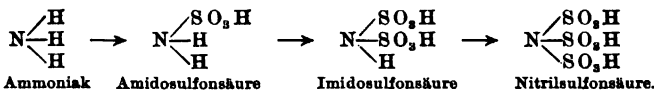
1 Tl. Schwefel mit 16 Tln. Wasser und gießt die filtrierte Lösung auf einmal in die Hälfte ihres Volumens eines Gemisches aus 2 Tln. rauchender Salzsäure und 1 Tl. Wasser; nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 2 Tle. kohlensaures Kalium und 1 Tl. Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtriert und gießt das Filtrat in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Teilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen Hahntrichter (Scheidetrichter), an dessen Boden sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt.

100° und trennt das beim Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende rote Öl von dem abgeschiedenen Schwefel durch Aufnehmen mit Äther.

Das Stickstoffpentasulfid bildet eine tiefrote, in dünnen Schichten durchsichtige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,901 bei 18°, benetzt Glas nicht, ist ziemlich leicht beweglich und ist nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig. Die in der Kältemischung entstehenden jodähnlichen Krystalle schmelzen bei +10° bis +11°. Der Geruch erinnert an den des Jods, ist jedoch mehr süßlich; es greift die Schleimhäute ziemlich stark an; auf die Zunge gebracht, löst es anfangs keine Geschmackempfindung aus, doch stellt sich bald heftiges Brennen ein. Der Körper ist in Wasser unlöslich, in den meisten organischen Lösungsmitteln aber löslich: Schwefelkohlenstoff nimmt je nach der Temperatur 8 bis 12 Proz., Äther 2 bis 3 Proz. auf. In reinem Zustande ist der Körper leicht zersetzlich (in Schwefel und N₂S₄), in Lösung kann er aber, vor Licht geschützt, Monate lang unversehrt aufbewahrt werden. Versetzt man die alkoholische Lösung mit sehr wenig alkoholischem Kali oder Natron, so färbt die Flüssigkeit sich augenblicklich intensiv violettrot, indem sich ein unbeständiges Alkalisulfonitrat bildet.

Sulfonsäuren des Ammoniaks.

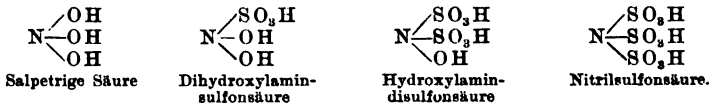
Werden die Wasserstoffatome des Ammoniaks der Reihe nach durch den Schwefelsäurerest -SO₃H ersetzt, so erhalten wir die Amidosulfonsäure, die Imidosulfonsäure und die Nitrilsulfonsäure:



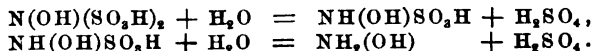
Die Amidosulfonsäure entsteht aus Schwefeltrioxyd durch Addition von Ammoniakgas, läßt sich aber viel bequemer erhalten, wenn man eine konzentrierte Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Schwefeldioxyd sättigt, wobei direkt freie Amidosulfonsäure auskrystallisiert. Sie bildet farblose, rhombische, in Wasser schwer lösliche Prismen. Die beiden anderen genannten Säuren sind im freien Zustande sehr unbeständig, da sie mit Wasser in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure zerfallen. Die Imidosulfonsäure entsteht als Ammoniaksalz, wenn man Ammoniakgas mit Chlorsulfonsäure Cl-SO₃H sulfuriert; die Nitrilsulfonsäure ist das Endprodukt der Einwirkung von schwefliger Säure auf salpترige Säure.

Oxysulfonsäuren des Stickstoffs.

Denken wir uns nämlich die salpترige Säure in ihrer wasserhaltigen Form als Trihydroxylverbindung des dreiwertigen Stickstoffs, so kann sie offenbar mit 3 Mol. schwefliger Säure H-SO₃H unter Wasserabspaltung so reagieren, daß Schwefel mit Stickstoff in direkte Bindung tritt. Das Endprodukt dieser Reaktion ist die Trisulfonsäure des Stickstoffs, welche eben als Nitrilsulfonsäure bezeichnet wird. Als Zwischenprodukte treten Oxysulfonsäuren des Stickstoffs auf:



Die dihydroxylaminsulfonsauren Salze geben beim Ansäuern Stickoxydul; die Hydroxylamindisulfonsäure geht durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren zuerst in Hydroxylaminmonosulfosäure, dann in Hydroxylamin (S. 221) über:



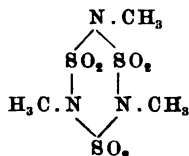
Diese Reaktionen benutzt man zur Darstellung von Hydroxylaminsulfat (vgl. bei Alkalien). Man läßt eine konzentrierte Natriumnitritlösung auf Natriumdisulfid einwirken und zersetzt die entstandenen hydroxylaminsulfonsauren Salze durch Erhitzen mit Wasser auf 130° in geschlossenen Gefäßen (Autoklaven). Auch noch sauerstoffreichere Sulfonsäuren des Stickstoffs, Nitrosulfonsäuren und Nitrosulfonsäuren sind bekannt (vgl. S. 263).

Die Amidosulfonsäure H_2N-SO_3H läßt sich auch auffassen als eine Schwefelsäure, in welcher eines der beiden Hydroxyle durch Amid, den einwertigen Rest $-NH_2$, ersetzt ist. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch Amid, so erhält man das Sulfamid $SO_2(NH_2)_2$. Sulfamid bildet große, farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Krystalle, schmilzt bei 81°, besitzt schwach saure Eigenschaften und wird durch Alkalien in Salze der Amidosulfonsäure umgewandelt, indem sich Ammoniak abspaltet. Ersetzt man beide Hydroxyle der Schwefelsäure durch ein Imid $=NH$, so erhält man das Sulfimid $SO_2=NH$, welches aber nicht in seiner einfachen Form, sondern nur als Trisulfimid vom Schmelzpunkt 165° bekannt ist (Hantzsch und Holl). Es bildet eine in Wasser schwer lösliche, in langen Nadeln krystallisierende Silberverbindung $(SO_2NAg)_3$, welche mit Jodmethyl in den Methylester

Amide der Schwefelsäure.

Sulfamid.

Sulfimid, Trisulfimid.



übergeht. Sulfamid und Sulfimid bilden sich beide nebeneinander, wenn Ammoniak auf das Chlorid der Schwefelsäure (Sulfurylchlorid) einwirkt.

Selen, Se.

Synonyma: *Sélénium* (franz.); *Selenion* (engl.); *Селенъ* (selen, russ.); *Selenio* (span.).

Atomgewicht 78,58. Schmelzpunkt 217°. Siedepunkt 690°. Spezifisches Gewicht 4,8.

Das Selen (vom griechischen *σελήνη*, *selene*, der Mond) kommt zwar recht verbreitet, aber doch nirgends in reichlichen Mengen vor; es gehört daher zu den selteneren Elementen. Es findet sich vorzüglich in Verbindung mit einigen Metallen, besonders mit Blei als Selenblei; mit Kupfer und Silber als Eukairit; im Crookesit und Berzelianit mit Kupfer, Silber und Thallium; ferner in sehr geringer Menge im Schwefel der Liparischen Insel Volcano und in gewissen Schwefelkiesen, woher sich auch das gelegentliche Vorkommen des Selens in der Schwefelsäure erklärt; Berzelius entdeckte es 1817 in einem Gripsholmer Kammerschlamm.

Vorkommen.

Zur Darstellung des Selens geht man meist von dem in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken sich absetzenden Schlamm aus. Enthalten nämlich die zur Fabrikation von Schwefelsäure verwendeten Kiese Selen, so sammelt sich dieses in dem Kammerschlamm an. Man wäscht solchen Schlamm aus und behandelt ihn auf dem Wasserbade mit konzentrierter Cyankalliumlösung, bis er seine rötliche Farbe verloren hat. Aus dem Filtrat fällt auf Zusatz von Salzsäure das Selen in kirschroten Flocken. Zur

Darstellung.

Reinigung oxydiert man es mit Salpetersäure, sublimiert das beim Verdampfen hinterbleibende Selendioxyd und reduziert es durch wässrige schweflige Säure. Man filtriert das flockige rote Selen ab und erhitzt es einige Zeit auf 100°, wobei es plötzlich unter spontaner Erhitzung (die Temperatur steigt bei nicht zu kleinen Mengen bis zum Schmelzen) in bläulichgraues, krystallinisches Selen übergeht.

Das Selen kommt in folgenden Modifikationen vor:

Eigen-
schaften.

- I. Amorphes oder glasiges Selen von der Dichte 4,26 bis 4,28, löslich in Schwefelkohlenstoff;
- II. Monoklin krystallisiertes rotes Selen von der Dichte 4,47, löslich in Schwefelkohlenstoff;
- III. Hexagonal (Klasse 7, S. 86) krystallisiertes metallisches Selen von der Dichte 4,8, unlöslich in Schwefelkohlenstoff.

Selen I (flüssiges Selen) bildet sich bei der Fällung aus wässriger Lösung oder, in der glasigen Form, bei raschem Abkühlen geschmolzenen Selens; aus seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff (in Benzol ist das Selen im Gegensatz zum Schwefel nicht löslich) krystallisiert in der Hitze das dem monoklinen Schwefel isomorphe Selen II. Wird Selen I oder II längere Zeit auf etwa 100° erhitzt, so bildet sich Selen III unter spontaner Temperaturerhöhung, welche bis zum Schmelzpunkt des Selens III (217°) gehen kann. Selen III ist lichtempfindlich: während die beiden anderen Formen den elektrischen Strom unter keinen Umständen leiten, gewinnt Selen III diese Eigenschaft durch Belichtung. In dieser Hinsicht sind aber wieder zwei Abarten des metallischen Selens zu unterscheiden, die harte und die weiche Form.

Kühlt man nach dem Eintreten der Umwandlung rasch ab, so entsteht die sogenannte harte Form des metallischen Selens, gekennzeichnet dadurch, daß sie ihren Widerstand bei schwacher Belichtung in relativ geringem Maße ändert. Wird dagegen so erhaltenes hartes Selen wieder einige Zeit auf 200° erhitzt, so entsteht die sogenannte weiche Form des Selens, die für schwache Lichteindrücke außerordentlich empfindlich ist, bei intensiver Belichtung aber ihren Widerstand relativ weniger ändert als die harte Form (Sensibilisieren des Selens).

Es muß bemerkt werden, daß nach dem Aufhören der Belichtung der Widerstand einer Selenzelle nicht wieder sofort auf den anfänglichen Wert steigt, sondern erst nach ziemlich langer Zeit, etwa 24 Stunden (Trägheit des Selens), ein Umstand, der die technische Verwendung dieser Lichtempfindlichkeit außerordentlich erschwert.

Bei 690° siedet das Selen und bildet einen dunkelgelben Dampf, welcher in der Nähe des Siedepunktes sehr schwer ist, beim weiteren Erhitzen sich stark ausdehnt und von 900 bis 1800° der Formel Se_2 entspricht.

Verbindungen des Selens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

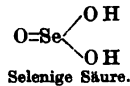
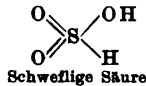
In seinen Verbindungen zeigt das Selen ebenso wie im freien Zustande eine außerordentliche Ähnlichkeit mit dem Schwefel: man kennt das dem Schwefeldioxyd entsprechende Selendioxyd (Anhydride sélénieux)

SeO₂, die der schwefligen Säure in der Zusammensetzung ähnliche selenige Säure (Acide sélénieux) H₂SeO₃, die der Schwefelsäure analoge Selensäure (Acide sélénique) H₂SeO₄ und den dem Schwefelwasserstoff äußerst ähnlichen Selenwasserstoff (Acide sélénydrique) H₂Se. Alle diese Verbindungen haben mit den entsprechenden Schwefelverbindungen so außerordentlich viel Gemeinsames, daß wir im folgenden nur ganz kurz diejenigen Eigenschaften hervorzuheben brauchen, durch die sie sich von den Schwefelverbindungen unterscheiden.

Das Selendioxyd, SeO₂ = 110,34, enthält 71,20 Proz. Selen und 28,80 Proz. Sauerstoff; man gewinnt es durch Verbrennen von Selen im Sauerstoffgase oder durch Oxydation von Selen mit Salpetersäure. Selen-dioxyd.

Leitet man Sauerstoff, der durch ein gut wirkendes Trockenmittel, z. B. durch ein mit Bimsstein und mit Schwefelsäure gefülltes U-Rohr von Wasserdampf befreit ist, über erhitztes Selen, so entzündet sich dieses schnell und verbrennt mit blaugrüner Flamme. Das Selendioxyd ist nicht, wie das Schwefeldioxyd, bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, sondern bildet weiße, glänzende, vierseitige Nadeln, welche sich bei unserem Versuche in den kälteren Teilen des Rohres absetzen. Bei etwa 300° verflüchtigt sich das Selendioxyd, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen grüngelben Dampf.

Das Selendioxyd verhält sich gegen Wasser ganz anders als das Schwefeldioxyd. Während dieses unter Addition von Wasserstoff und Hydroxyl in eine Verbindung des sechswertigen Schwefels übergeht, bleibt das Selen unter gleichen Umständen vierwertig: Selenige Säure.



Entsprechend dieser verschiedenen Konstitution ist auch das Verhalten der selenigen Säure ein anderes wie das der schwefligen Säure. Sie ist viel beständiger als diese und läßt sich in großen, salpeterähnlichen Krystallen erhalten, welche stark sauer schmecken und erst beim Erhitzen in Wasser und Dioxyd zerfallen. Entsprechend ihrer Formel H₂SeO₃ = 128,22 enthält die selenige Säure 61,31 Proz. Selen, 37,13 Proz. Sauerstoff und 1,56 Proz. Wasserstoff. Die selenige Säure ist schwerer oxydierbar und leichter reduzierbar als die schweflige Säure; während wässrige, schweflige Säure sich an der Luft oxydiert, reduziert sich unter gleichen Verhältnissen wässrige selenige Säure unter Trübung und Abscheidung von rotem Selen. Diese Reduktion wird durch Staubteilchen eingeleitet und durch das Sonnenlicht begünstigt.

Durch sehr energische Oxydationsmittel wird Selen oder Selendioxyd zu Selensäure oxydiert. Man stellt diese dar durch Behandlung von in Wasser verteiltem selenigsaurem Silber mit Brom. Die Selensäure, H₂SeO₄ = 144,10, enthält 54,54 Proz. Selen, 44,07 Proz. Sauerstoff und 1,39 Proz. Wasserstoff. Sie gleicht der Schwefelsäure außerordentlich, unterscheidet sich aber von ihr durch das höhere spezifische Gewicht 2,7. Selensäure.

Erhitztes Selen verbindet sich direkt mit Wasserstoffgas zu Selenwasserstoffgas H₂Se. Auch durch Einwirkung von wenig Wasser auf Selenaluminium kann man nach Fonzes-Diacon Selenwasserstoffgas darstellen, welches auf die Schleimhäute der Nase und der Augen noch heftiger einwirkt als Schwefelwasserstoff, und diesen an Giftigkeit noch zu über- Selenwasserstoff.

treffen scheint. Der Siedepunkt des Selenwasserstoffs liegt bei -42° , der Schmelzpunkt bei -64° (Forcrand und Fonzes-Diacon). In Wasser ist das Gas noch leichter löslich als Schwefelwasserstoff; das Selenwasserstoffwasser rötet blaues Lackmuspapier, läßt an der Luft rotes Selen fallen und gibt mit Metallsalzen gefärbte Niederschläge.

Selenulfid.

Schwefelwasserstoff gibt mit wässrigen Lösungen von seleniger Säure eine klare gelbe Lösung (ein Hydrosol), aus welcher ein einheitliches Schwefelselen nicht abgeschieden werden kann (Gutbier u. Lohmann). Selenwasserstoff fällt aus wässriger schwefliger Säure gelbes Schwefeldiselenid SSe_2 .

Verwendung.

Selen findet eine beschränkte Anwendung in der Porzellanmalerei, zum Entschleimen grünen Glases und zur Darstellung von Radiophonen.

Erkennung und Bestimmung.

Man erkennt die Selenverbindungen an dem eigentümlichen Rettigeruche, welchen sie beim Erhitzen entwickeln, und an der Leichtigkeit, mit der ihre Lösungen unter reduzierenden Einflüssen, z. B. mit wässriger schwefliger Säure, sehr voluminöses rotes amorphes Selen fallen lassen, welches beim Kochen der Lösung außerordentlich zusammenschwindet, dicht und schwarz wird, sich in konzentrierter, rauchender Schwefelsäure mit grüner Farbe auflöst und beim Verdünnen mit Wasser aus dieser Lösung wieder ausfällt. Mit unterphosphoriger Säure in alkalischer Lösung fällt Selen aus selenigsauren Salzen in schwarzblauen Kryställchen, die bei 105° getrocknet und dann gewogen werden können (Gutbier und Rohn).

IV. Gruppe:

Halogene.

Chlor, Cl.

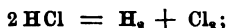
Synonyma: Dephlogistisierte Salzsäure; oxydierte Salzsäure; Muriumoxyd; Chlore (franz.); Chlorine (engl.); Хлоръ (chlor, russ.); Cloro (span.).

Atomgewicht Cl = 35,18 (vgl. aber S. 290). Molekulargewicht Cl_2 = 70,36; bei Weißglut niedriger. Schmelzpunkt -102° . Siedepunkt $-33,6^{\circ}$. Spezifisches Gewicht des flüssigen Chlors 1,47 bei 0° . Gasdichte 71,83 (H_2 = 2); 2,49 (Luft = 1). Absolutes Gewicht des Chlorgases: 100 ccm wiegen unter Normalbedingungen 0,322 g. — Meist einwertig; auch fünfwertig und siebenwertig.

Vorkommen.

Chlor kommt nur in gebundenem Zustande in der Natur vor; an Silber, Blei, Kupfer, Magnesium und Kalium, sowie namentlich an Natrium gebunden im Hornsilber, Hornblei, Atacamit, Carnallit, Sylvin und Steinsalz. Kleinere Mengen von Chlor sind im Apatit enthalten, welcher auch als meist mikroskopischer Gemengteil in vielen weitverbreiteten Gesteinen vorkommt. Infolge der Leichtlöslichkeit der meisten Chloride wird das Chlor der verwitternden Gesteine durch die atmosphärischen Niederschläge ständig dem Grundwasser und schließlich dem Meere zugeführt. Chlor ist daher in allen Solen und Salzwässern in reichlicher Menge in gebundenem Zustande vorhanden, bildet auch einen wesentlichen Bestandteil des Ozeans, in dessen Zusammensetzung es mit mehr als 2 Proz. eingeht (S. 60). Im Meerwasser ist das Chlor größtenteils an Natrium gebunden, in den noch viel chlorreicheren Seen der Salzsteppen auch an Magnesium, Calcium, Kalium. Meeresluft enthält nach Gautier im Kubikmeter 22 mg Chlornatrium.

Chlor bildet sich bei der elektrolytischen Zerlegung wässriger Bildung. Salzsäure:

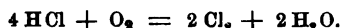


während der Wasserstoff stromabwärts zur Kathode geht (S. 45 u. 119), wandern die Chloratome dem elektrischen Strome entgegen zur Anode, wo sie sich zu Chlorgas polymerisieren. Ebenso liefern sämtliche Chloride bei der elektrolytischen Zersetzung Chlorgas, welches sich an der Anode entwickelt. Ferner bildet sich Chlor bei der Oxydation der Salzsäure und bei der Reduktion der Chlorsäure und der unterchlorigen Säure.

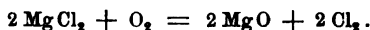
Oxydiert man Salzsäure mit Braunstein, so wird, wie aus der Gleichung Darstellung.



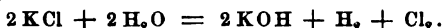
ersichtlich ist, nur die Hälfte des Chlors der Salzsäure nutzbar gemacht (vgl. bei Mangan). Bei Gegenwart eines Sauerstoffüberträgers wie Salpetersäure oder Kupfervitriol auf porösen erhitzten Steinen (Deaconprozeß) läßt sich Salzsäuregas auch ohne einen solchen großen Verlust durch den Sauerstoff der Luft in Chlor überführen:



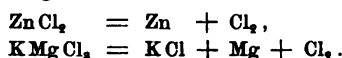
Auch Chlormagnesium gibt bei hoher Temperatur beim Überleiten von Luft freies Chlor:



Gegenwärtig wird aber das Chlorgas im großen hauptsächlich durch Bereitung im großen. Elektrolyse von Chlornatrium oder Chlorkalium in wässriger Lösung dargestellt, wobei an der Kathode Alkalilauge und Wasserstoff gewonnen wird (s. unter Kalium):



Außerdem tritt das Chlor bei der elektrolytischen Darstellung des Zinks aus Chlorzink und des Magnesiums aus Carnallit als Nebenprodukt auf:



Das Chlor ist ein schweres Gas ($2\frac{1}{2}$ mal schwerer als Luft), welches Eigen-schaften. sich durch sehr charakteristische Eigenschaften auszeichnet. Es ist nicht, wie die bis jetzt abgehandelten elementaren Gase: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, farblos und geruchlos, sondern besitzt eine grünlichgelbe Farbe und einen durchdringenden, erstickenden Geruch. Es übt auf die Respirationsorgane eine sehr heftige Wirkung aus, verursacht beim Einatmen Hustenreiz, Atemnot und Cyanose; häufig hinterbleibt für einige Zeit Stimmlosigkeit, wenn auch die anderen Symptome nach dem Verlassen der Chloratmosphäre schnell nachlassen. Chlor wirkt also nur durch seine ätzenden Eigenschaften schädlich; Vergiftungen, wie sie durch die Oxyde des Stickstoffs oder durch Schwefelwasserstoff hervorgerufen werden, treten durch Chlor nicht ein.

Das Chlorgas läßt sich bei 0° unter einem Drucke von sechs Flüssiges Chlor. Atmosphären verdichten. Es siedet bei $-33,6^\circ$ und erstarrt bei -102° . Seine kritische Temperatur liegt sehr hoch, bei $+146^\circ$; bei gewöhnlicher Temperatur ist also das luftförmige Chlor streng genommen kein Gas, sondern ein Dampf (vgl. S. 24). Der Druck, den

das flüssige Chlor bei verschiedenen Temperaturen ausübt, ergibt sich aus nachstehender Tabelle.

Temperatur	Druck (Atmosphären)	Temperatur	Druck (Atmosphären)
— 33,6°	1,00	+ 40°	11,50
— 30°	1,20	+ 50°	14,70
— 20°	1,84	+ 60°	18,60
— 10°	2,63	+ 70°	23,00
± 0°	3,66	+ 80°	28,40
+ 10°	4,95	+ 100°	41,70
+ 20°	6,62	+ 120°	60,40
+ 30°	8,75	+ 146°	93,50

Diese Zahlen sind von einiger Wichtigkeit für die praktische Behandlung des flüssigen Chlors, welches in eisernen Flaschen in den Handel kommt. Der Ausdehnungskoeffizient des flüssigen Chlors ist außerordentlich groß; bei -80° hat es das spezifische Gewicht 1,66, bei $+80^{\circ}$ 1,20. Das flüssige Chlor ist nicht grüngelb wie das Gas, sondern rein gelb mit einem Stich ins Orange.

In Wasser ist das Chlorgas in nicht unbedeutender Menge löslich. Bei einer Temperatur von 8° nimmt 1 Vol. Wasser nahezu 3 Vol. Chlorgas auf. Die Lösung des Chlorgases in Wasser führt den Namen Chlorwasser (*Aqua chlorata*) und besitzt Geruch und Geschmack des gasförmigen Chlors. Die Löslichkeit des Chlorgases in Wasser nimmt mit der Erhöhung der Temperatur ab. Wird Chlorwasser bis zu 0° abgekühlt, oder leitet man in Wasser von einer Temperatur unter $+8^{\circ}$ Chlorgas ein, so bildet sich ein krystallinischer Körper: das Chlorhydrat, welches nach der Formel $\text{Cl} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Roozeboom) oder $\text{Cl}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ (Forcrand) zusammengesetzt ist und sich bei gewöhnlicher Temperatur wieder in Chlorgas und Wasser zersetzt.

Das Chlor ist nächst dem Fluor (s. unten) das reaktionsfähigste aller Metalloide. Nur das Helium, der Stickstoff, der Sauerstoff, der Kohlenstoff, das Argon und einige seltene Platinmetalle widerstehen im freien Zustande der Einwirkung des Chlors; mit allen übrigen Elementen, nichtmetallischen wie metallischen, vereinigt sich das Chlor direkt und häufig unter Feuererscheinung. Sogar das edelste der Metalle, das Gold, welches weder von siedender Schwefelsäure noch von Salpetersäure angegriffen wird, löst sich im Chlorwasser auf und wird durch Chlorgas in der Wärme in Chlorgold verwandelt.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Chlor sofort im Lichte, nicht aber im Dunkeln. Im zerstreuten Tageslichte geht die Vereinigung allmählich vor sich, im Sonnenlichte augenblicklich und unter Explosion. Auch durch einen brennenden Körper, durch Platinschwamm und andere fein verteilte Metalle, wie unechtes Blattgold, wird die Vereinigung unter Feuererscheinung und Explosion bewirkt. Phosphor, Bor, Silicium,

Chlorwasser.

Chlorhydrat.

Chemische Eigenschaften des Chlors.

Mit Wasserstoff vereinigt es sich im Sonnenlichte unter Explosion;

Wismut, Arsen, Antimon entzünden sich im Chlorgase von selbst, ebenso erglüht der im wesentlichen aus einer Kupferzinklegierung bestehende unechte Goldschaum. Messingdrähte muß man erhitzen, dann verbrennen sie im Chlorgase unter Funkensprühen, ähnlich wie Eisendrähte im Sauerstoffgase. Auch viele Metalloxyde verwandeln sich, wenn sie im Chlorgase zum Glühen erhitzt werden, unter Sauerstoffentwicklung in Chlormetalle.

mit vielen anderen Elementen reagiert es unter Feuererscheinung.

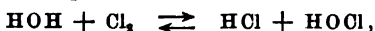
Das Chlor vermag sich, ähnlich dem Sauerstoff, mit gewissen Elementen in mehreren Verhältnissen zu verbinden, die zuweilen den Sauerstoffverbindungen dieser Elemente proportional zusammengesetzt sind. Man bezeichnet diese verschiedenen Chlorierungsstufen durch die Namen Chlorür, Chlorid und Superchlorid, von welchen das Chlorür dem Oxydul, das Chlorid dem Oxyd und das Superchlorid dem Superoxyd entspricht.

Da sich Chlor mit Sauerstoff nicht direkt verbindet, ist es natürlich nicht brennbar. Dagegen unterhält es die Verbrennung wasserstoffreicher Kerzenmaterialien, indem es sich mit deren Wasserstoff zu Salzsäuregas vereinigt. Taucht man z. B. ein brennendes Wachskerzchen in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche, so brennt es darin fort. Beobachtet man jedoch den Vorgang mit dem Wachskerzchen genauer, so findet man, daß dasselbe im Moment des Eintauchens erlischt; allein die vom Dochte aufsteigende Rauchsäule wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit roter, stark rußender Flamme.

Chlor ist eines der stärksten Oxydationsmittel; man hat es daher früher für ein zusammengesetztes, sauerstoffreiches Gas gehalten und als Muriumoxyd bezeichnet. Erst später erkannte man, daß die oxydierenden Wirkungen des Chlors nur von seiner Umsetzung mit Wasser herrühren.

Chlor ist ein starkes Oxydationsmittel.

Bei dieser bildet sich sofort etwas unterchlorige Säure (vgl. S. 302) nach der umkehrbaren Gleichung:



die freilich bald zu einem Gleichgewichtszustande führt, in welchem die Menge der auf der linken Seite aufgeführten Substanzen noch weit überwiegt. Auch ganz frisches Chlorwasser enthält also etwas Salzsäure und unterchlorige Säure (Jakowkin), leitet daher den elektrischen Strom und reagiert sauer. In dem Maße, als die unterchlorige Säure sich in Salzsäure und Sauerstoff zersetzt, bildet sie sich wieder neu. Die Zersetzung geht im Dunkeln nur langsam, im Lichte schnell von statten, so daß Chlorwasser in dunkeln Flaschen aufbewahrt werden muß, weil es am Lichte, auch wenn gar keine oxydable Substanz vorhanden ist, unter Entwicklung von Sauerstoffgas seine grüne Farbe verliert. Schließlich ist an Stelle des Chlorwassers nur eine dünne Salzsäure vorhanden.

Dies ist auch der Grund, weshalb das Chlor auf organische Stoffe bei Gegenwart von Feuchtigkeit ganz anders einwirkt als im absolut trockenem Zustande. Im letzteren Falle pflegt das Chlor, falls es sich nicht einfach addiert, die Wasserstoffatome organischer Substanzen

Auf organische Stoffe wirkt es chlorierend, bleichend und desinfizierend.

zu ersetzen, wobei neben Chlorwasserstoff organische Chlorverbindungen entstehen; sobald jedoch Wasser, wenn auch nur in Spuren, zugegen ist, übt das Chlor auf organische Substanzen eine sehr energisch oxydierende Wirkung aus, welche häufig zur völligen Zerstörung dieser Substanzen führt. Hierauf beruht die Anwendung des Chlors in der Bleicherei, sowie als Antiseptikum und Desinfiziens: es zerstört die organischen Farbstoffe und die bei Gegenwart von Krankheits-erregern und Fäulnisregnern auftretenden lästigen Riechstoffe; durch Vernichtung jedes organischen Lebens wirkt es antibakteriell. Anhaftendes überschüssiges Chlor entfernt man aus den gebleichten oder sterilisierten Stoffen mit Thiosulfat (S. 269).

Aktives Chlor.

Durch die gleichzeitige Einwirkung der stillen elektrischen Entladung und des Lichtes (namentlich ultravioletten Lichtes) bei 0° wird das Chlor in aktives Chlor übergeführt, welches energischer wirkt und z. B. Benzol bei gewöhnlicher Temperatur in Hexachlorhexahydrobenzol $C_6H_6Cl_6$ verwandelt (Russ).

Atomgewicht.

Das Atomgewicht des Chlors liegt nach neuen Untersuchungen von Richards und Wells vermutlich 0,02 Einheiten höher als bisher allgemein angenommen, also bei 35,20.

Geschichtliches.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele entdeckt. Nach der damals herrschenden Lehre hielt er dasselbe für ihres Phlogistons beraubte oder dephlogistisierte Salzsäure, später wurde es seiner oxydierenden Wirkung wegen für eine Sauerstoffverbindung: für oxygenierte Salzsäure, gehalten, und erst 1809 wurde durch Thénard, Gay-Lussac und H. Davy die noch heute herrschende Ansicht von der Einfachheit des Chlors zur Geltung gebracht. Von Davy rührt auch der Name des Chlors, abgeleitet von $\chiλωρος$, *chloros*, gelblichgrün, her.

Technik und Experimente.

Chlorgas aus Dichromat und Salzsäure.

Zur Darstellung kleiner Mengen von Chlorgas erwärmt man in einem Kolben (Fig. 131) Kaliumdichromat oder Natriumdichromat mit konzentrierter Salzsäure gelinde und leitet das grüngelbe Gas bis auf den Boden der umgestülpten und mit warmem Salzwasser gefüllten Flasche *a* oder direkt, eventuell nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen durch konzentrierte Schwefelsäure, in eine aufrechtstehende, lose zugedeckte Flasche. Wegen seiner Schwere verdrängt das Chlorgas, wenn es auf den Boden einer solchen Flasche geleitet wird, die Luft sehr leicht; dagegen darf das Gas nicht über gewöhnlichem kaltem Wasser aufgefangen werden, da es in diesem zu leicht löslich ist; eine mit solchem Chlorwasser gefüllte pneumatische Wanne würde dann zu große Mengen des lästigen Gases an die Luft abgeben. Obnehin erfordert es einige Übung, beim Arbeiten mit Chlorgas die Wirkungen des Gases auf die Respirationsorgane nach Möglichkeit zu mildern; läßt sich das Entweichen des Gases in die Luft nicht hindern, so schützt man sich am besten durch ein Tuch oder einen Schwamm, der mit Weingeist befeuchtet und vor die Nase gehalten oder vorgebunden wird. Hat man eine größere Anzahl von Flaschen mit Chlorgas zu füllen, so verbindet man sie in der durch Fig. 132 erläuterten Weise und schaltet hinter die Flaschen *A, B, C* ein Gefäß *D*, in welchem das überschüssige Chlor durch Natronlauge oder Natronkalk gebunden wird. Über Quecksilber darf Chlor nicht aufgefangen werden, da es dieses Metall augenblicklich angreift (vgl. S. 82 u. 288).

65 ccm konzentrierte Salzsäure (spez. Gew. 1,17), auf 10 g fein gepulvertes Kaliumpermanganat langsam aufgetropft, geben einen gleichmäßigen Chlorgasstrom von großer Reinheit; leitet man zum Schluß Kohlendioxyd hindurch, so ist die Ausbeute quantitativ. Läßt man in eine über 100° erhitzte Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1,12 konzentrierte Natriumchloratlösung (spezifisches Gewicht 1,3) einfließen, so erhält man ebenfalls einen kräftigen Chlorstrom, der aber mit 5 Vol.-Proz. Chlordioxyd verunreinigt ist (Gräbe).

Chlorgas aus Kaliumpermanganat und Natriumchlorat mit Salzsäure.

Handelt es sich um die Darstellung größerer Chlormengen oder gebraucht man öfters kleine Mengen von Chlor, so ist es außerordentlich viel

Darstellung von Chlorgas im Kipp'schen Apparate.

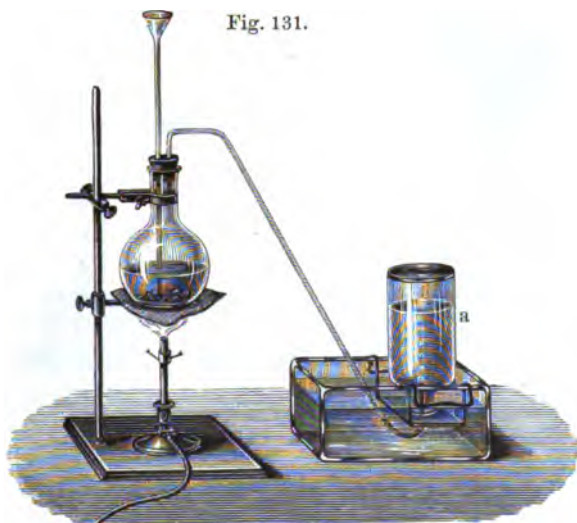


Fig. 131.

Chlorgas aus Dichromat und Salzsäure.

vorteilhafter und bequemer, einen Kipp'schen Apparat zur Entwicklung des Gases bereit zu halten. Man preßt zu diesem Zwecke frischen feuchten Chlorkalk zwischen zwei starken Holzbrettern in einem kleinen Holzrahmen zu flachen Kuchen, zerbricht diese und füllt sie durch den Tubus *c* in die Kugel *K* des Kipp'schen Apparates (Fig. 133, a. f. S.), den man darauf mit roher Salzsäure beschickt. An die mit wenig Wasser gefüllte Waschflasche *a* schließt man noch eine Trockenflasche *b* (S. 130) an und füllt in das auf den Kipp'schen Apparat aufgesetzte Trichterrohr etwas Natronkalk, damit hier kein Chlorgas entweichen kann.

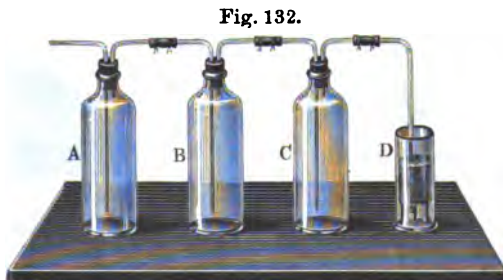


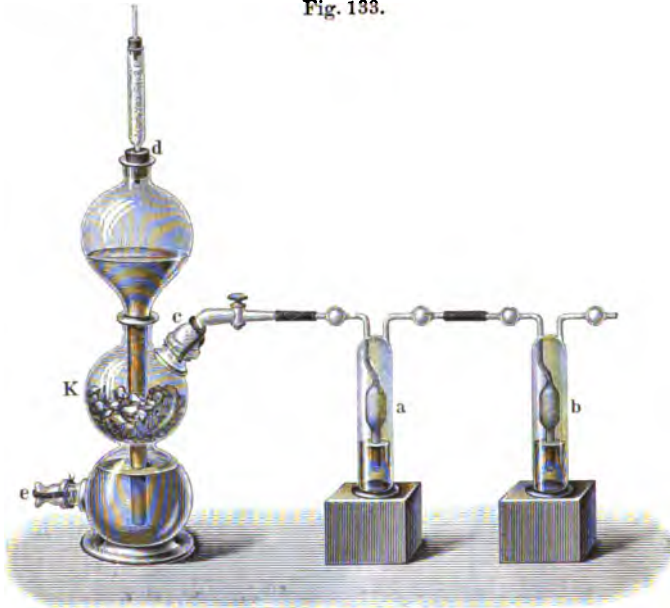
Fig. 132.

Füllen von Flaschen mit trockenem Chlorgase.

Zur Darstellung von großen Mengen von Chlorgas kann man den Chlorkalk (3½ kg) mit Wasser (2 Liter) in einen Porzellantopf von 15 Liter Inhalt füllen und die Salzsäure (7 Liter) aus einer hochgestellten Flasche

im dünnen Strahle einfließen lassen. Oder man benutzt eine Mischung von Braunstein, roher Salzsäure und etwas konzentrierter Schwefelsäure. Auch

Fig. 133.



Kipp'scher Apparat für Chlorgasentwicklung.

ein inniges Gemenge von gepulvertem Braunstein (1 kg), Kochsalz (4 kg) und konzentrierter Schwefelsäure (2 kg) leistet gute Dienste. Diese Braunstein-

Fig. 134.



Kugelrohr mit Löchern zum Einleiten von Gasen in Flüssigkeiten.

Fig. 135.



Darstellung von Chlorwasser.

mischungen müssen im Wasserbade erwärmt werden, um die Chlorentwicklung in Gang zu setzen.

Darstellung
von Chlor-
wasser.

Chlorwasser gewinnt man durch Einleiten von Chlorgas in Wasser von etwa $+10^{\circ}$ unter Vermeidung direkter Bestrahlung mit Sonnenlicht. Als Einleitungsrohr bedient man sich dabei zweckmäßig des in der Fig. 134 abgebildeten Kugelrohres. Die vielen feinen Öffnungen in der Kugel dieses

Einleitungsrohres bewirken, daß das Gas in vielen kleinen Bläschen durch das Wasser aufsteigt und daher sehr viel vollständiger absorbiert wird. Oder man leitet das Gas in eine Retorte (Fig. 135), die mit frisch ausgekochtem, aber wieder völlig erkaltetem Wasser gefüllt ist und verkehrt, mit der Wölbung nach oben, auf einem Strohkranze steht. Sobald sich über dem Wasser so viel Gas angesammelt hat, daß das Wasser aus dem Halse auszufließen droht, unterbricht man die Gasentwicklung, schüttelt die Flüssigkeit tüchtig durch, leitet wieder Gas ein und setzt dies so lange fort, bis das Wasser mit Chlorgas gesättigt ist.

Das krystallinische Chlorhydrat erhält man, indem man Chlorgas in ein mit Eisstückchen gefülltes Gefäß leitet. Nimmt man bei starker Winterkälte die gebildeten Krystalle heraus, preßt sie rasch zwischen kaltem Fließpapier aus und bringt sie hierauf in ein gebogenes Glasrohr *abc* (Fig. 136), welches bei *a* verschlossen ist, so kann man daraus flüssiges Chlor erhalten. Zu diesem Behufe bringt man den Schenkel *ab* in Eis oder Schnee und schmilzt die Röhre bei *c* zu. Erwärmt man hierauf den Teil *ab*,

Darstellung
des flüssigen
Chlors aus
Chlor-
hydrat.

Fig. 136.



Darstellung
flüssigen Chlors.

Fig. 137.



Antimon verbrennt im Chlorgas.

indem man ihn in Wasser von $+35^{\circ}$ taucht, so verwandeln sich die Krystalle in zwei scharf geschiedene Flüssigkeitsschichten, von welchen die untere, tiefgelb gefärbte, flüssiges Chlor, die obere dagegen eine gesättigte Auflösung von Chlor in Wasser ist. Taucht man hierauf den Schenkel *bc* in eine Kältemischung, so beginnt das flüssige Chlor zu sieden, destilliert über und verdichtet sich in *bc*.

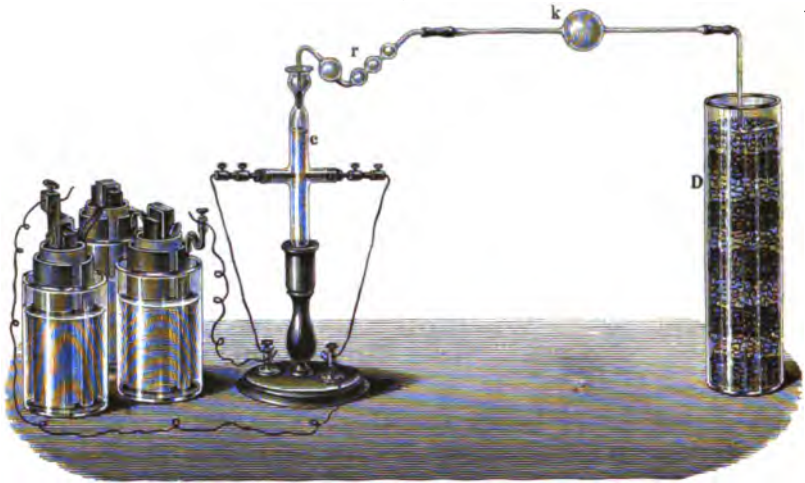
Zur Erläuterung der Eigenschaften können folgende Experimente an- gestellt werden:

1. Eintauchen eines brennenden Wachskerzchens in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche (Verlöschen desselben und spontane Entflammung des von dem Kerzchen aufsteigenden Rauches, unter Rußabscheidung). 2. Rote Rosen, in das Gas gebracht, werden gebleicht; die grünen Pflanzenteile werden nankinggelb, unter Zerstörung des Chlorophylls (Eulenberg). 3. Gepulvertes Antimon, Arsen oder Wismut, in eine Flasche mit Chlorgas geschüttet, verbrennen darin unter lebhaftem Erglühen und Bildung von Chlormetall. Die mit Chlorgas gefüllte Flasche (Fig. 137) ist durch eine weite Kautschukröhre mit dem kleinen Kölbchen in Verbindung gesetzt, in welchem sich gepulvertes Antimon befindet. Wird das Kölbchen so weit gehoben, daß das gepulverte Antimon in die Flasche fällt, so tritt infolge des Erglühens der

Experi-
mente mit
Chlorgas.

Antimonteilchen bei ihrer Verbrennung ein glänzender Feuerregen ein. Ist kein Chlor mehr vorhanden, so zeigt sich am Boden der Flasche eine gelb-

Fig. 138.



Chlorknallgas durch Elektrolyse.

c Glasgefäß mit Salzsäure, r Waschröhrchen, k Kugel für Chlorknallgas, D Absorptionsturm für Chlor und Wasserstoff.

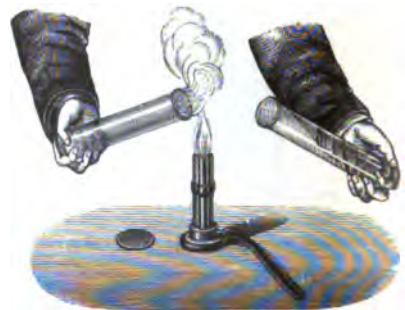
liche Masse: das gebildete Chlorür. 4. Mit unechtem Blattgold armierte dünne Drähte aus Neusilber, Messing, oder eine sehr dünne Stahlfeder verbrennen darin ebenfalls. Man befestigt etwas zusammengewickelt, unechtes

Fig. 139.



Mischen von Chlor mit Wasserstoff.

Fig. 140.

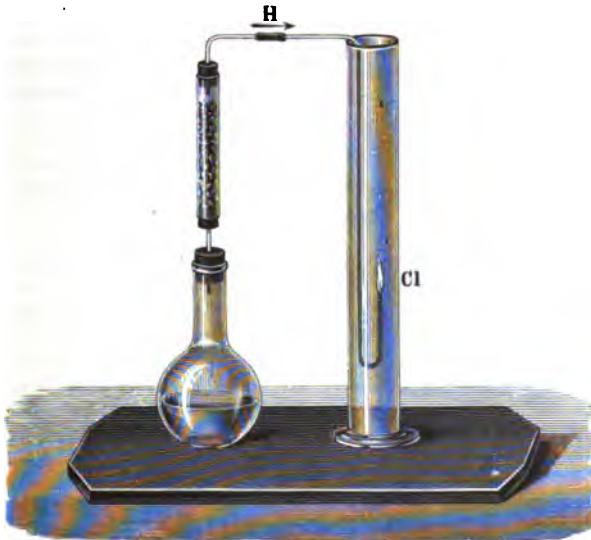


Verbrennen von Chlorknallgas.

Blattgold (dünn ausgeschlagenes Messing) an dem Ende eines feinen Messing-, Neusilber- oder Kupferdrahtes, oder am Ende einer dünnen Stahlfederspirale,

und senkt die Vorrichtung in eine 2 Liter fassende Flasche mit Chlorgas, welches trocken aufgesammelt sein muß. Zuerst entzündet sich das Blattgold, hierauf aber auch der Metalldraht, der dann mit starkem Glanze und nach Umständen mit Funkensprühen verbrennt. Das unechte Blattgold wirkt hier in ganz ähnlicher Weise, wie der Zunder bei dem früher beschriebenen Sauerstoffexperimente: der Verbrennung einer Stahlfeder im Sauerstoffgase. 5. Chlor vermag den Wasserstoffverbindungen Wasserstoff zu entziehen: ein in frisch destilliertes Terpentinöl getauchter Streifen Papier wird in eine Flasche mit nicht zu kaltem Chlorgas gebracht und dieselbe sogleich wieder lose verkorkt. Das Terpentinöl entflammt sich unter schwacher Explosion, und es wird eine große Masse Kohlenstoff als Ruß abgeschieden. Bringt man nun einen befeuchteten Streifen Lackmuspapier in die Flasche,

Fig. 141.

*Wasserstoff brennt im Chlorgase.*

so wird derselbe durch die gebildete Salzsäure gerötet. 6. Chlorgas und Wasserstoffgas, zu gleichen Raumteilen gemengt, vereinigen sich im direkten Sonnenlichte unter Explosion. Man verwendet am besten ein Gemisch von ganz gleich viel Molekülen Wasserstoffgas und Chlorgas, welches man in dem Glasgefäße *c* (Fig. 138) aus 30 proz. reiner Salzsäure mit Hilfe einer Batterie von drei bis vier hintereinander geschalteten Bunsen-Elementen oder Akkumulatoren entwickelt. Man stellt den Apparat in einem verdunkelten Zimmer auf, wäscht das entwickelte Gasgemenge in dem Kugelhörnchen *r* mit etwas Wasser und füllt damit Glaskugeln von der Form *k* und einem Durchmesser von 5 cm, indem man das entweichende Chlorknallgas in *D* durch Ätzkalk und Holzkohle absorbiert. Es ist dabei zu beachten, daß anfangs sich nur Wasserstoff entwickelt, indem das Chlorgas in der Salzsäure gelöst bleibt. Nach zwei Stunden entwickelt sich Chlorknallgas von genau richtiger Zusammensetzung. In zehn Minuten pflegt eine solche Kugel mit dem Gasgemische gefüllt zu sein; man nimmt sie dann ab, verschließt die Kautschukröhren mit passenden Glasstabstückchen und schmilzt an sehr dünnen Stellen das Glasrohr über einer kleinen Gasflamme ab, wobei

Fig. 142.

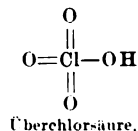
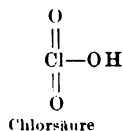
*Chlor brennt im Wasserstoffgase.*

man die Kugel, um sich gegen Explosionen zu schützen, mit einem Tuche brennenden Magnesiums oder dem elektrischen Bogenlichte ausgesetzt, explodieren diese Kugeln unter Auftreten von Salzsäuredämpfen. 7. Man läßt die beiden, in zwei gleich großen Glaszylindern aufgefangenen Gase (Chlorgas und Wasserstoffgas) in der Weise sich mischen, daß man die Gefäße miteinander zugekehrten Mündungen aufeinander stellt und alsdann die Deckplatten zwischen den Zylindern wegzieht (Fig. 139, a. S. 294), und nähert, nachdem beide Gase durch Hin- und Herschwenken hinreichend gemischt sind, die Mündungen der Zylinder einer Flamme. Mit einem eigentümlichen Geräusche schlägt die Flamme in die Gefäße, aus denen sich alsbald dichte Salzsäurewolken erheben (Fig. 140, a. S. 294).

Zündet man das aus einer Röhre ausströmende Wasserstoffgas an und senkt es in einen mit Chlorgas gefüllten Zylinder, so brennt es mit bläulichweißer Flamme fort (Fig. 141). Ebenso brennt Chlorgas, wenn man es in einen Zylinder mit Wasserstoffgas leitet und der Ausströmungsöffnung des Gases einen brennenden Körper nähert (Fig. 142).

Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Die wichtigsten Verbindungen des Chlors mit Wasserstoff und Sauerstoff sind Salzsäure HCl , unterchlorige Säure HClO , Chlorsäure HClO_2 und Überchlorsäure HClO_4 . In der Salzsäure und auch in der unterchlorigen Säure gilt das Chlor als einwertig, entsprechend den Formeln H-Cl und H-O-Cl ; in der Chlorsäure als fünfwertig und in der Überchlorsäure als siebenwertig:



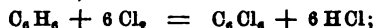
Chlorwasserstoff, HCl.

Synonyma: Acidum muriaticum (lat.); Salzsäure, Chlorwasserstoff-säure; Acide hydrochlorique (franz.); Muriatic acid (engl.); Соляная кислота (soljanaja kislota, russ.); Ácido clorhídrico (span.).

Molekulargewicht HCl = 36,18. Schmelzpunkt $-111,1^{\circ}$. Siedepunkt $-83,7^{\circ}$. Spezifisches Gewicht des flüssigen Chlorwasserstoffs 0,908 bei 0° . Gasdichte 36,49 ($H_2 = 2$); 1,269 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 1 Liter Chlorwasserstoffgas wiegt unter den Normalbedingungen 1,641 g. Prozentische Zusammensetzung: 97,24 Proz. Chlor, 2,76 Proz. Wasserstoff.

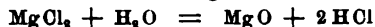
Chlorwasserstoffgas ist ein Bestandteil vulkanischer Exhalationen. Vor-
Wässrige Salzsäure ist ein tierisches Produkt: sie kommt im Magen- kommen.
saft vor und spielt hier eine wichtige Rolle bei der Verdauung. Der menschliche Magensaft enthält in normalem Zustande etwa $\frac{1}{3}$ Proz. freien Chlorwasserstoff neben Pepsin und sauren Phosphaten.

Chlorwasserstoff bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente (S. 288), durch Einwirkung von Chlor auf Wasser, sowie auf viele organische Verbindungen (S. 289), so z. B. beim Einleiten von Chlorgas in Terpentinöl oder in Benzol (bei Gegenwart von etwas wasserfreiem Eisenchlorid): Bildung.

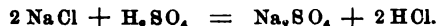


ferner aus vielen Chloriden (PCl_5 , $FeCl_3$, $AlCl_3$) bei der Einwirkung von wenig Wasser.

Zur Darstellung des Chlorwasserstoffs im großen zersetzt man Darstellung.
Metallchloride durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasserdampf:



oder durch Erhitzen von konzentrierter Schwefelsäure:



Letzterer Prozeß verläuft analog der Salpetersäuredarstellung (S. 173 und 174) in zwei Phasen.

Für die Darstellung im Laboratorium geht man viel bequemer von einer wässrigen Lösung des Chlorwasserstoffs, der käuflichen konzentrierten Salzsäure aus; diese gibt beim Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure fast allen Chlorwasserstoff ab, da dieses Gas in Schwefelsäure fast ganz unlöslich ist.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, Eigen-
besitzt sehr ätzende Eigenschaften und rötet angefeuchtetes Lackmus- schaften.
papier sofort wie eine starke Säure.

Es verflüssigt sich bei $+10^{\circ}$ unter einem Drucke von 40, bei -4° unter einem Drucke von 25 Atmosphären zu einer ziemlich schweren Flüssigkeit, die unter gewöhnlichem Drucke bei $-83,7^{\circ}$ siedet und bei noch niedrigerer Temperatur zu einer bei $-111,1^{\circ}$ schmelzenden krystallinischen Masse erstarrt. Die kritische Temperatur des Chlorwasserstoffs liegt bei $+52^{\circ}$, wobei ein kritischer Druck von 86 Atmosphären erreicht wird.

Chlorwasserstoff zieht aus der Luft Wasser an und bildet an Wässrige
feuchter Luft weiße Nebel, die von Salzsäuretröpfchen herrühren. Das Salzsäure.

Gas ist nämlich in Wasser ungemein leicht löslich und bildet damit flüssige Salzsäure. Die Absorption des Chlorwasserstoffgases durch Wasser erfolgt unter starker Erhitzung und mit großer Schnelligkeit.

Löslichkeit
des Chlor-
wasserstoffs.

Bei 0° vermag 1 Liter Wasser 503 Liter Chlorwasserstoffgas aufzulösen, oder 825 g Chlorwasserstoff; bei 20° löst 1 kg Wasser nur 721 g, bei 40° 633 g, bei 60° 561 g Chlorwasserstoff. Die wässrige Salzsäure ist schwerer als Wasser; ihren Gehalt an Chlorwasserstoff nach Gewichtsprozenten erfährt man sehr leicht nach einer empirischen Regel, indem man ihr spezifisches Gewicht bei Zimmertemperatur bestimmt und die beiden ersten Dezimalen der erhaltenen Zahl mit 2 multipliziert. Zeigt z. B. eine Salzsäure das spezifische Gewicht 1,03, so enthält sie 6 Proz. Chlorwasserstoff, eine Säure vom spezifischen Gewicht 1,10 ist 20 prozentig, eine solche vom spezifischen Gewicht 1,15 oder 1,20 ist 30 prozentig bzw. 40 prozentig.

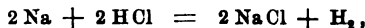
Die Salzsäure ist eine farblose, sehr sauer schmeckende, ätzende Flüssigkeit, welche in konzentriertem Zustande an der Luft raucht und den stechenden Geruch des Chlorwasserstoffgases besitzt. Erhitzt man konzentrierte Salzsäure, so gibt sie Chlorwasserstoffgas ab, und der Siedepunkt steigt bis 110°; bei dieser Temperatur bleibt das Thermometer stehen und es destilliert nun eine Säure, welche ein spezifisches Gewicht von 1,102 besitzt und 20,3 Proz. Chlorwasserstoff enthält. Diese weniger konzentrierte Säure raucht nicht mehr an der Luft.

Hydrate des
Chlor-
wasserstoffs.

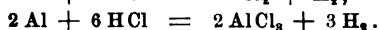
Die Säure von 20,3 Proz. erhält man nur bei dem Druck von 760 mm; bei niedrigeren Drucken erhält man höherprozentige Destillate, bei höheren Drucken destillieren dagegen dünnere Säuren. Eine bestimmte Verbindung von Chlorwasserstoff mit Wasser läßt sich dagegen erhalten, wenn man konzentrierte Salzsäure bei -22° weiter mit Chlorwasserstoff sättigt. Es scheiden sich dann Krystalle von Chlorwasserstoffhydrat von der Zusammensetzung $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ ab, die bei -18° schmelzen und bei höherer Temperatur unter Chlorwasserstoffentwicklung zerfallen.

Chemische
Eigenschaf-
ten des
Chlor-
wasserstoff-
gases

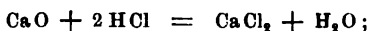
Chlorwasserstoff ist trotz seines Wasserstoffgehaltes nicht brennbar, der Wasserstoff ist darin mit dem Chlor so fest verbunden, daß er gar keine Neigung zeigt, sich von dem Chlor zu trennen und mit dem Luft-sauerstoff zu verbinden. Das Chlorwasserstoffgas vermag auch seiner Natur nach die Verbrennung der meisten Stoffe nicht zu unterhalten; bringt man aber z. B. brennendes Natrium in Chlorwasserstoffgas, so fährt es fort, darin zu brennen. Der Vorgang, der sich hier unter Licht- und Wärmeentwicklung abspielt, ist folgender:



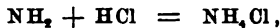
es bildet sich Chlornatrium neben Wasserstoffgas. In ähnlicher Weise, wenn auch weniger heftig, wirkt Chlorwasserstoffgas auf viele andere Metalle in der Wärme ein:



Auf die meisten Metalloxyde wirkt Chlorwasserstoff ebenfalls ein unter Bildung von Chloriden:

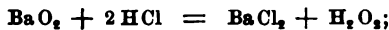


mit dem gleichen Volumen Ammoniakgas vereinigt es sich direkt:

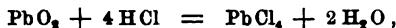


das gesamte Gasvolumen verschwindet, fester Salmiak scheidet sich in Krystallen ab. Sind die Gase mit viel Luft verdünnt, so entsteht ein dicker weißer Qualm, der aus in der Luft schwebenden feinen Salmiakpartikelchen besteht.

Gegen Metalle und gegen Metalloxyde verhält sich die Salzsäure ebenso wie das Chlorwasserstoffgas: es bilden sich Metallchloride, indem sich bei den Oxyden Wasser abspaltet, bei Anwendung der Metalle aber Wasserstoffgas entwickelt. Superoxyde zeigen gegen Salzsäure ein verschiedenes Verhalten; die der Alkalien und Erdalkalien werden schon in der Kälte sofort zersetzt, indem sich Wasserstoffsuperoxyd bildet (vgl. S. 155):



die des Bleies und des Mangans bilden zunächst Superchloride:



welche sich beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zersetzen (S. 287).

Da die meisten Chloride in Wasser löslich sind, so dient die Salzsäure sehr allgemein als Lösungsmittel für Metalle, Oxyde, Carbonate und viele andere Metallverbindungen. Ihre Salze sind, ebenso wie die freie Säure (S. 179), in wässriger Lösung meist stark ionisiert (S. 46). Schwer löslich sind die Chloride des Silbers, des einwertigen Quecksilbers, Kupfers, Thalliums und Goldes, sowie des zweiwertigen Bleies.

Von diesen ist namentlich das Chlorsilber wichtig für die Erkennung und Bestimmung der Salzsäure und der wasserlöslichen Chloride (des Chlorions). — Bei der Prüfung technischer Salzsäure hat man namentlich darauf zu achten, ob die Säure mit konzentrierter Schwefelsäure einen Niederschlag gibt (robuste und gebräuchlichste Art der Verfälschung durch Zusatz von Chlorcalcium oder Schwefelcalcium zur Erhöhung des spezifischen Gewichtes, eventuell unter gleichzeitiger Beseitigung des Arsens), ob sie durch Eisen gelb gefärbt ist, beim Abdampfen einen nicht flüchtigen Rückstand hinterläßt, beim Erwärmen mit Stanniol braunes Arsen oder rotes Selen (selten) fallen läßt und ob sie etwa freies Chlor enthält.

und der Salzsäure.

Salzsäure als Lösungsmittel.

Erkennung und Bestimmung.

Chemische Technik und Experimente.

Die Fig. 143 (a. f. S.) zeigt, wie man durch Erhitzen von rauchender Salzsäure in einem Kolben Chlorwasserstoffgas entwickeln, durch mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Bimsstein trocknen und über Quecksilber auffangen kann. Die Einrichtung der pneumatischen Wanne (S. 100), in welche das Gasleitungsrohr eintaucht, erhellt deutlich aus Fig. 144.

Im Kipp'schen Apparate läßt sich Chlorwasserstoffgas entwickeln, indem man ihn mit groben Stücken von Salmiak oder auch Steinsalz beschickt und mit Schwefelsäuremonohydrat füllt. Bequemer und viel ausgiebiger ist aber die in Fig. 145 (a. S. 301) abgebildete Einrichtung. Die Kugel B des Kipp'schen Apparates enthält grobe Bimssteinstücke, die ein für allemal in dem Apparate verbleiben. A und C werden mit gewöhnlicher roher Salzsäure gefüllt, welche, nachdem sie erschöpft ist, sehr leicht durch den

Darstellung von Chlorwasserstoffgas aus konzentrierter Salzsäure.

Chlorwasserstoffgas im Kipp'schen Apparate.

Stopfen *S* abgelassen und durch den Tubus der Kugel *C* durch neue Salzsäure ersetzt werden kann. Die Gasentwicklung bewirkt man durch Zutropfen von konzentrierter Schwefelsäure, welche sich in dem Hahntrichter *T* befindet. Durch Regulierung der Hähne *h*₁ und *h*₂, von denen der letztere das Gas der Waschflasche *W* zuführt, erzielt man eine so genaue Regulierung des Gasstromes, wie dies bei einfacher konstruierten Apparaten niemals möglich ist, da die Entwicklung des Chlorwasserstoffgases darin zu stürmisch

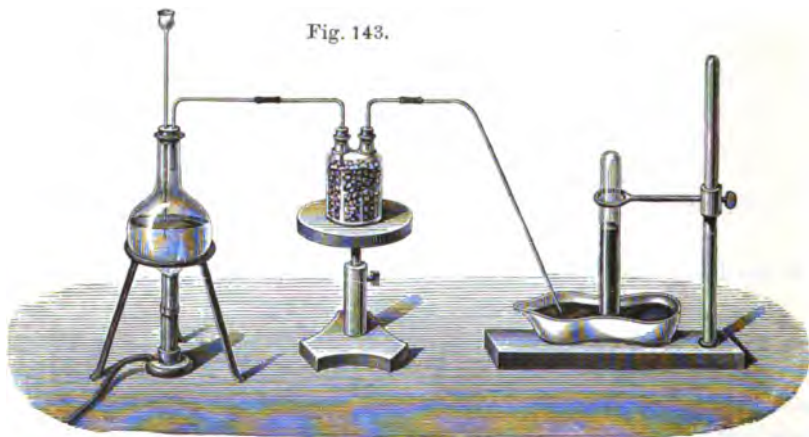
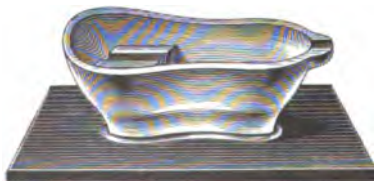


Fig. 143.

Chlorwasserstoff durch Erhitzen rauchender Salzsäure.

vor sich geht und andererseits das so überaus lästige Zurücksteigen der Flüssigkeiten beim Nachlassen der Gasentwicklung sich nie mit voller Sicherheit vermeiden läßt. Einer genaueren Erläuterung bedarf noch der Teil *E* des Chlorwasserstoffapparates, welcher in Fig. 146 in natürlicher Größe wiedergegeben ist. In diesem Teile befindet sich eine gewisse Menge von Quecksilber *Q*, durch welches die Schwefelsäure hindurchfließen muß, ehe sie zu der bis fast in die Mitte der Kugel *B* (Fig. 145) reichenden Spitze des Tropftrichters gelangt. Das ganze Rohr des Tropftrichters soll im übrigen mit Schwefelsäure, nicht mit Luftblasen gefüllt sein. Hat sich eine genügende Menge von Chlorwasserstoffgas in den Kugeln des Kipp'schen Apparates angesammelt, so hört der Zufluß, das Zutropfen von Schwefelsäure, von selbst auf, das Quecksilber steigt infolge des vermehrten Druckes in dem Rohre *r* hoch und verhindert dadurch das Herauswerfen von Säure oder von

Fig. 144.



Porzellanwanne für Quecksilber zum Auffangen von Gasen.

Gas aus *T*. Damit auch aus dem Tubus *C* keine Chlorwasserstoffdämpfe austreten können, ist hier ein mit etwas Wasser gefüllter Kugelapparat (so genannter Kaliapparat) *K* angefügt.

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Chlorwasserstoffgases können folgende Experimente dienen.

1. Das Gas erzeugt an der Luft dicke Nebel. Man füllt einen Zylinder mit Chlorwasserstoffgas und stellt ihn mit der offenen Mündung nach aufwärts. 2. Brennende Körper erlöschen darin. 3. Es rötet im feuchten Zu-

stande Lackmustinktur. 4. Es wird von Wasser mit der größten Begierde absorbiert. Um diesen schönen Versuch anzustellen, füllt man einen weiten und hohen Glaszylinder über Quecksilber mit reinem, vollkommen luftfreiem Chlorwasserstoffgase, hebt ihn mittels eines mit Quecksilber gefüllten Schälchens aus der pneumatischen Wanne heraus und bringt ihn samt dem Schälchen vorsichtig unter Wasser. Zieht man hierauf das Schälchen samt dem Quecksilber weg, so stürzt das Wasser in den Zylinder wie in einen leeren Raum und füllt ihn im Augenblicke vollständig an. Die Gewalt ist so bedeutend, daß zuweilen der Zylinder zerschlagen wird; dies geschieht aber nur dann, wenn das Gas vollkommen rein war; eine einzige Luftblase

Fig. 145.



Entwicklung von Chlorwasserstoffgas im Kipp'schen Apparate.

B Kugel mit Bimsstein, A und C mit roher Salzsäure, T Hahntrichter mit konzentrierter Schwefelsäure, K Kippapparat mit Wasser, S Gummistopfen, W Trockenflasche mit Schwefelsäure, h_1 und h_2 Hähne.

Fig. 146.



Teil E des Chlorwasserstoffapparates, in größerem Maßstabe.

Q Quecksilber, s konzentrierte Schwefelsäure.

ist hinreichend, die Gewalt des Stoßes bedeutend zu schwächen. Jedenfalls ist es gut, um sich vor Verwundung zu schützen, den Zylinder mit einem Tuche zu umwickeln. Sehr elegant läßt sich dieser Versuch auch mittels des bei Gelegenheit der Absorption des Ammoniaks beschriebenen und in Fig. 80 (S. 218) abgebildeten Apparates ausführen. Die Flasche wird in der Art mit Chlorwasserstoffgas gefüllt, daß man in die leere, mit der Mündung nach aufwärts gerichtete Flasche durch eine bis auf den Boden reichende Leitungsröhre so lange das Gas einleitet, bis man sicher sein darf, daß die ganze Flasche gefüllt ist. Im übrigen verfährt man wie beim Ammoniak.

Die Experimente, welche die Bildung des Chlorwasserstoffs durch direkte Vereinigung erläutern, wurden bereits bei Chlor angegeben.

Seine wichtigeren Zersetzungen versinnlichen nachstehende Experimente: 1. Bei der Auflösung von Metallen in Salzsäure wird Wasserstoffgas entwickelt; man stellt in ein mit Salzsäure zum Teil gefülltes Reagenzglas eine Zinkstange, welche sich unter heftigem Aufbrausen löst, und nähert der Mündung einen brennenden Körper, wodurch sich das entwickelte Wasserstoffgas entzündet. 2. Kalium verbrennt im Chlorwasserstoffgase unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Dieser Versuch wird in demselben Apparate ausgeführt, der für den analogen Versuch mit Ammoniak benutzt wird (vgl. unten bei Ammonium). 3. Chlorwasserstoffgas zerfällt durch Elektrolyse in Chlor und Wasserstoffgas in dem Apparate *c* auf Fig. 138 (S. 294). Gibt man dem Apparate die Form eines U-Rohres, dessen nach oben gerichtete Schenkel durch Glashähne verschließbar sind, so kann man Wasserstoff und Chlor getrennt auffangen und ihre Eigenschaften demonstrieren.

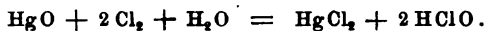
Unterchlorige Säure, HClO.

Synonyma: Acide hypochloreux (franz.); Hypochlorous acid (engl.); Хлорноватистая кислота (chlornowatistaja kislota, russ.); Ácido hipocloroso (span.).

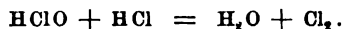
Molekulargewicht HClO = 52,06. Prozentische Zusammensetzung: 67,57 Proz. Chlor, 30,51 Proz. Sauerstoff, 1,92 Proz. Wasserstoff.

Bildung und Darstellung.

Die unterchlorige Säure bildet sich beim Einleiten von Chlorgas in Wasser zunächst nur in sehr kleiner Menge (vgl. S. 289). Sind aber Basen zugegen, welche die gleichzeitig entstehende Salzsäure binden und daher den Rückwärtsverlauf der Reaktion unmöglich machen, so wird die Reaktion vollständig, z. B. durch Schütteln von Chlorwasser mit gefällttem Quecksilberoxyd nach der Gleichung:



Man befreit die unterchlorige Säure von dem gleichzeitig entstandenen Sublimat oder Quecksilberchlorid durch Destillation der filtrierten Lösung. Auch durch Versetzen einer Chlorkalklösung mit der berechneten Menge von verdünnter Salpetersäure und nachfolgende Destillation läßt sich eine wässrige unterchlorige Säure darstellen. Nur muß man dabei sehr sorgfältig einen Überschuß von Salpetersäure vermeiden, da sonst freie Salzsäure entsteht, welche mit der unterchlorigen Säure sofort wieder Chlorgas rückbildet:

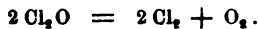


Diese Schwierigkeit wird vermieden, wenn man zum Ansäuern der Chlorkalklösung Borsäure verwendet; dies ist eine so schwache Säure, daß sie, selbst im großen Überschusse angewendet, zum Freiwerden von Salzsäure niemals Veranlassung gibt.

Eigenschaften der unterchlorigen Säure.

Wie aus diesen Darstellungsmethoden bereits hervorgeht, ist die unterchlorige Säure eine außerordentlich schwache Säure und ein sehr starkes Oxydationsmittel, welches Salzsäure, Indigo, Arsensesquioxid sowie viele andere gefärbte und ungefärbte Verbindungen schon in der Kälte sofort oxydiert. Darauf beruht ihre Verwendung in der Bleicherei.

Eine wässrige Lösung der unterchlorigen Säure besitzt eine gelbe Farbe und einen penetranten, an Chlorgas erinnernden Geruch. In wasserfreiem Zustande läßt sich die Säure nicht darstellen, weil sie unter Wasserabspaltung in Chlormonoxyd (Unterchlorigsäureanhydrid) Cl_2O übergeht. Das Chlormonoxyd, welches durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf trockenes gelbes Quecksilberoxyd erhalten wird, bildet ein Gas von braungelber Farbe, welches bei starker Kälte zu einer dunkelgelben, bei etwa $+5^\circ$ siedenden Flüssigkeit verdichtet werden kann (Garzarolli-Thurnlackh und Schacherl). Das Chlormonoxyd, besonders das verflüssigte, ist in hohem Grade explosiv: durch Stoß oder Erwärmen detoniert es, im Sonnenlichte zersetzt es sich ohne Explosion in wenigen Minuten in die Elemente:



In Wasser ist das Chlormonoxyd leicht löslich: 1 ccm Wasser nimmt bei 0° 200 ccm des Gases auf.

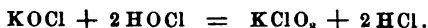
Die Salze der unterchlorigen Säure oder Hypochlorite werden auch als Bleichsalze bezeichnet; im Handel ist das Natriumhypochlorit und das Calciumhypochlorit, ersteres in wässriger Lösung (mit Chlornatrium) als Eau de Labarraque, letzteres in fester Form (mit Chlorcalcium) als Chlorkalk. Namentlich der Chlorkalk findet eine sehr ausgiebige Anwendung in der Bleicherei und zum Desodorieren und Desinfizieren; er ist die bequemste Form, in welcher das Chlorgas transportfähig gemacht wird. Wir haben bereits gesehen, wie leicht man aus dem Chlorkalk das Chlorgas wieder entwickeln kann (S. 291), und auch, wie man den Sauerstoff des Chlorkalkes für das Laboratorium nutzbar machen kann (S. 92 und 103).

Chlorsäure, HClO_3 .

Synonyma: *Acide chlorique (franz.); Chloric acid (engl.); Хлорноватая кислота (chlornowataja kislota, russ.); Acido clórico (span.).*

Molekulargewicht $\text{HClO}_3 = 83,82$. Prozentische Zusammensetzung: 56,83 Proz. Sauerstoff, 41,98 Proz. Chlor, 1,19 Proz. Wasserstoff.

Wenn unterchlorige Säure in wässriger Lösung unter dem Einflusse des Lichtes zerfällt, so wird nicht sämtlicher Sauerstoff in Gasform entwickelt, sondern ein Teil des Sauerstoffs dient zur Bildung einer sauerstoffreicheren Verbindung, der Chlorsäure. Glatt entsteht die Chlorsäure in Form ihrer Salze, wenn unterchlorige Säure auf Hypochlorite einwirkt:



Da die bei diesem Vorgange sich bildende Salzsäure wieder unterchlorige Säure frei macht, so genügt die kleine Menge unterchloriger Säure, die sich beim Sättigen von Hypochloritlösungen mit Chlor bildet, um das gesamte Hypochlorit in Chlorat überzuführen (Lunge und Landolt; Förster und Jorre).

Zur Darstellung der Chlorsäure geht man von dem Kaliumchlorat KClO_3 aus, das infolge seiner großen Krystallisationsfähigkeit leicht rein zu

erhalten ist. Dieses Kaliumsalz der Chlorsäure verwandelt man in der bei Baryum beschriebenen Weise in das Baryumchlorat $Ba(ClO_3)_2$, zersetzt dieses durch verdünnte Schwefelsäure, dekantiert von dem ausgefallenen Baryumsulfat und verdampft die klare Chlorsäurelösung im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure bis zum spezifischen Gewicht 1,28; sie enthält dann 40 Proz. $HClO_3$ und entspricht der Formel $HClO_3 + 7 H_2O$.

Eigen-
schaften.

Die in der beschriebenen Weise gewonnene Chlorsäure ist eine syrupdicke, sehr saure, farblose Flüssigkeit, die bei dem Versuche, sie weiter zu konzentrieren, unter Färbung und Chlorentwicklung sich zersetzt. Auch im Lichte und beim Erwärmen zerfällt die Chlorsäure, wobei sich eine noch sauerstoffreichere und noch wesentlich beständigere Säure des Chlors, die Überchlorsäure, bildet. Tränkt man trockene Leinwand oder trockenes Papier mit der konzentrierten Chlorsäure, so tritt durch die energische Oxydationswirkung Entflammung ein. Die Chlorsäure ist also, obwohl weniger zum Zerfall geneigt als die unterchlorige Säure, doch ein sehr energisches Oxydationsmittel; denn wenn die Chlorsäure einmal zerfällt, wird eine viel größere Sauerstoffmenge disponibel als bei der unterchlorigen Säure.

Chlorate.

Die Salze der Chlorsäure oder die Chlorate unterscheiden sich von den Hypochloriten sehr wesentlich dadurch, daß ihre wässerigen Lösungen oxydierende Wirkungen nicht ausüben. Schmelzende Chlorate sind dagegen außerordentlich wirksame Oxydationsmittel; ist kein oxydierbarer Stoff in der Schmelze vorhanden, so geben sie, wie wir gesehen haben, ihren Sauerstoff in Gasform ab und verwandeln sich in Chloride (vgl. S. 91 u. 102). Wegen ihres hohen Sauerstoffgehaltes vermögen die Chlorate, von denen das Kaliumchlorat das wichtigste ist, die Verbrennung brennbarer Substanzen auch bei Luftabschluß zu unterhalten. Mischungen brennbarer Substanzen (wie Phosphor, Schwefel, Kohle und Kohlenstoffverbindungen) mit Chloraten brennen daher sehr rasch und explosionsartig ab, sobald die Umsetzung an irgend einer Stelle durch einen Funken oder Stoß eingeleitet wird. Diese Eigenschaft der Chlorate, von welcher man in der Brisanztechnik, in der Feuerwerkerei und Zündwarenfabrikation Gebrauch macht, gebietet große Vorsicht bei ihrer Behandlung. Auch die reinen Chlorate ohne Beimischung brennbarer Substanzen sind keineswegs ungefährlich: bei genügend kräftigem Anstoß (z. B. starker Knallquecksilberzündung) zersetzen sie sich explosionsartig in Chloride und freies Sauerstoffgas.

Überchlorsäure, $HClO_4$.

Synonyma: Acide perchlorique (franz.); Perchloric acid (engl.);

Хлорная кислота (chlornaja kislota, russ.); Ácido perclórico (span.).

Molekulargewicht $HClO_4 = 99,70$. Siedepunkt 39° bei 56 mm Druck. Spezifisches Gewicht 1,764 bei 22° . Prozentische Zusammensetzung: 63,71 Proz. Sauerstoff, 35,29 Proz. Chlor, 1,00 Proz. Wasserstoff.

Bildung und
Vor-
kommen.

Die Überchlorsäure ist die beständigste Oxydationsstufe des Chlors; sie pflegt stets bei der Zersetzung der niederen Oxydationsstufen des Chlors zu entstehen und findet sich auch in der Natur, an Alkali gebunden, im chilenischen Caliche (vgl. bei Natriumnitrat und Kaliumperchlorat).

Zur Darstellung haltbarer wässriger Überchlorsäure als analytisches Reagens zersetzt man nach Caspari Kaliumperchlorat mit Kieselfluorwasserstoffsäure und destilliert im Vakuum. Durch Destillation von chloratfreiem gepulvertem Kaliumperchlorat mit dem vierfachen Gewichte destillierter Schwefelsäure im luftleeren Raume erhält man aber direkt die wasserfreie Säure, welche nach nochmaligem Fraktionieren im Vakuum rein ist (Erdmann). Darstellung.

Die wasserfreie Überchlorsäure siedet unter einem Druck von 56 mm unzersetzt bei 39°, erstarrt noch nicht bei -80° und zeigt bei 22° das spezifische Gewicht 1,764 (Vorländer und Schilling). Sie entzündet Papier oder Holz mit großer Heftigkeit und löst sich in Wasser unter Zischen mit starker Erhitzung in jedem Verhältnis. Sie ist außerordentlich explosiv; leichter sind ihre Hydrate zu behandeln, welche viel weniger flüchtig sind, bei Temperaturen von etwa 140 bis 200° sieden und sich beim Aufbewahren unbegrenzt lange halten. Das Hydrat $\text{HClO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$ krystallisiert leicht und schmilzt bei 50°. Die Überchlorsäure ist eine sehr starke einbasische Säure, deren Salze sich durch eine außerordentliche Beständigkeit auszeichnen und durch konzentrierte Salzsäure selbst beim Kochen und Abdampfen zur Trockne weder reduziert noch irgendwie sonst verändert werden. Umgekehrt zersetzt die Überchlorsäure die Chloride mit Leichtigkeit; aus einer nicht zu verdünnten Lösung von Chlorkalium fällt sie sofort einen krystallinischen Niederschlag von Kaliumperchlorat. Diese Reaktion dient sowohl zur Erkennung der Überchlorsäure als zur Erkennung und Abscheidung des Kaliums, namentlich bei der technischen Analyse der Edelsalze (vgl. bei Kalium und Magnesium). Mit Rubidium und Cäsium liefert die Überchlorsäure noch schwerer lösliche Salze. Mit Phosphor-pentoxyd gibt sie Chlorheptoxyd Cl_2O_7 als ein bei 82° ohne Zersetzung siedendes, sehr flüchtiges, farbloses Öl (Michael und Conn). Eigen-schaften.
Chlor-heptoxyd.

Chlordioxyd ClO_2 und chlorige Säure HClO_3 .

Ein in seinen Eigenschaften an das Stickstoffdioxyd erinnerndes gasförmiges Chlordioxyd ClO_2 (*Euchlorin*; *Chlorperoxyd*; *Bioxyde de chlore*; *Chlorine peroxide*; *Окись хлора*, *okis chlora*; *Anhidrido cloroso*) erhält man durch vorsichtiges Erhitzen von 20 g Kaliumchlorat mit 90 g krystallisierter Oxalsäure im Wasserbade auf 70°. Es entwickelt sich neben Kohlendioxyd ein braungelbes Gas, welches sich in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage zu einem explosiven roten Öle verdichtet. Das Chlordioxyd siedet bei +10° und erstarrt bei -79° zu einer orangeroten, krystallinischen Masse.

In Wasser ist das Chlordioxyd leicht löslich und scheint damit auch ein krystallisiertes Hydrat zu bilden, dem aber keine sauren Eigenschaften zukommen. Mit wässrigen Alkalilösungen setzt sich das Chlordioxyd ganz ebenso um wie das Stickstoffdioxyd:



so erhält man aus Chlordioxyd neben Kaliumchlorat das Kaliumchlorit, ein Salz der in freiem Zustande nicht bekannten, der salpetrigen Säure ent-

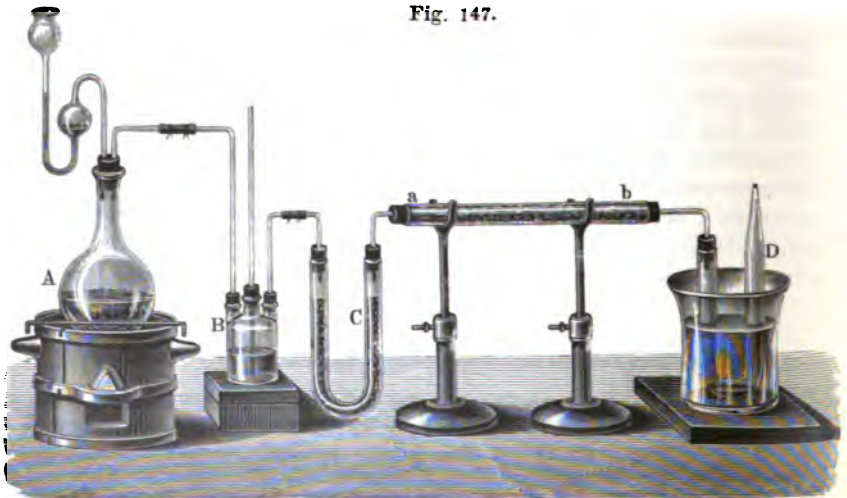
sprechenden chlorigen Säure (*Acide chloroux; Chlorous acid; Хлористая кислота, chloristaja kislota; Acido cloroso*). Von den Chloriten sind Silberchlorit AgClO_2 und Bleichlorit $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$, die beide in gelben Schuppen krystallisieren, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnet.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
der Chlor-
säure.

Zur Darstellung der Chlorsäure versetzt man eine Auflösung von chlorsaurem Kalium mit überschüssiger Kieselfluorwasserstoffsäure; dadurch wird alles Kalium als Kieselfluorkalium gefällt, die Chlorsäure und überschüssige Kieselfluorwasserstoffsäure bleiben in Lösung. Man filtriert und sättigt das Filtrat mit Barytwasser, indem man letzteres bis zur alkalischen Reaktion zusetzt, wobei abermals ein Niederschlag entsteht, indem die noch in Lösung vorhandene Kieselfluorwasserstoffsäure als unlösliches Kieselfluorbaryum abgeschieden wird, während das gebildete chlorsaure Baryum in Lösung bleibt. Man filtriert und verdampft das Filtrat bis zum Auskrystallisieren des chlorsauren Baryums. Letzteres löst man wieder in Wasser auf, und versetzt die wässrige Lösung so lange vorsichtig mit Schwefelsäure, bis kein Niederschlag mehr entsteht. Hierauf filtriert man das gefällte schwefelsaure Baryum ab und konzentriert die Auflösung der nun reinen Chlorsäure im Vakuumexsikkator (S. 243) bis zur Sirupkonsistenz.

Fig. 147.



Darstellung von Chlormonoxyd.

Zur Darstellung des flüssigen Chlormonoxyses dient der Apparat Fig. 147.

Darstellung
des flüssigen
Chlormon-
oxyses.

Man füllt die Röhre *ab* mit gelbem Quecksilberoxyd, das zuvor bei 300 bis 400° entwässert wurde, und läßt, nachdem man an dieselbe ein U-förmiges, in einer Kältemischung stehendes Verdichtungsrohr *D* angefügt und das Rohr *ab* selbst mit Eis umgeben hat, einen langsamen Strom von Chlorgas durchstreichen. In *D* sammelt sich das flüssige Chlormonoxyd an, aber nur, wenn jede Temperaturerhöhung aufs sorgfältigste vermieden wird, da es sich sonst vollständig zersetzen würde. *A* ist das Chlorentwickelungsgefäß, *B* eine Waschflasche, *C* ein Chlorcalciumrohr.

Der heftigen explosiven Wirkungen halber dürfen die folgenden Experimente nur in kleinem Maßstabe unter Einhaltung aller Vorichtsmaßregeln angestellt werden: 1. Man streut einige Zentigramme Kaliumchlorat mit etwas Schwefel auf den unglasierten Boden einer großen, vorher etwas angewärmten Reibschale; beim kräftigen Aufdrücken des Pistills erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen an jeder Stelle, wo ein Körnchen Schwefel

Experimente mit Kaliumchlorat.

mit einem Kryställchen des Chlorats zusammenstößt. 2. Kaliumchlorat (0,1 g) wird mit der gleichen Gewichtsmenge Zuckerpulver auf Papier mit Hilfe eines Pinsels oder einer Federfahne gemischt. Man bringt das Gemenge in ein Porzellanschälchen, stellt dieses unter eine große Glasglocke und läßt durch deren Tubus einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure aus einer Pipette herabfallen. Sobald dadurch Chlorsäure in Freiheit gesetzt ist, erfolgt spontan eine glänzende Verbrennung. 3. Noch überraschender wirkt die Tatsache, daß leicht entzündliche Substanzen durch Chlorsäure oder Chlordioxyd selbst unter Wasser zu lebhafter Verbrennung gebracht werden können. Um dies zu demonstrieren, schüttet man etwa 5 g krystallisiertes chlorsaures Kalium in ein tiefes, mit Wasser angefülltes Glas, wirft dann einige Stückchen Phosphor zum Salze und läßt hierauf aus einer Pipette, oder einer Trichterröhre, oder einem Stechheber mit enger Ausflußöffnung Schwefelsäure zu dem Salze fließen (Fig. 148).

Unter leichten Erschütterungen entwickelt sich ein grüngelber Dampf, welcher sich im Wasser sogleich auflöst und in dem Momente seiner Entwicklung den Phosphor entzündet, der daher unter Wasser mit glänzendem Lichte verbrennt.

Fig. 148.



Verbrennen von Phosphor unter Wasser durch Kaliumchlorat.

Verbindungen des Chlors mit Stickstoff und mit Schwefel.

Das Chlor wirkt zwar nicht auf freien Stickstoff, wohl aber auf seine Verbindungen mit Sauerstoff und Wasserstoff ein. Stickoxyd vereinigt sich in Anwesenheit von Tierkohle bei 40 bis 50° mit Chlorgas:

Nitrosylchlorid.

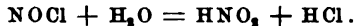


zu Nitrosylchlorid, welches noch bequemer aus Bleikammerkrystallen (S. 264) durch Erwärmen mit Kochsalz erhalten wird. Nitrosylchlorid NOCl ist ein gelbes Gas, bei niederer Temperatur zu einer gelbroten, bei $-5\frac{1}{2}^\circ$ siedenden Flüssigkeit verdichtbar. Bei weiterer Abkühlung erstarrt es zu blutroten Krystallen, die bei $-60\frac{1}{2}^\circ$ schmelzen (Francesconi und Bresciani).

Man kann das Nitrosylchlorid als das Chlorid der salpetrigen Säure betrachten. Solche Säurechloride sind dadurch ausgezeichnet, daß sie

Säurechloride.

mit Wasser meist sehr schnell und lebhaft unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Rückbildung der entsprechenden Säuren reagieren. Nitrosylchlorid geht also bei der Einwirkung von Wasser in salpetrige Säure über:



Königswasser.

Nitrosylchlorid wirkt bei Gegenwart von etwas Wasser auf Metalle sehr lebhaft ein. Man macht davon Gebrauch, indem man durch Mischen von Salzsäure mit Salpetersäure ein Lösungsmittel herstellt, welches wegen seines Gehaltes an Nitrosylchlorid und freiem Chlor sehr viele Metalle zu lösen imstande ist. Da auch der „König der Metalle“, das Gold, durch diese Mischung leicht gelöst wird, hat sie von den Chemikern des Mittelalters den Namen Königswasser (*aqua regia*) erhalten. Man stellt das Königswasser durch Mischen von 4 bis 6 Thn. konzentrierter Salzsäure mit einem Gewichtsteil Salpetersäure her.

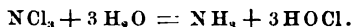
Chlorstickstoff.

Produkte von wesentlich anderem Charakter werden erhalten, wenn man Chlor oder unterchlorige Säure auf Salmiak einwirken läßt. Während das freie Ammoniak durch Chlor oder unterchlorige Säure in Stickgas verwandelt wird (S. 166), liefern die Ammoniumsalze bei gleicher Behandlung äußerst explosive Verbindungen, die je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde Zusammensetzung haben, häufig außer Chlor und Stickstoff auch noch Wasserstoff enthalten, aber unter dem Sammelnamen Chlorstickstoff zusammengefaßt werden.

Der Stickstoff scheint mit dem Chlor die beiden Verbindungen NCl_2 und NCl_3 zu bilden; der genauen Untersuchung dieser Substanzen stand bis jetzt ihre außerordentliche Explosivität im Wege; Dulong, der 1811 den Chlorstickstoff entdeckte, verlor dabei ein Auge und drei Finger; auch Davy und Faraday, obwohl mit der Gefährlichkeit dieses Körpers schon bekannt, trugen bei ihren Untersuchungen 1813 nicht unerhebliche Verletzungen davon. Nach Hentschel lassen sich 10 prozentige Lösungen des Chlorstickstoffs in Benzol ohne Gefahr behandeln. Zu ihrer Darstellung versetzt man eine mit Chlor gesättigte 5 prozentige Ätznatronlösung (1 Liter) mit überschüssiger 10 prozentiger Salmiaklösung (100 ccm) und gibt sofort zu der durch in Tröpfchen ausgeschiedenen Chlorstickstoff getrübbten Flüssigkeit Benzol (120 ccm). Beim sanften Umschütteln wird der Chlorstickstoff vom Benzol aufgenommen.

Eigenschaften des Chlorstickstoffs.

Chlorstickstoff bildet ein hellgelbes Öl vom spezifischen Gewicht 1,7, welches auf viele, namentlich organische Körper, energisch chlorierend einwirkt, wobei durch die Reaktionswärme der Rest des Chlorstickstoffs zu heftiger Explosion veranlaßt wird. Mit Sicherheit bewirkt Terpentinöl sowie Phosphor eine solche Explosion; aber auch Fettsäuren, Staubteilchen u. a. m. können sie leicht hervorrufen; da der Chlorstickstoff außerdem durch Erhitzen, sowie durch Stoß explodiert, so ist er in unverdünntem Zustande sehr gefährlich zu handhaben. Er besitzt einen stechenden Geruch; seine Dämpfe greifen die Augen an und erzeugen bei längerer Einatmung schwere Erkrankungen des Kehlkopfes und der Bronchien. In Wasser ist der Chlorstickstoff ziemlich leicht löslich; er spaltet sich in wässriger Lösung teilweise wieder in Ammoniak und unterchlorige Säure:

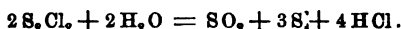


Infolgedessen ist die Wirkung des Chlorstickstoffs in wässriger Lösung auf Arsensäure dieselbe, wie die von drei Molekülen unterchloriger Säure

(S. 302). Weil somit die Reaktion zwischen Salmiak und Natriumhypochlorit umkehrbar ist (vgl. S. 149), wird die Bildung des Chlorstickstoffs aus diesen Substanzen erst dann annähernd vollständig, wenn man der Mischung durch Ausschütteln mit Benzol den bereits gebildeten Chlorstickstoff sogleich entzieht. Beim längeren Stehen mit Wasser zersetzt sich der Chlorstickstoff unter Stickgasentwicklung vollständig; man findet schließlich nur Salzsäure und etwas salpetrige Säure im Rückstand. Mit Hydrazin bildet der Chlorstickstoff Stickwasserstoffsäure (S. 207).

Der Schwefel verbindet sich mit dem Chlor direkt in zwei Verhältnissen. Die beständigere dieser Verbindungen ist das Schwefelchlorür, $S_2Cl_2 = 134,0$, welches 52,50 Proz. Chlor und 47,50 Proz. Schwefel enthält. Das Schwefelchlorür wird durch Einleiten von Chlorgas in eine Retorte mit geschmolzenem Schwefel dargestellt; es destilliert dabei über und verdichtet sich beim Abkühlen zu einer bei 138° (unter 10 mm Druck schon bei 30°) siedenden rotgelben Flüssigkeit von unangenehmem Geruche und dem spezifischen Gewicht 1,71. Der Schmelzpunkt liegt bei -80° (Ruff und Fischer). Das Schwefelchlorür ist ein sehr gutes Lösungsmittel für Schwefel, von dem es bei gewöhnlicher Temperatur 67 Proz. aufnimmt; es findet daher technische Anwendung zum Schwefeln (Vulkanisieren) des Kautschuks. Mit Wasser zersetzt es sich nach der Gleichung:

Chlor-schwefel.



Schwefelchlorür löst bei niederer Temperatur große Mengen von Chlorgas, welche beim Erwärmen der Lösung wieder entweichen. Bei 0° gesättigte Lösung von Chlor in Schwefelchlorür hat das spezifische Gewicht 1,62 und eine dunkelrote Farbe. Bei -25° erhält man eine noch viel chlorreichere Lösung, welche ein Schwefeltetrachlorid SCl_4 darstellt. Schwefeltetrachlorid schmilzt bei -30° und bildet mit den Chloriden des Aluminiums, Antimons, Zinns krystallisierende Additionsprodukte; es zersetzt sich mit Wasser ohne Schwefelabscheidung:



Das Chlorid der schwefligen Säure, Thionylchlorid, $SOCl_2 = 118,06$, bildet sich aus Schwefeldioxyd, sowie aus Calciumsulfid mit Phosphorpentachlorid und ist eine stechend riechende, bei $+79^\circ$ siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,675; das Chlorid der Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, $SO_2Cl_2 = 133,94$, wird durch Addition von Chlorgas an Schwefeldioxyd dargestellt. Sulfurylchlorid hat ein spezifisches Gewicht von 1,71 und das Lichtbrechungsvermögen 1,44, siedet bei 69° und dissoziiert oberhalb 160° (Pawlewski). Die bequemste Darstellung besteht darin, daß man das Schwefeldioxyd unter Kühlung mit Eis in ein Gefäß leitet, welches Kampfer enthält; es bildet sich eine flüssige Mischung beider Substanzen, in welche man nunmehr Chlorgas einleitet; da der Kampfer dabei unverändert bleibt, so kann die Vereinigung sehr großer Mengen der beiden Gase durch eine kleine Menge von Kampfer vermittelt werden. Ohne eine solche vermittelnde Substanz erfolgt die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Chlorgas nur im direkten Sonnenlicht. Thionylchlorid wie Sulfurylchlorid zersetzen sich mit Wasser leicht, aber ohne besondere Heftigkeit, unter Abspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung der entsprechenden Säuren (schweflige Säure bzw. Schwefelsäure). Sulfurylchlorid bildet mit Wasser von 0° zuerst ein wasserreiches (15 bis 16 Mol. Wasser) krystallisiertes Hydrat, welches

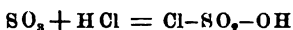
Thionylchlorid.

Sulfurylchlorid.

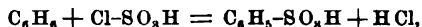
sich in Wasser ziemlich schwer löst und leicht veränderlich ist; das Wasser ist darin nur lose gebunden (Baeyer und Villiger).

Chlorsulfonsäure.

Die Schwefelsäure enthält als zweibasische Säure zwei Hydroxyle, von denen im Sulfurylchlorid beide durch Chlor ersetzt sind. Wesentlich andere Eigenschaften, als dieses Chlorid der Schwefelsäure, hat deren Halbchlorid, das Sulfuryloxychlorid oder die Chlorsulfonsäure (Schwefelsäuremonochlorhydrin). Die Chlorsulfonsäure $\text{Cl-SO}_2\text{-OH}$ zersetzt sich mit Wasser sofort unter sehr heftiger Erhitzung, da ihr der Charakter einer der Schwefelsäure nahestehenden, sehr starken einbasischen Säure zukommt, während dem wasserstofffreien Sulfurylchlorid Säureeigenschaften vollkommen abgehen. Sie bildet sich durch direkte Vereinigung von Schwefeltrioxyd mit Chlorwasserstoff:



und wird durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in Oleum von 80 Proz. SO_3 (S. 268) und nachfolgende Destillation gewonnen. Die Chlorsulfonsäure besitzt ein Molekulargewicht von 115,64, enthält 41,20 Proz. Sauerstoff, 30,42 Proz. Chlor, 27,52 Proz. Schwefel, 0,86 Proz. Wasserstoff, siedet bei 155° und besitzt das spezifische Gewicht 1,78. Die Chlorsulfonsäure wirkt auf viele wasserstoffhaltige Substanzen sehr stark sulfurierend ein, wie wir dies bereits bei dem Ammoniak gesehen haben (S. 282); namentlich bei solchen organischen Verbindungen, welche durch die einfache Wirkung der Schwefelsäure nicht in Sulfonsäuren umgewandelt werden, macht man von dieser Eigenschaft der Chlorsulfonsäure Gebrauch. Wählen wir als Beispiel einer solchen sulfurierbaren organischen Substanz das Benzol C_6H_6 , so verläuft die Reaktion nach folgendem Schema:



das Benzol löst sich in der Chlorsulfonsäure unter Salzsäureentwicklung auf, und beim Eintragen in Wasser erhält man Benzolsulfosäure $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$. In der Technik benutzt man statt reiner Chlorsulfonsäure häufig ein Gemisch von rauchender Schwefelsäure mit geschmolzenem und dann gepulvertem Kochsalz.

Pyrosulfurylchlorid.

Das Chlorid der Pyroschwefelsäure, Pyrosulfurylchlorid $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, bildet sich als Nebenprodukt bei der Darstellung des Phosgens (siehe unten bei Kohlenstoff), siedet bei 146° und ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,87. Da dieses Chlorid keinen Säurecharakter mehr besitzt, so zersetzt es sich mit Wasser nur langsam.

Selenchlorür, Selen-tetrachlorid.

Das Selen bildet mit Chlor ebenfalls mehrere Verbindungen, die aber eine von den entsprechenden Schwefelverbindungen abweichende Beständigkeit besitzen. Das Selenchlorür ist eine braune, nicht unzersetzt destillierbare Flüssigkeit, das Selen-tetrachlorid SeCl_4 bildet gelbe, ganz beständige Krystalle. Das Chlorid der selenigen Säure SeOCl_2 ist eine bei 180° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,4, die in der Kälte krystallinisch erstarrt und bei $+10^\circ$ schmilzt.

Erkennung und Bestimmung des Chlors und seiner Verbindungen.

Die Salzsäure (das Chlorion) erkennt man an ihrem in Salpetersäure unlöslichen Silbersalz und bringt sie als solches zur Wägung (S. 299). Alle Chlorverbindungen gehen beim Schmelzen mit Ätzkali in Chloride über und können dann in derselben Weise nach dem Ansäuern mit Salpetersäure erkannt und bestimmt werden. Freies Chlor erkennt man außerdem an der Bläuung von Jodkaliumstärkepapier, Hypochlorite an ihrer energischen Bleichwirkung in alkalischer Lösung, Chlorate daran, daß die an sich nicht oxydierenden Lösungen beim Ansäuern mit Salzsäure Chlor entwickeln und energische Oxydationswirkungen zeigen. Besonders charakteristisch für Chlorsäure ist folgendes Verhalten: die mit verdünnter Schwefelsäure (nicht Salzsäure) angesäuerte Lösung wird mit Indigokarmin (sogenannter Indigolösung) blau gefärbt. Die Farbe schwindet beim Stehen in der Kälte nicht, wohl aber sofort, wenn man einen Tropfen wässriger schwefliger Säure zufügt. Die Chlorite unterscheiden sich von den Hypochloriten dadurch, daß sie durch Arsensesquioxid nicht zerstört werden und daher auch nach Zugabe dieser Substanz noch ihre Bleichwirkungen ausüben. Die Perchlorate endlich sind die einzigen Sauerstoffverbindungen des Chlors, welche beim Kochen und Abdampfen mit konzentrierter Salzsäure nicht verändert werden. Außer durch ihre schwer löslichen Alkalisalze (S. 305) läßt sich also die Überchlorsäure auch daran erkennen, daß ein solcher Abdampfrückstand beim Erhitzen auf hohe Temperatur noch Sauerstoff entwickelt und in Chloride übergeht. Freies Chlor titriert man nach Zusatz von Jodkalium mit Thiosulfat (S. 288).

Brom, Br.

Synonyma: Brome (franz.); Bromine (engl.); Бромъ (brom, russ.); Bromo (span.).

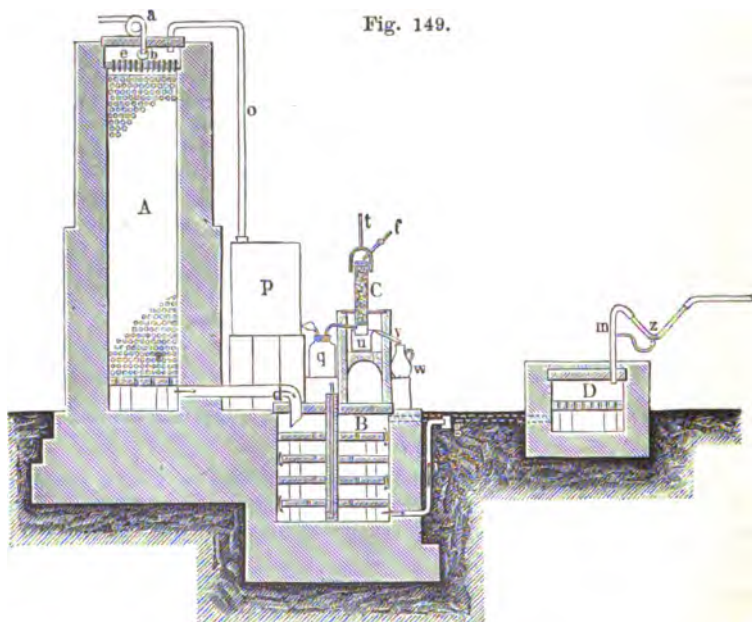
Atomgewicht Br = 79,36. Molekulargewicht Br₂ = 158,72. Schmelzpunkt — 7 $\frac{1}{2}$ °. Siedepunkt 63°. Spezifisches Gewicht des flüssigen Broms 3,19 bei 0°. Dampfdichte bei nicht zu hoher Temperatur 158,85 (H₂ = 2); 5,524 (Luft = 1). — Meist einwertig.

Das Brom findet sich in der Natur sehr verbreitet, aber nirgends in größerer Menge. Es begleitet das Chlor und kommt wie dieses nicht in freiem Zustande, sondern nur in Verbindung mit Metallen, in Form von Bromiden vor. Vorkommen.

So enthalten z. B. die Silbererze von Mexico und von Chile neben Chlorsilber auch Bromsilber und fast in jedem natürlichen Salzwasser, sowohl in allen an Chloriden reichen Mineralwässern, als auch im Seewasser, lassen sich stets kleine Mengen von Brom nachweisen. Im Wasser des Ozeans beträgt dieser Bromgehalt nur 0,008 Proz., aber in manchen abgeschlossenen Meeresbecken, z. B. im Toten Meere, findet man erheblich mehr davon. Diese Anreicherung hängt nicht allein mit dem höheren Salzgehalt solcher Becken zusammen, sondern ist dadurch verursacht, daß Meerwasser zur Krystallisation gelangt ist, wobei sich die verhältnismäßig schwerer löslichen Chloride abschieden, die Mutterlauge aber mit Bromiden anreicherte. Ähnliche Vorgänge dürften bei vielen Soolquellen und Mineralquellen die Ursache für einen reicheren Bromgehalt sein, wie wir ihn z. B. in der

Adelheidsquelle (Heilbrunn in Oberbayern), in den Quellen von Kreuznach (Rheinprovinz), Kissingen (Unterfranken), Bourbonne (Frankreich), Northwich (England), sowie an verschiedenen Stellen Nordamerikas, namentlich in Ohio, finden. Die bromreichsten Salzgemische bilden sich, wenn in der Natur oder in der Industrie die letzten Mutterlaugen vollständig zur Trockne gelangen. — In sehr kleiner Menge scheint das Brom auch im tierischen Körper normal das Chlor in den an Chloriden reichen tierischen Flüssigkeiten zu begleiten; ob dies Vorkommen für den menschlichen Organismus eine wesentliche Bedeutung hat (wie wir dies vom Jod wissen), ist nicht bekannt. Die meisten Seepflanzen und Seetiere enthalten mehr Brom, als das Meerwasser.

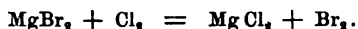
Darstellung. Die Darstellung des Broms in Deutschland lehnt sich eng an die Staßfurter Carnallitindustrie an (vgl. bei Kalium), deren End-



Darstellung von Brom aus Chlormagnesiumlaugen.

laugen neben sehr viel Chlormagnesium etwa $\frac{1}{3}$ Proz. Brom (in Form von Brommagnesium) enthalten, welches durch Chlorgas, durch Braunstein mit Schwefelsäure, oder auch durch Elektrolyse in Freiheit gesetzt wird.

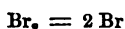
Einen Apparat, welcher für die Aufarbeitung solcher bromhaltigen Chlormagnesiumlaugen bestimmt ist, zeigt die Fig. 149. Der Prozeß beruht auf der Einwirkung von Chlor auf die bromhaltige Mutterlauge und verläuft kontinuierlich. Durch *a* tritt die Chlormagnesiumlauge ein, strömt über die Sandsteinscheibe *b* und verteilt sich durch die durchbohrte Platte *e* gleichmäßig über die ganze Fläche des mit Kugeln angefüllten Turmes *A*. Hier findet die Bromentwicklung statt:



Die zersetzte Lauge fließt durch das Rohr *d* ab und wird durch einen Dampfstrom von den letzten gelösten Mengen Chlor und Brom befreit. Diesem Dampfstrom, welcher durch das weite Rohr *d* in den Turm *A* aufsteigt, gesellt sich frisches Chlorgas bei, welches in dem Generator *D* entwickelt wird. Das freie Brom entweicht durch das Rohr *o* dampfförmig und kondensiert sich zugleich mit Wasser größtenteils in dem Kondensations- topfe *p*; die hier noch entweichenden Dämpfe werden in dem mit feuchten Eisenfeilspänen gefüllten Gefäße *C* absorbiert.

An Stelle von Chlorgas kann auch eine Mischung von Schwefel- säure und Braunstein verwendet werden, um das Brom aus den Laugen in Freiheit zu setzen; diese Substanzen pflegte man früher immer anzuwenden, wenn es sich darum handelte, aus den Mutterlaugen von der Kochsalzgewinnung aus Meerwasser¹⁾ oder von der Badesalzdarstellung aus Mineralquellen, oder auch von der Jodgewinnung aus Tang-Aschen das Brom in kleinerem Maßstabe abzuscheiden. Diese kleinen Betriebe sind indes jetzt größtenteils verschwunden.

Das Brom ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metalloid. Es bildet eine tief rotbraune, in dicken Schichten fast schwarz, in sehr dünnen Schichten und bei durchfallendem Lichte hyazinthrot erscheinende Flüssigkeit von sehr unangenehmem, chlor- ähnlichem, aber doch eigentümlichem Geruch, scharfem, schrumpfendem Geschmack und sehr ätzender Beschaffenheit. Das Dispersionsvermögen des Broms (0,037 bei 20° zwischen den Linien *A* und *D*₂) ist außer- ordentlich stark, mehr als doppelt so groß als dasjenige des Flintglases (Rivière). Das Brom siedet bei 63° und geht in einen gelbroten Dampf über, welcher bis zu einer Temperatur von etwa 300° fast aus- schließlich aus Molekülen Br₂ besteht. Bei höherer Temperatur sind diese zweiatomigen Moleküle unbeständig; sie beginnen zu dissoziieren (vgl. S. 43), und bei Weißglut nimmt der Bromdampf bereits ein so anomal großes Volumen ein, daß 40 Volumprocente dieses heißen Dampfes aus den einatomigen Molekülen Br bestehen müssen. Auch bei niederer Temperatur lassen sich die zweiatomigen Moleküle des Bromdampfes nach der Gleichung



spalten, wenn man den Dampf der Einwirkung des Lichtes oder des Induktionsfunkenstromes aussetzt; indessen erreicht hier die Disso- ziation weniger hohe Beträge. Die Farbe des flüssigen Broms, welches sich auch bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch verflüchtigt (seine Dampftension beträgt bei 18° bereits 153 mm Quecksilberdruck), hellt sich beim Abkühlen merklich auf, bis das Brom zu einer blätterig- krystallinischen Masse erstarrt. Der Erstarrungspunkt wird außer- ordentlich verschieden gefunden, je nach der Reinheit des Broms. Der

¹⁾ Eine derartige Saline mit Gewinnung von Brom als Nebenprodukt bestand z. B. auf der Nordseeinsel Wangeroog.

Schmelzpunkt ganz reinen Broms liegt bei $-7\frac{1}{2}^{\circ}$, aber schon geringfügige Verunreinigungen drücken ihn außerordentlich stark herab.

Löslichkeit; Bromhydrat.

In Wasser ist Brom ziemlich schwer löslich. Die wässrige gesättigte Lösung, die etwa 3 Proz. Brom enthält, ist gelb und wird am Lichte unter Bildung von Bromwasserstoff ganz analog dem Chlorwasser zersetzt. Mit Wasser von einer Temperatur unter $+4^{\circ}$ in Berührung, bildet das Brom ein rotes, krystallinisches Hydrat, welches erst bei $+15^{\circ}$ bis 20° zersetzt wird und sonach beständiger ist, als das Chlorhydrat (S. 288); seine Zusammensetzung ist anscheinend eine schwankende. In Salzsäure ist das Brom reichlicher löslich als in Wasser: 100 ccm Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,15 lösen bei 12° 36 g Brom. Mit Schwefelkohlenstoff, Chloroform und verflüssigtem Schwefeldioxyd ist das Brom in jedem Verhältnis mischbar.

Chemisches Verhalten.

Das Brom hat in chemischer Hinsicht eine außerordentlich große Ähnlichkeit mit dem Chlor und vereinigt sich gleich diesem mit vielen Metalloiden und den meisten Metallen leicht, bisweilen unter Feuererscheinung; doch ist das Brom in den so entstehenden Verbindungen meist weniger fest gebunden, als das Chlor in den Chloriden. Die Metallbromide, welche im Aussehen und in ihren Löslichkeitsverhältnissen eine große Ähnlichkeit mit den Chloriden besitzen, werden daher durch freies Chlor leicht zersetzt:



Von diesem Verhalten der Metallbromide macht man Gebrauch bei der Darstellung des Broms (vgl. oben).

Unterschiede der Bromide von den Chloriden.

Was die Löslichkeit der Bromide anbetrifft, so ist diese der Löslichkeit der Chloride ähnlich, aber nicht gleich. Die Chloride des Bleies und des Silbers gelten für unlöslich, ebenso deren Bromide. Vergleicht man aber diese Salze miteinander genauer, so zeigt sich, daß sie alle eine gewisse Wasserlöslichkeit besitzen: diese ist bei den Bromiden noch viel geringer, als bei den Chloriden. Die Chloride der Alkalimetalle sind leicht löslich, ihre Bromide noch leichter löslich: die Chloride des Magnesiums und Calciums sind zerfließlich, ihre Bromide noch zerfließlicher.

Auch das Brom hat, wie das Chlor, große Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, und wirkt daher auf organische Substanzen bei Wasserausschluß meist substituierend (bromierend), bei Gegenwart von Feuchtigkeit aber oxydierend ein. Infolgedessen wirkt das Brom auch desinfizierend und bleichend, letzteres freilich in geringerem Maße als das Chlor. So bildet das Brom z. B. mit Stärkemehl eine charakteristische orangerote Verbindung, so daß also alle stärkemehlhaltigen organischen Stoffe durch Brom nicht gebleicht, sondern orangerot gefärbt werden.

Physiologische Wirkung: Ätzwirkung freies Broms.

Die physiologischen Wirkungen des flüssigen Broms, des Bromwassers und des Bromdampfes sind äußerst heftige, da freies Brom infolge seiner großen Reaktionsfähigkeit stark ätzend wirkt. Viel milder ist die Wirkung der Bromide, bei denen die Ätzwirkung fehlt.

Bromide können in ziemlich großen Dosen eingenommen werden und zeigen eine spezifische Bromwirkung, die bei der Aufnahme von freiem Brom in den Organismus wegen der kolossalen Ätzwirkung kaum beobachtet werden kann. Diese spezifische Bromwirkung besteht in einer Herabsetzung der Nerventätigkeit und Gehirntätigkeit, welche zum Schläfe disponiert. Diese Wirkungen, welche, wenn auch in weniger auffallender Weise, durch Eingabe von Chloriden in großen Mengen (Seebäder, Salzluft) ebenfalls erzielt werden können, sind zweifellos bei den Verbindungen des Broms in viel stärkerem Maße ausgeprägt, als bei denjenigen des Chlors, wenigstens wenn wir von den organischen Chloriden (Chloräthyl, Chloroform) absehen.

Spezifische
sedative
Wirkung
der Bromide.

Die Kaliwerke Mittel- und Norddeutschlands erzeugen gegenwärtig etwa 900 t Brom jährlich; die Produktion könnte noch wesentlich erhöht werden, wenn der Bedarf an Brom wüchse. Außer in Deutschland wird Brom noch in den Vereinigten Staaten von Amerika gewonnen, und zwar liefern Michigan, Pennsylvanien und West-Virginia zusammen gegen 250 t jährlich.

Produktion.

Brom kann nur in Glasflaschen versandt werden, was bei der aggressiven Natur dieser Flüssigkeit mit großen Unbequemlichkeiten verbunden ist. Die Hauptmenge des Broms, welche als Ausgangsmaterial für Bromnatrium und Bromkalium dienen soll, wird daher am Fabrikationsorte schon in festes wasserhaltiges Bromeisens übergeführt, welches gefahrlos versandt werden kann. Wo Brom als Desinfektionsmittel verwendet werden soll, bringt man es nach Frank auch dadurch in eine handliche feste Form, daß man das flüssige Brom von poröser Kieselsäure (natürlichem Kieselgur) aufsaugen läßt und dieses „feste Brom“ (*Bromum solidificatum*) in Stangenform in den Handel bringt. Eine große Menge von Brom wird aber in Form von Bromiden (Natriumbromid, Kaliumbromid, Rubidiumbromid) als Beruhigungsmittel genossen. Ferner ist der Verbrauch für photographische Trockenplatten (Bromsilbergelatineplatten), sowie für organische Brompräparate nennenswert. Diese organischen Brompräparate (Bromoform, Bromäthyl, bromierte Phtaleine) finden in der Chemie der Farbstoffe und der medizinischen Präparate teils als Zwischenprodukte, teils als Endprodukte Anwendung.

Versand
und Ver-
wendung.

*Bromum
solidifica-
tum.*

Um die Flüchtigkeit des Broms zu zeigen, gibt man einen Tropfen davon in einen großen leeren Glaskolben von weißem Glase, wobei sich derselbe sehr rasch mit Bromdampf erfüllt. Läßt man Bromdampf auf Stärkekleister einwirken, der sich in einer Proberöhre befindet, so nimmt die Stärke eine schön orangefarbene Färbung an. Um endlich zu zeigen, daß das Brom aus seinen Metallverbindungen durch Chlor ausgetrieben wird, leitet man in eine wässrige Lösung von Bromkalium oder Bromnatrium Chlorgas, wodurch die Flüssigkeit eine gelbe Farbe von aufgelöstem freiem Brom annimmt. Schüttelt man hierauf mit Äther, so nimmt er das Brom auf, färbt sich daher orange und die untenstehende Flüssigkeit wird farblos. Auf diese Weise kann das Brom in allen löslichen Brommetallen nachgewiesen werden, wobei man sich anstatt des Chlorgases auch des Chlorwassers bedienen kann, welches man in nicht zu großem Überschuß der zu untersuchenden Lösung zugibt. Ferner übergießt man etwas Bromnatrium in einem trockenen Reagierrohre mit konzentrierter Schwefelsäure und beobachtet die bei gelindem Erwärmen auftretenden Erscheinungen (vgl. S. 318 und 338).

Experi-
mente.

Nachweis.

Prüfung und
Reinigung.

Das käufliche Brom enthält meist Chlor (in Form von Chlorbrom), welches durch Rektifikation über etwas Bromeisen oder Bromkalium sehr vollständig entfernt werden kann. Schwer ist dagegen ein jodhaltiges Brom zu reinigen; ein solches wird am besten verworfen, da die Kaliindustrie stets absolut jodfreies Brom zu liefern imstande ist, weil Jod in ihren Ausgangsmaterialien ganz fehlt. Organische Substanzen im Brom erkennt man durch Lösen in Natronlauge, wobei sie in bromoformartig riechenden Tropfen zurückbleiben; durch sorgfältige Rektifikation sind sie als schwerer flüchtig zurückzuhalten.

Geschichtliches.

Das Brom wurde 1826 von Balard in Montpellier in den Mutterlaugen der Meerwasserindustrie aufgefunden, später aus Kelp (vgl. bei Jod) als Nebenprodukt des Jods, aus Salinenmutterlaugen und dann erst aus Meerwassermutterlaugen technisch dargestellt. 1864 nahm Frank die Verarbeitung der Carnallit-Endlaugen in Angriff; diese Staßfurter Methode ist zur Verarbeitung bromreicher Salinenmutterlaugen auch nach Nordamerika übertragen worden.

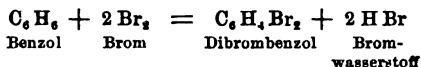
Bromwasserstoff, H Br.

Synonyma: Acidum hydrobromicum; Acide hydrobromique (franz.); Hydrobromic acid (engl.); Бромисто-водородная кислота (bromisto-wodorodnaja kislota, russ.); Ácido bromhídrico (span.).

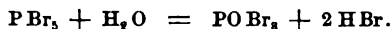
Molekulargewicht HBr = 80,36. Schmelzpunkt — 87,9°. Siedepunkt — 64,9°. Spezifisches Gewicht des flüssigen Bromwasserstoffs 1,63 bei 10°. Gasdichte 80,23 (H₂ = 2), 2,79 (Luft = 1). Absolutes Gewicht: 1 Liter wiegt unter Normalbedingungen 3,608 g. Prozentische Zusammensetzung: 98,76 Proz. Brom, 1,24 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 50 ccm Wasserstoff und 0,3572 g Brom.

Bildung.

Bromwasserstoff bildet sich in ähnlicher Weise wie Chlorwasserstoff durch Vereinigung von Brom mit Wasserstoff, durch Einwirkung von Brom auf Kohlenwasserstoffe (am besten bei Gegenwart von Eisenbromür):



und durch Zersetzung von gewissen Bromiden durch wenig Wasser:



Auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metallbromide bildet sich Bromwasserstoff, das Gas läßt sich aber auf diese Weise nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen darstellen (Taylor), weil es sich in verdünnter Schwefelsäure sehr leicht auflöst, auf konzentrierte aber im Gegensatz zum Chlorwasserstoff chemisch einwirkt (vgl. S. 318).

Darstellung
von Brom-
wasserstoff-
gas.

Zur Darstellung des Bromwasserstoffgases bedient man sich des in Fig. 150 abgebildeten Apparates. In den Kolben gibt man 100 g trockenes Benzol und einige Gramm wasserfreies Eisenbromür (in Ermangelung von Eisenbromür kann man auch sehr feines Eisenpulver oder Aluminiumpulver anwenden) und läßt durch den zu einer feinen Spitze ausgezogenen Hahn-

trichter allmählich 135 ccm Brom eintropfen. Die Mischung erwärmt sich sofort und muß daher, damit kein Benzol oder Brom überdestilliert, in

kaltes Wasser eingestellt werden; ist erst die Hälfte des Broms zugetropft (Bildung von Monobrombenzol), so verläuft die Reaktion so ruhig, daß diese Vorsicht nicht mehr notwendig ist. Um das in sehr gleichmäßigem Strome entwickelte Gas von mitgerissenen Benzoldämpfen und Bromdämpfen vollständig zu befreien, dient das an den Kolben angeschlossene U-Rohr (Figur 150). Die erste Hälfte dieses Rohres wird mit Eisenbromid, FeBr_3 , angefüllt, die zweite mit Anthracen, einem festen Kohlenwasserstoffe. Das Eisenbromid bindet sofort etwa übergehendes Benzol, das Anthracen dagegen jede Spur von Bromdampf, welche das Gas gelblich färbt.



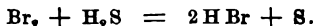
Fig. 150.

Darstellung von Bromwasserstoffgas.

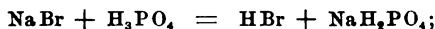
Zur Darstellung wässriger Bromwasserstoffsäure leitet man das Gas in einen Kolben und gibt mit Hilfe der Spritzflasche nach und nach kleine Mengen von Wasser hinzu; in dieser Weise vermeidet man das Zurücksteigen des Wassers in den Entwicklungsapparat, welches unfehlbar eintritt, wenn man das Gasleitungsrohr direkt in reines Wasser eintauchen läßt. Um eine ganz konzentrierte wässrige Lösung des Gases zu erhalten, muß man den Kolben in einer Kältemischung aus Schnee und Kochsalz abkühlen; bei so niedriger Temperatur nimmt das Wasser außerordentlich große Mengen des Gases auf.

Darstellung wässriger Bromwasserstoffsäure.

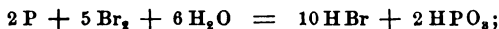
Verdünte wässrige Lösungen von Bromwasserstoff lassen sich auch einfach dadurch erhalten, daß man flüssiges Brom mit dem zehnfachen Gewichte Wasser übergießt, in die Mischung Schwefelwasserstoffgas bis zur Entfärbung einleitet, zur Entfernung des überschüssigen Schwefelwasserstoffs zum Sieden erhitzt und vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert:



Andere Methoden zur Darstellung von Bromwasserstoff sind: Zersetzung von Bromiden mit konzentrierter Phosphorsäure:



Einwirkung von Brom auf roten Phosphor bei Gegenwart von wenig Wasser:



Einwirkung von Brom (10 ccm) auf Natriumsulfit (60 g) und wenig Wasser (10 ccm):

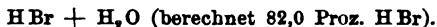


endlich Erwärmen von Bromnatrium (50 g) mit einer Mischung von Schwefelsäure (50 g) und Wasser (10 ccm) unter Zusatz von etwas rotem Phosphor (2 g); nach letzteren Methoden wird ein etwas schwefeldioxydhaltiges Gas erhalten.

Eigen-
schaften.

Das Bromwasserstoffgas unterscheidet sich von dem ihm sehr ähnlichen Chlorwasserstoff zunächst durch seine Schwere. Auch die wässerige Säure ist durch ein sehr hohes spezifisches Gewicht ausgezeichnet.

Die bei Zimmertemperatur gesättigte Säure, welche nahezu 50 Proz. Bromwasserstoff enthält, ist mehr als $1\frac{1}{2}$ mal so schwer als Wasser (spezifisches Gewicht 1,52). Die in der Kälte mit dem Gase gesättigte Säure (vgl. oben) ist noch erheblich reicher an Bromwasserstoff, enthält bei einem spezifischen Gewichte 1,78 im Kubikzentimeter 1,48 g Bromwasserstoff und entspricht annähernd der Formel:

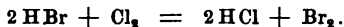


Erwärmt man eine solche konzentrierte Säure, so verhält sie sich analog der konzentrierten Salzsäure (S. 298); sie gibt Bromwasserstoffgas ab und siedet dann konstant bei 126° . Die bei dieser Temperatur übergehende Säure enthält 48,2 Proz. HBr und zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,49 bei 14° .

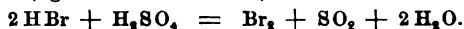
Chemisches
Verhalten.

In der Kälte scheidet die konzentrierte Bromwasserstoffsäure bisweilen ein Hydrat vom Schmelzpunkt -11° krystallinisch ab, welches der Zusammensetzung $\text{HBr} + 2\text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Das feuchte Gas wie die wässerige Säure röten Lackmuspapier selbst in größter Verdünnung sehr energisch und gleichen in chemischer Hinsicht der Salzsäure so vollkommen, daß es nur nötig ist, die wenigen Punkte hervorzuheben, in denen sich die Bromwasserstoffsäure von der Chlorwasserstoffsäure unterscheidet. Entsprechend dem höheren Molekulargewichte des Bromwasserstoffs verbraucht eine Bromwasserstoffsäure zur Neutralisation eine viel geringere Alkalimenge, als eine Salzsäure von gleichem spezifischem Gewicht. Ferner neigt die Bromwasserstoffsäure zur Gelbfärbung, da sie reduzierende Eigenschaften besitzt und durch Abgabe von Wasserstoff an reduzierbare Substanzen leicht der Zersetzung anheimfällt, wobei sich freies Brom bildet. Auch die Verbindungen der Bromwasserstoffsäure mit Basen, welche unter Wasseraustritt entstehen, die Bromide der Metalle, sind öfters gefärbt, im Gegensatz zu den meist ganz farblosen Chloriden. So hat z. B. das Bromsilber eine deutlich gelbliche Färbung, während Chlorsilber im reinen Zustande vollkommen weiß ist. Gegen Chlorgas oder Chlorwasser verhält sich die freie Bromwasserstoffsäure genau so wie die Metallbromide (S. 314), sie wird zersetzt nach der Gleichung:



Auch konzentrierte Schwefelsäure oxydiert den Bromwasserstoff zu freiem Brom (vgl. S. 315 und 338):



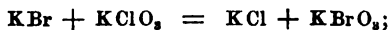
Verbindungen des Broms mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

Während die Verbindung des Broms mit Wasserstoff weniger beständig ist als die Salzsäure, sind die Oxysäuren des Broms, obwohl

im übrigen in der Zusammensetzung wie im Verhalten den entsprechenden Chlorverbindungen analog, nicht in dem Maße zum Zerfall geneigt. Unterbromige Säure.

Durch Einwirkung von Brom auf Quecksilberoxyd bei Gegenwart von Wasser erhält man eine ungefähr 8prozentige Lösung von unterbromiger Säure, welche sich im luftverdünnten Raume bei etwa 40° ohne Zersetzung destillieren läßt. Ihre Alkalisalze entstehen leicht durch Lösen von Brom in kalter Alkalilauge und finden in der analytischen Chemie als Oxydationsmittel (z. B. zur Überführung von Chromhydroxyd in Chromsäure), in der organischen Chemie als Bromierungsmittel (Darstellung von Eosin aus Uranin, von Zimtsäure und Bromoform aus Benzalacetone), in der Textilindustrie hier und da auch als Bleichmittel Verwendung.

Chlormonoxyd oxydiert Brom bei Gegenwart von Wasser zu Bromsäure. Bromsäure, HBrO_3 , welche, ebenso wie die Chlorsäure, im wasserfreien Zustande nicht bekannt ist, aber in wässriger 50prozentiger Lösung eine farblose, ätzend saure und stark oxydierende Flüssigkeit darstellt. Ihre Salze entstehen, außer durch Erhitzen der Hypobromite, auch beim Schmelzen von Bromiden mit Chloraten:



diese Umsetzung zeigt recht deutlich, daß das Brom eine größere Affinität (S. 85) zum Sauerstoff hat als das Chlor. Die Bromate sind recht beständig und zeigen keine Neigung, in Perbromate überzugehen; eine Überbromsäure ist überhaupt nicht bekannt (Michael und Conn).

Brom mit Stickstoff, Schwefel, Selen und Chlor.

Brom bildet mit Ammoniaksalzen bei Gegenwart von Wasser, ebenso wie das Chlor, explosive Verbindungen. Auch durch Einwirkung einer wässrigen Lösung von Bromkalium auf Chlorstickstoff wird ein explosives dunkelrotes Öl erhalten, dessen Dampf die Schleimhäute stark angreift; man spricht dieses Öl als Bromstickstoff an. Harmloserer Natur ist die Verbindung des Broms mit Stickoxyd, das Nitrosylbromid NOBr , eine dunkle, bei -2° unter teilweiser Spaltung in die Komponenten siedende Flüssigkeit. Bromstickstoff.

Werden 24 g Schwefel mit 19 ccm flüssigem Brom im zugeschmolzenen Rohr auf 100° erhitzt, so bildet sich S_2Br_2 als sehr zersetzliche tiefrote Flüssigkeit, die unter 0,20 mm Druck bei $+56^\circ$ siedet und bei -46° erstarrt (Ruff und Winterfeld). Sehr lebhaft, unter starker Erhitzung, wirkt Selen auf Brom ein. Das Selenbromür SeBr ist eine dunkle, nicht unzersetzt flüchtige Flüssigkeit, das Selentetrabromid SeBr_4 kristallisiert dagegen aus Schwefelkohlenstoff in orangeroten Krystallen. Bromschwefel.

Leitet man Chlorgas bei 0° in flüssiges Brom ein, so bildet sich Chlorbrom der Zusammensetzung BrCl als eine rotbraune, leicht bewegliche Flüssigkeit, welche in der Farbe lange nicht so dunkel ist als freies Brom. Bei $+10^\circ$ dissoziiert das Chlorbrom. Chlorbrom.

Das Brom eignet sich besonders dazu, um durch ein einfaches Experiment zu zeigen, daß die Halogene, im Gegensatz zu den Hauptgasen, vermöge ihrer Neigung zur Dissoziation (S. 43) spontane Verbrennungs- Experiment mit Brom.

erscheinungen liefern, ohne daß es einer Entzündung oder einer sonstigen Wärmezufuhr von außen bedarf. In ein an einem Stativ senkrecht befestigtes Reagirrohr von 20 mm Weite bringe man 1 ccm Brom und stecke dann ein nach Art eines Fidibus zusammengefaltetes Stück Stanniol hinein: unter Erglühen bildet sich sofort Zinntetrabromid.

Jod, J.

Synonyma: Jodum (lat.); Iode (franz.); Iodine (engl.); ИОДЪ (iod, russ.); Yodo (span.).

Atomgewicht: J = 126,01. Molekulargewicht: $J_2 = 252,02$. Schmelzpunkt 116°. Siedepunkt 183°. Spezifisches Gewicht des festen Jods 4,933 bei 4°. Dampfdichte 250,75 ($H_2 = 2$), 8,72 (Luft = 1) bei 506°; 163,04 ($H_2 = 2$), 5,67 (Luft = 1) bei 1570°. — Meist einwertig; auch drei-, fünf- und siebenwertig.

Vor-
kommen.

Das Jod ist ein ungemein verbreitetes Element, findet sich jedoch, abgesehen von einer Quelle Woodhall Spa bei Lincoln (Vereinigte Staaten), welche von freiem Jod braun gefärbt ist, anscheinend nie in freiem Zustande. Nirgends tritt das Jod in sehr reichlichen Mengen auf, und gerade diejenigen Mineralien, welche, wie das Jodkupfer und Jodsilber, einen hohen prozentischen Jodgehalt besitzen, kommen wegen ihrer außerordentlichen Seltenheit als Quelle für die Bereitung des Jods gar nicht in Frage. Hervorragend durch ihren Gehalt an Jodaten (durchschnittlich 0,05 Proz. J) sind die Natronsalpeterlager in Chile und Peru.

Von Mineralien und Gesteinen, in denen kleinere Jodmengen aufgefunden worden sind, sind z. B. die Steinkohlen, der Kalkstein bei Lyon, der bituminöse Liasschiefer in Württemberg zu nennen. Fast in jedem Steinsalze lassen sich Spuren von Jod nachweisen, daher wurde es auch in vielen Salzsolen und in unzähligen Mineralwässern, meist aber nur in sehr winzigen Mengen, aufgefunden. Balard hat das Jod im Mittelmeer, Pfaff in dem Wasser der Ostsee nachgewiesen.

Die leicht löslichen Jodverbindungen des Meerwassers reichern sich in den Tangen und Schwämmen an (vgl. das analoge Verhalten des Broms, S. 312).

Gewisse seltene Spongien — sogenannte Jodospongien —, sämtlich tropische oder subtropische Hornschwämme aus den Familien der Aplysiniden und Spongiden, sind reich an „Jodospongine“, einer organischen Verbindung, die bei der Spaltung Tyrosin liefert und den Albuminoiden zugerechnet wird. Diese Spongien haben daher einen Jodgehalt von 8 bis 14 Proz. (Hundes-hagen).

In dem Maße, als man die Bedeutung des Jods als Heilmittel erkannte, stieg auch das Interesse an dem Nachweise des Jods in der belebten und unbelebten Natur. Die Runkelrübe, die sich in mancher Beziehung als Feinschmecker erwiesen hat¹⁾, ja selbst das Holz der

¹⁾ Die Rübe vermag auch andere seltene Elemente aufzuspeichern, die sich im gedüngten Boden in minimalen Mengen vorfinden. Nachgewiesen ist dies vom Rubidium und vom Vanadin.

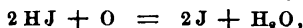
Waldbäume und die daraus gewonnene Pottasche (Fehling), auch mancher Torf zeigten bei genauer Prüfung etwas Jod. Auch in einigen Vertretern der Süßwasserfauna (Frösche, Krebse) und dem Sekret eines Tausendfußes, nämlich dem gelben Saft des *Julus foetidissimus*, fand man es.

Um die Mitte des 19. Jahrhunderts wollten Marchand und fast gleichzeitig Chatin Jod im süßen Wasser, im Regenwasser, sowie im Schnee gefunden haben. Nach Chatins Angaben enthält die Luft von Paris in 4 cbm $\frac{1}{500}$ mg Jod, die vom Menschen ausgeatmete Luft nur den fünften Teil dieses winzigen Betrages, die Luft gewisser abgeschlossener, waldreicher Gebirgstäler (in denen die Vegetation das Jod absorbiert) hingegen keine Spur Jod. Diese vom hygienischen Standpunkte sehr wichtigen und lange Zeit bestrittenen Befunde sind in neuerer Zeit bestätigt worden. Gautier fand 1899 Jod in der Luft, aber nicht in Form von Jodiden, sondern als jodhaltige organische Materie, in Form von Sporen. Auch Meerwasser enthält nach seinen Untersuchungen gar kein Jodnatrium, wohl aber 2,3 bis 2,4 mg organisches Jod im Liter, und zwar 1,8 mg gelöst, den Rest suspendiert.

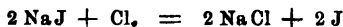
Nachdem die heilkräftigen Wirkungen des Genusses der Schilddrüse (*Thyreoidea*) erkannt waren (Emminghaus und Reinhold), hat E. Baumann im Jahre 1895 den wirksamen Bestandteil der Hammelschilddrüse isoliert, dessen sehr beträchtlicher Jodgehalt (9,3 Proz.) zu der Benennung Thyrojodin Veranlassung gegeben hat.

Das Thyrojodin kommt mit Milchzucker verdünnt in den Handel; das Medikament ist so eingestellt, daß sein Jodgehalt (0,03 Proz.) etwa dem mittleren Jodgehalt frischer Schilddrüsen entspricht. Der Thyrojodingehalt der Schilddrüse bei Tieren und Menschen ist von der Nahrung sehr abhängig. Seefische, Runkelrübenfutter vermehren ihn; nach einer Jodkur kann der Jodgehalt der Drüse auf das 10- bis 20fache des normalen steigen und sich längere Zeit auf dieser Höhe halten. In Kropfgegenden, z. B. bei Freiburg in Baden, sind die Schilddrüsen meist geschwollen und sehr jodarm. Drechsel hat aus Korallen eine kristallisierte Jodverbindung der Formel $C_4H_8NJO_2$ erhalten, welche er als Jodgorgosäure bezeichnet. Das Jod ist in dieser Substanz wie auch im Thyrojodin sehr fest gebunden.

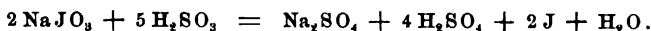
Freies Jod bildet sich bei der Einwirkung oxydierender Agenzien Bildung.
auf Jodwasserstoff (auf Jodide in saurer Lösung):



durch Einwirkung von Chlor auf Jodide:



und durch Reduktion der Jodate mit der berechneten Menge schwefeliger Säure:



Das letztgenannte Verfahren ist das augenblicklich gebräuchliche, da Darstellung.
die Mutterlaugen der Chilisalpeterfabrikation in Tarapacá mit einem Durchschnittsgehalte von 22 Proz. Natriumjodat das Hauptausgangsmaterial für die Jodgewinnung bilden. Das gefällte Rohjod gelangt zum Versand und wird meist erst in Europa durch Sublimation (vgl. S. 330) gereinigt.

Das Jod ist bei gewöhnlicher Temperatur starr, von grauschwarzer Eigen-
Farbe, undurchsichtig, metallglänzend und erscheint gewöhnlich in schaften.

Blättchen; doch bildet es auch zuweilen rhombische Bipyramiden in Kombination mit anderen Formen. Es ist weich, leicht zerreiblich, sehr schwer und besitzt einen eigentümlichen Geruch. Es ist so flüchtig, daß es schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich schnell verdampft, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Es schmilzt bei 116,1°, siedet bei 183,05° (Ladenburg) und verwandelt sich dabei in einen tiefvioletten Dampf, der sich bei der Abkühlung wieder zu glänzenden, graphitartigen Krystallen verdichtet. Jod ist daher sublimierbar und gibt zugleich ein Beispiel dafür, daß ein Körper mit einem verhältnismäßig hohen Siedepunkte eine so bedeutende Dampftension besitzen kann, daß er sich allmählich auch bei gewöhnlicher Temperatur vollständig verflüchtigt. Es schmeckt scharf und färbt die Haut bräunlich-gelb. In Wasser ist es in sehr geringer Menge löslich, ungefähr $\frac{1}{7000}$. Die wässerige Lösung ist gelb. Wasser dagegen, welches Jodkalium oder Jodwasserstoff aufgelöst enthält, nimmt viel reichlichere Mengen von Jod mit dunkelbrauner Farbe auf, wovon man in der analytischen Chemie und in der Pharmazie Gebrauch macht (Lugols Jodauflösung enthält auf 30 g Wasser 1,875 g Jodkalium und 1,25 g Jod).

Jod ist sublimierbar.

Löslichkeit.

Auch Wasser, welches Salze überhaupt enthält, wie namentlich Salmiak und salpetersaures Ammonium, löst Jod reichlicher auf als reines Wasser. Die wässerige Auflösung des Jods wirkt nicht bleichend, zersetzt sich aber allmählich, ähnlich dem Chlorwasser, unter Bildung von Jodwasserstoffsäure. Bei niederer Temperatur gibt Jod mit Wasser kein Hydrat.

Jodtinktur.

In Alkohol und Äther löst sich das Jod mit Leichtigkeit auf; diese Lösungen führen den Namen Jodtinktur und besitzen eine dunkelbraune Farbe. Sehr gute Lösungsmittel für Jod sind ferner Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Diese lösen es mit höchst intensiver, schön violetter Farbe auf; die Färbung tritt auch bei der geringsten Spur noch deutlich ein, und es wird dadurch Schwefelkohlenstoff oder Chloroform zu einem sehr empfindlichen Reagens auf Jod.

Jod löst sich in Schwefelkohlenstoff mit violetter Farbe.

In seinem chemischen Verhalten ist das Jod ähnlich dem Chlor und Brom. Es verbindet sich direkt mit Phosphor, Schwefel und mit den Metallen. Die Jodmetalle sind zuweilen von ausgezeichnet schöner Färbung. Auch zu Wasserstoff verhält es sich analog dem Chlor und Brom, bindet ihn aber schwächer als diese, es wird daher aus seinen Verbindungen mit Metallen und Wasserstoff durch Chlor und Brom abgeschieden. Umgekehrt dagegen treibt Jod (und ebenso, nur noch energischer, wirkt Chlorjod) Brom und Chlor aus ihren Sauerstoffsäuren aus. Stärkemehl, auch Filtrierpapier (welches einen der Stärke verwandten Stoff, das Amyloid, enthält) wird durch Jod intensiv blau gefärbt. Eine geringe Menge Jod reicht hin, um eine große Menge Stärke blau zu färben, und es ist daher die Stärke ein sehr empfindliches Reagens auf Jod, d. h. ein sehr empfindliches Mittel zu seiner Erkennung.

Jod gibt mit Stärke blaue Jodstärke.

Hinsichtlich der Wirkung des Jods ist ebenso wie beim Brom zwischen der Ätzwirkung des freien Jods und der spezifischen Jodwirkung zu unterscheiden, welche am besten bei Eingabe von Jodiden beobachtet werden kann. Die Jodsalze verursachen eine starke Beschleunigung des Stoffwechsels und rufen in großen Dosen katarhalische Entzündung der Schleimhäute (Jodschnupfen), bei längerem Gebrauch auch nervöse Störungen hervor. Charakteristisch für die Wirkung der Jodsalze ist, daß sie Drüsenanschwellungen beseitigen, aber auch Schwund des Fettes und der drüsigen Organe herbeiführen. Ein Teil dieser Wirkungen, speziell diejenigen gegen Kropf und Myxoedem, beruht darauf, daß durch die Eingabe von Jodsalzen die Bildung des für die wichtigsten Lebensfunktionen bedeutsamen Thyro-jodins in der Schilddrüse erleichtert wird.

Physiologische Wirkung.

Die Hauptmenge des produzierten Jods findet in Form von freiem Jod oder in Form von Jodiden (Jodkalium, Jodrubidium, Jodnatrium), neuerdings auch in Form von Jodfetten („Jodipin“ aus Sesamöl) Anwendung als Arzneimittel. Außerdem wird Jod in der chemischen Technik zur Darstellung von Jodoform, Jodol, Jodmethyl, Jodäthyl und Jodwasserstoffsäure verwendet.

Verwendung.

Nachdem Orfila die Wirkungen des Jods beschrieben hatte, bürgerte es sich in den dreißiger Jahren in den Arzneischatz ein. „Das Jod“, so schreibt Berzelius im Jahre 1833, „ist in neuerer Zeit als ein sehr heroisches Heilmittel erkannt worden.“ Coindet hatte es gegen Kropf empfohlen und beobachtet, daß es die pathologischen und physiologischen Drüsenanschwellungen zum Schwinden bringt.

Die Erkenntnis dieser Heilwirkungen gab in den dreißiger Jahren Veranlassung zur Fabrikation des Jods, die sich zuerst in Glasgow (Schottland) sowie in Cherbourg und Brest (Frankreich) entwickelte, anfangs der siebziger Jahre aber an Chile abgegeben wurde. Im Jahre 1868 sandte die Société nitrière zu Tarapacá die ersten 15 000 kg südamerikanisches Jod auf den europäischen Markt, gab aber die Darstellung wieder auf. Dann brachte man das Jod als unlösliches Cuprosalz in den Handel. Im Jahre 1873 kamen so 15 000, 1874 schon 50 000 kg Jodkupfer übers Meer; damit war die Tangverarbeitung geschlagen, denn die größte Glasgower Fabrik konnte in einem Jahre nicht viel mehr als 50 000 kg Jod liefern. — Es erscheint jedoch nicht ausgeschlossen, daß man über kurz oder lang wieder zur Verarbeitung der jodaufspeichernden Meeresorganismen zurückkehren wird, seitdem man erkannt hat, daß einige von diesen außerordentlich viel jodreicher sind, als dies bei den bisher verarbeiteten Tangen der Fall ist. Die Verarbeitung von Tang-Aschen ist schon insofern unrationell, als bei der Verbrennung ein großer Teil des Jods durch Verflüchtigung verloren geht. Neuerdings hat man dagegen die Verarbeitung jodreicher Algen an der norwegischen Küste in der Weise in Angriff genommen, daß man die organische Substanz in leimartige Klebmassen umwandelt, und das Jod, welches bei diesem Lösungsprozesse abgespalten wird, als Nebenprodukt gewinnt.

Entwicklung der Jodfabrikation.

Jod wird, wenn es sich im freien Zustande befindet, daran erkannt, daß es mit Stärkelösung intensive Blaufärbung gibt und daß es von Chloroform der gelben wässerigen Lösung entzogen wird, wobei das Chloroform eine violette Färbung annimmt. Will man z. B. in der

Nachweis und Bestimmung des Joda.

käuflichen Salpetersäure, welche (da sie aus Chilisalpeter dargestellt wird) sehr häufig Jod enthält, dieses nachweisen, so verdünnt man sie mit dem doppelten Volumen Wasser und schüttelt mit Chloroform unter Zusatz eines Stückchens Zink, wodurch die Jodate reduziert werden. Jodide geben bei vorsichtigem Zusatz von etwas Chlorwasser zu ihrer wässrigen Lösung dieselbe Reaktion. Ebenso läßt sich in der physiologischen Chemie die Aufnahme von Jodiden in den Organismus sehr bald in allen Sekreten und Exkreten nachweisen. Organe (z. B. Schilddrüsen) schmilzt man zu diesem Zwecke mit Ätznatron und Salpeter.

Jodometrie.

Wegen der Leichtigkeit, mit der das Jod durch Sublimation in reinem, bequem abwägbarem Zustande erhalten wird, wegen der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit und der charakteristischen Farbenänderung, welche die Jodlösungen unter dem Einflusse reduzierender Agenzien erleiden, indem sie dabei in farblose Jodide übergehen, findet das Jod eine ausgedehnte Anwendung in der Maßanalyse, speziell in der Oxydimetrie. Man stellt wässrige Lösungen des Jods (unter Zusatz von Jodkalium) her, welche eine genau gekannte Menge von Jod enthalten, bringt gemessene Mengen einer solchen Jodlösung mit gemessenen oder gewogenen Mengen einer oxydierbaren Substanz zusammen und berechnet die Reduktionskraft dieser oxydierbaren Substanz bzw. ihren Gehalt an der wirksamen Verbindung aus der Menge der entfärbten Jodlösung. Ist man darüber unsicher, ob das Jod bereits völlig entfärbt, d. h. in Jodide oder Jodwasserstoffsäure umgewandelt ist, so kann man zum Schluß auch die blaue Reaktion mit Stärkekleister zu Hilfe nehmen, indessen ist dies bei der intensiven Färbung, welche das freie Jod allen Lösungen erteilt, meist nicht notwendig. Diesen Zweig der Maßanalyse bezeichnet man mit dem Namen Jodometrie. Zur Bestimmung des an Alkalimetall als Jodid gebundenen Jods kann ein wesentlich anderer maßanalytischer Weg eingeschlagen werden (S. 328).

Geschichtliches.

Das Jod wurde im Jahre 1811 von Courtois im Kelp (vgl. bei Soda) entdeckt und 1813 von Gay-Lussac und Humphry Davy näher untersucht. Seinen Namen erhielt es von der Farbe seines Dampfes (vom griechischen *ἰώδης*, *iodes*, veilchenblau).

Theoretische Bedeutung der Entdeckung des Jods.

Die Entdeckung des Jods war von außerordentlicher Bedeutung für die Entwicklung der theoretischen Chemie. Die Entdeckung eines neuen Metalloids hat überhaupt auf die chemische Erkenntnis stets noch viel mächtiger eingewirkt, als die Untersuchung eines neuen Metalles; aber in diesem Falle handelt es sich um die chemische Festlegung einer höchst merkwürdigen Klasse von Elementen: der Halogene.

Freilich war das Chlorgas schon früher bekannt als das Jod; aber es wurde meist als „oxydierte Salzsäure“ betrachtet, und nur wenige erkannten sich, das Chlor als einen Grundstoff anzusprechen. Denn durch direkte Vereinigung des Chlors mit Metallen entstanden Salze, und man hatte sich daran gewöhnt, alle Salze als sauerstoffhaltige Körper anzusehen, wie es die meisten von ihnen in der Tat sind. Erst als sich dem grüngelben Halogen das violette zugesellte, fand eine vollkommene Wandlung der Anschauungen statt.

Diese besondere Klasse von Grundstoffen, die Salzbildner oder Halogene (vom griechischen ἅλς, *hals*, das Salz, und γεννάω, *gennao*, ich erzeuge) wurde zunächst von dem Chlor und Jod gebildet, später kam das Brom dazu (vgl. S. 316), und erst ganz neuerdings machte man die Entdeckung, daß unter gewissen Umständen auch der Stickstoff den Salzbildnern sich anschließt (vgl. Stickwasserstoffsäure, S. 206).

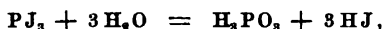
Jodwasserstoff, HJ.

Synonyma: *Acidum hydrojodicum*, *Acidum hydrojodatum* (lat.); *Jodwasserstoffsäure*; *Acide hydrotodique* (franz.); *Hydrotodic acid* (engl.); *ЮДСТВО-ВОДОРОДНАЯ КИСЛОТА* (*iodisto-wodorodnaja kislota*, russ.); *Ácido yodhidrico* (span.).

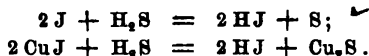
Molekulargewicht HJ = 127,01. Schmelzpunkt $-50,8^{\circ}$. Siedepunkt $-34,1^{\circ}$. Spezifisches Gewicht des flüssigen Jodwasserstoffs 2,27 bei 12° . Gasdichte 127,87 ($H_2 = 2$); 4,44 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 99,22 Proz. Jod, 0,78 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,5766 g und enthalten 50,52 ccm Wasserstoffgas neben 0,5720 g Jod.

Da die Jodwasserstoffsäure durch konzentrierte Schwefelsäure zer- Darstellung.
setzt wird, so kann zu ihrer Darstellung nicht der bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure befolgte Weg eingeschlagen werden.

Man stellt sie dar durch Einwirkung von Wasser auf Phosphorjodür:



oder durch Erwärmung eines Gemenges von amorphem Phosphor, etwas Wasser und Jod. Die wässrige Jodwasserstoffsäure erhält man durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf in Wasser verteiltes Jod oder Jodkupfer und Abfiltrieren von dem ausgeschiedenen Schwefel oder Kupfersulfür:



Der Jodwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, Eigen-
schaften.
wird aber schon unter verhältnismäßig sehr geringem Drucke flüssig. Bei Zimmertemperatur beträgt die Tension des flüssigen Jodwasserstoffs kaum 6 Atmosphären, bei 0° 4 Atmosphären, bei -18° 2 Atmosphären. Leitet man gasförmigen Jodwasserstoff in ein durch feste Kohlensäure und Äther abgekühltes Gefäß; so verdichtet er sich in fester Form. Das spezifische Gewicht des verflüssigten Jodwasserstoffs ist 2,27 bei $+12^{\circ}$, auch der Brechungsindex ist sehr hoch (1,47 für gelbes Licht). Infolge der leichten Verdichtbarkeit verhält sich der luftförmige Jodwasserstoff nicht wie ein wahres Gas, sondern wie ein Dampf (S. 24), und gehorcht den Gasgesetzen schlecht. Inwieweit die physikalischen Eigenschaften des Jodwasserstoffs von denjenigen des Bromwasserstoffs und des Chlorwasserstoffs abweichen, ergibt sich aus nachstehenden, von Estreicher herrührenden Werten:

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Krit. Temperatur
HCl	— 111,1°	— 83,7°	+ 51,5°
HBr	— 87,9°	— 64,9°	+ 91,3°
HJ	— 50,8°	— 34,1°	+ 150,7°.

Löslichkeit.

Der Jodwasserstoff gleicht dem Chlorwasserstoff und Bromwasserstoff darin, daß er von Wasser unter starker Erhitzung in großer Menge aufgenommen wird. 1 ccm Wasser nimmt bei 10° etwa 450 ccm Jodwasserstoffgas auf. Die wässrige Jodwasserstoffsäure hat ein sehr hohes spezifisches Gewicht. Eine bei 0° gesättigte Säure raucht an der Luft stark und ist doppelt so schwer als Wasser. Erhitzt man eine solche Säure, so entweicht so lange gasförmiger Jodwasserstoff, bis der Gehalt 57 Proz. beträgt. Dieselbe Säure von 57 Proz. Gehalt entsteht bei der Destillation verdünnter Jodwasserstoffsäure, indem in diesem Falle zuerst im wesentlichen Wasser übergeht. Die Jodwasserstoffsäure von 57 Proz. zeigt unter normalem Druck den konstanten Siedepunkt 127°, die Zusammensetzung des Destillates ist aber vom Drucke abhängig.

Chemisches Verhalten.

Der Jodwasserstoffsäure kommt eine außerordentlich starke Reduktionskraft zu. Infolgedessen besitzt sie, namentlich im wasserfreien Zustande oder in konzentrierter Lösung, eine sehr geringe Beständigkeit; nicht nur durch Chlor und Brom wird sie zersetzt, sondern auch durch die meisten anderen Oxydationsmittel, selbst durch Schwefelsäure; ihre wässrige Auflösung zersetzt sich von selbst schon nach einigen Stunden, indem sie sich dabei gelb und endlich braun färbt. Es wird nämlich der Wasserstoff durch den Sauerstoff der Luft zu Wasser oxydiert, während das in Freiheit gesetzte Jod in der noch unzersetzten Säure gelöst bleibt. Ist aber die Zersetzung so weit vorgeschritten, daß nicht mehr genug unzersetzte Säure vorhanden ist, um das ausgeschiedene Jod aufgelöst zu erhalten, so scheidet sich dasselbe allmählich aus, meist in wohlgebildeten Krystallen.

Gegen Metalle, Metalloxyde und Superoxyde verhält sich die Jodwasserstoffsäure analog der Chlor- und Bromwasserstoffsäure. Von Quecksilber wird sie unter Bildung von Jodquecksilber zersetzt, und zwar ebensowohl die gasförmige als die wässrige Säure.

Verwendung.

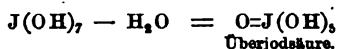
Die Jodwasserstoffsäure kann überall da Verwendung finden, wo es sich um energische Reduktionen handelt. Man gebraucht sie zu diesem Zwecke namentlich in der organischen Chemie und verstärkt dabei häufig die Wirkung der wässrigen Säure durch Zugabe von etwas Phosphor (am besten nimmt man nicht roten, sondern weißen Phosphor), welcher das nach der Gleichung



ausgeschiedene freie Jod unter der Mitwirkung des Wassers wieder in Jodwasserstoffsäure zurückverwandelt.

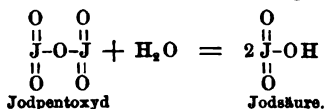
Verbindungen des Jods mit Sauerstoff und mit Hydroxyl.

Das Jod bildet nur ein einziges, gut charakterisiertes Oxyd, das Jodpentoxyd J_2O_5 . In diesem Oxyd nimmt man den Sauerstoff zweiwertig, das Jod fünfwertig an, und diese Annahme hat neuerdings eine sehr gute Stütze erhalten durch die Entdeckung des Jodpentafluorids JF_5 (S. 336). Von Hydroxylverbindungen des Jods sind zwei genauer bekannt: die Jodsäure $H_2J_2O_6$ und die Überjodsäure H_5JO_6 . In der letzteren ist das Jod siebenwertig anzunehmen; sie leitet sich offenbar von der Verbindung eines Atoms Jod mit sieben Hydroxylen durch Abspaltung von einem Molekül Wasser ab:



Die Konstitution der Jodsäure ist unbekannt.

Da sie sich mit großer Leichtigkeit aus Jodpentoxyd und Wasser bildet, so könnte man versucht sein, diese Reaktion folgendermaßen zu schreiben:



Dies ist aber sicher nicht richtig, denn die Jodsäure ist eine zweibasische Säure, bildet saure Salze und hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Molekulargröße $H_2J_2O_6$ (Rosenheim und Liebknecht). Sie ist nach Thomsen isomorph mit mehreren zweibasischen organischen Säuren₂ (Bernsteinsäure, Itakonsäure). Wir haben bereits bei der schwefeligen Säure gesehen, daß der vierwertige Schwefel des Schwefeldioxyds bei der Aufnahme dieses Gases durch Wasser sofort in sechswertigen Schwefel übergeht (S. 254); ebenso kann das Jod in dem Jodpentoxyd zwar fünfwertig, in der Jodsäure aber siebenwertig sein.

Das Jodpentoxyd, $J_2O_5 = 331,42$, enthält 76,04 Proz. Jod und 23,96 Proz. Sauerstoff. Es bildet sich durch Oxydation von Jod mit Salpetersäure. Jodpentoxyd.

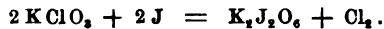
30 g Jod werden in einer Retorte mit 120 ccm reiner absoluter Salpetersäure (98 bis 100 Proz.) übergossen, beim Schütteln tritt eine Reaktion ein, die durch gelindes Erwärmen beschleunigt wird. Da die entwickelten roten Dämpfe die gebildete Jodsäure wieder reduzieren, so müssen sie möglichst rasch entfernt werden. Es geschieht dies, indem man einen kräftigen Strom getrockneter Luft durch die Retorte hindurchleitet, und zwar mittels eines gebogenen Glasrohres, welches mittels Asbestschnur in den Tubus der Retorte eingedichtet wird. Trotzdem wird ein Teil des Jods durch die Stickoxyde immer wieder reduziert, verflüchtigt sich und schlägt sich in der kühl zu haltenden Vorlage zugleich mit der übergehenden Salpetersäure nieder. Von Zeit zu Zeit wird das Erwärmen unterbrochen und das Destillat, nachdem man Luft durch dasselbe geblasen hat, in die Retorte zurückgegeben. Der schließlich in der Retorte hinterbleibende weiße Rückstand wird mit wenig Wasser gelöst und in einer Porzellanschale auf dem Gasofen zur Trockne verdampft, wobei Jodpentoxyd (36 bis 37 g, berechnet 39,5 g) in weißen Kristallen hinterbleibt, die bei 200° getrocknet werden.

Jodsäure.

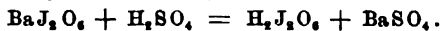
Zur Bereitung von Jodsäure löst man Jodpentoxyd in wenig Wasser und läßt die konzentrierte Lösung in der Kälte im Exsikkator über Schwefelsäure stehen. Man erhält farblose, glänzende, rhombische Tafeln oder Säulen, die sich durch ein sehr hohes spezifisches Gewicht (4,63) auszeichnen. Der Formel $H_2J_2O_6$ entspricht ein Molekulargewicht von 349,3. Die Jodsäure schmeckt sehr sauer und herbe, rötet blaue Pflanzenfarben und entfärbt sie dann. Sie enthält 72,15 Proz. Jod, 27,28 Proz. Sauerstoff und 0,57 Proz. Wasserstoff. Beim Erhitzen über 100° verliert sie Wasser und geht in Jodpentoxyd über, welches erst bei sehr viel höherer Temperatur in Joddampf und Sauerstoff zerfällt.

Jodate.

Die jodsauren Salze bilden sich leicht in derselben Weise wie die Chlorate und Bromate. Indessen unterscheidet sich das Jod doch wesentlich von dem Chlor und Brom durch die Leichtigkeit, mit der es Sauerstoff aufnimmt, und hieraus ergeben sich für die Jodate einige Bildungsweisen und Darstellungsweisen, welche für Chlorate und Bromate nicht in Betracht kommen. Bringt man z. B. Jod in eine konzentrierte heiße Kaliumchloratlösung und fügt einige Tropfen Salpetersäure hinzu, so entwickelt sich stürmisch Chlorgas und nach dem Erkalten kristallisiert Kaliumjodat:



Dieses Verfahren eignet sich auch zur Darstellung freier Jodsäure, denn Kaliumjodat gibt mit Chlorbaryum ein schwer lösliches Baryumjodat, welches mit Schwefelsäure unter Freiwerden von Jodsäure in das noch schwerer lösliche Baryumsulfat übergeht:

Titration
des Jod-
kallums.

Kaliumjodat bildet sich auch durch direkte Oxydation von Jodkalium in wässriger Lösung, z. B. mittels Kaliumpermanganat. Auf dieser Reaktion beruht eine Methode zur maÑanalytischen Bestimmung des an Alkalimetall gebundenen Jods; man tropft zu der Lösung so lange eine Kaliumpermanganatlösung von bekanntem Gehalt hinzu, bis die Farbe des Permanganats nicht mehr verschwindet und berechnet die Menge des vorhandenen Jodmetalls aus dem Verbrauch an Permanganatlösung.

Überjod-
säure.

Überjodsäure oder Perjodsäure H_5JO_6 (S. 327) stellt man dar durch elektrolytische Oxydation der Jodsäure bei 12 bis 13° und nicht zu kleiner Stromdichte (Erich Müller und Friedberger); man kann auch aus Baryumperjodat $Ba_5(JO_6)_2$ durch Zerlegung mit Schwefelsäure oder aus saurem überjodsaurem Silber durch Zerlegung mit Wasser gewinnen:



Die Säure ist sehr leicht löslich und kristallisiert in farblosen, an feuchter Luft zerfließlichen Prismen, welche bei 133° schmelzen und bei 140° unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff in Jodpentoxyd J_2O_5 übergehen. Überjodsäure wirkt, ähnlich wie die Jodsäure, auf brennbare und organische Substanzen energisch oxydierend, und wird durch gewisse Reduktionsmittel, wie Schwefelwasserstoff, nicht aber durch schweflige Säure reduziert. Auch Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure zersetzen sie. Die überjodsauren Salze oder Perjodate sind in Wasser meist unlöslich.

Verbindungen des Jods mit Stickstoff, Schwefel, Chlor und Brom.

Durch Einwirkung von Jod auf Ammoniak entstehen schwarze explosive Substanzen, welche unter dem Namen Jodstickstoff bekannt sind, obwohl sie außer Stickstoff und Jod auch noch Wasserstoff enthalten und je nach den Versuchsbedingungen eine wechselnde Zusammensetzung zeigen. In feuchtem Zustande lassen sich derartige Niederschläge mit leidlicher Sicherheit behandeln; im trockenen Zustande explodieren sie mit starkem Knall und großer Heftigkeit.

Jodstickstoff.

Findet die Explosion im Dunkeln statt, so beobachtet man dabei eine violette Lichterscheinung. Die Ursachen, welche diese Explosion einleiten, sind außerordentlich geringfügige: ein leichter Stoß, geringe Erwärmung oder Berührung mit einer Federfahne genügen dazu. Auch durch Luftschwingungen bestimmter Art kann der Jodstickstoff zur Explosion gebracht werden; so durch starke Töne von mehr als 60 Schwingungen in 1 Sekunde und durch die Explosionswelle des Jodstickstoffs selbst, wenn diese durch Hohlspiegel aufgefangen und konzentriert wird. Unter kaltem Wasser zersetzt sich der Jodstickstoff langsam, in warmem rasch unter Stickstoffentwicklung, Bildung von Ammoniumjodid und -jodat. Ähnlich, aber schneller, wirken fixe oder flüchtige Alkalien. Schwefelwasserstoff reduziert den Jodstickstoff sofort zu Jodammonium, auch Chlor- oder Bromwasser sowie Mineralsäuren lösen ihn unter Zersetzung auf. Läßt man festes Jod bei sehr niedriger Temperatur auf flüssiges Ammoniak einwirken, so erhält man einen Körper der Zusammensetzung $J_2N_2H_4$ und unter Umständen noch ammoniakreichere Verbindungen (Ruff). Ein sehr stickstoffreicher Jodstickstoff, das Triazojodid N_3J , entsteht als äußerst explosiver, hellgelber Körper von stechendem Geruch beim Schütteln einer ätherischen oder benzolischen Jodlösung mit in Wasser suspendiertem Stickstoffsilber AgN_3 . Das Triazojodid ist leicht löslich in Äther und in Wasser, wenig löslich in Benzol.

Triazojodid
 N_3J .

Mit Schwefel verbindet sich das Jod in verschiedenen Verhältnissen; am beständigsten ist die Verbindung SJ oder S_2J_2 , welche durch Einwirkung von Jodäthyl auf Chlorschwefel S_2Cl_2 in glänzenden Krystallen gewonnen wird. Das durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Jod erhaltene *Sulfur jodatium* der Pharmakopöe bildet schwarzgraue, glänzende, blätterig krystallinische Stübe, welche keine einheitliche Verbindung darstellen; beim Behandeln des ebenen Präparates mit Weingeist geht das Jod in Lösung, und es hinterbleiben 20 Proz. Schwefel.

Jodschwefel.

Das Jod bildet mit Chlor zwei Verbindungen von wesentlich verschiedenen Eigenschaften. Beim Einleiten trockenen Chlorgases in einen Kolben mit trockenem Jod bildet sich zunächst Monochlorjod, dann Jodtrichlorid. Das Monochlorjod JCl krystallisiert in rubinroten Prismen vom Schmelzpunkt 27° und bildet bei höherer Temperatur eine rotbraune, flüchtige Flüssigkeit von stechendem Geruch, welche ein hohes spezifisches Gewicht (etwa 3,0) besitzt und bei 101° unter teilweisem Zerfall siedet. Das einmal geschmolzene Monochlorjod bleibt beim Erkalten meist längere Zeit flüssig. Läßt man es nicht bei ge-

Chlorjod.

Monochlorjod.

wöhnlicher Temperatur, sondern bei etwa -5° erstarren, so bildet sich eine neue Modifikation, welche in braunroten Blättern kristallisiert und schon bei 14° schmilzt. Beide Formen zeigen in Lösung das einfache Molekulargewicht JCl (Oddo). Das

Jodtrichlorid.

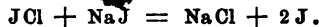
Jodtrichlorid JCl_3 bildet pomeranzgelbe Krystallnadeln oder Tafeln von durchdringendem Geruch, erweicht bei 25° und ist bereits bei niedriger Temperatur außerordentlich flüchtig. Es löst sich in 5 Th. Wasser; die wässrige Lösung tötet noch in einer Verdünnung 1:1000 in kurzer Zeit die Sporen der Bakterien und findet wegen dieser seiner stark antiseptischen Eigenschaften Anwendung als Arzneimittel; die verdünnte wässrige Lösung wird auch innerlich gegeben. Außerdem dient das Jodtrichlorid als wirksamer Chlorüberträger bei der Chlorierung organischer Substanzen. Seine wässrige Lösung läßt auf Zusatz von Ammoniak sofort schwarzen Jodstickstoff fallen. Mit Metallchloriden bildet es Verbindungen, welche als Salze einer Jodchlorwasserstoffsäure $HJCl_4$ aufzufassen sind.

Jodchlorwasserstoffsäure.

Chemische Technik und Experimente.

Reinigung des Jods durch Sublimation.

Zur Reinigung des Rohjods, wie es aus Chile importiert wird, bedient man sich in der Technik des Verfahrens der Sublimation. In die Retorten (Fig. 151) bringt man das Rohjod gemischt mit etwas Jodnatrium; das Rohjod enthält nämlich meist etwas Chlor und Brom, welches dann als Chlor-natrium bzw. Bromnatrium zurückbleibt:



Darstellung und Sublimation des Jods im kleinen.

Um Jod im kleinen darzustellen, erwärmt man in einer Retorte Jodnatrium oder Jodkalium mit Braunstein und verdünnter Schwefelsäure oder besser mit einer konzentrierten Lösung von Eisenammoniakalaun. Das Jod verdichtet sich in einer geräumigen, mit Wasser gekühlten Vorlage in den charakteristischen, graphitartigen Krystallen; hat man zu der Umsetzung Eisenammoniakalaun angewendet, so ist das Jod absolut frei von Chlor und Brom.

Verhalten der drei Halogene bei niedrigen und hohen Temperaturen.

Die höchst merkwürdigen Zustands- und Farbenänderungen, welche die Halogene bei einem Wechsel der Temperatur erleiden, lassen sich in folgender Weise sehr schön demonstrieren. Drei gleichmäßige aus weißem Glase ziemlich dünn ausgeblasene Rundkolben von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt und nur 1 cm Halbhöhe werden unten nach Art der Stehkolben vor der Gebläselampe mit einer Abuchtung versehen. Dann füllt man einen der Kolben mit Chlorgas, den zweiten mit etwa 10 ccm Brom und den dritten mit 10 g Jod; die Hälse der Kolben werden mit einer Verengung versehen und, nachdem man alle Luft daraus entfernt hat, abgeschmolzen. Das Entfernen der Luft muß bei dem mit Jod beschickten Kolben sehr sorgfältig mittels einer Quecksilberluftpumpe geschehen, beim Brom genügt eine Wasserstrahlpumpe, und bei dem Chlor spült man die Luft einfach durch den Gasstrom heraus. Um nun alle drei Halogene unter gleichen Bedingungen mit ihrer charakteristischen Dampf-farbe zu sehen, erhitzt man den mit Jodkrystallen gefüllten Kolben gelinde, wobei die Jodkrystalle, ehe sie verdampfen, im Leidenfrost'schen Phänomen über dem Boden des Kolbens hin und her tanzen, ohne zu schmelzen. Dann gießt man in die schalenförmig nach oben gedrehte Einbuchtung der mit Chlor und mit Brom gefüllten Kolben zur Abkühlung einige Kubikzentimeter flüssige Luft, worauf sich sämtliches Chlor und sämtliches Brom an den gekühlten Stellen in fester Form absetzt und der Gas-

raum des Kolbens sich völlig entfärbt, wie dies beim Jod schon bei Zimmertemperatur der Fall ist. Das entstehende Vakuum ist so vollkommen, daß etwa noch vorhandenes flüssiges Brom leicht in Siedeverzug gerät, plötzlich explosionsartig aufkocht und dabei erstarrt. Die Krystalle des festen Chlors sind in der Kälte ganz hell schwefelgelb, fast weiß, wenn sie aber auftauen, so sieht man deutlich die goldgelbe Farbe der herabfallenden Tropfen. Auch beim Brom ist das Dunkelwerden der in der Kälte hell orangefarbenen Krystalle sehr auffällig.

Um die Schmelzbarkeit des Jods zu zeigen, bringt man 50 g reines Jod in eine 2 1/4 cm weite und 30 cm lange Röhre aus 1 mm starkem Glase und schmilzt das Rohr zu, ohne vorher die Luft daraus zu entfernen. Beim vorsichtigen Erwärmen eines solchen Rohres schmilzt alles Jod zu einer dunklen Flüssigkeit und erstarrt beim Wiedererkalten zu sehr schönen Krystallen.

Zur Darstellung des Jodwasserstoffgases kann der Apparat Fig. 150 (S. 317) benutzt werden. Man bringt in den Kolben amorphen Phosphor und läßt aus der Tropfröhre eine Lösung von 2 Tln. Jod in 1 Tl. Jodwasserstoffsäure von 1,7 Volumgewicht tropfenweise zu dem Phosphor treten. Die Entwicklung findet anfangs ohne äußere Wärmezufuhr statt. Nachdem alles eingetragen, unterstützt man die Reaktion durch gelindes Erwärmen. Zweckmäßig wählt man die Gewichtsmengen so, daß Jod und Phosphor im Verhältnisse 2P : 5J aufeinander einwirken. Wenn man mit dem Erwärmen zu früh beginnt, so beobachtet man eine ziemlich bedeutende Sublimation von Jodphosphonium (Bannow).

Das Gas kann nicht über Quecksilber aufgefangen werden, es von diesem zersetzt wird. Man muß es daher in einer trockenen, leeren Flasche mit engem Halse, wie beim Chlor angegeben, auf sammeln.

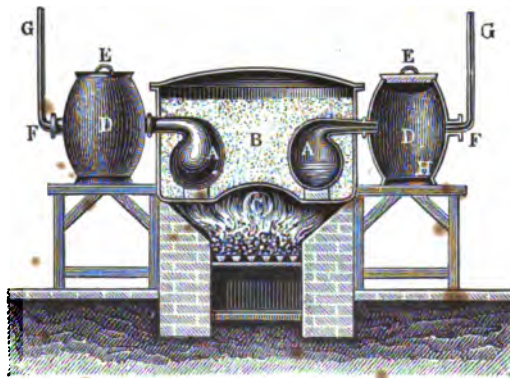
Um wässrige Jodwasserstoffsäure darzustellen, leitet man gewaschenes Schwefelwasserstoffgas in Wasser, in welches man fein gepulvertes Jod allmählich einträgt; wird die Reaktion sehr lebhaft, so kühlt man ab und fügt in dem Maße, als die Einwirkung sich dann verlangsamt, außer Jod nach und nach Wasser hinzu, und fährt auf diese Weise so lange fort, bis die Säure die gewünschte Konzentration erreicht hat. Man erhält auf diese Weise in kurzer Zeit eine Säure von 1,56 Volumgewicht. Der ausgeschiedene Schwefel wird abfiltriert und der überschüssige Schwefelwasserstoff in gelinder Wärme verjagt.

Da der Jodstickstoff, obgleich in hohem Grade explosiv, doch nicht mit den furchtbaren Wirkungen explodiert wie der Chlorstickstoff, und da auch bei seiner Bereitung die Menge des zu erzielenden Präparates viel leichter bemessen kann, so eignet sich derselbe besser als der Chlorstickstoff zur Erläuterung der Explosivität der Stickstoffhalogenverbindungen. Man verfährt dabei wie folgt: Man pulvert Jod sehr fein und gibt kleine Mengen desselben auf eine Anzahl Uhrgläser (auf jedes Uhrglas etwa 0,1 g), auf

Schmelzen von Jod im geschlossenen Rohr.

Darstellung von Jodwasserstoff.

Fig. 151.



Resublimation von Rohjod

Darstellung von Jodstickstoff.

welchen man es mit konzentrierter Ammoniakflüssigkeit übergießt. Nach etwa $\frac{1}{2}$ stündiger Einwirkung bringt man den gebildeten Jodstickstoff auf kleine Saugfilter (S. 242), wäscht ihn mit wenig destilliertem Wasser aus, saugt gut ab und zerreißt die noch feuchten Filter in mehrere Stücke, damit nicht die ganze darin enthaltene Substanz auf einmal explodiert. Man läßt hierauf die Filterstückchen während der Vorlesung auf einem Bogen Filtrierpapier trocknen; die Explosion erfolgt dann mitunter von selbst; noch sicherer, wenn man das getrocknete Präparat mit einer Federfahne berührt.

Darstellung
von Jodtri-
chlorid.

Zur Darstellung von Jodtrichlorid gibt man 20 g Jod in eine kleine Retorte und fügt deren Hals in den seitlichen Tubus eines gewogenen Ballons ein, den man mit Chlorgas füllt. Man verschließt dann den Ballon in der Weise, daß er mit einem chlorliefernden Kipp'schen Apparate (S. 292)

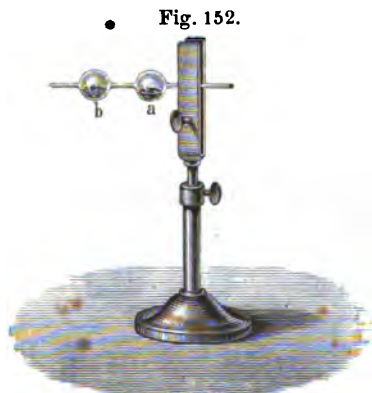


Fig. 152.

Jod und Quecksilber.

Die Kugel *a* der Kugelröhre Fig. 152 enthält etwas Quecksilber, die Kugel *b* etwas Jod. Erhitzt man letztere, so verdampft Jod und gelangt in die Kugel *a*, wobei eine heftige Reaktion stattfindet und sich das Quecksilber in schön rotes Quecksilberjodid verwandelt.

dauernd in Verbindung steht, also immer unter einem gewissen kleinen Überdrucke mit Chlorgas gefüllt ist. Sobald man die Retorte gelinde erwärmt, so daß die Joddämpfe in den Ballon eintreten, findet starke Chlorabsorption statt und Chlorjod schlägt sich in rotgelben Krystallen sehr fest an den Wänden nieder. Zum Schluß leitet man trockenes Kohlendioxyd durch den Ballon, um das überschüssige Chlor zu verjagen. Was sich nicht mechanisch aus dem Ballon entfernen läßt, wird durch das zehnfache Gewicht Wasser in Lösung gebracht, und als Chlorjodlösung aufbewahrt.

Die große Verwandtschaft des Jods zu den Metallen zeigt folgender Versuch:

Fluor, F.

Synonyma: Fluor (franz.); Fluorine (engl.); Фторъ (Ftor, russ.); Fluor (span).

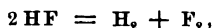
Atomgewicht F = 18,90. Molekulargewicht F_2 = 37,80 (vgl. a. S. 333). Schmelzpunkt -233° . Siedepunkt -187° . Spezifisches Gewicht des flüssigen Fluors beim Siedepunkt 1,108. Gasdichte 36,23 ($H_2 = 2$); 1,26 (Luft = 1). — Einwertig.

Vor-
kommen.

Fluor findet sich in der Natur hauptsächlich als Flußspat CaF_2 und als Kryolith Na_3AlF_6 , der in großen Lagern in Grönland vorkommt. Sehr kleine Mengen von Fluor finden sich in vielen Mineralien, in verschiedenen Pflanzen und auch in tierischen Substanzen, namentlich im Zahnschmelz und in den Knochen in Form von Fluorcalcium.

Darstellung.

Fluor bildet sich bei der elektrolytischen Zersetzung wasserfreier Flußsäure:



indessen ist die Darstellung dieses Grundstoffes dadurch ganz außerordentlich erschwert, daß nur sehr wenige Substanzen (Flußspat, Platiniridium, Kupfer) von dem Fluor so wenig angegriffen werden, daß sie sich als Gefäßmaterial für die Fluordarstellung eignen.

Das Fluor ist ein Gas von grünlichgelber Farbe, heller als Chlor, und von stechendem Geruch. Es kondensiert sich bei Abkühlung mit frisch dargestellter flüssiger Luft zu einer gelben Flüssigkeit; auch das feste Fluor ist in der Nähe seines Schmelzpunktes noch gelb gefärbt, bleicht aber bei weiterer Abkühlung (über das ähnliche Verhalten der übrigen Halogene vgl. S. 331). Sehr bemerkenswert ist das niedrige spezifische Gewicht des Fluorgases: während die übrigen Halogene nur bei hoher Temperatur oder unter dem Einflusse des Lichtes oder der elektrischen Entladung ihr Volumen derart vergrößern, daß hieraus auf die Existenz einatomiger Moleküle J, Br, Cl geschlossen werden muß, zeigt das Fluor bereits unter gewöhnlichen Verhältnissen eine anomale Dichte, welche zwischen der für einatomige Moleküle F und der für zweiatomige Moleküle F₂ berechneten liegt, sich aber der letzteren nähert.

Physikalische Eigenschaften.

Anomale Dichte.

In theoretischer Hinsicht ist dieser Befund Moissans sehr bemerkenswert. Denn betrachten wir die drei in Gasform auftretenden Elemente Sauerstoff, Fluor und Neon, welche sehr ähnliche Atomgewichte besitzen, hinsichtlich ihrer Fähigkeit zur Bildung zweiatomiger Moleküle, so ergibt sich, daß diese Komplexe bereits bei gewöhnlicher Temperatur zum Zerfall neigen. Beim Sauerstoff ist die Dissoziation in einatomige Moleküle eben merklich (S. 117), beim Fluor beträgt sie gegen fünf Prozent, beim Neon ist sie vollständig (S. 227). Der Umstand, daß das Fluorgas bei gewöhnlicher Temperatur sonach ein Gemisch zweier verschiedener Molekulararten F und F₂ darstellt, zwischen denen ein ständiger Austausch nach der unkehrbaren Gleichung:



stattfindet, muß seine Reaktionsfähigkeit erhöhen.

Das Fluor ist das reaktionsfähigste aller Metalloide. Mit den meisten nichtmetallischen Elementen (Wasserstoff, Schwefel, Selen, Brom, Jod, Silicium, Bor, fein verteilte Kohle) vereinigt sich das Fluor unter lebhafter Wärme- und Lichterscheinung bereits bei gewöhnlicher Temperatur: selbst bei -253° reagiert festes Fluor mit flüssigem Wasserstoff noch explosionsartig (Moissan und Dewar). Lebhaft wirken auf das Gas bei gewöhnlicher Temperatur die Metalle der Alkalien und alkalischen Erden, sowie Blei und Eisen. Kupfer überzieht sich sofort mit einer Haut von Kupferfluorür, die den weiteren Angriff erschwert. Magnesium, Aluminium, Mangan, Nickel, Silber bedürfen einer Erwärmung, um im Fluorgase zu verbrennen, verbinden sich dann aber unter heller Lichterscheinung mit dem Halogen. Die Edelmetalle Gold und Platin widerstehen der Einwirkung des Fluors bei niedriger Temperatur fast völlig, aber bei Temperaturen von 300 bis 400^o gehen sie auch in Fluoride über. Nur Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Argon verhalten sich dem Fluor gegenüber ganz indifferent.

Chemische Eigenschaften.

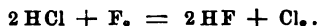
Fluor wirkt auf die meisten Elemente sehr heftig ein.

Verhältnis
zum Sauer-
stoff.

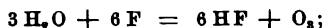
Selbst auf Umwegen gelingt es nicht, Fluor mit Sauerstoff zu vereinigen; ein bemerkenswerter Unterschied von den übrigen Halogenen. Fluor ist eben dem Sauerstoff ähnlicher als das Chlor, Brom und Jod, es vermag ihn in sehr vielen Verbindungen zu ersetzen (Weinland); und Grundstoffe, die sich in ihren Eigenschaften ganz besonders nahe stehen, zeigen unter sich meist keine Affinität (S. 85).

Verhalten
gegen Ver-
bindungen.

Auf viele Verbindungen wirkt das Fluorgas außerordentlich energisch ein, namentlich wenn sie Silicium oder Wasserstoff enthalten. Glas wird von ganz trockenem Fluorgase nicht sofort zerstört, wohl aber bei Gegenwart einer Spur Fluorwasserstoff oder Feuchtigkeit. Organische Substanzen entzünden sich meist sofort im Fluorgase, Chlorwasserstoffgas wird unter explosionsartigen Erscheinungen zerlegt:



Auch aus Metallchloriden setzt das Fluor Chlorgas in Freiheit. Leitet man Fluorgas in Wasser, so bildet sich sofort Flußsäure unter Entwicklung von Sauerstoff, der in Form von Ozon auftritt:



man erkennt das entwickelte Ozongas, obwohl es bei gewöhnlicher Temperatur rasch der Zersetzung anheimfällt (S. 111), leicht an seiner blauen Farbe. Auch mit feuchter Luft setzt sich das Fluorgas sogleich um unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ozon, während es sich mit trockener Luft ohne chemische Veränderung mischen läßt.

Atomge-
wicht des
Fluors.

Das Atomgewicht des Fluors, früher zu 18,91 angenommen, wurde von J. Meyer im Jahre 1903 zu 18,89 bestimmt. Der wahrscheinlichste Mittelwert ist 18,90.

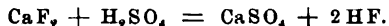
Fluorwasserstoff, HF.

Synonyma: Acidum hydrofluoricum (lat.); Flußsäure; Fluorwasserstoffsäure; Acide fluorhydrique (franz.); Hydrofluoric acid (engl.); Фтористо-Водородная кислота (storisto-wodorodnaja kislota, russ.); 'Acido fluorhidrico (span.)

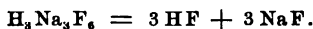
Molekulargewicht bei hoher Temperatur HF = 19,90. Schmelzpunkt $-92,3^\circ$. Siedepunkt $+19,4^\circ$. Spezifisches Gewicht des verflüssigten Fluorwasserstoffs 0,988 bei $12,8^\circ$. Prozentische Zusammensetzung: 94,97 Proz. Fluor, 5,03 Proz. Wasserstoff.

Darstellung.

Man stellt die Fluorwasserstoffsäure durch Destillation von fein gepulvertem Flußspat (Fluorcalcium) mit einem Überschusse von konzentrierter Schwefelsäure in Retorten von Platin oder Blei mit stark abgekühlter Vorlage dar. Der Vorgang ist analog dem bei der Darstellung der Chlorwasserstoffsäure aus Chlornatrium und Schwefelsäure:



Ganz wasserfreie reine Flußsäure gewinnt man durch Erhitzen ihrer Fluornatriumverbindung:



Die Flußsäure ist bei Sommertemperatur ein Gas, welches sich durch Abkühlung zu einer leicht beweglichen, an der Luft rauchenden Flüssigkeit verdichten läßt. Ihr Dampf besitzt einen stechend sauren Geruch, rötet Lackmus, wird vom Wasser mit großer Begierde und unter beträchtlicher Erhitzung absorbiert und ist in hohem Grade giftig. Er wirkt eingeatmet sehr nachteilig; Wunden, der Oberhaut beraubte Stellen des Körpers, davon getroffen, gehen leicht in Geschwüre über. Die flüssige Säure ist eine äußerst gefährliche Substanz, bei $+19,4^{\circ}$ siedend und bei $-92,3^{\circ}$ erstarrend. Auf die Haut gebracht, erregt sie lebhaftere Entzündung und zieht sehr schmerzhaft Blasen.

Eigen-
schaften.

Ihre bemerkenswerteste Eigenschaft ist die, Kieselerde und Glas mit Leichtigkeit und unter starker Erhitzung aufzulösen. Aus diesem Grunde wird sie zum Einätzen von Schrift und Zeichnung in Glas, sowie zur Analyse von kieselensäurehaltigen Mineralien angewandt, und aus demselben Grunde kann sie weder in Glasgefäßen dargestellt, noch in solchen aufbewahrt werden. Man bewahrt sie auf in Flaschen von Platin, Hartparaffin oder Guttapercha.

Löst Kiesel-
erde und
Glas unter
starker Er-
hitzung auf.

Mit Wasser ist die Fluorwasserstoffsäure wie die übrigen Halogenwasserstoffsäuren in allen Verhältnissen mischbar. Auch zu Metallen und Metalloxyden verhält sie sich bis auf die Löslichkeitsverhältnisse den übrigen Halogenwasserstoffsäuren analog. Durch Superoxyde läßt sie sich aber ebenso wenig wie durch irgend ein anderes chemisches Oxydationsmittel (Wedekind) in freies Fluor überführen.

Die Dampfdichte der Fluorwasserstoffsäure schwankt sehr stark mit der Temperatur und ist viel höher, als der einfachen Formel HF entspricht. Auch die Existenz saurer Salze der Flußsäure spricht für eine größere Molekularformel. Die Flußsäure stimmt mit den übrigen Halogenwasserstoffsäuren darin überein, daß sie gegen Basen häufig so reagiert, als ob ihr das sechsfache Molekulargewicht zukäme; wir sehen dies z. B. an der Existenz des Kryoliths Na_3AlF_6 , welcher in dieser Hinsicht den Salzen der Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 analog zusammengesetzt ist; wir werden in der Folge noch viele Fälle kennen lernen, in denen diese Neigung der Halogene, Moleküle mit 6 Atomen Chlor, Brom, Jod, Fluor zu bilden, deutlich hervortritt. Im übrigen sind die Eigenschaften der Fluoride ganz außerordentlich weit verschieden von denjenigen der entsprechenden Chloride, Bromide und Jodide. Während die Verbindungen des Silbers mit Chlor, Brom, Jod unlöslich in Wasser sind, ist das Fluorsilber AgF leicht löslich; das Chlorid, Bromid, Jodid des Calciums ist zerfließlich, das Fluorcalcium CaF_2 ganz unlöslich.

Dampf-
dichte der
Flußsäure.

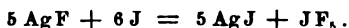
Ein Fluorstickstoff scheint in dem sehr explosiven Öle vorzuliegen, welches sich bei der Elektrolyse konzentrierter Fluorammoniumlösungen an der Anode abscheidet.

Fluorstick-
stoff.

Die Verbindungen des Fluors mit Schwefel und mit Jod haben ein erhebliches theoretisches Interesse, weil in ihnen der Schwefel zweifellos sechswertig (vgl. S. 254), das Jod aber fünfwertig (S. 327) erscheint. Das Schwefelhexafluorid, durch direkte Vereinigung der beiden Elemente erhalten, ist ein sehr widerstandsfähiges Gas,

Schwefel-
hexafluorid.

welches sich in starker Kälte zu einer bei -55° schmelzenden weißen Krystallmasse verdichtet. Der Siedepunkt des Schwefelhexafluorids liegt seinem Schmelzpunkte ganz nahe. Überraschend ist, daß dieses Gas weder Geruch noch Geschmack besitzt und sich gegen chemische Reagenzien fast so indifferent verhält wie Stickstoff (Moissan und Lebeau). Durch Einwirkung von Jod auf trockenes Fluorsilber entsteht nach Gore Jodpentafluorid:



Jodpentafluorid.

Geschichtliches.

Schon 1670 war Schwankhard in Nürnberg ein Verfahren bekannt, mittels Flußspat und Schwefelsäure in Glas zu ätzen; doch erst 1771 wies Scheele nach, daß diese Eigenschaft des Gemisches von einer dabei sich entwickelnden Säure herrühre; Eigenschaften und Zusammensetzung der Fluorwasserstoffsäure wurden durch Scopoli (1784) sowie durch Gay-Lussac und Thénard ermittelt. Das freie Fluor hat erst Moissan im Jahre 1886 entdeckt, obwohl schon im Jahre 1854 die Göttinger Akademie der Wissenschaften auf die Isolierung und Untersuchung der Eigenschaften des Fluors einen Preis von 50 Dukaten ausgesetzt hatte. Die Gründe, weshalb man die Flußsäure, auch als man noch nicht imstande war, sie in Fluor und Wasserstoff zu zerlegen, niemals als einen Grundstoff angesprochen hat, sind bereits auf S. 60 erörtert worden.

Chemische Technik und Experimente.

Darstellung des freien Fluors.

Fig. 153.



Apparat von Moissan zur Darstellung von Fluor.

Das an der Anode entwickelte Fluorgas geht durch eine spiralförmige Platin-

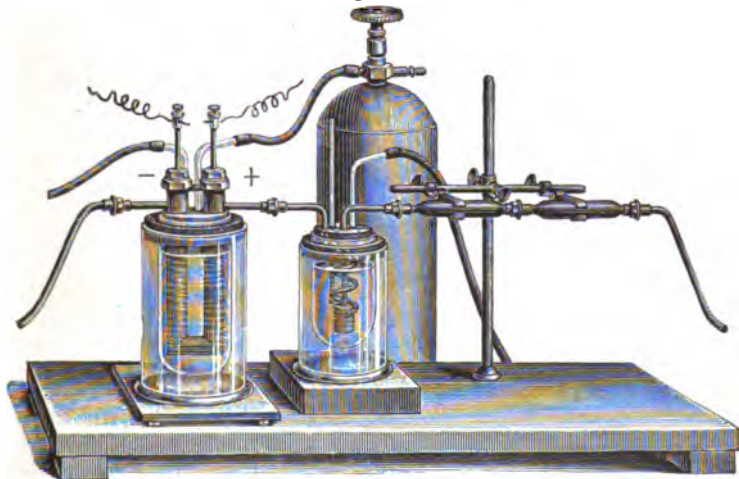
Das freie Fluor wird in dem Apparate von Moissan (Fig. 153) aus wasserfreier Flußsäure gewonnen, welche mit etwas Fluorkalium versetzt wird, da die reine Säure den elektrischen Strom nicht leitet. Der Apparat besteht aus einem U-förmigen Rohr aus Platiniridium (oder Kupfer), die Elektroden aus demselben Material sind durch Stöpsel FF aus Flußspat isoliert. Der Apparat, welcher 160 ccm faßt, wird mit 100 g wasserfreier Flußsäure und 20 g Fluorkalium beschickt und ein Strom von 25 Bunsenelementen bei einer Temperatur von -23° durchgeleitet. Diese Temperatur erzielt man durch Chlormethyl, welches, wie die Fig. 154 zeigt, aus einem Stahlzylinder in ein Glasgefäß geleitet wird, welches das U-Rohr aus Platiniridium aufnimmt. Das an der Anode entwickelte Fluorgas geht durch eine spiralförmige Platin-

röhre, welche auf -50° (ebenfalls durch Chlormethyl) abgekühlt wird, und dann durch zwei Röhren mit festem Fluornatrium, um alles anhaftende Fluorwasserstoffgas zurückzuhalten. Der ganze Apparat kann der Wohlfeilheit halber auch aus Kupfer statt aus Platin hergestellt werden.

Die Darstellung der Fluorwasserstoffsäure wird in Retorten von Platin oder Blei vorgenommen, die mit Vorlagen aus dem gleichen Material versehen sind und gewöhnlich die in Fig. 155 abgebildete Form besitzen.

Apparate zur Flußsäurebereitung.

Fig. 154.



Darstellung von Fluor durch Elektrolyse.

Die Retorte ist aus zwei aufeinander passenden Stücken zusammengesetzt. Das untere Stück hat die Gestalt eines Tiegels und dient zur Aufnahme der Mischung; das obere Stück bildet den Helm mit dem Halse. An diesen schließt sich die Vorlage an, welche aus einem U-förmig gebogenen Rohre besteht, das an den Retortenhals fest angepaßt werden kann. Am oberen Ende besitzt dieses Rohr ein kleines Loch, welches der durch die Wärme ausgedehnten Luft und den etwa zu kräftig entwickelten sauren Dämpfen einen Ausweg gestattet.

Um mittels eines solchen Apparates Fluorwasserstoffsäure darzustellen,

bringt man den fein gepulverten Flußspat in die untere Hälfte der Retorte, übergießt ihn mit dem doppelten Gewichte konzentrierter Schwefelsäure, und mischt das Ganze mit einem Spatel von Platin oder Blei gut durcheinander. Hierauf setzt man den Apparat zusammen, verkittet die Fugen mit einem Lehmkitt, den man mit einem Papierstreifen festhält, umgibt die Vorlage mit Eis oder einer Kältemischung und erwärmt die Retorte im Sandbade. Wenn es sich nicht um die Darstellung sehr konzentrierter Flußsäure handelt, gibt man in die Vorlage zur bequemeren Kondensierung der Dämpfe etwas Wasser. Zu analytischen Zwecken ist nur eine Flußsäure verwendbar, welche sorgfältig aus Platingefäßen redestilliert wurde. Eine solche Säure kann nur in Platingefäßen

redestilliert wurde. Eine solche Säure kann nur in Platingefäßen

Fig. 155.



Retorte für Flußsäure.

Darstellung der Fluorwasserstoffsäure.

oder wohlfeiler in Hartparaffingefäßen aufbewahrt werden. Die Widerstandsfähigkeit von Blei und von Hartgummi gegen Flußsäure ist nicht genügend, um bei längerer Berührung eine Verunreinigung der Säure zu verhüten.

Apparat, um Zeichnungen in Glas zu ätzen.

Um die Wirkung der Fluorwasserstoffsäure auf Glas zu zeigen, verfährt man wie folgt: Man überzieht Glasplatten mit Wachs oder mit Kupferstecherfirnis (dargestellt durch Zusammenschmelzen von 6 Tln. Mastix, 1 Tl. Asphalt, 1 Tl. Wachs unter Zusatz von etwas Terpentinöl) und graviert hierauf mit einem Stichel in diesen Firnisüberzug Zeichnungen, durch welche das Glas an den gravierten Stellen bloßgelegt wird. Mit diesen Glasplatten bedeckt man hierauf einen Bleikasten, oder auch wohl einen geräumigen Platintiegel oder eine Platinschale, in welcher sich ein Gemisch von fein gepulvertem Flußspat und konzentrierter Schwefelsäure befindet, welches man so gelinde erwärmt, daß der Firnis nicht schmelzen kann. Nach stattgefunderer Einwirkung nimmt man den Firnis mit Terpentinöl weg, und findet nun die Zeichnung in das Glas eingätzt.

Allgemeines über Erkennung und Bestimmung der Halogene.

Unterschiede der Chloride, Bromide, Jodide und Fluoride.

Hat man die Halogene in Form ihrer Alkalimetallverbindungen vor sich, so genügt es zur Unterscheidung, eine Probe im trockenen Reagenzglas mit etwas konzentrierter Schwefelsäure zu übergießen. Chlorkalium, Bromkalium, Jodkalium, Fluorkalium zeigen dabei alle vier ein ganz verschiedenes Verhalten. Aus dem Chlorid entwickelt sich unter Aufschäumen farbloses Chlorwasserstoffgas; das Bromid liefert zwar auch etwas Bromwasserstoffgas, aber gelb gefärbt durch Bromdampf und vermengt mit Schwefeldioxyd, welches durch Reduktion der Schwefelsäure entstanden ist (S. 318). Das Jodid endlich liefert gar kein Jodwasserstoffgas, sondern nur freies Jod neben Schwefeldioxyd, Schwefel und Schwefelwasserstoffgas. Aus dem Fluorid entwickelt sich, namentlich beim Erwärmen, unter Mitwirkung der Glassubstanz des Reagirrohres Fluorsilicium (vgl. unten bei Silicium), welches einen am Glasstabe eingesenkten Wassertropfen trübt.

Scheidung der Halogene voneinander.

Durch die Unlöslichkeit des Fluorcalciums und Wasserlöslichkeit des Fluorsilbers ist das Fluor analytisch sehr leicht charakterisiert. Von den übrigen Halogenen unterscheidet sich das Jod durch die gelbe Farbe des Jodsilbers, welches in Ammoniak unlöslich ist, während sich Chlorsilber sehr leicht, Bromsilber freilich etwas schwerer darin auflöst. Die Scheidung der drei so ähnlichen Halogene gründet sich auf den Umstand, daß durch oxydierende Agenzien aus ihren Metallverbindungen das Jod am leichtesten, das Chlor am schwersten in Freiheit gesetzt wird. Man erhitzt das Gemenge der neutralen Halogenalkalimetalle in wässriger Lösung mit einem großen Überschuß von Eisenammoniakalaun, wobei mit den Wasserdämpfen nur Jod übergeht, gibt dann Kaliumpermanganat hinzu und destilliert weiter. Jetzt geht mit den Wasserdämpfen alles Brom über. Aus dem Rückstande kann man nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor in gewohnter Weise durch Silbernitratlösung fällen. Handelt es sich nur um die Scheidung von Chlor und Brom, so kann man statt des Eisenammoniakalauns auch Kupfervitriol nehmen (Baubigny und Rivals). Chlorsilber und Jodsilber können auch durch ihre verschiedene Beständigkeit gegen Reduktionsmittel geschieden werden (vgl. bei Silber).

V. Gruppe:

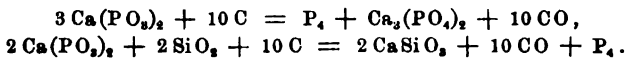
Phosphorgruppe.**Phosphor, P.**

Synonyma: Phosphorus (lat.); Phosphore (franz.); Phosphorus (engl.);
Фосфоръ (fosfor, russ.); Fósforo (span.).

Atomgewicht P = 30,77. Molekulargewicht P₄ = 123,08, Schmelzpunkt 44°. Siedepunkt 290°. Spezifisches Gewicht 1,83 bei 10°. Dampfdichte 127,1 (H₂ = 2); 4,42 (Luft = 1). Drei- und fünfwertig.

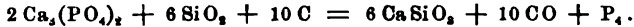
Freier weißer Phosphor ist in einem amerikanischen Meteoriten Vorkommen. einmal beobachtet worden (Farrington). Sonst kommt der Phosphor nur in gebundenem Zustande vor, als Mineral fast ausschließlich in Form von Phosphaten des Calciums (Apatit, Phosphorit, Sombrierit, Koprolithe), des Aluminiums (Wawellit) und des Eisens (Vivianit); die mächtigsten Phosphatlager sind in Florida (Vereinigte Staaten) erschlossen. In kleinen Mengen findet sich der Phosphor in allen Gesteinsarten und infolgedessen auch in der durch Verwitterung der Felsarten entstandenen Ackererde. Er ist ein wesentlicher Bestandteil des fruchtbaren Bodens, namentlich zur Entwicklung der Samen sind der Pflanze die Phosphate unentbehrlich. Eine noch wichtigere Stelle nimmt der Phosphor in dem tierischen und menschlichen Organismus ein: hier beteiligt er sich wesentlich an dem Aufbau des gesamten Körpers, indem er sich in dem Stützapparate der Wirbeltiere, dem Knochengestüst, sehr stark anhäuft (die Knochenasche besteht fast ausschließlich aus Calciumphosphat), aber auch in die Zusammensetzung des Eiweißes und der Muskelsubstanz eingeht und in den für die Fortpflanzung und für die Denktätigkeit dienenden Substanzen, z. B. in dem Eigelb, der Hirn- und Nervensubstanz in Form organischer Phosphorverbindungen (Lecithine) eine ungemein wichtige Rolle spielt.

Zur Gewinnung des Phosphors geht man vom Calciummetaphosphat Darstellung. aus, welches aus tierischem oder mineralischem Calciumphosphat durch Einwirkung von Schwefelsäure und Erhitzen des entstandenen Monocalciumphosphats Ca(H₂PO₄)₂ erhalten wird. Dieses Calciummetaphosphat Ca(PO₃)₂ erhitzt man in inniger Mischung mit Kohle oder mit Aluminium, mit oder ohne Zusatz von Quarzsand, zur hellen Rotglut:



Das letztere von Wöhler herrührende Verfahren hat gegenwärtig besondere Bedeutung erlangt (Hempel), seitdem man Elektrizität billig genug erzeugen kann, um die Destillationsapparate (mit Schamotte ausgefüllte Eisenblechzylinder) von innen durch einen Flammenbogen zu heizen. Dies ermöglicht einen kontinuierlichen Betrieb, indem der Destillationsrückstand als flüssige Schlacke abgelassen und neue Reaktionsmischung durch eine Schleusenvorrichtung

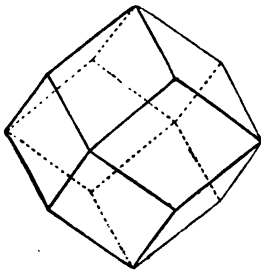
zugeführt wird. In einem solchen Ofen kann man auch gewöhnliches Calciumphosphat mit Quarz und Koks pulver umsetzen:



Physikalische Eigenschaften des weißen Phosphors.

Bei mittlerer Temperatur stellt Phosphor einen nahezu farblosen bis schwach gelblichen, durchscheinenden, wachsglänzenden und knoblauchähnlich riechenden starren Körper von der Konsistenz des Waxes dar, der sich auch wie dieses mit dem Messer schneiden läßt. In der Kälte dagegen ist er spröde. Wird er unter Wasser bis auf $+44^\circ$ erwärmt, so schmilzt er zu einer farblosen Flüssigkeit, die in der Kälte wieder erstarrt; bis auf etwa 290° in einer Retorte, sonach bei Luftabschluß erhitzt, siedet er und verwandelt sich in einen farblosen Dampf. Ungeachtet seines hohen Siedepunktes geht er aber, beim Destillieren mit Wasser, mit den Wasserdämpfen dampfförmig über, was zu seiner Reinigung dienen kann (Nölting und Feuerstein).

Fig. 156.



Weißer Phosphor:
Rhombendodekaeder (110).

Schmilzt man Phosphor mit wenig Schwefel unter Wasser zusammen, so kristallisiert er beim Erkalten; auch aus flüchtigen Lösungsmitteln scheidet er sich bei langsamer Verdunstung in Krystallen ab. Die vorherrschende Form der Phosphorkrystalle ist das Rhombendodekaeder (Fig. 156). In einer luftleer gemachten, dann zugeschmolzenen Glasröhre im Dunkeln aufbewahrt, verwandelt sich der Phosphor allmählich in farblose, durchsichtige, demantglänzende, stark lichtbrechende Krystalle, die ebenfalls dem regulären System anzugehören scheinen.

In Wasser ist er so gut wie unlöslich, dagegen löst er sich, wenngleich schwierig, in Alkohol, Äther, fetten und ätherischen Ölen, sehr leicht und reichlich aber in Schwefelkohlenstoff.

Chemische Eigenschaften des Phosphors: Er leuchtet im Dunkeln.

Wenn man mit einer Phosphorstange an eine Mauer schreibt, so bleiben die Schriftzüge im Dunkeln eine zeitlang leuchtend: der Phosphor leuchtet im Dunkeln. Dieses Leuchten ist eine charakteristische Eigenschaft, welcher der Phosphor seinen Namen verdankt ($\varphi\omega\varsigma$, $f\omega s$, Licht, und $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$, $f\acute{o}ros$, Träger) und die Folge seiner Oxydation. Er oxydiert sich nämlich, an der Luft liegend, schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem er dabei stets von einem leichten Rauche umgeben ist und fort und fort abnimmt, bis er endlich vollständig verschwunden und in eine sirupähnliche, saure und stark reduzierende Flüssigkeit verwandelt ist. Diese Oxydation des Phosphors bei gewöhnlicher Temperatur nennt man auch wohl seine langsame Verbrennung. Dabei bildet sich vorübergehend Ozon (S. 111) und unter Mitwirkung des Luftstickstoffs Ammoniumnitrit.

Langsame Verbrennung des Phosphors: Ozonbildung.

Wird Phosphor bei Luftzutritt nur etwa bis $+60^{\circ}$ erwärmt, so entzündet er sich und verbrennt mit glänzend weißer Flamme zu Phosphorpentoxyd. Der gewöhnliche Phosphor gehört zu den am leichtesten entzündlichen Körpern, denn seine Entzündung erfolgt nicht allein durch Wärme, sondern sogar schon durch bloßes Reiben an einem rauhen Körper, sowie dadurch, daß man auf die Oberfläche des unter Wasser geschmolzenen Phosphors Sauerstoffgas leitet. Je feiner verteilt er ist, desto leichter entzündlich ist er, und sehr fein zerteilter Phosphor entzündet sich von selbst ohne bemerkbare äußere Veranlassung. Läßt man seine Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Filtrierpapier verdunsten, so fängt der nach dem Verdunsten im Papier zurückbleibende, außerordentlich fein verteilte Phosphor von selbst Feuer und verbrennt zu Phosphorsäure.

Ist einer der leicht-entzündlichsten Körper.

Salpetersäure und Königswasser lösen ihn in der Wärme auf, indem sie ihn zu Phosphorsäure oxydieren; Chlor und Brom verbinden sich damit unter Feuererscheinung schon bei gewöhnlicher Temperatur.

Mit kaustischen Alkalien und alkalischen Erden gekocht, geht er in Phosphorwasserstoffgas und unterphosphorige Säure über. Dem Kerne der Wasserstoffgasflamme erteilt er eine schöne smaragdgrüne Färbung (sehr empfindliches Mittel zur Erkennung des Phosphors).

Erteilt der Wasserstoffflamme smaragdgrüne Färbung.

Der weiße Phosphor ist ein stark wirkendes Gift. Die tödliche Dosis beträgt für einen Erwachsenen durchschnittlich 0,1 g.

Physiologische Wirkungen.

Der Phosphor wird als solcher resorbiert und ist in der Leber, im Blute und in der Expirationsluft nachzuweisen. Typisch für die akute Phosphorvergiftung ist eine Vergrößerung der Leber, für die chronische Phosphorerkrankung eine Nekrose der Knochen, welche besonders häufig an den Zähnen oder den Kiefern aufzutreten pflegt. Der chronischen Phosphorerkrankung sind namentlich Arbeiter und Arbeiterinnen in Zündholzfabriken ausgesetzt. Als Gegengift gibt man 1 g Kupfersulfat in $\frac{1}{4}$ Liter Wasser.

Wie der Sauerstoff (S. 110), der Wasserstoff (S. 123), der Schwefel (S. 251), das Selen (S. 284), so vermag auch der Phosphor in verschiedenen allotropen Modifikationen aufzutreten. Außer dem weißen Phosphor P_4 sind noch zwei andere Formen mit Sicherheit bekannt, denen ein höheres Molekulargewicht zuzukommen scheint, nämlich:

Allotrope Modifikationen des Phosphors.

Phosphor II, dunkelrote, hexagonale (Klasse 7, S. 87) Krystalle vom spezifischen Gewichte 2,20 bis 2,34, in ganz dünner Schicht mit karmoisinroter Farbe durchsichtig;

Phosphor III, hellorangefarbene, sehr voluminöse, durchaus amorphe Massen.

Phosphor II bildet sich, wenn man gewöhnlichen Phosphor in sauerstofffreien geschlossenen Gefäßen längere Zeit auf 250 bis 300° erhitzt. Die Umwandlung ist aber niemals vollständig, denn die Reaktion ist umkehrbar: wird Phosphor II in einem Strome von Kohlendioxyd auf 260° erhitzt, so verwandelt er sich wieder in gewöhnlichen Phosphor, der in einer Vorlage verdichtet werden kann. Bei vorsichtigem Erhitzen kann Phosphor II aber unverändert sublimiert werden, denn er

Roter Phosphor.

ist schon bei 100° merklich flüchtig. Aus Blei kann er anscheinend ohne Veränderung umkrystallisiert werden und bildet dann größere, stark metallglänzende, fast schwarze Krystalle; meist wird er dagegen in Form eines bräunlich violettroten, nur ganz undeutlich krystallinischen Pulvers erhalten. Phosphor II ist vollkommen geruchlos, kann bis auf 250° erhitzt werden, ohne zu schmelzen, leuchtet nicht im Dunkeln, entzündet sich nicht durch Reiben, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, ist überhaupt viel weniger entzündlich, indem er bis auf etwa + 200° an der Luft erhitzt werden muß, um sich zu entzünden, ist unlöslich in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen Phosphors, namentlich in Schwefelkohlenstoff, und nicht giftig. Beim Zusammenreiben mit verschiedenen Metalloxyden und Superoxyden dagegen entzündet er sich mehr oder minder leicht und verbrennt mit oder ohne Explosion.

Der rote Phosphor ist nicht giftig.

Orangefarbener Phosphor.

Auch bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Temperatur geht der weiße Phosphor durch sehr verschiedenartige Einflüsse (Belichtung, Oxydation, katalytische Lösungsmittel) in eine rötliche, in Schwefelkohlenstoff unlösliche, ungiftige Form über, welche in neuerer Zeit als verschieden von dem dunkelroten Phosphor erkannt worden ist. Dieser Phosphor III wird am bequemsten gewonnen, indem man eine 10 proz. Lösung des weißen Phosphors in Phosphorbromür 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt (Schenck). Die Reaktionsgeschwindigkeit entspricht dem Molekulargewicht P_3 . Dieser Phosphor III ist sehr schwer zu reinigen, da er wegen seiner voluminösen Beschaffenheit Fremdstoffe außerordentlich festhält. Infolge seiner feinen Verteilung hat er eine bemerkenswerte Reaktionsfähigkeit. Er löst sich leicht in oxydierenden Flüssigkeiten sowie unter stürmischer Gasentwicklung in Alkalien; durch wässriges Ammoniak wird er in einen charakteristisch schwarz gefärbten Körper umgewandelt.

Aufbewahrung und Versand.

Der weiße Phosphor kommt in Form von Kegeln in den Handel, von denen jeder mehrere Kilogramme wiegt. Nur für den kleineren Bedarf werden Stangen hergestellt. Seiner leichten Entzündlichkeit wegen kann der Phosphor nicht an der Luft gehalten werden; man pflegt ihn unter Wasser aufzubewahren. Dieses Verfahren hat aber auch sein Bedenken; schon wiederholt sind mit Wasser gefüllte Glasgefäße, welche Phosphor enthielten, durch Einfrieren gesprungen und nach dem Wiederauftauen und Abfließen des Wassers hat dann der ungeschützt daliegende Phosphor zu Bränden Veranlassung gegeben. Es ist daher empfehlenswerter, den Phosphor unter verdünntem Spiritus oder Glyzerin aufzubewahren und in verlöteten Blechgefäßen zu versenden. Auch der Versand des käuflichen roten Phosphors ist nicht unbedenklich, da er fast nie frei von weißem Phosphor ist. Man prüft ihn durch Auskochen mit Schwefelkohlenstoff auf einen Gehalt an weißem Phosphor, und durch Oxydation mit Salpetersäure in der auf S. 366 beschriebenen Weise auf einen Arsengehalt. Bei dem weißen Phosphor fällt eine Prüfung auf Arsen im Marsh'schen Apparat (S. 380), wenn es sich um Handelsware handelt, immer positiv aus. Dies verdient auch in toxikologischer Hinsicht wohl beachtet zu werden.

Prüfung.

Nur eine kleine Menge Phosphor findet, in minimalen Dosen (Maximaldosis 1 mg, am Tage 5 mg), Verwendung als Medikament, eine größere wird zu Vergiftungszwecken benutzt (Rattengift, Phosphorlatwergen), die Hauptmenge des Phosphors, und zwar in allen drei allotropen Formen, dient der Zündwarenfabrikation.

Verwendung.

Bis Anfang des 19. Jahrhunderts war in den zivilisierten Ländern zur Feuererzeugung nur ein einziges Zündmittel im Gebrauch, welches aus Feuerstein, Stahl und Zündschwamm bestand. 1823 kam die Döbereiner'sche Zündmaschine (S. 135, Fig. 52) in den Handel, welche aber zu schwer transportabel war. Bereits im Jahre 1812 waren die von Chancel erfundenen Tunkfeuerzeuge aufgekomen, die auf der Eigenschaft der Chlorsäure beruhten, sich in Berührung mit brennbaren Substanzen zu entzünden. Das Ende eines Hölzchens war mit Schwefel, die äußerste Kuppe mit Kaliumchlorat überzogen; durch Eintunken in ein Gefäß mit Asbest und konzentrierter Schwefelsäure setzte man die Chlorsäure in Freiheit, welche dann den Schwefel und das Holz entzündete. Die ersten Reibzündhölzer, die im Jahre 1832 in den Handel kamen, trugen an ihrer empfindlichen Spitze ein Gemisch von Kaliumchlorat und Schwefelantimon, welches sich durch starke Reibung entzündete. Noch in demselben Jahre tauchten die ersten Phosphorzündhölzchen auf, die sich sehr rasch verbreiteten, da der Phosphor bereits seit der Mitte des 17. Jahrhunderts als einer der kostbarsten und merkwürdigsten Körper bekannt war. Trotzdem der Gehalt dieser Zündhölzer an weißem Phosphor meist sehr gering war (der Phosphorgehalt eines menschlichen Körpers ist ebenso groß, wie der von 800 000 Streichholzköpfen), hat doch die Giftigkeit und die Feuergefährlichkeit dieser Hölzer vielfach Bedenken erregt. Im Jahre 1848 entdeckte der deutsche Chemiker Böttger die „Sicherheitszündhölzer“, welche eine Zündmasse aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon enthalten wie die ältesten Reibzündhölzer, aber mit so viel Zusätzen und Bindemitteln, daß die Mischung durch Reibung nur sehr schwer sich entzündet, leicht dagegen an einer Reibfläche, welche roten Phosphor enthält. Diese von Schweden aus zuerst in großen Massen in den Handel gebrachten Hölzer mit besonderer Reibfläche haben seitdem für den feineren Bedarf die Zündhölzer mit weißem Phosphor, welche an jeder rauhen Fläche zünden, vielfach verdrängt. Neuerdings ist nun die Verwendung des weißen Phosphors für Zündwaren in vielen Kulturstaaten gänzlich verboten worden, und man ist bemüht, dafür den orangefarbenen Phosphor (Phosphor III) einzuführen (Marquart). Ein wesentlicher Fortschritt der neueren Zündwarentechnik besteht auch darin, daß der bei der Verbrennung lästig fallende Schwefelüberzug vermieden wird, indem man sehr weiches Holz verwendet (Erlenholz), dessen Entflammbarkeit durch Tränken mit Weichparaffin noch erhöht wird.

Zündholzindustrie.

Sicherheitszündhölzer.

Wirklich phosphorfremde Zündwaren, welche weder in der Zündmasse noch in der Reibfläche Phosphor enthalten, sind sehr feuergefährlich und gegenwärtig für häusliche Zwecke fast gar nicht mehr im Handel, da sich der Phosphor mit viel größerer Sicherheit behandeln läßt als das Knallquecksilber oder die Mischungen von Chloraten mit leicht entzündbaren Substanzen, welche den wirksamen Teil solcher phosphorfremden Zündwaren ausmachen.

Phosphorfremde Zündwaren sind gefährlich.

Phosphor wird in Deutschland, England und Frankreich hergestellt. Die jährliche Produktion beträgt insgesamt gegen 3000 Tonnen. Der Preis ist ziemlich schwankend und stellt sich im großen durchschnittlich auf $3\frac{1}{2}$ Mark pro Kilogramm.

Statistisches.

Der Phosphor wurde zuerst 1669 von Brandt in Hamburg entdeckt, der ihn durch Glühen von eingedampftem Harne gewann. Bald darauf stellten ihn auch Kunkel und Boyle dar; aber erst, nachdem Marggraf

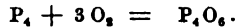
Geschichtliches.

1757 die Phosphorsäure entdeckt hatte, zeigten Gahn und Scheele, daß der Phosphor ein Hauptbestandteil der Knochen sei und lehrten ihn aus diesen darzustellen. Der rote Phosphor wurde im Jahre 1845 von Schrötter entdeckt.

Verbindungen des Phosphors.

Oxyde und
Hydroxyde
des Phos-
phors.

Bei vorsichtiger Oxydation addiert das Phosphormolekül P_4 Sauerstoff, ohne sich dabei zu spalten, zu Phosphorsesquioxyd P_4O_6 :



Mit überschüssigem Sauerstoff bei höherer Temperatur entsteht Phosphor-pentoxyd P_2O_5 . Ein Phosphortetroxyd P_2O_4 scheint sich beim Erhitzen des Sesquioxyds P_2O_3 auf 300 bis 400° zu bilden und ist vielleicht dem Stickstoff-tetroxyd N_2O_4 analog. Die Konstitution des Phosphorsesquioxyds P_4O_6 ist unbekannt; wahrscheinlich steht es dem Phosphormolekül P_4 noch sehr nahe und enthält die vier Phosphoratome in direkter Bindung.

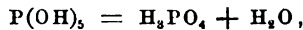
Im Phosphor-pentoxyd ist der Phosphor offenbar fünfwertig:



Diesem Pentoxyd entspricht die Hydroxylverbindung $P(OH)_5$, welche durch Abspaltung von Wasser, ganz ebenso, wie wir dies bei der entsprechenden Stickstoffverbindung $N(OH)_5$ beschrieben haben (S. 169 und 176), in eine Reihe neuer, ihr nahe verwandter Verbindungen übergehen kann. Die Beständigkeit dieser Verbindungen ist beim Phosphor eine andere als beim Stickstoff. Während die Verbindung $N(OH)_5$ sehr leicht zwei Moleküle Wasser abgibt unter Bildung der einbasischen Salpetersäure:



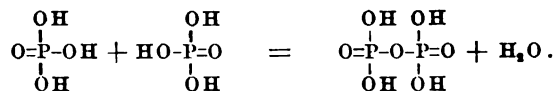
spaltet die entsprechende Verbindung des Phosphors zunächst nur ein Molekül Wasser ab unter Bildung der dreibasischen Phosphorsäure:



welche erst bei sehr hoher Temperatur ein weiteres Molekül Wasser verliert und in die einbasische Metaphosphorsäure übergeht:



Diese letztere Reaktion vollzieht sich in mehreren Phasen, von denen sich eine leicht feststellen läßt. Es spaltet sich nämlich zunächst aus zwei Molekülen der dreibasischen Phosphorsäure nur ein Molekül Wasser ab, wodurch die vierbasische Pyrophosphorsäure $H_4P_2O_7$ entsteht:

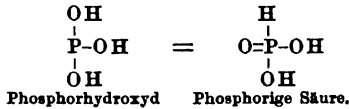


Gegen Sauerstoff dreiwertig aufzutreten, zeigt der Phosphor sehr geringe Neigung. Das Phosphorhydroxyd $P(OH)_3$ ist nur in einigen organischen

Konstitu-
tion der
Phosphor-
säuren,

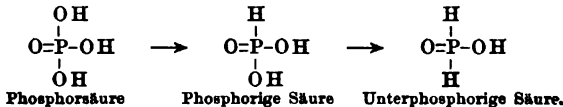
Verbindungen bekannt; sobald man es in freiem Zustande darstellen will, lagert es sich in eine Verbindung des fünfwertigen Phosphors, die phosphorige Säure, um (Michaelis und Becker):

der phosphorigen Säure,



Diese Umsetzung, die wir schon bei der salpetrigen Säure kennen lernten (S. 190), erinnert sehr an die Verwandlung des ebenfalls nur in Form organischer Verbindungen erhältlichen, in freiem Zustande aber nicht beständigen Hydroxyds des vierwertigen Schwefels $\text{SO}(\text{OH})_2$ in ein Derivat eines sechswertigen Schwefels, die schweflige Säure (S. 254). Wie die schweflige Säure aus der Schwefelsäure dadurch entsteht, daß ein Hydroxyl durch Wasserstoff ersetzt wird, so die phosphorige Säure aus der dreibasischen Phosphorsäure. Dieser Prozeß läßt sich beim Phosphor noch einmal wiederholen und führt dann zur unterphosphorigen Säure:

der unterphosphorigen Säure.



Diese Phosphorverbindungen unterscheiden sich von den in gewisser Hinsicht ähnlichen Verbindungen des Schwefels dadurch, daß Wasserstoffatome, welche direkt mit Phosphor verbunden sind, nicht durch Metall ersetzbar sind, wie dies doch bei den direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoffatomen der schwefligen Säure, des Schwefelwasserstoffs und der Thiochwefelsäure der Fall ist, welche geradezu einen sauren Charakter tragen. Infolgedessen ist von den drei besprochenen Säuren des Phosphors nur die Phosphorsäure H_3PO_4 , dreibasisch, die phosphorige Säure H_3PO_3 , dagegen zweibasisch, die unterphosphorige Säure H_3PO_2 , einbasisch.

Gegen Chlor und gegen Wasserstoff tritt der Phosphor dreiwertig auf und bildet die Verbindungen PCl_3 und PH_3 . Diese Verbindungen vermögen aber bei niedriger Temperatur noch zwei weitere Affinitäten zu äußern; das Phosphorchlorür PCl_3 addiert direkt Chlor und bildet das feste Phosphorchlorid PCl_5 ; eine Verbindung PH_5 ist freilich ebensowenig darstellbar wie ein Körper NH_5 , aber die beiden Affinitäten des Phosphors, welche im Phosphorwasserstoff PH_3 noch frei sind, äußern sich darin, daß der Phosphorwasserstoff analog dem Ammoniak, Säuren unter Bildung salzartiger Verbindungen zu addieren vermag. Die bekannteste dieser Verbindungen ist das Jodphosphonium PH_4J ; man nennt diese Körper Phosphoniumverbindungen, weil sie die Atomgruppe $-\text{PH}_4$ enthalten, welche dem Ammonium $-\text{NH}_4$ (S. 214) ganz analog ist. Sie werden daher weiter unten bei den Alkalien abgehandelt.

Oxyde des Phosphors.

Das Phosphoresquioxid, $\text{P}_4\text{O}_6 = 218,4$, ist ein Produkt der unvollständigen Verbrennung des Phosphors in trockener Luft bei niedriger Temperatur und enthält 56,36 Proz. Phosphor neben 43,64 Proz. Sauerstoff.

Phosphoresquioxid.

Ehe man sein Molekulargewicht kannte, welches sowohl durch die Dampfdichte als auch aus der Gefrierpunkterniedrigung in Benzol bestimmt werden kann, bezeichnete man diese Verbindung als Phosphortrioxyd, weil die Zusammensetzung mit der Formel P_2O_3 im Einklange schien. Ganz verwerflich ist der veraltete Name „Phosphorigsäureanhydrid“, denn mit der phosphorigen Säure hat das Phosphoresquioxyd seinem chemischen Verhalten nach nichts zu tun. Es bildet bei freiwilliger Sublimation im Vakuum große Krystalle, welche bei $22,5^\circ$ schmelzen und beim Erkalten wieder zu langen Säulen erstarren. Warmes Wasser wirkt auf das Oxyd mit großer Heftigkeit ein, wobei sich neben unlöslichen, amorphen, noch wenig untersuchten Substanzen dreibasische Phosphorsäure H_3PO_4 und Phosphorwasserstoff PH_3 bildet. Erhitzt man Phosphoresquioxyd auf 300 bis 400° , so spaltet sich freier Phosphor ab und es entsteht ein neues Oxyd, welches als Phosphortetroxyd P_2O_4 angesprochen wird.

Phosphor-
tetroxyd.Phosphor-
pentoxyd.

Das normale Produkt der Verbrennung des Phosphors bei genügendem Sauerstoffzutritt ist das Phosphorpentoxyd P_2O_5 , dessen Darstellung unten genauer beschrieben wird (S. 365).

Eigen-
schaften.

Das Phosphorpentoxyd, $P_2O_5 = 140,94$, auch wegen seiner Beziehungen zur Phosphorsäure als Phosphorsäureanhydrid bezeichnet, besteht aus 43,67 Proz. Phosphor und 56,33 Proz. Sauerstoff. Es bildet eine weiße, schneeähnliche, flockige Masse, in Rotglut schmelzbar und sublimierbar. Durch Sublimation erhält man es in kleinen monoklinen Krystallen, durch Schmelzen in einer glasigen Form. Es ist außerordentlich hygroskopisch und zieht aus der Luft begierig Wasser an, indem es dabei zu einer stark sauren Masse zerfließt, welche im wesentlichen aus Metaphosphorsäure HPO_3 besteht. Wirft man es in Wasser, so vereinigt es sich damit unter sehr starker Erhitzung in explosionsartiger Reaktion, ähnlich wie das Schwefeltrioxyd.

Da das Phosphorpentoxyd bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüchtig ist und sich so außerordentlich leicht mit Wasser oder Wasserdampf zu einer ebenfalls nicht flüchtigen Verbindung vereinigt, so ist es das wertvollste Trockenmittel für Gase, welches wir besitzen, und findet daher bei feineren physikalischen und chemischen Untersuchungen sehr vielfache Verwendung. Auch bei organischen Synthesen dient das Phosphorpentoxyd in ähnlicher Weise als Entwässerungsmittel, wie wir es bei der Darstellung des Stickstoffpentoxyds gesehen haben (S. 186). Das käufliche Pentoxyd enthält häufig noch unverbrannten Phosphor, namentlich roten Phosphor, der sich durch seine Farbe verrät. Es soll rein weiß aussehen, ein staubiges, lockeres (nicht backiges, feuchtes) Pulver bilden und an feuchter Luft zu einer klaren Flüssigkeit zerfließen, die mit Schwefelwasserstoff keinen Niederschlag von Schwefelarsen geben darf.

Verwen-
dung als
Trocken-
mittel.

Prüfung.

Phosphorsäure, H_3PO_4 .

Synonyma: *Acidum phosphoricum* (lat.); *Orthophosphorsäure*; *dreibasische Phosphorsäure*; *Acide phosphorique* (franz.); *Phosphoric acid* (engl.); *Фосфорная кислота* (*fosfornaja kislota*, russ.); *Ácido ortofosfórico* (span.).

Molekulargewicht $H_3PO_4 = 97,29$. Dimorph: Schmelzpunkt 49° und 37° . Spezifisches Gewicht der geschmolzenen Säure 1,88 bei 18° . Prozentische

Zusammensetzung: 65,29 Proz. Sauerstoff, 31,62 Proz. Phosphor, 3,09 Proz. Wasserstoff.

Außer den bereits bei Phosphor aufgeführten tierischen Substanzen und Mineralien bilden seit einigen Jahrzehnten die Nebenprodukte der Darstellung von Schmiedeeisen, Gußeisen und Stahl eine wichtige Quelle für die Gewinnung von Phosphaten und von Phosphorsäure. Dasjenige Material, in welchem der Phosphorgehalt des Roheisens sich bei der Reinigung anhäuft, ist die Thomasschlacke, welche wesentliche Mengen von vierbasisch phosphorsaurem Calcium $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$ enthält. Freie Orthophosphorsäure ist in der Natur bisher noch nicht nachgewiesen. Die Knochen enthalten reichliche Mengen von phosphorsaurem Calcium, während die Säfte des tierischen Organismus, namentlich das Blut, einen großen Reichtum an phosphorsauren Alkalien zeigen. Im Pflanzenreiche sind vorzugsweise die Samen der Leguminosen und Cerealien durch einen hohen Gehalt an Phosphaten ausgezeichnet.

Vorkommen.

Wenn man Phosphor mit Salpetersäure oxydiert und, nach der Auflösung sämtlichen Phosphors, die Salpetersäure durch Abdampfen verjagt, so bleibt dreibasische Phosphorsäure im Rückstande (vgl. Technik und Experimente, S. 365). Auch aus Knochenasche erhält man dreibasische Phosphorsäure durch Zerlegung mit Schwefelsäure. Die Knochenasche besteht nämlich im wesentlichen aus dreibasischphosphorsaurem Calcium, welches durch Digestion mit Schwefelsäure in schwefelsaures Calcium und dreibasische Phosphorsäure zerlegt wird. Die vom schwefelsauren Calcium abfiltrierte saure Flüssigkeit wird abgedampft, geglüht, in Wasser aufgenommen und abermals bis auf etwa 320° erhitzt, um die überschüssige Schwefelsäure zu entfernen, und hierauf wieder in Wasser gelöst, wobei etwas phosphorsaures Magnesium unlöslich abgeschieden wird, welches ebenfalls aus Knochenasche stammt.

Darstellung.

Die wässrige dreibasische Phosphorsäure hat im konzentriertesten Zustande Sirupkonsistenz, mischt sich aber in allen Verhältnissen mit Wasser, und bildet damit eine wasserklare, farblose, stark sauer schmeckende und reagierende Flüssigkeit, welche nur sehr geringe ätzende Eigenschaften besitzt und vollkommen ungiftig ist.

Eigenschaften.

Spezifisches Gewicht verdünnter Phosphorsäure bei 15° :

Gehalt an H_3PO_4 Proz.	Spezifisches Gewicht	Gehalt an H_3PO_4 Proz.	Spezifisches Gewicht
5	1,028	45	1,306
10	1,057	50	1,349
15	1,087	55	1,393
20	1,120	60	1,440
25	1,153	70	1,537
30	1,189	80	1,648
35	1,226	90	1,767
40	1,265	100	1,887.

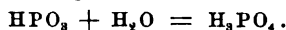
Sie ist ein gutes Lösungsmittel für phosphorsaures Calcium, nicht aber für Metalle und Metalloxyde, mit denen sie meist unlösliche oder schwer lösliche Verbindungen gibt. Sie ist eine schwächere Säure wie Salpetersäure und Schwefelsäure; allein, da sie weniger flüchtig ist als diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Verbindungen aus. Sie kann aus ihrer sirupdicken Lösung auch krystallisiert erhalten werden, und bildet dann vier- und sechsseitige schiefe Prismen. Wird ihrer Auflösung in Wasser von bekanntem Wassergehalte so viel Wasser durch Abdampfen entzogen, daß der Rückstand das spezifische Gewicht 1,88 und genau die der Formel H_3PO_4 entsprechende Zusammensetzung zeigt, so erstarrt er beim Erkalten zu einer milchweißen Krystallmasse vom Schmelzpunkte $41,8^\circ$. Eine zweite, bei niedriger Temperatur beständigere Modifikation der Phosphorsäure bildet durchsichtige Krystalle, welche bereits bei $36,6^\circ$ schmelzen (Borodowsky). Die dreibasische Phosphorsäure fällt Albumin nicht, und gibt auch mit Chlorbaryum keinen Niederschlag. Salpetersaures Silber erzeugt in den Lösungen ihrer Salze einen zeisiggelben Niederschlag von dreibasisch-phosphorsaurem Silber. Sie bildet drei Reihen von Salzen.

Salpetersaures Silber gibt einen gelben Niederschlag, Albumin keinen.

Wird die Lösung der dreibasischen Phosphorsäure bis zur Sirupkonsistenz abgedampft, so verändert sie sich nicht; wird aber dieser Sirup noch stärker erhitzt, so geht er in Pyrophosphorsäure über; gegläht, verwandelt sich diese in Metaphosphorsäure; diese aber verflüchtigt sich bei Rotglut als solche.

Metaphosphorsäure.

Die Metaphosphorsäure oder einbasische Phosphorsäure (*acidum phosphoricum glaciale*), $HPO_3 = 79,41$, wird so als eine glasartige Masse von eisähnlichem Aussehen erhalten, die in reinem Zustande 59,99 Proz. Sauerstoff, 38,75 Proz. Phosphor und 1,26 Proz. Wasserstoff enthält, die käufliche Metaphosphorsäure ist selten frei von Natron, Kalk oder Magnesia. Je mehr sie von diesen Basen enthält, desto mehr gleicht die geschmolzene Masse dem Glase (daher die Namen glasige Phosphorsäure oder Phosphorglas); die reine Säure ist dagegen klebrig und zerfließt sehr leicht an der Luft. In Wasser löst sie sich zunächst unverändert auf; die Lösung zeigt die Eigenschaft, Chlorbaryumlösung zu fällen und in einer filtrierten Lösung von Hühner-eiweiß in Wasser einen sehr voluminösen Niederschlag zu erzeugen. Beim langen Stehen, schneller beim Kochen, verlieren sich diese Eigenschaften, indem die Metaphosphorsäure allmählich in gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure übergeht:



Diese Umwandlung läßt sich beschleunigen, wenn man der Lösung starke Säuren zusetzt, indessen ist es nicht ganz leicht, sie völlig bis zu Ende zu führen. Der Vorgang erscheint auf den ersten Blick einfach als Umkehrung der beim Erhitzen der dreibasischen Phosphorsäure auftretenden Reaktion:



in Wirklichkeit besteht aber zwischen beiden Prozessen eine sehr wesentliche Verschiedenheit. Bei der Wasserabspaltung aus dreibasischer Phosphorsäure tritt zuerst Pyrophosphorsäure auf; bei der Addition von Wasser an Metaphosphorsäure bildet sich dagegen ohne Zwischenprodukt sofort dreibasische Phosphorsäure. Die Metaphosphorsäure entsteht auch aus Phosphorpenoxyd leicht, läßt sich aber nicht durch Wasserentziehung in das Pentoxyd zurückverwandeln.

Die Pyrophosphorsäure, $H_4P_2O_7 = 176,7$, entsteht durch Einwirkung von Metaphosphorsäure HPO_3 oder von Phosphoroxychlorid $POCl_3$ auf gewöhnliche Phosphorsäure H_3PO_4 in der Wärme; man stellt sie dar durch Erhitzen von gewöhnlicher Phosphorsäure auf 213° ; wenn eine mit Wasser verdünnte Probe mit Silbernitrat keinen gelben Niederschlag mehr gibt, sondern einen rein weißen, so ist die Reaktion beendet. In Wasser ist sie sehr leicht löslich; die wässrige Lösung ist noch beständiger als diejenige der Metaphosphorsäure; um sie vollständig in gewöhnliche Phosphorsäure zurückzuverwandeln, muß man sie mit mäßig konzentrierter Schwefelsäure kochen oder mit Alkalien schmelzen. Pyrophosphorsäure enthält 62,94 Proz. Sauerstoff, 34,80 Proz. Phosphor und 2,22 Proz. Wasserstoff; sie wird auch als Paraphosphorsäure bezeichnet.

Pyrophosphorsäure.

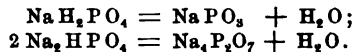
Die gewöhnliche Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure und Phosphate. bildet drei Reihen von Salzen, z. B. drei Natriumsalze:



Von den Alkalisalzen, die alle leicht löslich sind, sind die der ersten Reihe angehörigen stark sauer, die der dritten Reihe ätzend alkalisch, beständig sind hier nur die Salze der zweiten Reihe; sie schmecken brotartig und reagieren auf Lackmus deutlich alkalisch, gegen Phenolphthalein dagegen neutral. Die Phosphorsäure verhält sich demnach gegen Alkalien so wie eine ziemlich schwache Säure; die normalen Salze, in denen alle vertretbaren Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind, und die man sonst auch als neutrale Salze zu bezeichnen pflegt (vgl. S. 181), verdienen in diesem Falle einen solchen Namen nicht. Auch die Salze der zweiten Reihe, welche doch schon ein freies, durch Metall ersetzbares Wasserstoffatom enthalten, reagieren noch, wenngleich schwach, alkalisch, und können daher nicht wohl als „saure Salze“ bezeichnet werden, wozu man doch nach ihrer Zusammensetzung versucht sein könnte. Ähnliche Erscheinungen beobachtet man bei schwachen Säuren häufig; besonders ausgeprägt werden wir sie bei den Dikarbonaten wiederfinden (vgl. unten bei Kohlenstoff). Soweit bieten also die Erscheinungen bei der Phosphorsäure dem Verständnis keine besonderen Schwierigkeiten. Sehr merkwürdige Erscheinungen begegnen uns aber, wenn wir von den Alkalisalzen der Phosphorsäure zu ihren Verbindungen mit Schwermetallen übergehen. Im allgemeinen haben die Hydroxyde der Schwermetalle die Fähigkeit, Säuren fest zu binden, in geringerem Maße als die Alkalien; diese gelten als starke, jene als schwache Basen (vgl. S. 179). Um so auffallender muß es erscheinen, daß die Phosphorsäure mit den Schwermetallen meist außerordentlich beständige Verbindungen liefert, in denen sämtliche drei Wasserstoffatome durch Metall ersetzt sind. Von diesen Verbindungen, die alle in Wasser, häufig auch in verdünnten

Säuren unlöslich sind, haben besondere Wichtigkeit das gelbe Silberphosphat Ag_3PO_4 , das braune Ferriphosphat FePO_4 , das Stanniphosphat $\text{Sn}_2(\text{PO}_4)_4$, (vgl. S. 181) und das phosphorsaure Uranyl. Mit den Alkalierdmetallen bildet die Phosphorsäure ebenfalls unlösliche normale Phosphate, wie z. B. Calciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, die aber in Säuren sehr leicht unter Bildung saurer Salze löslich sind. Werden von den drei Wasserstoffatomen der Phosphorsäure zwei durch ein zweiwertiges Alkalierdmetall, das dritte durch Ammonium, Rubidium oder Kalium ersetzt, so entstehen sehr einfache charakteristische Doppelsalze, von denen namentlich das Ammoniummagnesiumphosphat NH_4MgPO_4 zu merken ist.

Die Metaphosphate entstehen beim Glühen der Phosphate der ersten Reihe, die Pyrophosphate beim Glühen der Phosphate der zweiten Reihe, z. B.:



Calciumpyrophosphat kommt als Mineral vor (Pyrophosphorit von Westindien). Das ebenfalls unlösliche weiße Bleipyrophosphat gibt mit Schwefelwasserstoff neben schwarzem Schwefelblei eine Lösung von freier Pyrophosphorsäure, die sich in der Kälte ohne Zersetzung eindunsten läßt. Die Metaphosphate besitzen die Eigentümlichkeit, im Schmelzflusse Metalloxyde aufzulösen unter Bildung von Glasflüssen, welche häufig eine charakteristische Färbung besitzen. Dies benutzt man in der analytischen Chemie zur Erkennung der Metalloxyde. Welche Reaktionen bei dieser Glasbildung vor sich gehen, wird bei Kieselsäure näher besprochen werden.

Die Erkennung der Phosphorsäure ist dadurch einigermaßen erschwert, daß die verschiedenen Formen, in denen die Phosphorsäure auftritt, in ihren Reaktionen erheblich voneinander abweichen. Hat man nur auf die gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure Rücksicht zu nehmen, so gelingt die Abscheidung leicht in der Weise, daß man die salpetersaure Lösung bei sehr gelinder Wärme mit einer ebenfalls salpetersauren Lösung von molybdänsaurem Ammonium versetzt, wobei gelbes, unlösliches phosphormolybdänsaures Ammonium ausfällt. Pyrophosphorsäure oder Metaphosphorsäure müssen durch Schmelzen mit Ätzalkalien aufgeschlossen werden, ehe man diese Probe anstellt. Zur Bestimmung der Phosphorsäure löst man das phosphormolybdänsaure Ammonium in Ammoniak und versetzt mit einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Lösung von Chlormagnesium. Es fällt Ammoniummagnesiumphosphat, welches beim Glühen in das bequem wägbare Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, übergeht.

Will man Metaphosphorsäure als solche erkennen, so genügt die Reaktion mit Eiweiß und mit Chlorbaryum; freie Phosphorsäure fällt Chlorbaryum nur dann, wenn sie in Form von Metaphosphorsäure vorhanden ist. Die Pyrophosphorsäure ist von der gewöhnlichen Phosphorsäure am leichtesten durch die weiße Farbe ihres Silbersalzes zu unterscheiden und von der Metaphosphorsäure dadurch, daß sie mit den Lösungen von Eiweiß und von Chlorbaryum nicht reagiert.

Phosphorsäure findet als Genußmittel (zu Limonaden u. dgl.) Verwendung. Sie muß frei sein von Salpetersäure, Schwefelsäure, Schwermetallen, Erden und von Arsen. Auch ein Gehalt an Pyrophosphorsäure würde zu beanstanden sein, da diese gesundheitsschädlich wirkt. Metaphosphorsäure dient zum Nachweis von Eiweiß in tierischen Flüssigkeiten, sowie zur Dar-

Metaphosphate und Pyrophosphate.

Nachweis und Bestimmung der Phosphorsäure.

Verwendung und Prüfung.

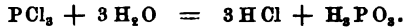
stellung von Gläsern für feinere optische Zwecke. Zur Prüfung löst man sie in wenig rauchender Salzsäure, wobei ein etwaiger Natriumgehalt in Form von Chlornatrium unlöslich zurückbleibt.

Phosphorige Säure, H_3PO_3 .

Synonyma: Acidum phosphorosum (lat.); Acide phosphoreux (franz.); Phosphorous acid (engl.); Фосфористая кислота (fosforistaja kislota, russ.); Acido fosforoso (span.).

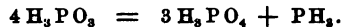
Molekulargewicht $H_3PO_3 = 81,41$. Schmelzpunkt 70° . Prozentische Zusammensetzung: 58,52 Proz. Sauerstoff, 37,79 Proz. Phosphor, 3,69 Proz. Wasserstoff.

Phosphorige Säure erhält man durch Einwirkung von Phosphor- Bildung.
chlorür auf Wasser (vgl. S. 357 und 367):



Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der Luft ausgesetzt wird, bildet sich unter anderem phosphorige Säure.

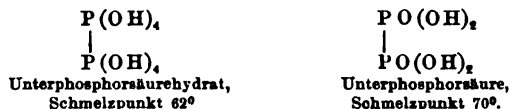
Die phosphorige Säure bildet farblose, leicht lösliche Krystalle oder in weniger reinem Zustande eine sirupdicke, sehr saure Flüssigkeit. Beim Erhitzen setzt sie sich in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoff um: Eigen-
schaften.



Die phosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, indem sie große Neigung besitzt, sich zu Orthophosphorsäure zu oxydieren, und daher der Luft und vielen Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Sie wurde früher für sehr giftig gehalten, besitzt aber nach neueren Untersuchungen keine nennenswerten toxischen Eigenschaften. Die phosphorige Säure ist ein sehr starkes Reduktionsmittel.

Sie enthält, wie obige Formel lehrt, drei Atome Wasserstoff, von denen aber nur zwei durch Metalle auf dem Wege der Salzbildung leicht vertreten werden können. Dieses findet in der auf S. 345 gegebenen Strukturformel der phosphorigen Säure seine Erläuterung. Von den drei Atomen Wasserstoff sind nämlich nur zwei Hydroxylgruppen angehörig, mithin auf dem Wege der Salzbildung durch Metalle ersetzbar: das dritte ist direkt an den Phosphor angelagert. Die Salze der phosphorigen Säure setzen sich beim Erhitzen in pyrophosphorsäure und Phosphorwasserstoff um.

Wenn sich mehrere Moleküle phosphoriger Säure unter Wasserabspaltung kondensieren, so entstehen polyphosphorige Säuren: $H_4P_2O_5$, $H_5P_3O_7$, $H_7P_5O_{11}$. Tritt eine solche Wasserabspaltung zwischen einem Molekül phosphoriger Säure und einem Molekül Phosphorsäure ein, so gelangen wir zur Unterphosphorsäure (Acide hypophosphorique) $H_4P_2O_6$. Da sich diese, wie Salzer fand, bei der langsamen Oxydation feuchten Phosphors P_4 neben phosphoriger Säure direkt bildet, so enthält sie wahrscheinlich die beiden Phosphoratome noch in direkter Bindung: Polyphosphorige Säuren und Unterphosphorsäure.



Unterphosphorige Säure, H_3PO_2 .

Synonyma: Acide hypophosphoreux (franz.); Фосфороватистая кислота (fosfornowatistaja kislota, russ.); Ácido hipofosforoso (span.).

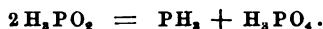
Molekulargewicht $\text{H}_3\text{PO}_2 = 65,53$. Schmelzpunkt 17,4°. Prozentische Zusammensetzung: 48,47 Proz. Sauerstoff, 46,95 Proz. Phosphor, 4,58 Proz. Wasserstoff.

Bildung.

Wenn man Phosphor mit Kali, Kalk oder Baryt und Wasser kocht, so bildet sich ein unterphosphorigsaures Salz, unter gleichzeitiger Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas. Die freie Säure erhält man durch Zerlegung des unterphosphorigsauren Baryums mit verdünnter Schwefelsäure oder durch Behandlung des Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff.

Eigenschaften.

Im reinen Zustande bildet die unterphosphorige Säure eine weiße, aus großen Krystallblättern bestehende Masse, die schon bei Zimmertemperatur schmilzt, in jedem Verhältnisse in Wasser löslich ist und selbst in der Kälte sehr leicht zu einer sauren, sirupdicken Flüssigkeit zerfließt. Sie zersetzt sich beim Erhitzen in Orthophosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas:



Sie ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel.

Die unterphosphorige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel, welches aus sehr vielen Metalllösungen regulinisches Metall ausscheidet; sie reduziert Schwefelsäure bis zu freiem Schwefel.

Obgleich die unterphosphorige Säure drei Atome Wasserstoff enthält, so ist sie doch nur einbasisch und liefert nur eine Reihe von Salzen mit 1 Atom Metall. Dieses Verhalten erklärt sich, wenn man annimmt, daß sie nur ein Hydroxyl enthält, während die beiden anderen Wasserstoffatome direkt an den Phosphor gebunden sind (S. 345). Ihre Salze verwandeln sich bei Zutritt der Luft allmählich in orthophosphorsaure Salze. Beim Erhitzen zersetzen sie sich unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff und hinterlassen ein Gemenge von meta- und pyrophosphorsaurem Salz, oder von metaphosphorsaurem Salz und Phosphormetall. Beim Kochen mit Kalihydrat in wässriger Lösung entwickeln sie Wasserstoffgas und verwandeln sich in orthophosphorsaure Salze.

Verbindungen des Phosphors mit Wasserstoff.

Außer dem dem Ammoniakgase analogen Phosphorwasserstoffgas PH_3 (S. 354) kennen wir noch einen festen und einen flüssigen Phosphorwasserstoff. Die Zusammensetzung dieser Körper würde sich am einfachsten durch P_2H und PH_2 ausdrücken lassen; das Molekulargewicht des festen Phosphorwasserstoffs, aus dem Gefrierpunkte seiner

Lösung in geschmolzenem weißem Phosphor berechnet, entspricht aber der Formel $P_{12}H_4$ (Schenck und Buck), und der flüssige Phosphorwasserstoff H_2P-PH_2 ist dem Hydrazin H_2N-NH_2 analog (S. 208).

Fester Phosphorwasserstoff, $P_{12}H_4$.

Molekulargewicht $P_{12}H_4 = 375,2$. Zersetzungspunkt 175° . Prozentische Zusammensetzung: 98,4 Proz. Phosphor, 1,6 Proz. Wasserstoff.

Fester Phosphorwasserstoff entsteht gleichzeitig mit den beiden übrigen Hydrüren des Phosphors, wenn man Phosphorcalcium in einer sauerstofffreien Atmosphäre (Kohlendioxyd) durch zutropfendes Wasser zersetzt; löst man aus dem Zersetzungsrückstande das Calciumhydroxyd mit Salzsäure heraus, so hinterbleibt er als gelbes, flockiges, geschmack- und geruchloses Pulver.

Das bei der Bereitung entweichende Gas, durch konzentrierte Salzsäure geleitet, läßt eine neue Menge festen Phosphorwasserstoffs fallen, indem sich der darin enthaltene flüssige Phosphorwasserstoff in festen und gasförmigen Phosphorwasserstoff spaltet. Der gasförmige Phosphorwasserstoff, welcher die Salzsäure unverändert passiert hat, kann zur Bereitung einer dritten Portion festen Phosphorwasserstoffs dienen, indem man ihn in Phosphorchlorür einleitet. Fester Phosphorwasserstoff ist löslich mit intensiv gelber Farbe in flüssigem Phosphorwasserstoff und in geschmolzenem Phosphor, aber nicht in den sonst üblichen Lösungsmitteln. Am Licht färbt er sich orangerot; an der Luft erhitzt, entflammt er bei 200° . Er besitzt, ähnlich wie das niedrigste Hydrür des Stickstoffs (S. 206), schwach saure Eigenschaften; bei Behandlung mit alkoholisch wässrigem Alkali erhält man seine löslichen Alkalisalze.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 .

Synonyma: *Hydrogène phosphoré liquide (franz.); Liquid hydrogen phosphide (engl.); Фосфорный водородъ (fosforni wodorod, russ.); Fosfuro de hidrógeno líquido (span.).*

Molekulargewicht $P_2H_4 = 65,54$. Siedepunkt 58° . Spezifisches Gewicht 1,016 bei 16° . Prozentische Zusammensetzung: 93,88 Proz. Phosphor, 6,12 Proz. Wasserstoff.

Der flüssige Phosphorwasserstoff bildet sich bei der Einwirkung Bildung. von salpetriger Säure auf gasförmigen Phosphorwasserstoff. Ein Gemisch von festem, flüssigem und gasförmigem Phosphorwasserstoff entsteht aus Phosphorcalcium und Wasser.

In eine dreihalsige Flasche von 2 Liter Inhalt bringt man $1\frac{1}{2}$ Liter Darstellung. Wasser, leitet Wasserstoff durch den Apparat, erwärmt im Wasserbade auf 60° und gibt durch eine weite Glasröhre, welche durch den mittelsten Hals der Flasche geht und bis in das Wasser eintaucht, im Laufe von 15 bis 20 Minuten 50 g Phosphorcalcium in erbsengroßen Stücken hinein. Die abziehenden Gase treten durch eine leere Flasche, in der sich der Wasserdampf niederschlägt, und dann in ein Kondensationsgefäß, welches durch Eis mit Salz gekühlt wird. Hier verdichtet sich der flüssige Phosphorwasserstoff.

Der Phosphorwasserstoff P_2H_4 bildet eine farblose, das Licht Eigen- stark brechende Flüssigkeit, die in Wasser untersinkt, ohne sich darin schaften.

zu lösen. Er ist nur unter teilweiser Zersetzung flüchtig; der Siedepunkt liegt nach Gattermann bei 57 bis 58°, nach anderen Autoren sehr viel niedriger. Die Eigenschaften der Verbindung sind nicht mit genügender Genauigkeit bekannt, da sie der Behandlung außerordentliche Schwierigkeiten entgegenstellt, an die Luft gebracht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich von selbst entzündet und mit blendendweißer Flamme unter Verbreitung dicken, weißen Rauches verbrennt. In Terpentinöl und Alkohol ist sie löslich, zersetzt sich dabei aber äußerst rasch.

Der flüssige Phosphorwasserstoff setzt sich sehr leicht von selbst, und unter dem Einflusse vieler anderer Körper (vgl. oben) in festen Phosphorwasserstoff und Phosphorwasserstoffgas um. Wird flüssiger Phosphorwasserstoff auch in nur geringer Menge brennbaren Gasen beigemischt, so erlangen dieselben die Eigenschaft der Selbstentzündlichkeit.

Phosphorwasserstoffgas, PH₃.

Synonyma: *Hydrogène phosphoré gazeux (franz.); Hydrogen phosphide (engl.);* ГАЗОБРАЗНЫЙ ФОСФОРНЫЙ ВОДОРОДЪ (*gasobrasni fosforni wodorod, russ.); Fosfamina (span.)*.

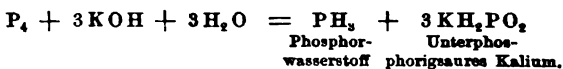
Molekulargewicht PH₃ = 33,77. Schmelzpunkt — 132,5°. Siedepunkt — 85°. Gasdichte 34,08 (H₂ = 2); 1,185 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 91,11 Proz. Phosphor, 8,89 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm geben 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Phosphordampf.

Vorkommen.

Es liegt keine Tatsache vor, woraus sich das Vorkommen des Phosphorwasserstoffgases in der Natur mit Bestimmtheit ergeben würde. Man hat angeführt, daß beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische, Phosphorwasserstoffgas sich bilden könne, und hat damit die Sage von den Irrlichtern in Zusammenhang gebracht, ohne aber irgend welche Beweise zu liefern.

Darstellung.

Das Phosphorwasserstoffgas bildet sich durch Erhitzen von Phosphor mit Kalk- oder Barythydrat, oder durch Kochen von Phosphor mit konzentrierter Kalilauge:



Das so erhaltene Gas ist verunreinigt mit dem Dampfe flüssigen Phosphorwasserstoffs (s. oben). Auch durch Zersetzung von Phosphoraluminium durch Wasser, und durch Behandlung eines Gemenges von Phosphorkupfer und Cyankalium mit Wasser erhält man selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas. Das nicht selbstentzündliche erhält man durch Erhitzen von phosphoriger oder unterphosphoriger Säure, ferner bei Zersetzung des Phosphorcalciums durch Chlorwasserstoffsäure, bei Behandlung von Kaliumhydroxyd und Phosphor mit Weingeist, endlich, wenn man ein Gemisch von Phosphorkupfer und Cyankalium statt mit Wasser mit Weingeist behandelt. Das nach diesen Methoden dargestellte Gas enthält stets Wasserstoffgas beigemischt.

Völlig reines, nicht selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas erhält man durch Zersetzung von Jodphosphonium PH_4J (s. unten) durch Alkalien:



Phosphorwasserstoff PH_3 ist luftförmig und verdichtet sich erst bei ziemlich starkem Drucke (etwa 30 Atmosphären) zu einer bei -85° siedenden Flüssigkeit, welche bei noch niedrigerer Temperatur zu einer durchscheinenden, krystallinischen, bei $-132,5^\circ$ schmelzenden Masse erstarrt. Das Gas ist in Wasser unlöslich, wird aber von einer salzsauren Kupferchlorürlösung reichlich aufgenommen, indem sich eine Verbindung von der Zusammensetzung PH_3CuCl bildet. Wenn man diese Lösung erwärmt, entwickelt sich reines Phosphorwasserstoffgas. Der Geruch des Phosphorwasserstoffgases ist widerwärtig und erinnert an faule Fische; das Gas ist sehr giftig. Reines Phosphorwasserstoffgas entzündet sich an der Luft von selbst nicht, wohl aber schon, wenn es bis auf 100° erwärmt wird, oder mit einem brennenden Körper in Berührung kommt.

Eigen-
schaften.

Alle diejenigen Substanzen, welche den flüssigen Phosphorwasserstoff zersetzen oder absorbieren, nehmen dem rohen Gase daher die Selbstentzündlichkeit; dahin gehören unter anderen Äther, Alkohol und Terpentinöl; wenn man aber dem nicht selbstentzündlichen Gase etwas Stickoxyd oder salpetrige Säure zumischt, so wird es wieder selbstentzündlich. Indem nämlich dadurch einem Teile des Gases PH_3 ein Atom H entzogen wird, wird der flüssige Phosphorwasserstoff gebildet, der sich als Dampf dem übrigen Gase beimengt und dasselbe entzündlich macht.

Kupfer und mehrere andere Metalle entziehen dem Gase beim Erhitzen Phosphor, indem sich Phosphormetalle bilden, und reiner Wasserstoff zurückbleibt. Silberoxyd wird durch Phosphorwasserstoff in Phosphorsilber verwandelt.

Das Phosphorwasserstoffgas besitzt nur sehr schwach basische Eigenschaften, jedoch zeigt es nicht nur in dem Typus seiner Zusammensetzung, sondern auch in seinem Verhalten eine gewisse Übereinstimmung mit dem Ammoniak NH_3 und verbindet sich wie dieses mit Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und gewissen Chlormetallen zu Verbindungen, welche große Analogie mit den betreffenden Ammoniakverbindungen zeigen. Diese Verbindungen sind als Salze des Phosphoniumhydroxyds zu betrachten, welchem die Formel $\text{PH}_4\text{.OH}$ zukommt. Diese Verbindung bildet sich auch durch direkte Vereinigung von Phosphorwasserstoff mit Wasser, ist aber nur bei niedriger Temperatur und hohem Drucke beständig.

Das Phosphorwasserstoffgas hat viele Analogien mit dem Ammoniak.

Phosphoniumhydroxyd.

Verbindungen des Phosphors mit Stickstoff, Schwefel, Chlor.

Durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentasulfid und nachfolgendes Erhitzen zur Rotglut im Wasserstoffstrome entsteht Phosphorstickstoff P_2N_2 als fester weißer Körper, der bei höherem Erhitzen in seine Elemente zerfällt, mit Wasser aber phosphorsaures Ammoniak bildet. Ähnliche Eigenschaften hat das durch Einwirkung von Ammoniak auf Phos-

Phosphor-
stickstoff.

Phospham. phosphorachlorid, sowie durch Erhitzen von Phosphor oder Phosphorcalcium mit Salmiak entstehende Phospham $P N_2 H$, welches als Stickwasserstoffsäure aufgefaßt werden kann, deren eines Stickstoffatom durch ein Phosphoratom ersetzt ist (Vidal). Durch weniger erschöpfende Einwirkung von Ammoniak auf die Halogen- und Sauerstoffverbindungen des Phosphors bilden sich eine Reihe von Substanzen, welche außer Phosphor, Stickstoff und Wasserstoff auch noch Sauerstoff enthalten. Sie werden Phosphamide und Phosphaminsäuren genannt.

Schwefelphosphor.

Schwefel ist in weißem Phosphor (etwa zu 25 Proz.) löslich und erniedrigt dessen Schmelzpunkt so stark, daß das Gemisch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleibt. Verbindungen von Phosphor mit Schwefel werden erhalten, indem man ein Gemisch von rotem Phosphor mit Schwefelpulver erhitzt. Je nach dem Mengenverhältnisse erhält man dabei verschiedene Verbindungen, von denen das Phosphortrisulfid $P_2 S_3$ hervorzuheben ist, welches zur Darstellung von Thiophen $C_4 H_4 S$ Verwendung findet.

Darstellung von Phosphortrisulfid.

310 g roter Phosphor werden mit 480 g gepulvertem Schwefel gemischt und das Pulver löffelweise in einen auf dem Bunsenbrenner erhitzten hessischen Tiegel eingetragen. Nach dem Eintragen jeder Portion schließt man den Tiegel mit einem Deckel, worauf sofort die Reaktion eintreten muß. Nachdem das ganze Gemisch eingetragen ist, läßt man den Tiegel soweit erkalten, daß die Masse nur noch eben geschmolzen ist, und gießt das Phosphorsulfid auf ein Eisenblech aus. Das erstarrte Produkt wird noch warm in Stücke geschlagen und in eine gut schließende Flasche gefüllt.

Phosphor-pentasulfid.

Das Phosphortrisulfid $P_2 S_3$ bildet harte, graugelbe, krystallinische Massen, die gegen 300° schmelzen. Der Siedepunkt liegt nach Recklinghausen bei 546° . Phosphorpentasulfid $P_2 S_5$ krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in hellgelben Krystallen vom Schmelzpunkt 275° ; es siedet bei 524° .

Das gewöhnliche Phosphorpentasulfid zeigt in Schwefelkohlenstofflösung das Molekulargewicht $P_4 S_{10}$, doch existiert noch eine leichter lösliche Form mit niedrigerem Molekulargewicht (Stock und Thiel).

Chlorphosphor.

Mit Chlor vereinigt sich der Phosphor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung. Ist Phosphor im Überschusse vorhanden, so bildet sich flüssiges Phosphorchlorür PCl_3 ; bei überschüssigem Chlorgas dagegen festes Phosphorchlorid PCl_5 .

Phosphorchlorür, $P Cl_3$.

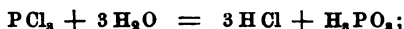
Synonyma: Phosphorus trichloratus; Phosphortrichlorid, Dreifach-Chlorphosphor; Trichlorure de phosphore (franz.); Phosphorous chloride (engl.); Трихлористый фосфоръ (trichloristi fosfor, russ.); Tricloruro de fósforo (span.).

Molekulargewicht 136,31. Erstarrungspunkt -112° . Siedepunkt 76° . Spezifisches Gewicht 1,613 bei 0° . Dampfdichte 140,18 ($H_2 = 2$); 4,875 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 77,44 Proz. Chlor, 22,56 Proz. Phosphor. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphorchlorürdampf enthalten nahezu 150 ccm Chlorgas und 25 ccm Phosphordampf.

Das Phosphorchlorür wird dargestellt, indem man Chlorgas über Darstellung.
Phosphor leitet:



Die Reaktion findet ohne äußere Wärmezufuhr statt, indem der Phosphor mit fahlem Lichte verbrennt (S. 369). Das überdestillierende Chlorür bildet eine wasserhelle, stark rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,613 bei 0°, besitzt einen sehr heftigen, zu Tränen reizenden Geruch, siedet bei + 76° und erstarrt bei - 111,8° (Wroblewski und Olszewski). Mit Wasser zerfällt das Chlorür unter Erhitzung in Salzsäure und phosphorige Säure:



mit rauchender Salzsäure reagiert es weniger heftig, es entwickelt sich ein regelmäßiger Strom von Chlorwasserstoffgas, aber die Mischung wird nicht heiß, sondern kühlt sich im Gegenteil unter die Anfangstemperatur ab, deswegen eignet sich diese Umsetzung besonders zur Darstellung der phosphorigen Säure (S. 367). Durch Sauerstoffaufnahme geht das Phosphorchlorür, an trockener Luft langsam, schnell beim Erwärmen mit trockenen Oxydationsmitteln, in Phosphoroxychlorid $POCl_3$ über.

Das Phosphorchlorür findet namentlich in der organischen Chemie Ver- Verwen-
wendung zur Darstellung von Säurechloriden, da es mit sehr vielen dung.
hydroxylhaltigen Substanzen so reagiert, daß das Hydroxyl durch Chlor ersetzt wird. Da sich daneben phosphorige Säure bildet, so darf man bei allen diesen Umsetzungen die Reaktionsmasse nur auf dem Wasserbade erwärmen, da bei höherer Erhitzung die phosphorige Säure unter Bildung von Phosphorwasserstoff zerfällt und daher leicht Explosionen eintreten. Zur Erkennung und Prüfung des Phosphorchlorürs dient die Siedepunktbestimmung. Das Phosphorchlorür geht bereits aus dem Wasserbade leicht und vollständig über, während die anderen Phosphorhalogenverbindungen wesentlich höhere Siedepunkte besitzen.

Phosphorchlorid, PCl_5 .

Synonyma: *Phosphorus pentachloratus* (lat.); *Phosphorpentachlorid*; *Pentachlorure de phosphore* (franz.); *Phosphoric chloride* (engl.); *Пятихлористый фосфоръ* (*pjatichloristi fosfor*, russ.); *Pentachloruro de fósforo* (span.).

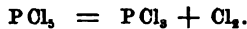
Molekulargewicht $PCl_5 = 206,87$. Schmelzpunkt unter Druck 148°. Siedepunkt etwa 148°. Prozentische Zusammensetzung: 14,89 Proz. Phosphor, 85,11 Proz. Chlor.

Phosphorchlorid bildet sich bei der Einwirkung überschüssigen Bildung und
Chlorgases auf weißen Phosphor. Man stellt es dar durch Überleiten Darstellung.
von Chlor über kühl gehaltenes Phosphortrichlorid bis zum Erstarren des Reaktionsproduktes:



Physikalische Eigenschaften.

Das Phosphorchlorid bildet eine feste weiße, oder doch nur schwach gelbliche, glänzende krystallinische Masse, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur sehr flüchtig ist und bei etwa 148° in den luftförmigen Zustand übergeht, ohne vorher zu schmelzen (vgl. S. 161). Erhitzt man aber die Verbindung in einem geschlossenen Rohre, so schmilzt sie unter dem so erhöhten Drucke bei 148° und erstarrt beim Erkalten in durchsichtigen Säulen. Überhitzt man das luftförmig gewordene Phosphorpentachlorid, so färbt sich der zunächst farblose Dampf grünlich, und diese Färbung nimmt mit der Temperatur zu. Die Ursache dieses höchst merkwürdigen Verhaltens liegt darin, daß sich freies Chlorgas bildet, indem das Phosphorchlorid sich in ganz ähnlicher Weise zersetzt, wie dies das Schwefeltetrachlorid bereits bei ganz niedriger Temperatur tut:



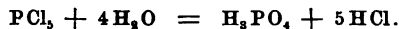
Hiermit stehen auch die Volumverhältnisse des Phosphorpentachlorids in vollem Einklange.

Molekulargewicht; Dissoziation in der Wärme.

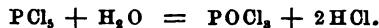
Das Volumgewicht des Phosphorchloriddampfes gibt nur bei möglichst niedrig gehaltener Temperatur in einer Atmosphäre von Chlorgas der Molekularformel PCl_5 , entsprechende Zahlen; in höheren Temperaturen nimmt das Volumgewicht beständig ab, indem das Chlorid in Phosphorchlorür und Chlor zerfällt, eine Dissoziation, welche bei 336° vollständig wird, so daß dann der Dampf ein Gemenge von PCl_3 und Cl_2 darstellt, welche beiden sich aber beim Erkalten wieder zu Phosphorchlorid vereinigen. Der Siedepunkt seiner Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff entspricht aber gut der Formel PCl_5 (Oddo und Serra).

Chemische Eigenschaften.

Das Phosphorchlorid, welches in ganz trockener Luft bei 100° bereits unverändert in farblosen Krystallen sublimiert, raucht an gewöhnlicher Luft sehr stark, indem der Phosphorchloriddampf sich mit dem Wasserdampf der Luft rasch umsetzt. In überschüssiges Wasser eingetragen, zersetzt sich das Chlorid sofort unter Zischen und starker Erhitzung. Die entstandene Flüssigkeit enthält Phosphorsäure und Salzsäure:



Läßt man dagegen wenig Wasser oder Wasserdampf (feuchte Luft) auf überschüssiges Phosphorchlorid einwirken, so entweicht Salzsäuregas, und es hinterbleibt flüssiges Phosphoroxychlorid:



Verwendung.

Phosphorchlorid findet namentlich in der organischen Chemie zur Darstellung von Chloriden Verwendung. Auf hydroxylhaltige Körper wirkt es in ähnlicher Weise ein wie das Phosphorchlorür, nur daß sich hier als Nebenprodukt nicht phosphorige Säure, sondern Phosphoroxychlorid bildet. Außerdem setzt es sich mit vielen sauerstoffhaltigen Kohlenstoffverbindungen so um, daß neben Phosphoroxychlorid organische Chloride entstehen, die an Stelle eines Sauerstoffatoms 2 Atome Chlor enthalten. Endlich kann das Phosphorpentachlorid auch in der Weise chlorierend wirken, daß der Wasserstoff organischer Verbindungen durch Chlor ersetzt wird, indem sich nebenbei Salzsäuregas und Phosphorchlorür bildet. Leitet man gleichzeitig Chlorgas durch die Mischung, so wird das Phosphorchlorür sogleich wieder

in Phosphorchlorid zurückverwandelt, welches wieder auf eine neue Menge der organischen Verbindung chlorierend einwirken kann. Daher ist das Phosphorchlorid ein sehr wirksamer Chlorüberträger; Kohlenwasserstoffe oder ähnliche Verbindungen, welche Chlorgas allein nicht oder doch nur sehr langsam aufnehmen, werden häufig sehr schnell und glatt unter Salzsäureentwicklung in Chlorverbindungen übergeführt, wenn man ihnen vor dem Einleiten des Chlorgases etwas Phosphorpentachlorid zugibt.

Reines Phosphorpentachlorid muß fast farblos sein und ein vollkommen trockenes Aussehen besitzen. Man bewahrt es in sehr sorgfältig geschlossenen Gefäßen aus Steingut oder Glas auf, deren gut eingeschliffene Stopfen mit Vaseline gedichtet oder mit geschmolzenem Paraffin umgossen werden. Ein einmal vernachlässigtes Phosphorpentachlorid fällt meist sehr rasch der völligen Zersetzung anheim, da es ständig Salzsäuregas entwickelt und die Gefäße infolge dieses Überdruckes nicht mehr dicht zu halten sind.

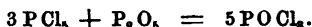
Prüfung
und Auf-
bewahrung.

Phosphoroxychlorid, POCl_3 .

Synonyma: Chlorphosphorsäure; Chlorphosphoryl; Oxychlorure de phosphore (franz.); Phosphoric oxychloride (engl.); Oxidcloruro de fósforo (span.).

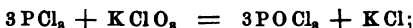
Molekulargewicht $\text{POCl}_3 = 152,19$. Schmelzpunkt $1,8^\circ$. Siedepunkt $107\frac{1}{2}^\circ$. Spezifisches Gewicht 1,712 bei 0° . Prozentische Zusammensetzung: 69,36 Proz. Chlor, 20,21 Proz. Phosphor, 10,43 Proz. Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Phosphoroxychloriddampf enthalten 50 ccm Sauerstoffgas, 25 ccm Phosphordampf und nahezu 150 ccm Chlorgas.

Phosphoroxychlorid bildet sich bei der Oxydation des Phosphorchlorürs und bei der Einwirkung von wenig Wasser oder Wasserdampf auf Phosphorchlorid, auch beim Erhitzen von Phosphorchlorid mit Phosphorpentoxyd:



Auch viele organische Sauerstoffverbindungen verwandeln das Phosphorchlorid in Phosphoroxychlorid.

Man stellt das Phosphoroxychlorid dar durch Eintragen von Kaliumchlorat in Phosphorchlorür, welches sich in einer mit Rückflußkühlung versehenen Retorte befindet:



auch aus Phosphorpentachlorid mit Borsäure oder mit Oxalsäure:



Wo es sich um Darstellung von Phosphoroxychlorid in großem Maßstabe handeln sollte, kann man auch phosphorsauren Kalk bei Gegenwart von Chlorgas mit Kohle oder Kohlenoxyd reduzieren.

Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die dem Phosphorchlorür sehr ähnlich riecht, aber erheblich höher siedet, nämlich bei $107\frac{1}{2}^\circ$ (Oddo); bei 151° hat der Dampf eine Dichte von 5,334, bei hoher Temperatur dehnt er sich sehr stark aus, scheint sich also zu zersetzen. Bei der Abkühlung in einer Kältemischung erstarrt das Phosphoroxychlorid, schmilzt aber wieder bei $1,8^\circ$.

Physikali-
sche Eigen-
schaften.

Chemische
Eigen-
schaften.

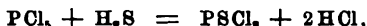
Das Phosphoroxychlorid wirkt auf Wasser unter Erhitzung ein:



Die Salze schwacher Sauerstoffsäuren werden beim Erhitzen mit Phosphoroxychlorid zersetzt unter Bildung von phosphorsauren Salzen neben dem Chlorid der entsprechenden Säure. In der organischen Chemie verlaufen diese Reaktionen meist sehr glatt, und das Phosphoroxychlorid dient daher zur Darstellung von Säurechloriden.

Phosphor-
sulfo-
chlorid.

Die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Schwefelverbindung, das Phosphorsulfochlorid PSCl_3 , erhält man durch Erhitzen von Phosphorchlorür mit Schwefel auf 130° im zugeschmolzenen Rohre, sowie durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Phosphorpentachlorid:



daher geben auch viele Sulfide (Schwefelantimon, Schwefelkohlenstoff) mit Phosphorpentachlorid das Phosphorsulfochlorid. Dieses ist flüssig, farblos, stark lichtbrechend und riecht aromatisch. Das spezifische Gewicht ist 1,682 bei 0° , der Siedepunkt 125° , der Schmelzpunkt -35° . Durch Wasser wird es allmählich in Phosphorsäure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff verwandelt.

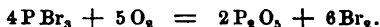
Chlorphos-
phorstick-
stoff.

Chlorphosphorstickstoff $\text{P}_3\text{N}_3\text{Cl}_3$ erhält man, wenn das Produkt der Einwirkung von Phosphorchlorid auf Ammoniak mit Äther ausgezogen und letzterer verdunstet wird. Bildet sich auch, wenn ein Gemisch von 1 Tl. Phosphorchlorid und 2 Tln. Salmiak erhitzt wird. Krystallisiert aus Chloroform oder Schwefelkohlenstoff in farblosen, rhombischen Prismen, die bei 114° schmelzen. Siedet bei 254.5° (Stokes). Unlöslich in Wasser.

Phosphor mit Brom, Jod, Fluor.

Phosphor-
tribromid
und -penta-
bromid.

Mit Brom bildet der Phosphor ganz analoge Verbindungen wie mit Chlor. Man löst weißen Phosphor in Schwefelkohlenstoff, kühlt in Eiswasser ab und läßt flüssiges Brom zutropfen. Das in Schwefelkohlenstoff schwer lösliche Phosphortribromid PBr_3 scheidet sich in derben, zitronengelben oder roten Krystallen aus. Beim Erwärmen schmilzt es leicht zu einer roten Flüssigkeit, bildet dann einen roten Dampf, der aber schon bei 100° in Brom und Phosphortribromid zerfällt. Das Phosphortribromid ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkte 172° und dem spezifischen Gewichte 2,925 bei 0° . Von dem Phosphorchlorür unterscheidet es sich dadurch, daß es die Haut und Papier gelb färbt und brennbar ist:



Jodphos-
phor.

Gegen Jod verhält sich der Phosphor wesentlich anders. Er verbindet sich ebenfalls leicht damit, aber die beim Chlor und Brom so charakteristische Pentahalogenverbindung ist nicht zu erhalten, statt dessen außer dem Trijodid PJ_3 noch ein Jodür PJ_4 , welches vielleicht dem flüssigen Phosphorwasserstoff analog ist; die Formel ist nach Troost zu verdoppeln, also P_2J_4 analog dem P_2H_4 .

Phosphor-
jodür.

Phosphorjodür bildet orangerote, lange, biegsame Prismen, die bei 110° schmelzen und durch Wasser sogleich, analog den Chlorverbindungen des Phosphors, zersetzt werden. Sie müssen in zugeschmolzenen Glasröhren aufbewahrt werden. Man erhält es durch Behandlung von Phosphor mit Jod in Schwefelkohlenstoff.

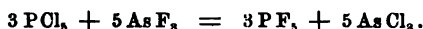
Phosphor-
jodid.

Phosphorjodid PJ_3 ist eine dunkelrote, krystallinische Masse, die bei 61° schmilzt (Besson); es ist zerfließlich und zersetzt sich mit Wasser

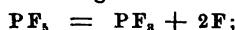
und ebenso in feuchter Luft unter Bildung von Jodwasserstoff, phosphoriger Säure und Abscheidung gelber flockiger Massen. Auch diese Verbindung wird durch Einwirkung von Jod auf in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor erhalten.

Phosphorfluorür PF_3 ist ein farbloses, an der Luft nicht rauchendes Gas, welches sich zu einer bei -95° siedenden und bei -160° erstarrenden Flüssigkeit verdichten läßt. Man erhält es durch Erhitzen von Fluorblei mit Phosphorkupfer in einem Metallrohr oder durch Eintropfen von Fluorarsen AsF_3 in Phosphorchlorür. Phosphorfluorür.

Das Phosphorfluorid PF_3 entsteht durch Umsetzung von Phosphorchlorid mit Fluorarsen: Phosphorfluorid.



Es schmilzt bei -83° und siedet bei -75° . Bei hoher Temperatur und unter dem Einflusse elektrischer Entladung zersetzt es sich nach der Gleichung



bei gewöhnlicher Temperatur greift es Glas nicht an. Mit Stickstoffdioxid bildet es eine feste, weiße, krystallinische Verbindung $PN_2O_2F_3$, welche nur bei niedriger Temperatur beständig ist. Mit wenig Wasserdampf bildet das Phosphorfluorid Phosphoroxyfluorid POF_3 , welches ebenfalls farblos und gasförmig ist, bei -50° sich verflüssigt, bei noch niedriger Temperatur fest wird und im flüssigen Zustande bei gewöhnlicher Temperatur einen Druck von 15 Atmosphären ausübt; von Wasser wird das luftförmige Phosphoroxyfluorid aufgenommen, aber nicht im unveränderten Zustande; die Lösung enthält Phosphorsäure und Flußsäure.

Verbindungen, welche außer Phosphor und Halogen noch Wasserstoff enthalten, bilden sich durch Addition von Halogenwasserstoffsäuren an Phosphorwasserstoff PH_3 und entstehen auch durch Einwirkung der Halogenwasserstoffsäuren auf Phosphoniumhydroxyd $PH_4(OH)$ (S. 355). Bei diesen Phosphoniumhalogenverbindungen, welche im Anschluß an die Ammoniumsalze bei den Alkalien behandelt werden sollen, ist bemerkenswert, daß die Beständigkeit des Jodphosphoniums PH_4J eine große ist, während die entsprechende Verbindung des Broms wenig beständig, die des Chlors höchst zersetzlich ist und eine entsprechende Fluorverbindung überhaupt noch nicht dargestellt werden konnte. Phosphoniumhalogenverbindungen.

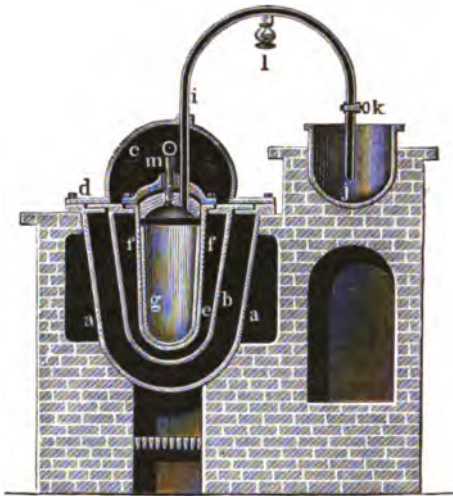
Chemische Technik und Experimente.

Zur Darstellung des Phosphors für Demonstrationszwecke bereitet man sich etwas Natriummetaphosphat, indem man Phosphorsalz im Platintiegel bis zum ruhigen Schmelzen erhitzt. Die gepulverte Schmelze mischt man mit Aluminiumfeile und Sand. Erhitzt man die Mischung in einem vorher mit Wasserstoffgas gefüllten Rohre, so beginnt eine lebhaftere Reaktion und weißer Phosphor destilliert in die mit Wasser gefüllte Vorlage über (Rossel und Frank). Darstellung von Phosphor im kleinen.

Die Darstellung des Phosphors im großen beruht auf der elektrischen Schmelzung von Phosphaten mit Quarzsand und Kohle (S. 339). Um den so gewonnenen weißen Phosphor in roten Phosphor umzuwandeln, bedient man sich eines geschlossenen Kessels *f* mit Porzellaneinsatz *g* (Fig. 157 a. f. S.). Zur gleichmäßigen Erhitzung des weißen Phosphors ist die Feuerung keine direkte, sondern um den Kessel *f* sind noch zwei weitere Kessel *b* und *a* Darstellung von rotem Phosphor im großen.

angeordnet, von denen der äußere Kessel *a* mit einer Legierung von gleichen Teilen Zinn und Blei angefüllt wird, während der Zwischenraum *e* zwischen *f* und *b* Sand enthält. Man trocknet den Phosphor sorgfältig ab, gibt ihn in den Porzellaneinsatz *g*, schließt den Deckel *m* und den Hut *c* und erhitzt

Fig. 157.



Darstellung von rotem Phosphor.

allmählich, wobei Luft, Feuchtigkeit und Phosphorwasserstoff durch das Rohr *i*, den Hahn *k* und das mit Wasser und etwas Quecksilber beschickte Kesselchen *j* entweichen. Dann erhält man längere Zeit auf der Temperatur von 260° , schließt den Hahn *k* und läßt erkalten. Diese Apparatur läßt sich im kleinen leicht durch ein Glaskölbchen nachahmen, welches man vor dem Einbringen des weißen Phosphors, um Entzündungen zu vermeiden, mit trockenem Kohlendioxydgas anfüllt und mit einem unter Quecksilber tauchenden Gasableitungsrohr versieht. Der Glasapparat gewährt dann den Vorteil, daß man die Umwandlung des Phosphors an der Farbenänderung direkt

beobachten kann. Der als Rohprodukt erhaltene rote Phosphor ist nie frei von unverändertem weißem Phosphor. Zur Reinigung schüttelt man ihn mit einer Chlorcalciumlösung vom spezifischen Gewicht 1,34 unter Zusatz von etwas Schwefelkohlenstoff, wobei der rote Phosphor untersinkt, eine Lösung des weißen Phosphors in Schwefelkohlenstoff aber auf der Chlorcalciumlauge schwimmt. Durch Auskochen mit konzentrierter Natronlauge kann der rote Phosphor vollends von weißem Phosphor befreit werden; das Handelsprodukt ist aber selten rein.

Die Eigenschaften des Phosphors werden durch folgende Versuche veranschaulicht.

Experi-
mente mit
Phosphor.

1. Die Verbrennung des Phosphors wird zweckmäßig auf einem Porzellanteller in einem Schälchen vorgenommen und eine trockene Glasglocke über den Teller gestülpt. Das gebildete Phosphorperoxyd sammelt sich auf dem Teller und an den Wänden der Glocke an (Fig. 30, S. 108; vgl. auch Darstellung von Phosphorperoxyd, S. 365).
2. Entzündung des Phosphors durch Reiben eines Stückchens Phosphor in einer unglasierten Reibschale.
3. Verbrennung unter Wasser durch Sauerstoffgas. Zu diesem Versuche bringt man etwas Phosphor in ein weites Reagirrohr, gibt Wasser darauf, erwärmt im Wasserbade bis zum Schmelzen des Phosphors und leitet hierauf aus einem Gasbehälter Sauerstoffgas zu dem Phosphor (Fig. 158). Das untere Ende der Zuleitungsröhre besteht zweckmäßig aus einem Messingrohre, welches an das Glasrohr mittels eines Stückchens vulkanisierten Kautschuks angepaßt ist.
4. Um die Selbstentzündung des Phosphors in feiner Verteilung zu erläutern, löst man etwas Phosphor in Schwefelkohlenstoff und trinkt mit dieser Lösung Papierstreifen, welche man an der Luft trocknen läßt. Sowie das Lösungsmittel verdunstet ist, fangen die Streifen von selbst Feuer und verbrennen mit glänzendem Lichte.
5. Das Leuchten des Phos-

phors im Dunkeln zeigt man, indem man mit einer Phosphorstange in verdunkeltem Baume an einer Tafel schreibt. 6. Die Flüchtigkeit des Phosphors mit Wasserdämpfen zeigt sich, wenn man Phosphorstreichhölzer oder sonstige weißen Phosphor enthaltende Materialien aus einem Kölbchen mit langem aufsteigendem Kondensationsrohre und absteigendem Kühler der Destillation mit Wasser unterwirft. Da, wo die Dämpfe in den abgekühlten Teil des Kühlrohres einströmen, bemerkt man im Dunkeln einen leuchtenden Ring. In der Vorlage findet man unter dem überdestillierten Wasser Phosphorkügelchen. Dieser Versuch findet auch in der forensischen Chemie

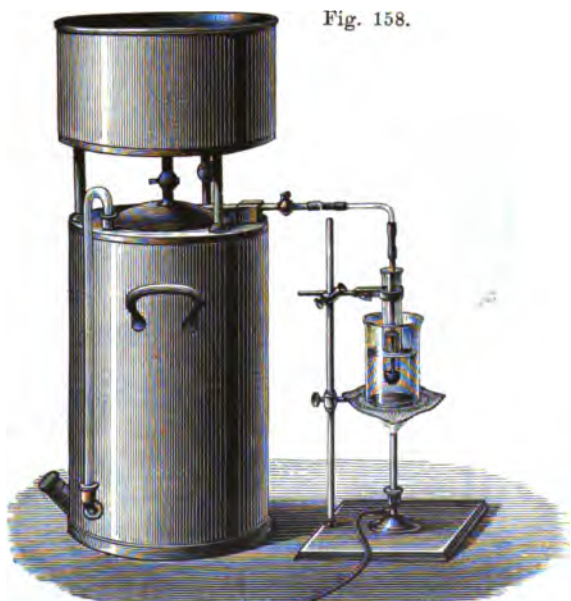


Fig. 158.

Verbrennung von Phosphor unter Wasser.

Anwendung, wenn es sich um den Nachweis des Phosphors bei Vergiftungen in Organen, im Mageninhalte, in Speisen handelt (Mitscherlichs Verfahren).

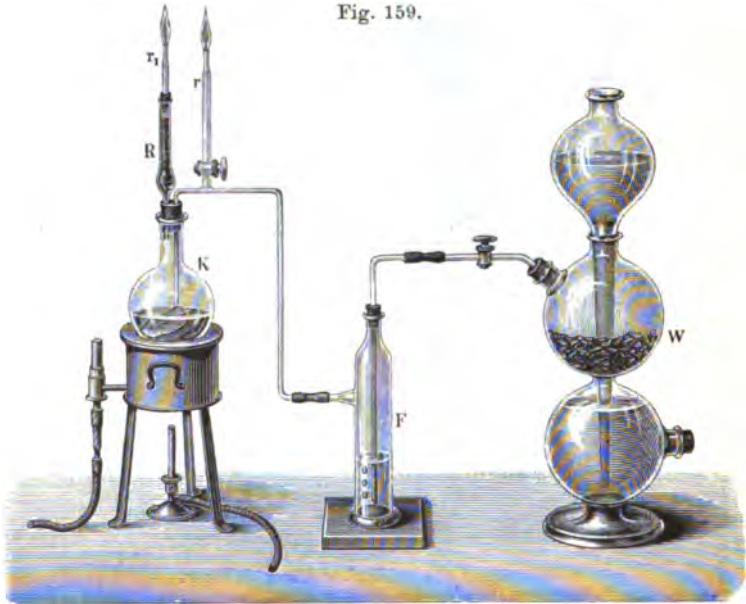
Mischt man Phosphordampf mit einem sauerstofffreien Gase, so genügt der Zutritt einer sehr kleinen Menge von Sauerstoff zur Oxydation des Phosphordampfes, welche mit Lichterscheinung verbunden ist. Beim Ausströmen eines solchen phosphordampfhaltigen Gases in die Luft bildet sich daher eine, namentlich im Dunkeln sehr deutlich sichtbare kühle Flamme (Smithells). Zur Demonstration dieser merkwürdigen Erscheinung bringt man in einen mit Kohlendioxyd gefüllten Kolben mit seitlichem Tubus von etwa $\frac{1}{2}$ Liter Inhalt etwas Watte, wirft darauf einige Stückchen Phosphor und erwärmt auf dem Wasserbade, bis der Phosphor geschmolzen und von der Watte wie von einem Dochte aufgesogen ist. Dann leitet man durch den seitlichen Tubus mittels eines möglichst weiten Zuleitungsrohres, am besten aus

einer Stahlflasche, einen sehr schnellen Kohlendioxydstrom hindurch. Aus dem Halse des Kolbens lodert dann eine ziemlich große, namentlich im verdunkelten Zimmer gut sichtbare Flamme heraus, welche so kühl ist, daß man ruhig die bloße Hand hineinhalten kann.

Dusarts
Nachweis
des Phos-
phors.

Sehr charakteristisch für den freien Phosphor ist auch die smaragdgrüne Färbung, welche bereits eine sehr kleine Menge von Phosphordampf der Wasserstoffflamme erteilt (Fig. 159). Man entwickelt das Wasserstoffgas in *W* aus reinen Materialien, wäscht es in *F* mit Silbernitratlösung und entzündet es dann bei *r*, wobei die Flamme farblos und fast unsichtbar sein muß. Will man dies wirklich erreichen, so darf man freilich nicht, wie in

Fig. 159.



Phosphorhaltiger Wasserstoff brennt mit smaragdgrüner Flamme.

(Dusarts Nachweis des Phosphors.)

W Wasserstoffapparat, F Waschflasche mit Silbernitrat, r Wasserstoffkontrollflamme, r₁ phosphordampfhaltige Flamme, K Untersuchungsobjekt.

der Figur gezeichnet, das Wasserstoffgas direkt aus einer Glasspitze austreten lassen, sondern muß eine Platinspitze oder allenfalls auch einen Specksteinbrenner anwenden. Erweist sich die Flamme als farblos, das Wasserstoffgas also als rein, so läßt man es durch den Kolben *K* treten, in dem das auf Phosphor zu prüfende Untersuchungsobjekt auf dem Wasserbade erwärmt wird. Das Kaliorohr *R* befreit das austretende Wasserstoffgas von beigemengtem Schwefelwasserstoff und die Flamme *r₁* erscheint, namentlich wenn man eine lange enge Glasröhre über die Flamme schiebt, in ihrer ganzen Ausdehnung leuchtend smaragdgrün gefärbt, wenn das Untersuchungsobjekt freien Phosphor enthält. *r* und *r₁* werden zweckmäßig mit Platinspitzen versehen, da Glasspitzen, sobald sie heiß werden, der Wasserstoffflamme in störender Weise die gelbe Natriumfärbung verleihen.

Wenn man den Apparat in der Weise vereinfacht, daß das phosphorhaltige Untersuchungsobjekt direkt mit Zink und Schwefelsäure in Berührung gebracht wird (Blondlot), so gibt nicht nur Phosphor selbst, sondern auch die durch naszierenden Wasserstoff in Phosphorwasserstoff übergehenden Produkte seiner Autoxydation die Dusart'sche Reaktion; die normalen Phosphorverbindungen des Tierkörpers und selbst ihre Fäulnisprodukte stören nicht (Halász). Störend wirken aber dann unreine Materialien, namentlich phosphorhaltiges Zink. Diese Fehlerquelle vermeidet Muckerji, indem er das Prüfungsobjekt im Dunkeln mit Zink und Schwefelsäure zusammenbringt und den Nachweis der Phosphordämpfe auf die Leuchterscheinung gründet, welche sich beim Zutritt geringer Luftmengen einstellt. Diese Erscheinung zeigt das Phosphorwasserstoffgas unter diesen Umständen nicht, sondern nur der Phosphordampf selbst.

Um Phosphorperoxyd im kleinen darzustellen, genügt die auf S. 108 in Fig. 30 abgebildete Vorrichtung. Zur Darstellung größerer Mengen des Peroxyds bedient man sich nach Grabowsky des in Fig. 160 gezeichneten Apparates. Er besteht aus einem unten offenen, 0,35 m hohen, 0,31 m weiten Zylinder aus Weißblech *a*, mit dem etwa 25 mm weiten, innen umgebenen Schornsteine *b*. Unter den Zylinder, der von einem Dreifuß getragen wird, stellt man ein Glasgefäß *g* mit einem Blechrichter *h*, so daß zwischen *h* und dem Zylinder *a* eine Spalte übrig bleibt, durch welche Luft hindurchtreten kann. Der Phosphor wird bei *e* in den beweglichen, vorher erhitzten Kupferlöffel *d* in kleinen Stückchen eingebracht und der Luftzutritt durch einen ausgeschnittenen Korkstopfen *c*, den man auf den Schornstein *b* aufsetzt, geregelt. Das Phosphorperoxyd (etwa $\frac{1}{3}$ der berechneten Menge) sammelt sich in dem Glasgefäße *g*, welches sofort nach der Beendigung der Operation sorgfältig verschlossen werden muß, um das Zerfließen des Phosphorperoxyds zu verhüten. Neuerdings wird auch zur technischen Darstellung von Phosphorperoxyd der Phosphor nach dem Vorschlage von Goldschmidt in geschmolzenem Zustande in einer mit Docht versehenen Lampe verbrannt.

Um gewöhnliche dreibasische Phosphorsäure H_3PO_4 darzustellen, erhitzt man 130 g weißen Phosphor mit 1400 ccm Salpetersäure vom spezi-

Nachweis von freiem Phosphor neben Phosphorverbindungen.

Fig. 160.



Darstellung von Phosphorperoxyd.

Apparat von Grabowsky zur Darstellung von Phosphorperoxyd.

Darstellung von Phosphorsäure.

fischen Gewicht 1,20 in einer Retorte mit geräumiger Vorlage auf dem Gasofen. Der Phosphor schmilzt, und dann geht die Einwirkung ruhig von statten. Von Zeit zu Zeit muß das Destillat zurückgegossen werden. Wenn der Phosphor völlig in Lösung gegangen (nach 10 bis 12 Stunden), wird in einer Platinschale eingedampft, bis eine mit dem Glasstabe entnommene Probe mit konzentrierter Schwefelsäure und Eisenvitriollösung (S. 185) keine Reaktion auf Salpetersäure mehr gibt. Die Temperatur darf 188° nicht übersteigen. Die Säure darf, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, keinen Gehalt an phosphoriger Säure zeigen. Dann wird mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt, bis auch beim Stehen kein Schwefelarsen mehr herausfällt, mit etwas Wasser verdünnt, filtriert und wiederum langsam eingedampft, bis ein eingetauchtes Thermometer 160° zeigt.

Experi-
mente mit
Phosphor-
säure.

Um das merkwürdige Verhalten der dreibasischen Phosphorsäure gegen Alkalien, alkalische Erden und Schwermetalle, sowie ihren Übergang in Metaphosphorsäure und in Pyrophosphorsäure zu demonstrieren, geht man am einfachsten von dem gewöhnlichen phosphorsauren Natron $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ und von dem Phosphorsalz $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ aus. Man löst zunächst diese Salze in Wasser und zeigt, daß beide Lösungen gegen Phenolphthalein neutral reagieren. Dann gibt man zu der Lösung des phosphorsauren Natriums etwas rote Lackmuslösung und zeigt, daß sie dadurch gebläut wird, daß also das Natriumphosphat Na_2HPO_4 gegen Lackmus alkalisch reagiert. Dann stellt man eine Lösung von reinem Silbernitrat her und zeigt, daß sie gegen Lackmus ganz neutral reagiert, also blaues Lackmuspapier nicht rötet. (Sollte diese Lösung diesen Reinheitsansprüchen nicht genügen, so schüttelt man sie mit etwas aufgeschlämmtem Silberhydroxyd; das Filtrat ist dann ganz neutral.) Wird nun die neutrale

Fig. 161.



Darstellung von Phosphoressequioxyd.

Silbernitratlösung zu der alkalischen Natriumphosphatlösung hinzugegeben, so fällt gelbes Silberphosphat Ag_3PO_4 und die Flüssigkeit reagiert stark sauer von freier Salpetersäure. Ähnliche Experimente, wenn auch weniger schlagend, lassen sich mit phosphorsaurem Natrium und den Chloriden der alkalischen Erden anstellen. — Nun glüht man kleine Proben von Natriumphosphat, sowie von Phosphorsalz in Platintiegeln, bis die anfangs sich aufblähende Masse nicht nur alles Kristallwasser, sondern auch das Konstitutionswasser (das Phosphorsalz auch alles Ammoniak) verloren hat und ruhig schmilzt. Man löst Proben des so dargestellten Pyrophosphats $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und Metaphosphats NaPO_3 in Wasser und zeigt, daß sie mit Silbernitrat weiße Niederschläge geben, deren Filtrate nicht mehr sauer reagieren. Diese Silbersalze werden in Wasser suspendiert und durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Salzsäure zersetzt; die Filtrate sind freie Pyrophosphorsäure und Metaphosphorsäure. Nur die letztere gibt Niederschläge mit einer filtrierten Lösung von Hühnereiweiß in Wasser, sowie mit einer Chlorbaryumlösung.

Darstellung
von Phos-
phoressequi-
oxyd.

Zur Darstellung von Phosphoressequioxyd P_4O_6 bringt man ein Stück Phosphor in eine an dem Ende *a* zur feinen Spitze ausgezogene Glasröhre (Fig. 161) und verbindet das Ende *b* derselben mit der Wasserluftpumpe oder einem Aspirator. Erhitzt man hierauf den Phosphor und läßt das Wasser des Aspirators tropfenweise ausfließen, oder setzt die Wasserluftpumpe in Gang, so dringt die Luft durch die Spitze *a* ein und ihr Sauerstoff verbindet sich mit dem Phosphor, wenn letzterer im Überschusse vorhanden bleibt, zu Phosphoressequioxyd, welches sich im oberen Teile der Röhre als Sublimat anlagert. An die Luft gebracht, entzündet es sich, da ihm immer Phosphorpartikelchen anhaften.

Krystallisierte phosphorige Säure erhält man, indem man Phosphorchlorür PCl_3 so lange in konzentrierte Salzsäure eintropft, bis das Phosphorchlorür nicht mehr einwirkt. Die Reaktion verläuft unter spontaner Erkaltung und starker Entwicklung von Chlorwasserstoff. Man destilliert das überschüssige Phosphorchlorür aus dem Wasserbade ab; nach dem Erkalten erstarrt der Rückstand zu krystallisierter phosphoriger Säure.

Darstellung von phosphoriger Säure.

Um Unterphosphorsäure darzustellen, bringt man in eine Anzahl Glasröhren *a b* (Fig. 162), welche bei *b* zu einer Spitze ausgezogen sind, Phosphorstangen, legt 12 bis 20 Stück derselben in einen Glasrichter, welcher auf eine Flasche gesteckt ist, in der sich 25 prozentige Natriumacetatlösung befindet, und überdeckt das Ganze mit einer offenen Glasglocke (Fig. 162 und 163).

Darstellung der Unterphosphorsäure.

Das durch langsame Verbrennung des Phosphors gebildete Gemisch von viel Phosphorsäure mit wenig Unterphosphorsäure und phosphoriger Säure tropft in die Flasche herab und löst sich in der Natriumacetatlösung auf. Nach einiger Zeit scheidet sich das schwer lösliche saure unterphosphorsaure Natrium in monoklinen Krystallen ab. Schließlich saugt man den Krystallbrei ab, löst das Salz in Wasser und fällt mit Bleiacetat. Aus dem Bleisalz $\text{Pb}_2\text{P}_2\text{O}_6$ erhält man die freie Säure durch Zersetzen mittels Schwefelwasserstoff, Eindampfen in einer Platinschale bis 130° und Abkühlen unter 0° .

Fig. 162.



Fig. 163.



Darstellung des Phosphorwasserstoffgases.

Darstellung von Unterphosphorsäure.

Zur Darstellung selbstentzündlichen Phosphorwasserstoffgases füllt man ein kleines, etwa 60 ccm fassendes Kölbchen zu $\frac{1}{4}$ mit sehr konzentrierter Kalilauge, bringt ein paar Stückchen Phosphor hinein und erwärmt gelinde im Sandbade. Das Gas entwickelt sich bald, und man erkennt dies daraus, daß sich an der Mündung des Kolbens Flämmchen zeigen. Erst wenn diese auftreten, befestigt man luftdicht an den Kolben eine ziemlich weite Gasleitungsröhre, die unter das Wasser der pneumatischen Wanne taucht. Um Verstopfungen und Explosionen zu verhüten, wendet man aber noch besser orangefarbenen Phosphor (Phosphor III, S. 341) an, füllt den damit beschickten Kolben mit Wasserstoffgas und gibt dann erst durch ein auf das Gaszuleitungsrohr aufgesetztes Trichterchen die Kalilauge zu.

Jede an die Luft aus der pneumatischen Wanne tretende Gasblase entzündet sich von selbst und verbrennt mit weißer, glänzender Flamme, während sich ein spiralig gewundener, regelmäßiger Ring von weißem Rauche erhebt, der ruhig in die Höhe steigt und sich dabei beständig erweitert (Fig. 164 a. f. S.).

Rauchringe.

In noch bequemerer Weise erhält man sehr schöne Rauchringe, indem man ein Spitzglas zu zwei Drittel mit Wasser füllt, eine 1 cm dicke Schicht trockener Sägespäne darauf streut und nun einige Stückchen Phosphorcalcium einwirft.

Um zu zeigen, daß nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas durch salpetrige Säure sofort in selbstentzündliches verwandelt wird, stellt man zweckmäßig nachstehenden Versuch an: Aus einem Gemische von Phosphor, konzentrierter Kalilauge und dem doppelten Volumen Alkohol entwickelt

man nichtselbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas und leitet das sich leicht und regelmäßig entwickelnde Gas in eine kleine Porzellanschale, die mit reiner, von aller Untersalpetersäure (durch Erwärmen und Durchleiten von Kohlendioxyd) befreiter Salpetersäure von 1,34 Volumgewicht gefüllt ist. Die Gasblasen steigen darin auf, ohne daß Entzündung erfolgt. Fügt man nun zu der Säure einen oder zwei Tropfen roter rauchender Salpetersäure, so beginnt sofort jede Gasblase sich an der Luft zu entzünden. Sowie man eine größere Menge von roter Salpetersäure zusetzt, verschwindet die Selbstentzündlichkeit des Gases wieder, weil dann der flüssige Phosphorwasserstoff schon in der Flüssigkeit weiter zersetzt wird.

Vollkommen reines, von Wasserstoff freies Phosphorwasserstoffgas erhält man durch nachstehendes Verfahren:

Darstellung
von reinem
Phosphor-
wasserstoff-
gas

Erbsengroße Stücke von Jodphosphonium, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, bringt man in ein Glasgefäß, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropfen einen Scheidetrichter (Tropftrichter, S. 317, Fig. 150) und

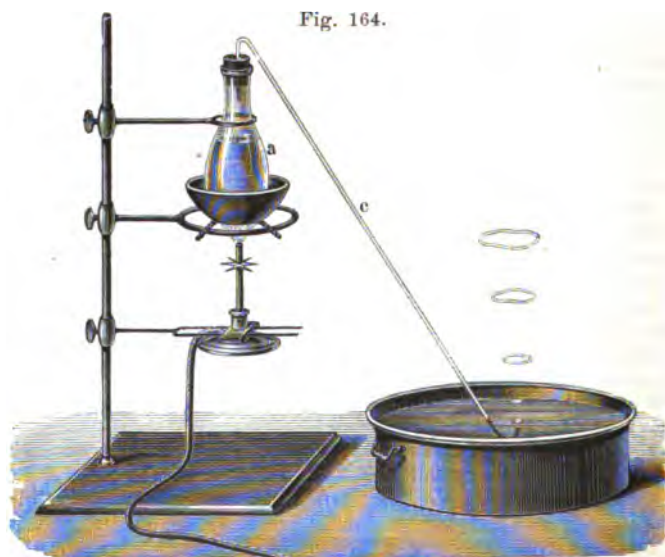


Fig. 164.

und von

Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

eine Gasleitungsröhre trägt. Läßt man aus dem Trichter tropfenweise konzentrierte Kalilauge auf das Jodphosphonium fließen, so entwickelt sich ein sehr regelmäßiger Strom von Phosphorwasserstoffgas, welches vollkommen rein ist. 7 g Jodphosphonium liefern nahezu 1 Liter Gas.

Jodphos-
phonium.

Um das zu diesem Versuche nötige Jodphosphonium darzustellen, fügt man zu einer Lösung von 10 Tln. Phosphor in Schwefelkohlenstoff nach und nach unter guter Abkühlung $17\frac{1}{2}$ Tle. Jod in kleinen Portionen, destilliert dann den Schwefelkohlenstoff ab, zuletzt in einem Strome trockener Kohlensäure, verbindet dann die Retorte mit einer langen, weiten Glasöhre und gießt durch ein Trichterrohr 5 Tle. Wasser in kleinen Portionen hinzu. Alsbald verdichtet sich unter heftiger Reaktion Jodphosphonium in dem weiten Glasrohre, während Jodwasserstoff entweicht. Schließlich wird die Retorte zuerst gelinde, dann zum schwachen Glühen erhitzt und so alles Jodphosphonium in das Glasrohr getrieben. Nach dem Erkalten zerschlägt man es und erhält so das Jodphosphonium in dicken, salmiakähnlichen Krusten.

Die Darstellung des Phosphorchlorürs bietet Gelegenheit, die Entzündung des Phosphors im Chlorgase zu zeigen. Zu diesem Zwecke bringt man auf den Boden einer Retorte frisch ausgeglühten Sand und nachdem man sie zur Vermeidung der Feuersgefahr mit trockenem Kohlendioxyd gefüllt hat, welches man durch den Hals der Retorte zuleitet, wirft man sorgfältig mit Filtrierpapier abgetrocknete Stücke weißen Phosphors durch den Tubus der Retorte auf den Sand. Dann fügt man in den Tubus ein knieförmig gebogenes, bis dicht an die Phosphorstücke reichendes Glasrohr und leitet dadurch trockenes Chlorgas in schnellem Strome zu. Der Phosphor schmilzt und verbrennt mit fahler Flamme zu Phosphorchlorür. Um die Bildung des Chlorids zu vermeiden, erhitzt man, während des Einleitens von Chlorgas, die Retorte bis nahe zum Siedepunkte des Phosphors. Das Chlor befindet sich so stets in einer Atmosphäre von überschüssigem Phosphordampf, und das Phosphorchlorür destilliert in die Vorlage über. Man unterbricht die Operation, bevor noch aller Phosphor verschwunden ist.

Darstellung von Phosphorchlorür als Vorlesungsversuch.

Handelt es sich nicht um ein Vorlesungsexperiment, so kann man den Apparat sehr viel einfacher einrichten. Man trägt weißen (oder auch roten) Phosphor in Phosphorchlorür ein und leitet unter Kühlung mit kaltem Wasser in die in einem Kolben befindliche Lösung durch ein weites Glasrohr so lange Chlorgas ein, bis die Gewichtszunahme der Umwandlung des angewandten Phosphors in Phosphorchlorür entspricht. Dieses Verfahren, welches freilich voraussetzt, daß man sich bereits im Besitze einer kleinen Menge von Phosphorchlorür befindet, ist außerordentlich bequem und dient auch zur fabrikmäßigen Darstellung des Chlorürs.

und im großen.

Die Technik bedarf der Chloride des Phosphors in einigen organischen Betrieben; sie dienen als Hilfsmaterialien bei der Darstellung einiger Farbstoffe, Medikamente und Genußmittel, z. B. bei der Darstellung des Saccharins. Zur Fabrikation des Phosphorpentachlorids geht man nach älteren Vorschriften von einer Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff aus; man erhält jedoch ein reineres Produkt, wenn man Phosphorchlorür oder eine Lösung von weißem Phosphor in Phosphorchlorür so lange mit trockenem Chlorgas behandelt, bis dieses unverändert durchgeht, und dann das überschüssige Chlor durch einen Strom von Kohlendioxyd verjagt.

Fabrikation von Phosphorchlorid.

Arsen, As.

Synonyma: Σανδαράχη, Ἀρσενικόν (*sandarache, arsenikon, griechisch*); *Arsenicum metallicum* (*lat.*); *Scherbenkobalt, Fliegenstein* (*hüttenmännisch*); *Arsenic* (*franz. u. engl.*); Мышьяк (*müschiak, russ.*); *Arsénico* (*span.*).

Atomgewicht As = 74,45. Molekulargewicht As₄ = 297,80. Schmelzpunkt unter Druck etwa 480°. Siedepunkt 450°. Spezifisches Gewicht 5,73 bei 14°. Drei- und fünfwertig.

Arsen findet sich in der Natur wohl gediegen, aber viel häufiger in Verbindung mit anderen Elementen: Sauerstoff, Schwefel, und namentlich mit Metallen, auch mit Edelmetallen. Kleinere Mengen von Arsen finden sich als Beimengung in manchen Antimonerzen, Zink- und Zinnerzen, Eisenerzen, namentlich Schwefelkiesen, in Braunkohle und Steinkohle, im bituminösen Schiefer und Kalkstein, und auch im käuflichen Schwefel und Phosphor; auf diese Weise werden

Vorkommen.

aus solchen Materialien bereitete Präparate arsenhaltig. Auch in den eisenhaltigen Mineralquellen finden sich meist geringe Mengen als arsenige Säure. Reichliche Mengen von Arsen enthalten die Mineralwässer von Levico und Roncegno in Südtirol, sowie die Guberquelle in Bosnien. Käufliches Zink (mit Ausnahme des elektrolytisch gewonnenen) ist immer arsenhaltig, daher auch das aus solchem Zink dargestellte Messing. Manchen technisch angewandten Metallegierungen setzt man absichtlich Arsen zu; so z. B. dem Schrotmetall, aus welchem die Bleischrote gegossen werden, damit es sich leichter körnt (0,3 bis 1,0 Proz. Arsen); ferner denjenigen Kupferzinnlegierungen, bei denen man ein hohes Lichtreflexionsvermögen wünscht, und die als Spiegelmetall im Handel sind. (Über Spiegelmetalle vgl. unten bei Silber.)

Gewinnung.

Das Arsen wird im großen durch Sublimation aus dem Arsenkies (Mispickel) gewonnen. Der Arsenkies FeAsS zerfällt dabei in sublimierendes Arsen und Schwefeleisen FeS . Im kleinen erhält man das Arsen durch Sublimation eines innigen Gemenges von Arsensesquioxid und Kohle (vgl. S. 378).

Physikalische Eigenschaften.

Das Arsen hat eine stahlgraue Farbe, vollkommenen Metallglanz und ein blättrig-kristallinisches Gefüge; wohlausgebildete Krystalle zeigen sich, gewöhnlich spitze Rhomboëder, dem hexagonalen Systeme angehörig. Es ist spröde, zerspringt unter dem Hammerschlage und läßt sich pulvern. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich ohne zu schmelzen gegen 450° und verdichtet sich beim Erkalten in Krystallen; beim Erhitzen im geschlossenen Rohre schmilzt es unter dem Drucke seiner Dämpfe bei etwa 480° . Wird der Versuch im kleinen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre vorgenommen, so setzt sich das sublimierende Arsen in der Glasröhre als ein dunkler, glänzender, spiegelnder Anflug, als sogenannter Arsenspiegel ab. Sein Dampf besitzt einen sehr unangenehmen, knoblauchartigen Geruch, ist farblos und besitzt zwischen 564 und 860° eine Dichte, welche zeigt, daß sein Molekül aus 4 Atomen besteht (berechnet für As_4 10,4; gefunden 10,2 bis 10,6). Beim Erhitzen auf Weißglut tritt bei diesem Dampfe eine Volumvermehrung auf mehr als das Doppelte ein, welche den Zerfall der vieratomigen Moleküle anzeigt, die für das einfache Molekül As berechnete Dichte ist aber bis jetzt nicht erreicht worden.

Reguläres gelbes Arsen.

Was die stärkste Ofenhitze nicht vermag, bewirkt das Sonnenlicht bei gewöhnlicher Temperatur und selbst bei -180° in wenigen Sekunden: die metalloide Form des Arsens As_4 wird durch Belichtung gespalten und in Atome zerlegt, wie dies z. B. von den Halogenverbindungen des Silbers schon lange bekannt ist. Das Resultat dieser Spaltung ist das metallische Arsen, welchem nach allem, was wir über den metallischen Zustand wissen (vgl. S. 82), das einfache Molekulargewicht As zukommen muß. Kühlt man aber den farblosen Arsendampf As_4 schnell ab, so verwandelt er sich in einen gelben Rauch umherwirbelnder feiner regulärer Krystalle (Fig. 165), welche sich unter besonderen Vorsichts-

maßregeln (S. 379) einige Zeit unverändert erhalten. Sie stellen eine vollkommen metalloide Modifikation des Arsens dar, die durch ihre helle Farbe, Krystallform, Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen, Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff sowie durch ihr Molekulargewicht As_4 lebhaft an den weißen Phosphor erinnert. Dieses gelbe lösliche Arsen zeichnet sich im festen Zustande durch eine ganz außerordentliche Lichtempfindlichkeit aus. Läßt man einen Tropfen der Schwefelkohlenstofflösung auf Filtrierpapier verdunsten und setzt den krystallinischen Rückstand einige Augenblicke dem direkten Sonnenlichte aus, so entsteht sofort ein schwarzer Fleck von metallischem Arsen.

Eine dritte, braunrote Modifikation des Arsens, welche anscheinend dem roten Phosphor entspricht, scheidet sich aus der Schwefelkohlenstofflösung des gelben Arsens bei Belichtung und beim Durchleiten von Luft ab; sie bildet sich auch aus einer salzsauren Lösung von arseniger Säure bei Reduktion mit Natriumhydro-sulfid (Brunck).

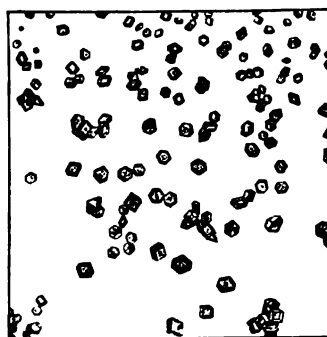
Das metallische Arsen oxydiert sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft, indem es dabei seinen Glanz verliert und eine matte schwarzgraue Oberfläche zeigt. Durch Behandlung mit unterchlorigsaurem Natrium oder durch Erwärmen bei Luftabschluß

erhält es seinen spiegelnden Glanz wieder. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit bläulichweißer Flamme zu Arsensesquioxid. Im Chlorgase entzündet es sich im fein verteilten Zustande ebenfalls und verbrennt zu Chlorarsen. In Wasser ist das Arsen unlöslich; aber bei Gegenwart von Wasser der Luft dargeboten, oxydiert es sich allmählich zu arseniger Säure, die sich im Wasser auflöst. Hierauf beruhte die frühere Anwendung des Arsens als Fliegengift und seine Bezeichnung als Fliegenstein.

Von Chlorwasserstoffsäure wird Arsen wenig angegriffen, dagegen von Salpetersäure in der Wärme leicht aufgelöst; es bildet sich dabei arsenige oder Arsensäure. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird es beim Erhitzen unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu arseniger Säure oxydiert.

Arsen ist ein starkes Gift. Die physiologischen Wirkungen des Arsens erinnern in mancher Hinsicht an diejenigen von Stickstoff- und Phosphorverbindungen. Während aber beim Stickstoff nur einzelne Verbindungen, z. B. die Nitrite, das Hydroxylamin, das Hydrazin, energische Giftwirkungen ausüben, und beim Phosphor die höchsten Oxyde physiologisch indifferent sind (S. 347 und 350), wirken sämtliche Arsenverbindungen intensiv auf den menschlichen und tierischen

Fig. 165.



Reguläres gelbes Arsen.

Rotes Arsen.

Chemische Eigenschaften.

Physiologische Eigenschaften.

Organismus ein. Beim Phosphor kommt dem freien Elemente, dem weißen Phosphor, eine so energische Giftwirkung zu, wie wir sie bei keiner seiner Verbindungen (außer vielleicht beim Phosphorwasserstoff) wiederfinden. Beim Arsen ist dies anders; das freie Arsen kommt in toxischer Hinsicht wenig in Betracht, da es vom Organismus nur sehr langsam und unvollständig aufgenommen wird. Ähnlich verhalten sich die unlöslichen Schwefelverbindungen des Arsens, während der Arsenwasserstoff selbst in kleinsten Mengen eine furchtbar verheerende Wirkung ausübt. Auch das Arsensesquioxyd As_4O_6 (weißer Arsenik) und die Salze der arsenigen Säure sind ziemlich starke Gifte, in einzelnen Fällen haben schon 0,1 bis 0,3 g Arsensesquioxyd den Tod zur Folge gehabt; manche Menschen vertragen freilich viel mehr weißen Arsenik, namentlich wenn sie sich daran gewöhnt haben. Die Arsensäure und ihre Salze wirken noch milder als der weiße Arsenik. Als Gegengift gibt man Eisenhydroxyd. Nach der Resorption findet sich das Arsen hauptsächlich in der Niere und in der Leber.

In seinen Verbindungen gleicht das Arsen in hohem Grade dem Phosphor: wir kennen ein Sesquioxyd As_2O_3 und ein Pentoxyd As_2O_5 , eine arsenige Säure H_3AsO_3 und die Arsensäure H_3AsO_4 , welche als dreibasische Säure Wasser abzuspalten vermag in ähnlicher Weise wie die dreibasische Phosphorsäure. Auch das Arsenwasserstoffgas AsH_3 ist der entsprechenden Phosphorverbindung ganz analog; ein dem flüssigen Phosphorwasserstoff entsprechender Arsenwasserstoff As_2H_4 ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man seine Methylderivate, die wegen ihres üblen Geruches als Kakodylverbindungen bezeichnet werden.

Arsensesquioxyd, As_4O_6 .

Synonyma: *Acidum arsenicosum* (lat.); *Weißer Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch, Arsenikblumen, Arsenigsäureanhydrid, Arsenhexoxyd, Arsentrioxyd; Anhydride arsénieux* (franz.); *Arsenious oxide* (engl.); *Мышьяковистая кислота* (*müschiakowistaja kislota*, russ.); *Anhidrido arsenioso* (span.).

Molekulargewicht $As_4O_6 = 393,08$. Spezifisches Gewicht 3,88 bis 4,15. Prozentische Zusammensetzung: 75,77 Proz. Arsen, 24,23 Proz. Sauerstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Arsensesquioxyddampf enthalten 300 ccm Sauerstoffgas und 100 ccm Arsendampf.

Vor-
kommen.

Arsensesquioxyd findet sich, obgleich selten, im Mineralreiche als Arsenikblüte.

Darstellung.

Arsensesquioxyd bildet sich beim Verbrennen des Arsens in der Luft und im Sauerstoffgase, sowie bei der Oxydation desselben durch mäßig konzentrierte Salpetersäure. Es wird aber im großen, auf den Arsenikhütten, durch Rösten arsenikhaltiger Erze: der Arsenikkiese und arsenikhaltiger Kobalt- und Nickelerze, gewonnen. Der

Dampf des bei dem Röstprozesse sich bildenden Arseniks wird in eigenen gemauerten Kanälen, den sogenannten Giftfängen, verdichtet, und der so gewonnene Arsenik (Giftmehl) durch Sublimation für sich gereinigt.

Das Arsensesquioxyd krystallisiert gewöhnlich in durchsichtigen, glänzenden Oktaedern, unter gewissen Bedingungen aber auch monoklin (Descloizeaux und Rinne), es ist demnach dimorph. Im feingepulverten Zustande stellt es ein schweres, weißes, geruchloses und nahezu geschmackloses, höchstens etwas metallisch schmeckendes Pulver dar. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen, und bildet einen farblosen, geruchlosen Dampf, der sich an kältere Körper als Sublimat ansetzt. Die Dampfdichte entspricht bei Temperaturen unter 800° der Formel As_4O_6 ; auch in Nitrobenzollösung enthält das Molekül 4 At. Arsen (Biltz). Erhitzt man ein Körnchen in einem Reagirrohre, so sublimiert es in kleinen glänzenden Kryställchen.

Erhitzt man Arsensesquioxyd längere Zeit bis nahe zu seiner Verflüchtigungstemperatur, so wird es amorph und schmilzt dann zu einem farblosen, vollkommen durchsichtigen Glase, hat also dadurch wesentlich andere physikalische Merkmale erlangt. Dieses glasige oder amorphe Arsensesquioxyd ist schmelzbar und hat ein etwas höheres Volungewicht als das krystallisierte. Die glasige Modifikation erleidet an der Luft eine bemerkenswerte Veränderung; sie wird allmählich undurchsichtig, weiß, porzellanartig und zeigt dann wieder krystallinische Beschaffenheit, es findet demnach von selbst der Übergang von der amorphen in die krystallisierte Modifikation statt; er wird übrigens auch durch verschiedene andere Umstände veranlaßt.

Arsensesquioxyd ist ziemlich schwierig in Wasser löslich. Die Löslichkeit der beiden allotropen Modifikationen: der glasartigen und der krystallisierten, zeigt aber einen bedeutenden Unterschied; die glasartige löst sich nämlich schneller und in größerer Menge in Wasser auf als die krystallisierte.

1 g des krystallisierten Arsensesquioxys löst sich in 355 ccm Wasser von $+15^{\circ}$; 1 g des amorphen in 108 ccm Wasser von $+15^{\circ}$. 1 g der krystallisierten Modifikation löst sich in 46 ccm Wasser bei Kochhitze. 1 g der amorphen in etwa 30 ccm. In Salzsäure und salzsäurehaltigem Wasser sind beide Modifikationen leichter löslich als in reinem Wasser. Die glasartige, in Salzsäure kochend gelöst, scheidet sich beim Erkalten in der krystallisierten Modifikation ab, und es ist dabei im Dunkeln lebhaftes Lichtentwickeln zu beobachten. In Alkalien löst sich Arsensesquioxyd als arsenigsaures Salz mit Leichtigkeit auf.

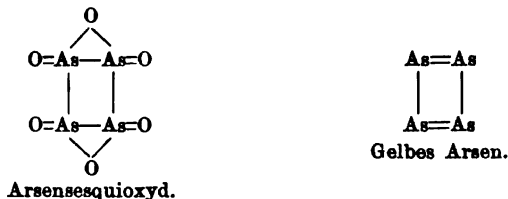
Die wässrige Auflösung des Arsensesquioxys, die arsenige Säure H_3AsO_3 enthaltend, welche aber nicht für sich, sondern nur in den Salzen bekannt ist, zeigt nur schwach saure Reaktion.

Beim Erhitzen mit Kohle wird das Arsensesquioxyd leicht zu Arsen reduziert, ebenso durch naszierenden Wasserstoff sowie durch Kupfer. Bringt man in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Arsenik blanken

Kupferdraht, so bildet sich auf dem Kupfer, auch bei großer Verdünnung, ein grauer Überzug von Arsen.

Konstitution.

Reduziert man das Sesquioxyd sehr vorsichtig, z. B. mit Zinkstaub und Salzlösungen bei Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, so bildet sich gelbes, reguläres Arsen (Erdmann):



Andererseits vermag das Arsensesquioxyd auch kräftige Reduktionswirkungen auszuüben, indem es sich dabei zu Arsensäure oxydiert; so reduziert es, wie wir auf S. 187 gesehen haben, die Salpetersäure. Auch Jodlösungen werden durch Arsensesquioxyd sofort entfärbt, indem sich Arsensäure bildet. Daher dient das Arsensesquioxyd, welches durch Sublimation sehr leicht in chemisch reinem Zustande erhältlich ist, als Reduktionsmittel in der Jodometrie.

Verwendung.

Auch sonst findet das Arsensesquioxyd eine sehr mannigfaltige Anwendung, wobei aber seine außerordentlich giftigen Eigenschaften zur Vorsicht mahnen. Es dient zur Bereitung des Schweinfurter Grüns, es wird ferner in der Kattundruckerei, in der Glasfabrikation, in der Medizin als Heilmittel, als Gift gegen schädliche Tiere, endlich als Konservationsmittel für zoologische Präparate, ausgestopfte Tiere und dergleichen angewendet.

Bei Vergiftungen mit Arsenik sind Eisenhydroxyd und Magnesia die besten Gegengifte.

Arsenpentoxyd, As_2O_5 .

Synonyma: Acidum arsenicum anhydricum (lat.); Arsensäureanhydrid; Anhydride arsénique (franz.); Arsenic oxide (engl.); Ангидрид мышьяковой кислоты (angidrid mŭschiakowoi kisloti, russ.); Anhidrido arsenico (span.).

Molekulargewicht $\text{As}_2\text{O}_5 = 228,30$. Spezifisches Gewicht 4,3. Prozentische Zusammensetzung: 65,24 Proz. Arsen, 34,76 Proz. Sauerstoff.

Arsenpentoxyd findet sich als solches in der Natur nicht. Es wird erhalten durch Erhitzen von Arsensesquioxyd As_4O_6 (weißem Arsenik) und konzentrierter Salpetersäure oder Königswasser, Verdunsten der Lösung und Erhitzen des Rückstandes bis zur schwachen Rotglut.

Eigenschaften.

Arsenpentoxyd stellt eine weiße, schwere, in schwacher Glühhitze schmelzbare Masse dar, die geschmolzen ein glasähnliches Ansehen zeigt und, noch stärker erhitzt, in Sauerstoffgas und Arsensesquioxyd As_4O_6

zerfällt. Sie ist in Wasser nur allmählich, aber in großer Menge löslich. Die wässrige Lösung reagiert und schmeckt sauer; sie enthält Arsensäure.

Arsensäure, $H_3As_2O_7$.

Synonyma: *Acidum arsenicum* (lat.); *Acide arsénique* (franz.); *Arsenic acid* (engl.); Мышьяковая кислота (*müschiakowaja kislota*, russ.); *Ácido arsénico* (span.).

Molekulargewicht $H_3As_2O_7 = 140,97$. Prozentische Zusammensetzung: 52,83 Proz. Arsen, 45,06 Proz. Sauerstoff, 2,13 Proz. Wasserstoff.

Freie Arsensäure findet sich in der Natur nicht. Wohl aber kommen mehrere Salze derselben als Bestandteile von Mineralien vor.

Die bis zur Sirupskonsistenz abgedampfte Lösung des Arsensäureanhydrids setzt bei einer Temperatur unter $+15^\circ$ allmählich rhombische Prismen oder Tafeln von der Zusammensetzung $H_3As_2O_7$ ab, welche, sehr zerfließlich, sich in Wasser unter starker Kälteentwicklung lösen und bei 100° schmelzen. Eigenschaf-

Der krystallisierten Säure scheint die dem Tetracalciumphosphat (S. 347 und bei Calcium) entsprechende Formel $(HO)_4As-O-As(OH)_4$ zuzukommen. Man könnte sie auch als ein Hydrat $2H_3As_2O_7 + H_2O$ auffassen; aber die Verbindung $H_3As_2O_7$ ist nach Auger im freien Zustande nicht erhältlich und nur in Form ihrer Salze (Arsenate) beständig.

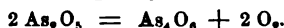
Die Auflösungen der Arsensäure reagieren und schmecken stark sauer, und werden durch schweflige Säure zu Arsensäureanhydrid, durch stärkere Reduktionsmittel zu Arsenwasserstoff reduziert. Sie ist eine starke dreibasische Säure und liefert drei Reihen von Salzen ($R'H_2AsO_4$, $R_2'HASO_4$ und $R_3'AsO_4$), welche meist mit den korrespondierenden orthophosphorsäuren Salzen isomorph sind.

Für die Erkennung und Bestimmung der Arsensäure ist namentlich ihr rotbraunes Silbersalz Ag_3AsO_4 und das in seinen Eigenschaften dem entsprechenden Salze der Phosphorsäure ganz analoge arsensaure Ammonium-Magnesium NH_4MgAsO_4 von Wichtigkeit. Arsensaure Salze.

Erhitzt man die Arsensäure auf 180° , so geht sie in Arsenpentoxyd über:



welches über 400° in Arsensesquioxid und Sauerstoff zerfällt:



Arsenwasserstoffgas, AsH_3 .

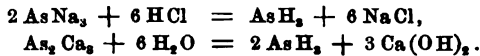
Synonyma: *Hydrogène arsénié* (franz.); *Arsenic trihydride* (engl.); Мышьяковистый водород (*müschiakowisti wodorod*, russ.); *Hidrògeno arsenical* (span.).

Molekulargewicht $AsH_3 = 77,45$. Schmelzpunkt $-113\frac{1}{2}^\circ$. Siedepunkt -55° . Gasdichte 77,5 ($H_2 = 2$); 2,895 (Luft = 1). Prozentische Zusammen-

setzung: 96,13 Proz. Arsen, 3,87 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm enthalten 150 ccm Wasserstoffgas und 25 ccm Arsen-
dampf.

Bildung. Arsenwasserstoff (vgl. S. 372) bildet sich stets, wenn Metalle bei Anwesenheit von Arsenverbindungen in verdünnten Mineralsäuren aufgelöst werden, meist neben viel Wasserstoff.

Darstellung. Arsennatrium wird mit verdünnten Säuren oder besser Arsen-
calcium mit Wasser versetzt (vgl. bei den betreffenden Metallen):



**Eigen-
schaften:
Giftigkeit.**

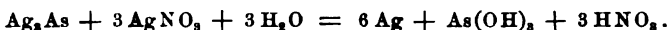
Arsenwasserstoff ist farblos, riecht knoblauchartig und wirkt ganz außerordentlich giftig. Die Wirkungen des Gases sind ungemein heimtückische, und es ist daher vor dem Experimentieren damit ohne besondere Vorsichtsmaßregeln dringend zu warnen: die Chemiker Gehlen und Bullacke starben an den Wirkungen des Arsenwasserstoffs erst nach neun bzw. zwölf Tagen: trotz dieser langen Zeit war eine ärztliche Hilfe nicht möglich.

**Basische
und saure
Eigen-
schaften.**

Der Arsenwasserstoff besitzt noch schwächer basische Eigenschaften als der Phosphorwasserstoff. Dagegen zeigt er eine gewisse Neigung, mit Metallsalzen zu reagieren unter Bildung von Arsenmetallen, welche als Arsenwasserstoff aufzufassen sind, in dem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist.

**Verhalten
gegen
Silbernitrat.**

Besonders charakteristisch ist das Verhalten des Arsenwasserstoffs gegen Silbernitrat. Bringt man eine ganz konzentrierte Lösung von Silbernitrat mit Arsenwasserstoff in Berührung, so bildet sich eine eigentümliche gelbe Verbindung der Formel $\text{Ag}_6\text{As}(\text{NO}_3)_3$. Dieses gelbe Arsensilbernitrat zersetzt sich mit Wasser unter Schwarzfärbung; der schwarze Niederschlag enthält Arsensilber, welches aber mit überschüssiger Silberlösung sich schnell so umsetzt, daß alles Arsen in Lösung geht und der Niederschlag nunmehr aus reinem Silber besteht:



**Brennbar-
keit.**

Der Arsenwasserstoff ist ein sehr leicht entzündliches Gas und verbrennt mit bläulichweißer Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Hält man in die Flamme des aus einer engen Röhre ausströmenden Gases einen kalten Körper, z. B. eine Porzellanplatte, so schlägt sich darauf Arsen nieder, indem die Temperatur der Flamme dadurch unter die Verbrennungstemperatur des Arsens abgekühlt wird.

Zerfall.

Arsenwasserstoffgas ist sehr geneigt zum Zerfall in seine Elemente; schon bei Berührung mit porösen Substanzen (Natronkalk, schaumiges Chlorcalcium, Watte, Glaswolle) läßt sich diese Erscheinung beobachten. Vollständig zerfällt das Gas durch Hitze: leitet man es durch eine Glasröhre, welche an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so setzt sich jenseits der erhitzten Stelle in der Glasröhre ein spiegelnder Ring von Arsen, ein Arsenspiegel ab.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Ein Sulfür von der Zusammensetzung As_2S will Scopt aus Arsenaten mit Phosphorchlorür und schwefliger Säure als braunes, in Kalilauge und in gelbem Schwefelammonium lösliches Pulver erhalten haben. Arsen-sulfür.

Eine natürliche Verbindung des Arsens mit Schwefel ist das Realgar, rotes Schwefelarsen von der Zusammensetzung As_2S_3 ; es ist auch ein Hauptbestandteil des durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies bereiteten Rotglases, welches außerdem bei der Glasfabrikation als Reduktionsmittel Verwendung findet. Rotglas ist eine dunkelrote, leicht schmelzbare Masse von glasig muscheligen Brüche; reines Arsensulfür krystallisiert in rubinroten, monoklinen Prismen. Früher wurde das Arsensulfür häufiger als jetzt als Malerfarbe und in der Feuerwerkerei (für Weißfeuer) verwendet. Arsensulfür.

Außer dem Realgar kommt in der Natur noch ein schwefelreicheres Arsensulfid vor, das Auripigment As_2S_5 . Das Auripigment hat im Gegensatz zu dem roten Realgar eine zitronengelbe Farbe. Es bildet sich beim Zusammenschmelzen von Arsen mit Schwefel in den dieser Zusammensetzung entsprechenden Mengen, sowie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf saure Lösungen von arseniger Säure. Das Gelbglas, welches in den Arsenikhütten durch Sublimation von Arsensesquioxyd mit Schwefel dargestellt wird, besteht der Hauptsache nach aus unverändertem Arsensesquioxyd, welches meist nur einige Procente Arsentrisulfid enthält und dadurch gelb gefärbt ist. Das Arsentrisulfid besitzt eine intensive Färbung und wurde daher früher als Malerfarbe benutzt. Arsen-trisulfid.

Das Arsenpentasulfid As_2S_5 erhält man durch Zusammenschmelzen von Arsen mit überschüssigem Schwefel und Ausziehen des unverbundenen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff als ein hell zitronengelbes Pulver, welches oberhalb des Schmelzpunktes des Schwefels zu einer rötlichgelben Flüssigkeit zusammenschmilzt und bei höherer Temperatur unverändert sublimiert. Auch beim Lösen von Arsensäure oder arsensauren Salzen in kalter, konzentrierter Salzsäure und Sättigen mit Schwefelwasserstoff in der Kälte fällt sofort Arsenpentasulfid, welches man ohne zu erwärmen abfiltrieren und auswaschen muß. Auf schwach salzsaure Lösungen von Arsensäure oder arsensauren Salzen wirkt Schwefelwasserstoff in der Kälte nicht ein, wohl aber fällt er in der Wärme unter solchen Bedingungen ganz reines Arsenpentasulfid As_2S_5 . Das Pentasulfid besitzt eine hervorragende Wichtigkeit für die analytische Abscheidung und Bestimmung des Arsens. Es ist die bequemste Form, in der man das Arsen zur Wägung bringen kann. Arsen-penta-sulfid.

Diese Verhältnisse sind bereits von Robert Bunsen festgestellt worden. Im Jahre 1897 haben Piloty und Stock aufs neue gezeigt, daß die Bunsen'sche Methode zur Fällung des Arsens als Pentasulfid in der Tat eine Bunsen'sche Methode der Arsenbestimmung.

ausgezeichnete ist, wenn man nur die Fällung genau nach Bunsens Angaben in warmer, sehr schwach salzsaurer Lösung vornimmt, da konzentrierte Salzsäure in der Wärme die Arsensäure teilweise reduziert und auch das bereits gefällte Sulfid weiter verändert.

Verbindungen des Arsens mit Halogenen.

Arsen-
chlorür.

Arsen verbrennt im Chlorgase. Das entstehende Arsenchlorür, $\text{AsCl}_3 = 179,99$, enthält 58,61 Proz. Chlor neben 41,39 Proz. Arsen, bildet eine wasserhelle, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 2,205 bei 0° und erstarrt bei niedriger Temperatur zu glänzenden Krystallnadeln, welche bei -18° schmelzen. Das Arsenchlorür siedet bei 129° , sein Dampf besitzt die Dichte 6,3 und enthält demnach in 100 ccm 150 ccm Chlorgas und 25 ccm Arsendampf. Es ist bereits bei niedriger Temperatur sehr flüchtig und wird durch Wasser teilweise unter Salzsäureabspaltung in Arsensesquioxyd As_2O_3 verwandelt, wobei sich als Zwischenprodukt ein Arsenoxychlorid AsOCl bildet.

Arsenpenta-
chlorid.

Arsenpentachlorid krystallisiert bei -30° aus einer mit freiem Chlor gesättigten Lösung des Trichlorids in gelben Krystallen, welche bei geringer Temperaturerhöhung sich in Arsenchlorür und Chlorgas zersetzen (Baskerville und Bennett).

Arsen-
tribromid.

Ganz analog dem Arsenchlorür verhält sich das Arsentribromid, welches in Prismen krystallisiert, ein spezifisches Gewicht von 3,66 besitzt, bei etwa 31° schmilzt und bei 221° siedet (Walden).

Jodarsen.

Das Jod zeigt ein abweichendes Verhalten gegenüber dem Arsen; es bildet je nach den Mengenverhältnissen verschiedene Verbindungen, denen die Formeln AsJ_2 , AsJ_3 und AsJ_5 zukommen.

Fluorarsen.

Mit dem Fluor bildet das Arsen ein Arsenotrifluorid AsF_3 (Erstarrungspunkt $-8,5^\circ$, Siedepunkt 63°), ein Arsenpentafluorid AsF_5 und ein Arsenoxyfluorid AsOF_3 ; die letzteren beiden Körper sind aber nur in Gestalt von Doppelverbindungen mit Fluorkalium bekannt.

Statisti-
sches.

Die Produktion von freiem Arsen, weißem Arsenik (Arsensesquioxyd As_2O_3), Gelbglas und Rotglas beträgt auf der ganzen Erde etwas mehr als 10000 t. Eine wichtige Produktionsstätte, die größte Deutschlands, ist Freiberg in Sachsen.

Geschicht-
liches.

Das gelbe und das rote Schwefelarsen waren schon im Altertum bekannt. Theophrast gebraucht zuerst den Namen *ἀρσενικόν* (*arsenikon*). Die Araber kannten anscheinend das Arsensesquioxyd und stellten damit das weiße Arsenkupfer dar, aber erst Albertus Magnus (1193 bis 1280) beschrieb die Darstellungen des freien Arsens aus dem Arsensesquioxyd mittels reduzierender Substanzen (Seife). Lemery untersuchte 1675 das Arsen genauer und reihte es den Halbmetallen (Bastardmetallen) zu. Das reguläre, gelbe Arsen hat Bettendorff 1867 zuerst beobachtet; genau charakterisiert wurde es aber erst durch Schuller 1888, durch den Mineralogen Linck 1899, sowie durch Erdmann und Unruh 1901.

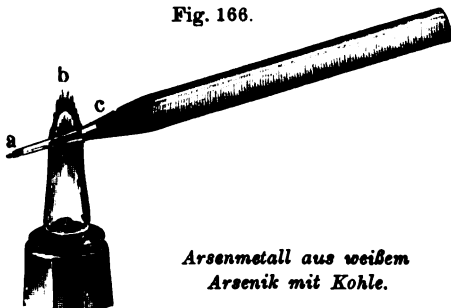
Chemische Technik und Experimente.

Darstellung
metall-
schen
Arsens und

Die Darstellung des Arsens durch Reduktion des weißen Arseniks läßt sich sehr leicht im kleinen zeigen: schon beim Aufstreuen eines Körnchens Arsensesquioxyd auf glühende Kohle tritt der knob-

lauchartige Geruch des freien Arsens auf. Bringt man aber in die Spitze eines ausgezogenen Glasröhrchens (Fig. 166) bei *a* ein oder ein paar kleine Körnchen weißen Arsens, schiebt darüber ein vorher geglühtes Kohlenplättchen *b*, und erhitzt erst dieses zum Glühen, dann den Arsenik, so bildet sich, indem sein Dampf beim Durchgange durch die glühende Kohle reduziert wird, ein Spiegel von Arsen bei *c*. In dieser Form bildet der Vorgang gleichzeitig ein scharfes Mittel zur Erkennung kleiner Mengen weißen Arsens.

Fig. 166.



*Arsenmetall aus weißem
Arsenik mit Kohle.*

Zur Darstellung des gelben Arsens bringt man in ein Aluminiumrohr (Fig. 167 und 168, a. f. S.) von etwa 3 mm Wandstärke, 20 mm lichter Weite und 1 m Länge, welches mit Asbestpapier umwickelt ist, etwa 30 g metallisches Arsen und erhitzt in dem Verbrennungssofen *V* vorsichtig, so daß das 40 cm lange umhüllende Eisenrohr *e* eben dunkel rotglühend wird. Die entstehenden Arsendämpfe werden, wie aus Fig. 169, S. 381, ersichtlich, durch einen

Darstellung
gelben
Arsens.

Fig. 167.



*Aluminiumrohr zur Darstellung von gelbem
Arsen.*

*r Aluminiumrohröffnung, a Asbestschutz,
e übergestreiftes Eisenrohr, d d starke Draht-
ösen, in denen das Eisenrohr hängt,
V Verbrennungssofen.*

trockenen Kohlendioxydstrom direkt den mit Schwefelkohlenstoff beschickten Absorptionsgefäßen *u*₁, *u*₂, *u*₃ (Fig. 168) zugeführt, in die das Aluminiumrohr durch eine dicke Asbestumhüllung *a* eingepaßt ist. Ein an dieser Stelle aus *K* zuströmender starker Kohlendioxydstrom gestattet eine schnelle Abkühlung der Dämpfe (dieser Kohlendioxydstrom wird zweckmäßig mittels einer in der Figur nicht mitgezeichneten Bleirohrschlange in einer Kältemischung auf -20° abgekühlt, ehe er neben dem Thermometer *t* austritt). In *u*₁ werden etwa 300 ccm, in *u*₂ und *u*₃ je 100 bis 120 ccm Schwefelkohlenstoff eingefüllt; alle drei Absorptionsgefäße kommen in die lichtdichte, mit Eiswasser gefüllte Blechbüchse *B*. Nach gelungener Operation enthält das erste Gefäß etwa 10 bis 12 g gelbes Arsen gelöst, welches durch Abkühlung auf -70° zur Abscheidung gebracht werden kann. Bei langsamer Abkühlung unter vollständigem Lichtabschluß erhält man wohlausgebildete reguläre Krystalle.

Wenn es sich nur darum handelt, zur Demonstration etwa 0,1 g gelbes Arsen zu gewinnen, so kann man das Arsen im Vakuum mit Innenheizung und Außenkühlung destillieren (Stock und Siebert). Der angewandte Apparat, welcher in flüssige Luft eingesenkt wird, entspricht dem in Fig. 67,

Gelbes
Arsen im
kaltwarmen
Rohr.

S. 166 abgebildeten Verdichtungsgefäße. Nur fällt der eine Hahn *k* fort, und das Rohr *r* ist unten geschlossen. Das untere Ende von *r*, aus schwer schmelzbarem Glase, kann durch ein kleines Widerstandsöfchen geheizt werden, dessen Zuleitungsdrähte im Inneren des Rohres *r* von oben zugeführt werden. Außerdem ist über das untere Ende von *r* ein Glasbecherchen so übergeschoben, daß zwischen Glasbecherchen und Rohr ein Zwischenraum von etwa 2 mm bleibt. Nachdem dieser Zwischenraum mit frisch sublimiertem metallischem Arsen gefüllt ist, evakuiert man bei *h'* vollkommen mit der Quecksilberluftpumpe, schließt dann den Hahn *h'*, senkt den Apparat in ein Weinhold'sches Gefäß mit flüssiger Luft und setzt das Widerstandsöfchen in Tätigkeit. Im Dunkelzimmer bei rotem Lichte erhält man an der Wandung von *R* einen gelben Beschlag, der sich im weißen Licht schnell bräunt

Fig. 168.



Röhren zur Absorption der Dämpfe gelben Arsens.

a Öffnung für die Asbestdichtung, *t* Thermometer, *K* Zuströmungsöffnung für Kohlendioxyd aus der Bombe, *B* Blechkapsel für Eiswasser, *D*₁ und *D*₂ Deckelstücke, *u*₁, *u*₂ und *u*₃ Röhren für Schwefelkohlenstoff, *r* Ausgangsrohr zum Kamin.

und schwärzt. Man kann auch etwas Schwefelkohlenstoff in das Gefäß *R* einbringen und erhält dann eine lichtbeständige Lösung von den auf S. 371 beschriebenen Eigenschaften.

Auf der Bildung des Arsenwasserstoffs aus Arsenverbindungen durch naszierenden Wasserstoff beruht der Marsh'sche Apparat zum Nachweis des Arsens (Fig. 170, S. 382).

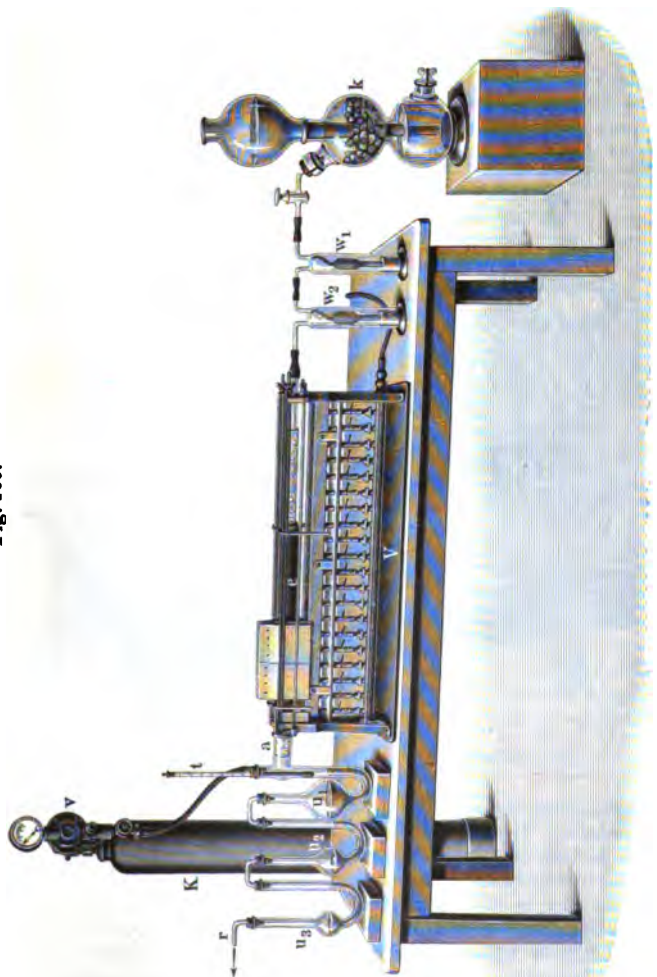
Marsh'scher Apparat.

A ist eine Woulfe'sche Flasche, in welcher sich Zink und Wasser befindet, *a* *e* eine Trockenröhre mit Stücken von Chlorcalcium gefüllt, *d* eine an einer Stelle verjüngte Glasröhre, die in eine feine, offene, aufrecht

stehende Spitze mündet, *c* ein Heberrohr, um die Flüssigkeit in der Flasche, ohne den Apparat auseinandernehmen zu müssen, entfernen zu können.

Gießt man durch die Trichterröhre in die Flasche reine, verdünnte Schwefelsäure, so beginnt sogleich die Entwicklung von Wasserstoffgas,

Fig. 169.



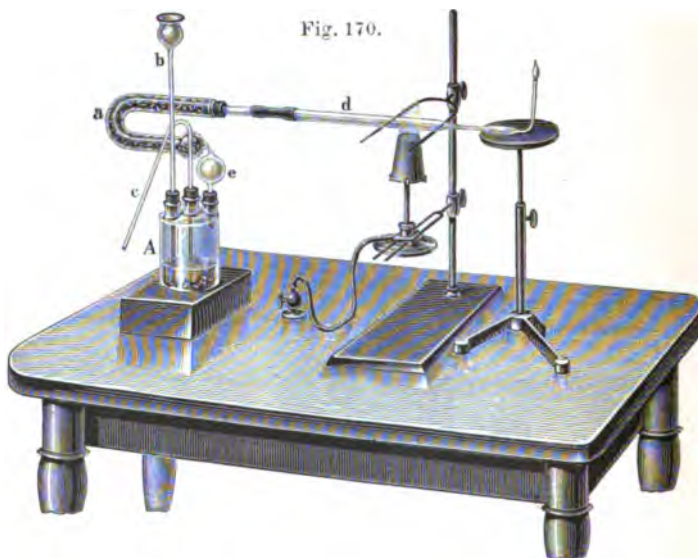
Darstellung von gelbem Arsen.
k Kohlenäsureapparat, w₁ und w₂ Waschflaschen mit Wasser und Schwefelsäure, V Verbrennungsofen,
e Eisenrohr zur Umhüllung des Aluminiumrohres, a Asbestdichtung, K Kohlendioxydbombe, v Reduktions-
ventil, t Thermometer, u₁, u₂ und u₃ Röhren mit Schwefelkohlenstoff, r Ausgangsrohr zum Kamin.

welches sich unter Beobachtung der üblichen Vorsichtsmaßregeln (S. 127) entzünden läßt. Fügt man nun durch die Trichterröhre ein Körnchen weißen Arsenik, ein wenig Schweinfurter Grün oder irgend einen anderen Stoff zu, welcher nur eine Spur einer in Wasser oder in Säuren löslichen Arsensäurestoffverbindung enthält, so verändert sich die Erscheinung sofort: das nun arsenwasserstoffhaltige Gas brennt mit bläulichweißer, fahler Flamme, aus der sich weißer Nebel (von Arsensäureanhydrid) erheben. Hält man in die

Flamme trockene Porzellanplatten, eine Porzellanschale oder dergleichen, so schlagen sich darauf braunschwarze, glänzende Flecken von Arsen nieder, die in Salpetersäure und in unterchlorigsaurem Natrium sich leicht auflösen.

Erhitzt man ferner einen Teil der Glasröhre, wie die Abbildung zeigt, mittels einer Gaslampe zum Glühen, so bildet sich jenseits der erhitzten Stelle in der Röhre ein Arsenspiegel. Diese Methode ist so empfindlich, daß wir durch sie auch noch die geringsten Spuren von Arsen entdecken können.

Sämtliche Verbindungen des Arsens mit Schwefel werden durch eine Mischung von Cyankalium und Soda unter Bildung von Schwefelcyankalium und Abscheidung von Arsen reduziert. Es gründet sich hierauf eine Methode des Nachweises des Arsens, wenn dasselbe als Schwefelarsen vorliegt. Die



Marsh'scher Apparat zum Arsennachweis.

Reduktion erfolgt besonders leicht, wenn sie in einer Atmosphäre von Kohlendioxyd vorgenommen wird (Fig. 171).

Methode
von Fre-
senius und
Babo zur
Ausmitte-
lung des
Arsens.

Aus dem Kolben *A* wird aus Marmor und Salzsäure Kohlendioxyd entwickelt. Dieses wird in *B* durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet und gelangt von hier in die Reduktionsröhre *C*, welche in Fig. 172 besonders abgebildet ist. Bei *de* dieser Röhre befindet sich das Schwefelarsen, mit Cyankalium und Soda innig gemengt. Wenn das Kohlendioxyd sämtliche Luft aus dem Apparate verdrängt hat, und die Reduktionsröhre samt dem Gemenge durch Erwärmen mit einer einfachen Flamme sorgfältig getrocknet ist, wobei das Kohlendioxyd fort und fort in mäßigem Strome entwickelt werden muß, so erhitzt man erst die Stelle *c* der Röhre mittels einer Lampe zum Glühen und dann mit einer zweiten das Gemenge. Es bildet sich dann alsbald bei *h* ein starker Arsenspiegel, während ein kleiner Teil des Arsens bei *i* aus der Mündung der Röhre entweicht und die Luft mit Knoblauchgeruch erfüllt.

Biologischer
Nachweis.

Ein sehr bequemer biologischer Nachweis geringer Arsenmengen besteht darin, daß man mit der zu untersuchenden Substanz einen Brotbrei

herstellt und im Reagierröhrchen mit einer Kultur von *Penicillium brevicaulis* impft (Bruna Galli Valerio). Es entwickelt sich ein sehr charakteristischer Geruch nach Äthylarsin.

Auf der Flüchtigkeit des Chlorarsens beruht die Methode zur Entdeckung des Arsens von Fyfe-Schneider (Fig. 173, a. f. S.). Nach den ge-

Fyfe-Schneider'sche Methode zur Ausmittelung des Arsens.

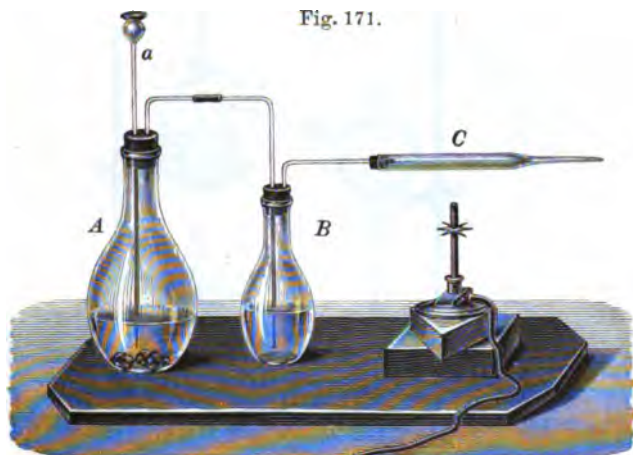


Fig. 171.

Arsennachweis nach Fresenius und Babo.

nannten Autoren bringt man bei gerichtlichen Untersuchungen die auf Arsen zu prüfende Substanz unter reichlichem Zusatz von Kochsalz in die Retorte a, trägt durch das Trichterrohr allmählich konzentrierte Schwefelsäure ein und fängt die Dämpfe in dem Ballon b auf, dessen unteres Ende mittels eines durchbohrten Stopfens an einer Proberöhre c befestigt ist. Die Leitungsröhre d mündet in ein Gefäß e, in welchem sich verdünnte Salzsäure befindet. Wird die Schwefelsäure allmählich in die Retorte eingetragen, und im Sandbade vorsichtig erhitzt, so destilliert das sich bildende Chlorarsen in

Fig. 172.



Reduktionsröhre zum Arsennachweis.

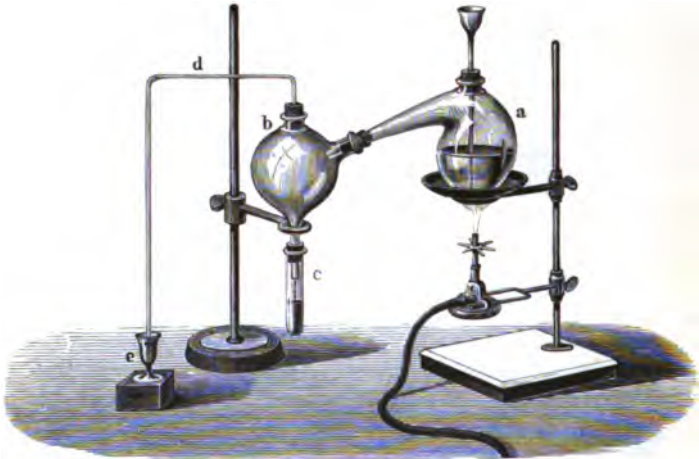
die Proberöhre über, während ein Teil durch den Strom des überschüssigen Chlorwasserstoffgases in die im Gefäße e befindliche Salzsäure geführt und hier aufgelöst wird.

Dies Schneider'sche Verfahren leidet an dem Übelstande, daß Arsensäure, die höchste Oxydationsstufe des Arsens, dabei nur sehr langsam und unvollständig in Arsenchlorür umgewandelt wird. Bei Zusatz von Reduktionsmitteln, wie Eisenchlorür (Emil Fischer), Schwefelwasserstoff (Piloty und Stock), Bromwasserstoff und Schwefeldioxyd (Rohmer) läßt sich die Arsensäure aber glatt und leicht in das flüchtige Arsenchlorür überführen. Man fügt zu der salzsauren Lösung $1\frac{1}{2}$ g Bromkalium und destilliert in einem Strome von Salzsäuregas unter fortwährendem Zuleiten von wenig Schwefeldioxyd in eine mit 300 ccm Wasser beschickte, eisgekühlte Vorlage.

Quantitative Bestimmung des Arsens nach Rohmer.

Nach gehöriger Verdünnung des Destillats kann die schweflige Säure durch vorsichtiges Erhitzen ohne Arsenverlust daraus entfernt werden, worauf das Arsen mit Schwefelwasserstoff gefällt oder mit Jodlösung titriert werden kann.

Fig. 173.



Ausmittlung des Arsens nach Fyfe-Schneider.

Antimon, Sb.

Synonyma: Stibium, Regulus Antimonii (lat.); Spießglanzmetall; Antimoine (franz.); Antimony (engl.); Сурьма (surjma, russ.); Antimonio (span.).

Atomgewicht 119,34. Schmelzpunkt 625°. Siedepunkt oberhalb 1300°. Spezifisches Gewicht 6,7. Dampfdichte 10,74 (Luft = 1). Drei- und fünf-wertig.

Vor-
kommen.

Das Antimon findet sich nur selten gediegen in der Natur, meist an Schwefel und an Sauerstoff gebunden, auch in isomorpher Mischung mit Arsen als Allemontit.

Gewinnung.

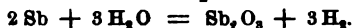
Zur Gewinnung des freien Antimons wird Grauspießglanzerz (S. 389) erhitzt, das ausgeschmolzene Schwefelantimon geröstet und das entstandene Oxyd in mäßiger Glühhitze mit Kohle und Pottasche zusammengeschmolzen, wobei sich das Antimon als *Regulus* ausscheidet. Oder man extrahiert die Erze mit einer Schwefelnatriumlösung und schlägt das Antimon durch den elektrischen Strom an der Kathode nieder, wobei man an der mit Natronlauge umgebenen Anode wieder Schwefelnatriumlösung erhält, welche zur weiteren Extraktion der Erze Verwendung findet (Izart und Thomas).

Reindar-
stellung.

Hüttenmännisch gewonnenes Antimon enthält geringe Mengen von Eisen, Blei, Arsen und Schwefel. Von Arsen befreit man das Antimon durch Schmelzen mit $\frac{1}{10}$ Salpeter in einem Tiegel, wobei das Arsen als arsensaures Kalium in die Schlacke geht. Doch muß das Schmelzen, um vollkommen arsenfreies Antimon zu erhalten, gewöhnlich mehrmals wiederholt werden.

Im kleinen erhält man reines Antimon durch Zusammenschmelzen von 100 g Schwefelantimon, 42 g Eisenfeile, 10 g wasserfreiem Natriumsulfat und 2 g Holzkohle, oder auch durch Reduktion von Natriummetaantimoniat NaSbO_3 .

Das Antimon besitzt eine bläulichweiße Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein krystallinisch-blättriges Gefüge; ist spröde, leicht zu pulvern und leicht schmelzbar. Es schmilzt im reinen Zustande erst bei 625° (nach früheren Angaben viel niedriger) und krystallisiert beim Erstarren in Rhomboëdern. Erst in sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich und destilliert oberhalb 1300° , im Vakuum des Kathodenlichtes aber schon bei 735° (Krafft). Die Destillation unter gewöhnlichem Druck muß in einer trockenen Wasserstoffatmosphäre vorgenommen werden, da das Antimon nicht nur durch Sauerstoffgas sofort oxydiert wird, sondern sogar den Wasserdampf bei hoher Temperatur zersetzt:



An der Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, wird es aber an der Luft über den Schmelzpunkt erhitzt, so verbrennt der entstandene Dampf zu Antimonoxyd, welches sich als weißer, geruchloser Rauch erhebt. Wirft man eine geschmolzene, rotglühende Antimonkugel von einiger Höhe auf eine glatte Papierfläche, so bilden sich zahllose kleinere glühende Kügelchen, die radienförmig auseinander laufen, eine Bräunung des Papiers auf den durchlaufenen Strecken hinterlassend.

Auch das Antimon ist, wie das Arsen, in einer gelben, völlig nichtmetallischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Form darstellbar (Stock und Guttmann). Man erhält das gelbe Antimon, wenn man durch flüssigen Antimonwasserstoff bei -90° Sauerstoffgas leitet. Diese Form ist aber äußerst unbeständig und verwandelt sich sehr rasch in gewöhnliches Antimon.

Das Antimon wird weder von Salzsäure noch von verdünnter Schwefelsäure angegriffen; Salpetersäure verwandelt es in ein weißes, unlösliches Pulver, gewöhnlich ein Gemenge von Sesquioxyd und Pentoxyd. Von Königswasser wird es leicht, je nach der Dauer der Einwirkung, zu Chlorür oder Chlorid gelöst. Im gepulverten Zustande verbrennt es im Chlorgase schon ohne äußere Wärmezufuhr zu Antimonchlorid. Im schmelzenden Zustande absorbiert es Wasserstoffgas und Kohlenoxydgas.

In seinen Verbindungen bietet es so große Übereinstimmung mit dem Phosphor und dem Arsen dar, daß es mit den beiden genannten Elementen eine natürliche Gruppe bildet, andererseits besitzt das Antimon viele physikalische Eigenschaften, die ihm einen metallischen Charakter verleihen; ihm fehlt nur die Duktilität der wahren Metalle. Mit Zinn und mit Blei liefert es Legierungen, welche einen sehr vollkommenen Metallcharakter tragen; der technische Wert solcher Legierungen (Letternmetall, Britanniametall) besteht im wesentlichen darin, daß durch den Zusatz von Antimon die Duktilität des Bleies und des Zinns herabgemindert ist (Hartblei).

Geschichte
und Stati-
stik.

Der Spießglanz (Schwefelantimon) diente schon in grauer Vorzeit als beliebtes Toilettenmittel zum Schwarzfärben der Augenbrauen. Das freie Antimon wurde bereits von dem alten Kulturvolke der Chaldeer etwa 1000 Jahre vor Beginn unserer Zeitrechnung technisch dargestellt und zu Gebrauchsgegenständen verarbeitet (W. Belok). Seine Verbindungen haben namentlich im 15. Jahrhundert Basilius Valentinus und im 19. Jahrhundert Proust und Berzelius näher untersucht. Die beiden japanischen Bergwerke in der Provinz Higo und bei Tokuyama lieferten im Jahre 1897 gegen 800 t metallisches Antimon, welches größtenteils zum Guß verwendet wurde.

Antimonsequioxyd, Sb_2O_3 .

Synonyma: Stibium oxydatum, Flores antimonii, antimonige Säure, Antimonoxyd, Antimontrioxyd, Antimonhexoxyd; Anhydride antimonieux (franz.); Antimonous oxide (engl.); Триокись сурьмы (triokisj surjmi. russ.); Anhidrido antimonioso (span.).

Molekulargewicht $Sb_2O_3 = 572,64$. Prozentische Zusammensetzung: 83,36 Proz. Antimon, 16,64 Proz. Sauerstoff.

Vorkommen
und Eigen-
schaften.

Das Antimonsequioxyd findet sich im Mineralreiche als Antimonblüte (Weißspießglanzerz) in wohl ausgebildeten, glänzenden, prismatischen Krystallen des rhombischen Systems, als Senarmontit regulär in Oktaëdern krystallisiert, aber auch als erdiger, amorpher Überzug anderer Antimonerze (Antimonocker).

Auch künstlich läßt es sich krystallisiert erhalten, bald in Formen des rhombischen Systems, bald in Oktaëdern, es ist demnach dimorph. Krystallisiert erhält man es durch Verbrennen des Antimons an der Luft, wobei sich die weißen Dämpfe des gebildeten Antimonoxyds zu glänzenden Krystallen, den sogenannten Spießglanzblumen, verdichten.

Durch Zersetzung von Antimonchlorür mit kohlensaurem Natrium erhält man es als ein krystallinisches, durch Behandlung von Schwefelantimon mit Salpetersäure als amorphes, weißes Pulver.

Das Antimonsequioxyd wird beim Erhitzen gelb, schmilzt dann und kann bei Luftabschluß (vgl. S. 387) sublimiert werden. Die Dampfdichte beträgt bei 1560° 19,8 bis 20,0 (berechnet 19,9). Beim Erkalten erstarrt es krystallinisch.

In Wasser ist es nahezu unlöslich, löst sich aber in Chlorwasserstoffsäure langsam auf; aus dieser Lösung schlagen Zink und Eisen Antimon nieder, Zink unter gleichzeitiger Bildung von Antimonwasserstoffgas.

Das Antimonsequioxyd ist eine schwache Base (S. 181) und bildet mit Säuren die Antimonoxydsalze. Gegen starke Basen aber verhält es sich gewissermaßen als Säure (daher der frühere Name antimonige Säure) und verbindet sich damit, indem es sich darin auflöst.

Physiolo-
gische Wir-
kungen.

Das Antimonsequioxyd und seine Verbindungen besitzen lange nicht so starke physiologische Wirkungen wie das Arsenssequioxyd und die arsenigen-sauren Salze. Seit den Arbeiten von Basilius Valentinus (Triumphwagen des Antimonii) sind die Verbindungen des Antimons in früheren Jahrhunderten außerordentlich viel zum medizinischen Gebrauche herangezogen worden. Viele dieser Präparate, die damals nicht in chemisch reinem Zustande dargestellt wurden, werden auch durch ihren Arsengehalt gewirkt

haben; jetzt sind sie fast alle verlassen, und selbst der Brechweinstein (weinsaures Antimonoxydkali), dessen Wirkung als *Vomitivum* zweifellos ist, hat nur noch toxikologisches Interesse. Die Maximaldosis von Brechweinstein beträgt 0,2 g auf einmal und 0,5 g an einem Tage.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 .

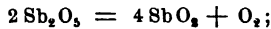
Synonyma: Antimonsäureanhydrid; *Anhydride antimonique* (franz.); *Antimonic oxide* (engl.); Пятиокись сурьмы (*pjätioikisj surjmi*, russ.); *Anhidrido antimónico* (span.).

Molekulargewicht $Sb_2O_5 = 318,08$. Prozentische Zusammensetzung: 75,04 Proz. Antimon, 24,96 Proz. Sauerstoff.

Antimonpentoxyd erhält man durch Erhitzen von Antimon mit Salpetersäure und Verflüchtigung der überschüssigen Säure bei einer unter der Glühhitze liegenden Temperatur. Darstellung.

Antimonpentoxyd bildet ein blaß zitronengelbes, beim Erhitzen dunkler werdendes Pulver, welches sich in Wasser gar nicht, in Säuren nur sehr schwer auflöst, aber durch wässrige Lösungen von Schwefelammonium oder Schwefelnatrium reichlich aufgenommen wird. Beim Zusammenschmelzen mit Alkalikarbonaten entwickelt es Kohlendioxyd und geht in Antimoniate über. Durch Fällen der wässrigen Lösungen der Antimoniate mit Salpetersäure (durch überschüssige Salzsäure werden die Antimoniate leicht gelöst) erhält man die freie Antimonsäure als weißen Niederschlag. Die dreibasische Antimonsäure H_3SbO_4 vermag gleich der Phosphorsäure durch Wasserabspaltung in eine Metantimonsäure $HSbO_3$ überzugehen, und zwar schon beim Erhitzen auf 175° . Mit dieser, der Metaphosphorsäure entsprechenden Metantimonsäure darf nicht die Pyroantimonsäure $H_4Sb_2O_7$ verwechselt werden, welche durch ein in kaltem Wasser fast unlösliches Natriumsalz $H_2Na_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ ausgezeichnet ist und von ihrem Entdecker Frémy unzutreffenderweise Metantimonsäure genannt wurde. Eigen-schaften.

Beim Erhitzen gehen alle diese Hydrate zunächst in Antimonpentoxyd über, aber dieses ist selbst nicht glühbeständig (vgl. das ähnliche Verhalten des Arsenpentoxyds, S. 374). Das Antimonpentoxyd geht bei Glühhitze in ein Antimondioxyd SbO_3 über: Antimon-dioxyd.



auch das Antimonesquioxid bildet beim Erhitzen unter Luftzutritt die nämliche Verbindung. Das Antimondioxyd wird häufig mit verdoppelter Molekularformel geschrieben und als antimonsaures Antimonoxyd oder Antimontetroxyd bezeichnet, aber ohne tatsächliche Grundlage. Das Molekulargewicht des Antimondioxyds ist unbekannt, seine Dampfdichte läßt sich nicht bestimmen, Salze liefert das Oxyd nicht, und es liegt daher nicht der mindeste Grund vor, die empirische Formel SbO_2 , welche dieses Oxyd des Antimons mit den Dioxyden anderer Elemente (Silicium, Zinn, Blei, Mangan, Rubidium) in Parallele setzt, durch eine kompliziertere Formel zu ersetzen. Wie viele Superoxyde, so macht auch das Antimondioxyd aus angesäuerter Jodkaliumlösung Jod frei. Entsprechend seiner Zusammensetzung $SbO_2 = 151,10$ enthält das Antimondioxyd 78,98 Proz. Antimon neben 21,02 Proz. Sauerstoff.

Antimonwasserstoff, SbH_3 .

Synonyma: Stibin, Antimonwasserstoffgas; Hydrogène antimonié (franz.); Antimony hydride (engl.); Сурьмянистый водород (surjmyakisti wodorod, russ.); Hidrógeno antimoniado (span.).

Molekulargewicht $SbH_3 = 122,34$. Schmelzpunkt -88° . Siedepunkt -17° . Spezifisches Gewicht des flüssigen Antimonwasserstoffs 2,26 bei -25° . Gasdichte 125,4 ($H_2 = 2$); 4,36 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 97,55 Proz. Antimon, 2,45 Proz. Wasserstoff.

Bildung. Antimonwasserstoff bildet sich analog dem Arsenwasserstoff beim Behandeln von Antimonlösungen mit naszierendem Wasserstoff oder von Antimonlegierungen mit verdünnten Mineralsäuren, aber stets nur in sehr geringer Menge.

Darstellung. Zur Darstellung wird gepulvertes Antimonmagnesium (vgl. bei Magnesium) in kleinen Portionen in gut gekühlte, luftfreie Salzsäure eingetragen und das gewaschene und getrocknete Gas durch flüssige Luft auf -180° abgekühlt. Der Antimonwasserstoff scheidet sich dabei in kleinen weißen Krystallen ab, die bei -88° zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzen und bei -17° ohne Rückstand verdampfen (Stock und Doht).

Eigenschaften. Antimonwasserstoff ist ein explosives, giftiges Gas, welches einen eigentümlichen Geruch besitzt, der entfernt an Schwefelwasserstoff, aber nicht an Arsenwasserstoff erinnert. Das Gas ist brennbar und gibt eine blasse, bläulichgrüne Flamme, welche dicke, weiße Rauchwolken von Antimonsesquioxid Sb_2O_3 aussendet. Nur bei Luftabschluss und gleichzeitiger Verdünnung mit einem indifferenten Gase (Wasserstoff) ist es unverändert haltbar. Im unverdünnten Zustande beginnt es bereits bei gewöhnlicher Temperatur nach einiger Zeit in Antimon und Wasserstoff zu zerfallen, und sobald sich erst eine gewisse Menge Antimon abgeschieden hat, beschleunigt dieses katalytisch den weiteren Zerfall des Gases. Aber selbst bei Verdünnung mit viel Wasserstoff ist der Antimonwasserstoff in der Wärme leicht zersetzlich. Bereits bei 150° beginnt unter diesen Umständen die Abscheidung von Antimon, und bei 200 bis 210° wird aller Antimonwasserstoff zersetzt, während Arsenwasserstoff bei dieser Temperatur noch unverändert bleibt.

Die auf Porzellan oder Glas erhaltenen schwarzen Antimonflecke unterscheiden sich von den Arsenflecken (S. 376, 382) durch ihre Unlöslichkeit in dünner Natriumhypochloritlösung.

Verbindungen des Antimons mit Schwefel und mit Chlor.

Gegen Schwefel und gegen Chlor tritt das Antimon sowohl dreiwertig als auch fünfwertig auf. Die Sulfide des Antimons, Sb_2S_3 und Sb_2S_5 , tragen den Charakter geschwefelter Säureanhydride; sie lösen sich in Schwefelnatrium, Schwefelkalium oder Schwefelammonium zu

Sulfosalzen, welche sich von den Antimoniaten nur dadurch unterscheiden, daß der gesamte Sauerstoffgehalt dieser Salze in ihnen durch Schwefel ersetzt ist. Auch mit vielen Schwermetallsulfiden bildet das Antimonsulfür Sb_2S_3 und das Antimonsulfid Sb_2S_3 salzartige Doppelverbindungen, welche als Mineralien häufig vorkommen. Das Antimonchlorür $SbCl_3$ und das Antimonchlorid $SbCl_5$ stehen in ihren Eigenschaften in der Mitte zwischen den sich mit Wasser zersetzenden Chloriden des Phosphors und den in Wasser löslichen Schwermetallchloriden.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 .

Synonyma: Sulfure d'antimoine (franz.); Antimonous Sulfide (engl.); Трисърнистая сурьма (trisjörnistäja surjma, russ.); Trisulfuro de antimonio (span.).

Molekulargewicht $Sb_2S_3 = 334,14$. Spezifisches Gewicht 4,7. Prozentische Zusammensetzung: 71,43 Proz. Antimon, 28,57 Proz. Schwefel.

Das Antimontrisulfid oder Antimonsulfür kommt im Mineralreiche als das häufigste Antimonerz unter dem Namen Grauspießglanzerz oder Antimonglanz vor. Es bildet meist lange, säulenartige Kristalle des rhombischen Systems, oder krystallinisch-blättrige und strahlige Massen von ausgesprochenem Metallglanz und blei- oder stahlgrauer Farbe. Es ist spröde, leicht schmelzbar und in stärkerer Hitze bei Luftabschluß flüchtig. Wird es in geschmolzenem Zustande plötzlich abgekühlt, so stellt es eine dunkelbraune, amorphe Masse dar, welche ein geringeres Volumgewicht (4,15) zeigt und Nichtleiter der Elektrizität ist, während das ursprüngliche Schwefelantimon die Elektrizität leitet.

Grauspießglanzerz.

Außerdem kommen sehr zahlreiche Mineralien vor, in denen das Antimonsulfür in Form von Thioantimoniten mit basischen Schwefelmetallen zu salzartigen Verbindungen vereinigt ist. So findet es sich mit Schwefelblei als Zinkenit, Plagionit und Jamesonit, desgleichen als Boulangerit, Geokronit, Kilbrickenit, ferner mit Schwefelsilber als dunkles Rotgültigerz und Miargyrit. Mit Schwefelkupfer und Schwefelblei bildet es den Bournonit, mit Schwefelsilber und Schwefelblei das Schilfglaserz. Mit Schwefelsilber und mehreren anderen Schwefelmetallen, als Schwefelarsen, Schwefelkupfer, Schwefeleisen: den Polybasit. Mit Schwefeleisen, Schwefelzink, Schwefelkupfer und Schwefelarsen die Fahlerze.

In der Natur ist das Antimonsulfür niemals rein, sondern stets arsenhaltig. Künstlich läßt sich reines Antimonsulfür durch Zusammenschmelzen seiner Bestandteile oder durch Zersetzung des Antimonsesquioxids oder Chlorürs mittels Schwefelwasserstoffgas darstellen. Auf letztere Weise gewonnen, ist es ein schön orangeroter Niederschlag.

Reindarstellung des Antimonsulfürs.

In konzentrierter Chlorwasserstoffsäure löst sich das Antimonsulfür unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas zu Antimonchlorür auf. Durch Wasserstoffgas wird es in der Hitze, indem sich Schwefelwasserstoffgas bildet, reduziert.

Eigenschaften.

Oxysulfide des Antimons:	An der Luft erhitzt (geröstet), verwandelt es sich in Schwefeldioxyd und Antimonsequioxyd, letzteres aber tritt mit einem Teile unzersetzten Schwefelantimons selbst in Verbindung. Eine derartige Verbindung ist das
Spießglanzglas,	Spießglanzglas, welches man durch unvollständiges Rösten des Grauspießglanzzerzes und Zusammenschmelzen der oxydierten Masse als eine glasartige, braune bis hyazinthrote Masse erhält. Eine ähnliche Verbindung kommt als Rotspießglanzzerz vor. Ein Gemenge von Antimonsulfür und Antimonsequioxyd war auch der Mineralkermes der Pharmazie.
Mineralkermes.	
Anwendung.	Das Antimontrisulfid findet als Heilmittel bei Halskrankheiten eine nur noch sehr beschränkte Anwendung. Eine große Bedeutung hat aber der Spießglanz und die anderen Schwefelantimonminerale als Ausgangsmaterial für alle Antimonverbindungen, welche namentlich für die Baumwollfärberei von großer Bedeutung sind (vgl. unten bei Fluorantimon), sowie für die Darstellung des Antimonmetalles.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 .

Synonyma: Sulfur auratum Antimonii, Goldschwefel, Antimonsulfid. Fünffach-Schwefelantimon; Pentasulfure d'antimoine (franz.); Antimonic sulfide (engl.); Пятикислотная сурьма (pjätiskisjornistaja surjma, russ.); Pentasulfuro de antimonio (span.).

Molekulargewicht $Sb_2S_5 = 397,78$. Prozentische Zusammensetzung: 60,00 Proz. Antimon, 40,00 Proz. Schwefel.

Bildung.	Antimonpentasulfid erhält man durch Fällen einer weinsauren wässerigen Lösung von Antimonchlorid $SbCl_3$ mit Schwefelwasserstoff:
	$2 SbCl_3 + 5 H_2S = Sb_2S_5 + 10 HCl$,
Darstellung.	oder durch Zersetzung von Natriumsulfantimoniat $Na_3SbS_4 + 9 H_2O$ (Schlippe'sches Salz) mit verdünnten Säuren. 20 g Schlippe'sches Salz werden in 120 g Wasser gelöst und in eine Mischung von 6,6 g Schwefelsäure mit 200 g Wasser unter Umschütteln eingegossen, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen.

Eigenschaften.	Das Antimonpentasulfid ist ein dunkel orangerotes Pulver, welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkalien und Schwefelalkalien auflöst (unter Bildung von Sulfosalzen). Es löst sich bereits in Kalium- oder Natriumkarbonatlösungen, nicht aber in Ammoniumkarbonatlösung. Auch in Weinsäure ist das reine Präparat unlöslich, während das Handelsprodukt an Weinsäurelösungen häufig Antimonsequioxyd Sb_4O_6 abgibt. Das Pentasulfid dient als Zusatz zum vulkanisierten Kautschuk, dem es die bekannte rote Farbe erteilt. Früher wurde es auch vielfach als Arzneimittel angewendet.
Verwendung.	

Antimontrichlorid, $SbCl_3$.

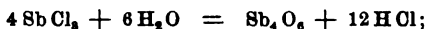
Synonyma: Butyrum antimonii; Spießglanzbutter; Antimonchlorür; Dreifach-Chlorantimon; Trichlorure d'antimoine (franz.); Antimonous chloride (engl.); Трихлористая сурьма (trichloristaja surjma, russ.); Tricloruro de antimonio (span.).

Molekulargewicht 224,88. Schmelzpunkt 72° . Siedepunkt $222\frac{1}{2}^\circ$. Spezifisches Gewicht 3,064 bei 26° . Dampfdichte 229 ($H_2 = 2$); 7,96 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung 53,07 Proz. Antimon, 46,93 Proz. Chlor.

Antimontrichlorid bildet sich durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes überschüssiges Antimon, durch Destillation von Antimon mit Quecksilberchlorid oder mit Chlorsilber und durch Lösen von Schwefelantimon in Salzsäure. Bildung.

Zur Darstellung des Antimontrichlorids werden 100 g gepulverter Grauspießglanz mit 500 ccm roher Salzsäure in einem Kolben unter dem Abzuge erhitzt unter allmählichem Zusatze von etwa 4 g Kaliumchlorat. Wenn das Erz verschwunden ist, filtriert man durch Glaswolle vom Schwefel ab und destilliert aus einer Retorte, wobei zuerst wässrige Salzsäure, dann eine konzentrierte, häufig von Eisenchlorid gelb gefärbte Chlorantimonlösung, endlich schön weißes, krystallinisch erstarrendes, reines Chlorantimon übergeht. Darstellung.

Antimontrichlorid krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden, rhombischen Krystallen, welche ätzende Eigenschaften besitzen und an der Luft durch Wasserentziehung in eine butterartige Masse (Antimonbutter) übergehen. Durch Wasser wird es in Antimonsesquioxyd und Salzsäure gespalten: Eigenschaften.



dabei treten verschiedene Oxychloride (Algarotpulver) als Zwischenprodukte auf.

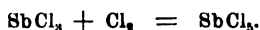
Das Antimontrichlorid sowie seine Doppelsalze mit Chlornatrium oder Chlormagnesium finden als Beize für Baumwolle und für Eisen (zum Bronzieren von Gewehrläufen) Verwendung. Verwendung.

Antimonpentachlorid, SbCl_5 .

Synonyma: Fünffach-Chlorantimon, Antimonperchlorid; Pentachlorure d'antimoine (franz.); Antimonic chlorid (engl.); Пятихлористая сурьма (pjätichloristaja surjma, russ.); Pentacloruro de antimonio (span.).

Molekulargewicht $\text{SbCl}_5 = 295,24$. Schmelzpunkt -6° . Siedepunkt 140° unter Zersetzung. Spezifisches Gewicht 2,346 bei 20° . Prozentische Zusammensetzung: 59,54 Proz. Chlor, 40,46 Proz. Antimon.

Das Antimonpentachlorid bildet sich beim Verbrennen des Antimons in Chlorgas bei Überschuß des letzteren. Antimon, als Pulver in eine Flasche mit überschüssigem Chlorgas geschüttet, verbrennt mit großem Glanze zu Chlorid (vgl. S. 293). Antimonchlorür addiert in der Kälte direkt Chlorgas: Bildung.



Antimonpentachlorid ist eine an der Luft rauchende, farblose oder schwach gelbliche Flüssigkeit, welche in einer Kältemischung zu nadel-förmigen Krystallen erstarrt und nur im luftverdünnten Raume ohne Abspaltung von Chlorgas destillierbar ist. Unter 30 mm Druck liegt der Siedepunkt bei 92° . Mit wenig Wasser oder Wasserdampf bildet es feste Hydrate, $\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SbCl}_5 + 4 \text{H}_2\text{O}$; auch mit Salzsäure, Blausäure, Chlorschwefel, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxy- Eigenschaften.

chlorid verbindet es sich zu kristallisierten Substanzen. Seinen Verbindungen mit Metallchloriden liegt meist die einbasische Metachlorantimonsäure HSbCl_6 zugrunde (Weinland und Feige).

Ver-
wendung.

Antimonpentachlorid findet wegen seiner Eigenschaft, leicht unter Chlorabspaltung in Antimontrichlorid überzugehen, in der organischen Chemie als Chlorüberträger in ähnlicher Weise Verwendung, wie wir dies beim Phosphorpentachlorid beschrieben haben (S. 358).

Verbindungen des Antimons mit Brom, Jod, Fluor.

Antimontribromid SbBr_3 ist fest und farblos, kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in rhombischen Krystallen, schmilzt bei etwa 93° , siedet bei etwa 275° . Antimontrijodid SbJ_3 bildet rote oder gelbe Krystalle von verschiedenen Formen, schmilzt bei 167° und siedet bei 401° . Antimonpenta-jodid SbJ_5 schmilzt bei 79° und dissoziiert sehr leicht. Antimontrifluorid SbF_3 , Antimonpentafluorid SbF_5 , Antimonfluochlorid SbF_2Cl_2 und Antimonoxyfluorid SbOF_3 sind durch ihre Neigung zur Bildung löslicher Doppelsalze ausgezeichnet und finden daher in der Baumwollfärberei Verwendung, wo es sich darum handelt, Antimon aus wässrigen Lösungen bei Gegenwart von Tannin auf die Baumwollfaser niederzuschlagen, da auf solcher Tanninantimonbeize basische Farbstoffe sehr fest zu haften pflegen. Außer den Fluorverbindungen des Antimons benutzt die Textilindustrie auch noch eine Anzahl organischer Antimonverbindungen, unter denen der Brechweinstein die älteste ist.

Erkennung und Bestimmung des Antimons.

Erkennung
und Bestim-
mung des
Antimons.

Antimonverbindungen werden daran erkannt, daß ihre Lösungen — durch Zusatz von Weinsäure bringt man die sonst schwer löslichen Substanzen leicht in Lösung — mit Schwefelwasserstoff orangerote, in Schwefelammonium lösliche, in kohlen-saurem Ammoniak unlösliche Niederschläge geben. Auf Kohle mit dem Lötrohr erhitzt, geben sie ein an der Luft rauchendes, nach dem Erstarren sprödes Korn von metallischem Antimon.

Antimonsauerstoffverbindungen geben im Marsh'schen Apparate ganz ähnliche Erscheinungen wie Arsenverbindungen, doch lassen sich ebensowohl die auf Porzellan erzeugten Flecken, als auch die Metallspiegel bei weiterer geeigneter Behandlung leicht voneinander unterscheiden. Auch ihr äußeres Ansehen zeigt charakteristische Verschiedenheiten. Wird Antimonwasserstoffgas in eine Auflösung von salpetersaurem Silber geleitet, so scheidet sich ein beständiger schwarzer Niederschlag von Antimonsilber Ag_3Sb aus, was gleichfalls zur Unterscheidung von Arsen dienen kann (vgl. S. 376).

Titration
des
Antimons.

Zur maßanalytischen Bestimmung des Antimons bei Gegenwart von Arsen und Zinn kocht man nach Rohmer die salzsaure Lösung unter Zusatz von 1 g Bromkalium mit 25 ccm wässriger schwefeliger Säure, wobei etwa vorhandenes Arsen sich verflüchtigt (S. 383). Der das Antimon als Trichlorid enthaltende Rückstand wird mit 10 bis 20 g Weinsäure (bei Abwesenheit von Zinn genügt eine kleine Menge Weinsäure) versetzt, mit Natriumdikarbonat neutralisiert, Jodlösung von bekanntem Gehalt bis zur Gelbfärbung zugegeben und mit Thiosulfat zurücktitriert.

VI. Gruppe.

Kohlenstoffgruppe.**Bor, B.**

Synonyma: Bore (franz.); Boron (engl.); Боръ (bor, russ.); Boro (span.).

Atomgewicht B = 10,86. Spezifisches Gewicht des kristallisierten Bors 2,5, des amorphen 2,45. Dreiwertig.

Das Bor kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff Vor-
in Form von Borsäure und von Boraten (Boracit, Tinkal, Boronatro- kommen.
calcit, Borocalcit, Pinnoit, Colemanit) in vulkanischen Gegenden und in
Kalisalzlagern vor. Beide Arten des Vorkommens erklären sich durch
die Flüchtigkeit und Löslichkeit der Borverbindungen, die erstere Eigen-
schaft läßt sie mit Gasen und Wasserdämpfen in den Fumarolen (S. 395)
aus der Tiefe an die Erdoberfläche steigen, und die zweite führt sie mit
dem Wasser dem Meere zu, aus welchem sie sich erst beim starken
Eindunsten mit den Mutterlaugensalzen in Form der genannten Mine-
ralien abscheiden. 1 cbm Meerwasser enthält 0,2 g Bor. Borsäure ist
auch ein Bestandteil der Turmaline, des Datoliths und Axinitis; aus den
verwitterten Gesteinen gelangt sie in kleiner Menge in den Boden und
wird von vielen Pflanzen aufgenommen; sie findet sich daher in der
Asche mancher Pflanzen, im Obst, in deutschen und kalifornischen
Weinen als normaler Bestandteil, wenn auch immer nur in ganz mini-
malen Mengen.

Freies Bor bildet sich aus Borsäure oder Borax durch Reduktion Bildung.
mit Kalium, Natrium, Magnesium, Aluminium oder Phosphor.

100 g geschmolzener und noch heiß fein gepulverter Borax werden mit Darstellung.
50 g Magnesiumpulver gut gemischt, die Masse in einen hessischen Tiegel
gefüllt, festgedrückt und mit einer Schicht von reinem Borax bedeckt. Alle
diese Operationen müssen möglichst rasch und in erwärmten Gefäßen aus-
geführt werden, da der entwässerte Borax sehr hygroskopisch ist. Man
verschließt den Tiegel mit einem dazu angefertigten, gut passenden Deckel
aus starkem Eisenblech mit übergreifendem Rande und erhitzt im Rössler'schen
Ofen (s. bei Kohlenstoff) eine Viertelstunde zur Rotglut. Nach dem Erkalten
zerreibt man das Reaktionsprodukt, kocht es mit Wasser, dann mit Salzsäure,
endlich wieder mit Wasser aus und trocknet das restierende graubraune
Pulver auf dem Wasserbade. — Um ein ganz reines Bor zu erzielen, muß
der Luftstickstoff sorgfältig ferngehalten werden (S. 161). Auch wendet
man an Stelle von Borax besser Borsesquioxid an (Moissan, Michaelis).

Das so erhaltene Rohprodukt ist meist amorph und noch sehr unrein. Rein-
Entzieht man ihm durch Auskochen mit Säuren die beigemengten Metalle, darstellung.
so verflüchtigt sich ein Teil des Bors als gasförmiger Borwasserstoff, ein Teil
geht in festen Borwasserstoff über. Das so erhaltene Gemenge von unreinem
Bor mit festem Borwasserstoff schmilzt man zur Reinigung bei Nickel-
schmelzhitze mit Aluminium zusammen, löst nach dem Wiedererkalten das
Metall in Salzsäure und trennt die Borkristalle von den Boraluminium-

krystallen (welche sich namentlich dann reichlich bilden, wenn der Ofen nicht heiß genug war) durch Abschlämmen oder durch Auskochen mit Salpetersäure.

Eigen-
schaften.

Das Bor bildet bald dunkel granatrote, bald honiggelbe oder licht-hyazinthrote, bald endlich auch wohl völlig farblose Krystalle, welche dem tetragonalen (quadratischen) System angehören. Die Borkrystalle (Fig. 174, 175) besitzen Glanz und Lichtbrechungsvermögen in einem nur mit dem des Diamants vergleichbaren Grade und zeigen deshalb, obgleich

Fig. 174.

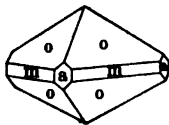
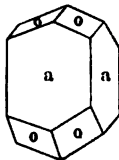


Fig. 175.



$$o = (111), \quad a = (100), \\ m = (110).$$

im allgemeinen durchscheinend bis durchsichtig, bei beträchtlicher Dicke Metallglanz. Die Härte des Bors ist sehr bedeutend und größer als die des Korunds; es kommt das Bor in der Härte dem Diamant gleich. Das krystallisierte Bor widersteht bei stärkstem Erhitzen der Oxydation. Selbst bei der Temperatur, bei welcher der Diamant verbrennt, oxydiert es sich nur oberflächlich. Bei der Temperatur des elektrischen Ofens verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen. Im Chlorgase erhitzt, verflüchtigt es sich und verbrennt zu Chlorbor; im Stickgase gibt es Borstickstoff (S. 398). Säuren wirken weder in der Kälte noch beim Erhitzen in bemerkbarer Weise ein. Ebensowenig Auflösungen von Alkalien; dagegen wird es von kaustischen und kohlen-sauren Alkalien bei Rotglut aufgelöst.

Die verschiedenen Farben, welche die Krystalle des Bors zeigen, sind für dasselbe nicht wesentlich, sondern rühren, wie die Färbungen verschiedener Edelsteine und anderer Mineralien, von geringen Beimengungen fremder Stoffe her. Die Borkrystalle enthalten häufig Aluminium, Stickstoff, Kohlenstoff.

Amorphes
Bor.

Das amorphe Bor ist braun, absorbiert in feiner Verteilung Gase, wie Kohle und wie Platinmohr und zeigt daher ähnliche katalytische Wirkungen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es leicht mit starkem Glanze, unter Bildung eines Gemisches von Borsesquioxid und Borstickstoff. Salpetersäure, Königswasser, konzentrierte Schwefelsäure und schmelzendes Natronhydrat oxydieren es zu Borsäure. Gegen einige Metalle und ihre Verbindungen verhält sich das Bor als Reduktionsmittel. In Wasserdampf geglüht, entwickelt es Wasserstoffgas und verwandelt sich in Borsäureanhydrid; im Schwefelwasserstoffstromer erhitzt, liefert es Schwefelbor unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Auch auf Chlormetalle wirkt es in hoher Temperatur reduzierend; es wird Chlorbor gebildet, und die Metalle scheiden sich regulinisch ab.

Die spezifische Wärme des Bors deutet auf ein hohes Molekulargewicht und ist, wie diejenige des Kohlenstoffs (vgl. S. 408), sowohl von der Beschaffenheit als von der Temperatur des Materials abhängig.

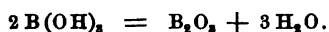
Das Bor wurde 1807 gleichzeitig von Davy in England und von Gay-Lussac und Thénard in Frankreich entdeckt. Das krystallisierte wurde erst 1856 von Wöhler und H. Sainte-Claire Deville dargestellt, wie denn diese beiden Chemiker auch die Eigenschaften des Bors näher kennen lehrten. Clemens Winkler hat dann im Jahre 1890 gezeigt, daß sich das Bor in mehreren Verhältnissen mit Wasserstoff zu vereinigen vermag (zu Verbindungen, welche freilich noch nicht in reinem Zustande isoliert worden sind) und daß das amorphe Bor immer Borwasserstoff enthält.

Borsesquioxid, B_2O_3 .

Synonyma: Bortrioxyd, Borsäureanhydrid; Anhydride borique (franz.); Boric oxide (engl.); Ангидридъ Борной кислоты (angidrid bornoi kisloti, russ.); Anhídrido bórico (span.).

Molekulargewicht $B_2O_3 = 69,36$. Prozentische Zusammensetzung: 68,57 Proz. Sauerstoff und 31,43 Proz. Bor.

Das Borsesquioxid bildet sich beim Verbrennen des Bors in reinem Sauerstoff und wird durch Glühen von Borsäure $B(OH)_3$ dargestellt:



Es bildet eine farblose, durchsichtige, sehr harte amorphe Masse (glasige Borsäure), verflüchtigt sich erst in Weißglühhitze, treibt in der Hitze die stärksten Säuren aus ihren Verbindungen aus und löst die meisten Metalloxyde unter Bildung von (häufig schön gefärbten) Gläsern. An der Luft wird das Borsesquioxid undurchsichtig, weiß, zerfällt zu Pulver und verwandelt sich unter Wasseraufnahme aus der Luft in Borsäure.

Borsäure, $B(OH)_3$.

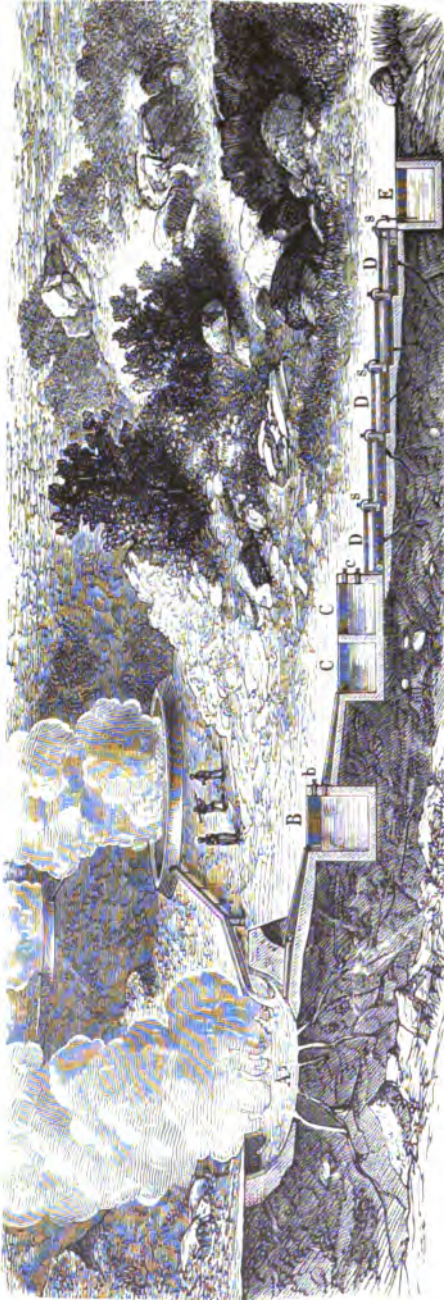
Synonyma: Sal sedativum, Acidum boricum (lat.); Sedativsalz (veraltet); normale Borsäure, Orthoborsäure; Acide borique (franz.); Boric acid (engl.); Борная кислота (bornaja kislota, russ.); Ácido bórico (span.).

Molekulargewicht $H_3BO_3 = 61,50$. Prozentische Zusammensetzung: 77,46 Proz. Sauerstoff, 17,66 Proz. Bor, 4,88 Proz. Wasserstoff.

Die freie Borsäure findet sich in den Gasen einiger Vulkane und in mehreren heißen Quellen, vorzugsweise aber in den der Erde entströmenden Gasen und Dämpfen in Italien: in den sogenannten *Maremme di Toscana*. Die Gase treten aus den Spalten der Erde, namentlich bei *Monte Cerboli*, reichlich aus, besitzen eine sehr hohe Temperatur und führen den Namen *Fumarolen*. Sie enthalten Wasserdampf, Borsäure, Kohlendioxyd, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Die Gegenwart der Borsäure in diesen Dämpfen erklärt sich aus der Eigenschaft der Borsäure, sich mit Wasserdämpfen zu verflüchtigen. Ähnliche Emanationen hat man in Kalifornien und im Kaukasus entdeckt; auch auf den Liparischen Inseln hat man Borsäurequellen aufgefunden. Das Mineral Sassolin (bei Sasso in Toskana und auf der Insel Volcano) ist feste Borsäure.

Darstellung.

Fig. 176.



Darstellung der Borsäure aus Fumarolen.

Im kleinen gewinnt man die Borsäure durch Vermischen einer siedend heiß gesättigten Lösung borsaurer Natriums mit überschüssiger Chlorwasserstoffsäure. Aus dem erkalteten Filtrate scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus und wird durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt. Auch durch Umkrystallisieren der rohen, käuflichen toskanischen Borsäure aus kochender, verdünnter Schwefelsäure kann man reine gewinnen. Die rohe Borsäure wird fabrikmäßig in Italien gewonnen, indem man Fumarolendämpfe bei Monte Cerboli in den sogenannten Lagoni mit Wasser in vielfache und möglichst lang andauernde Berührung bringt, wodurch die Borsäure sich in Wasser löst; durch Verdampfen dieses Wassers erhält man die rohe Säure.

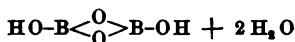
Die der Erde entströmenden Borsäuredämpfe gelangen in ausgemauerte flache Becken: Lagoni (A auf Fig. 176), in welche kaltes Wasser geleitet wird. Ist das Wasser einer solchen Lagune mit Borsäuredampf hinreichend gesättigt, so wird es in eine tiefer liegende abgelassen, während die erste wieder mit kaltem Wasser gefüllt wird. Zuletzt wird das gesättigte Wasser in die Pfannen D D D geleitet und hier bis zur

Krystallisation konzentriert; dies geschieht ebenfalls durch die heißen Dampfstrahlen der Fumarolen.

Die krystallisierte Borsäure stellt weiße, schwach perlgänzende, fettig anzufühlende Schuppen, bzw. tafelartige Krystalle dar, die ein spezifisches Gewicht von 1,435 bei 15° besitzen und sich bei dieser Temperatur in 25,6 Tln. Wasser auflösen. Eine kalt gesättigte Borsäurelösung enthält nur 3 bis 4 Proz., eine heiß gesättigte dagegen über 33 Proz. Borsäure. Die Lösung besitzt einen schwach bitterlichen und adstringierenden Geschmack, rötet nur schwach Lackmuspapier, bräunt aber Curcumapapier. Letztere Reaktion, wodurch sie mit Basen verwechselt werden könnte, wenn man ihr Verhalten gegen Lackmus unberücksichtigt läßt, ist außerordentlich empfindlich und dient dazu, um Spuren von Borsäure zu entdecken (vgl. S. 398). Auch in Weingeist ist sie löslich, noch leichter in Holzgeist; angezündet brennen solche Lösungen mit charakteristischer intensiv grüner Flamme. Trotz ihrer Feuerbeständigkeit verdampft sie in ihren wässerigen Lösungen in nicht unerheblicher Menge mit dem Wasserdampfe, in noch reichlicherer Menge in alkoholischer Lösung, weil in letzterem Falle flüchtige Borsäureverbindungen (Borsäureester) entstehen.

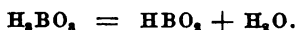
Eigen-
schaften.Borsäure
rötet Lack-
mus- und
bräunt Cur-
cumapapier.Ihre wein-
geistige Lö-
sung brennt
mit grüner
Flamme.

Borsäure reagiert überhaupt mit außerordentlicher Leichtigkeit auf alkoholisches Hydroxyl, wie wir dies sonst nur bei Säureanhydriden beobachten; vielleicht kommt ihr die Formel

Borsäure
als Reagens
auf alkoho-
lisches
Hydroxyl.

zu. Mit Glycerin z. B. bildet sie in wässriger Lösung sofort die sehr starke Glycerinborsäure. Da die Borsäure selbst als schwache Säure nur sehr geringe Mengen Alkali neutralisiert, so läßt sich hierauf ein überraschendes Experiment gründen. Man macht eine wässrige Borsäurelösung und ebenso eine wässrige Glycerinlösung durch Zutropfen von Natronlauge deutlich alkalisch, färbt beide Lösungen durch Phenolphthalein an und gießt sie dann zusammen. Die beiden alkalischen und daher von Phenolphthaleinatrium schön roten Flüssigkeiten geben ein farbloses Gemisch von kräftig saurer Reaktion. Auch Indigweiß gibt mit Borsäure eine lösliche Verbindung, die aber durch den Luftsauerstoff schon gespalten wird (Badische Anilin- und Sodafabrik).

Erhitzt man Borsäure anhaltend auf 80 bis 100°, so verliert sie Wasser und geht in die einbasische Metaborsäure $\text{BO}(\text{OH})$ über:

Meta-
borsäure.

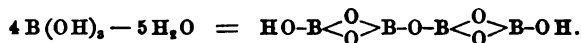
Metaborsäure schmilzt bei 160° und geht beim stärkeren Erhitzen in noch wasserärmere Verbindungen, beim Glühen schließlich in Borsäureoxyd über:



Weder für die dreibasische noch für die einbasische Borsäure sind die normalen Salze mit Sicherheit bekannt. Vielmehr zeigen die meisten borsäuren Salze eine anomale Zusammensetzung und leiten sich von einer Tetraborsäure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ab. Diese Säure entsteht, wenn man die dreibasische Borsäure längere Zeit bei einer Temperatur

Tetra-
borsäure.

von 140 bis 160° erhält, und zwar indem aus 4 Mol. derselben 5 Mol. Wasser austreten:



Borate.

Der Borax, das technisch wichtigste Borat, ist das Natriumsalz der Tetraborssäure. Mit Ausnahme der Alkalisalze sind die borsäuren Salze meist schwer löslich, aber leicht schmelzbar zu durchsichtigen glasartigen Massen (vgl. bei Phosphorsäure, S. 350, und bei Kieselsäure). Sie befördern die Schmelzung anderer mit ihnen gemengter Körper. Aus diesem Grunde benutzt man Borate als Flußmittel, um Schmelzungen einzuleiten. In neuerer Zeit hat die Borsäure auch für die Herstellung widerstandsfähiger Glassorten (Gasglühlichtzylinder, Jenaer Gerätéglass; vgl. bei Calcium) Bedeutung erlangt; für diesen Zweck werden bereits jährlich etwa 300 Tonnen rohe Borsäure, meist italienischen Ursprungs, verbraucht. Der Preis der Borsäure beträgt im großen 30 bis 33 Pfennig pro Kilogramm; sie wird im übrigen wegen ihrer fäulniswidrigen Eigenschaften in der medizinischen Praxis sehr vielfach als mildes Antiseptikum verwendet, und zwar meist in 3prozentiger Lösung. Verwerflich ist dagegen die ebenfalls häufig vorkommende Verwendung der Borsäure zur Konservierung von Nahrungs- und Genußmitteln, denn die Borsäure ist ein Fremdkörper, dessen Aufnahme in den Organismus in größeren Mengen Vergiftungserscheinungen und sogar den Tod zur Folge haben kann. Zur Erkennung dienen die Reaktionen mit Holzgeist und mit Curcumapapier. Die letztere stellt man in der Weise an, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit vorsichtig mit verdünnter Salzsäure versetzt, bis sie eben Lackmuspapier stark rötet. Dann trinkt man mit dieser Lösung Streifen von Curcumapapier und trocknet sie bei mäßiger Wärme. Durch die Borsäure wird der gelbe Curcumafarbstoff in einen ganz anderen, rotbraunen Körper verwandelt. Die rotbraunen Papierstreifen nehmen beim Eintauchen in verdünnte Natronlauge eine charakteristische schwarzgrünliche Färbung an; beim Eintauchen in verdünnte Salzsäure kehrt die braune Färbung wieder zurück. Zur quantitativen Bestimmung führt man die Borsäure in den flüchtigen Methylester über und bringt sie als Borylphosphat (S. 399) zur Wägung (Mylius und Meusser).

Verwendung.

Erkennung

und Bestimmung der Borsäure.

Überborsäure.

Eine Überborsäure HBO_3 oder H_3BO_4 ist nur in Form ihrer Salze aus Boraten mit Wasserstoffsperoxyd erhalten worden; sie spaltet sehr leicht Sauerstoff ab.

Borstickstoff, BN.

Synonyma: Azoture de bore (franz.); Boron nitride (engl.); Борноф азотъ (bornoi asot, russ.); Nitruro de boro (span.).

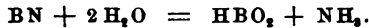
Molekulargewicht BN = 24,79. Prozentische Zusammensetzung: 56,19 Proz. Stickstoff, 43,81 Proz. Bor.

Bildung.

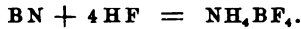
Borstickstoff bildet sich direkt durch Einwirkung von Stickstoff auf amorphes Bor bei hoher Temperatur, durch Einwirkung von Ammoniakgas auf amorphes Bor bei Rotglut (wobei der Wasserstoff des Ammoniaks entweicht), und indem man über erhitztes amorphes Bor einen Strom von getrocknetem Stickoxydgas leitet. Das Bor entzündet sich dabei, verbrennt mit blendendem Lichte und verwandelt sich in ein Gemenge von Borsäureanhydrid und Borstickstoff.

Man stellt den Borstickstoff dar aus Borsesquioxid mit Ammoniakgas. Darstellung.
 Feingepulverte Borsäure wird, um das Zusammenschmelzen zu vermeiden, mit dem doppelten Gewichte Tricalciumphosphat gemischt und in einem hessischen Tiegel entwässert. Die poröse Masse behandelt man im Gebläseofen bei etwa 1300° mit einem lebhaften Strome von Ammoniakgas, reibt nach dem Erkalten mit Wasser an, löst das Calciumphosphat in Salzsäure, wäscht den ungelöst bleibenden Borstickstoff mit kaltem Wasser aus und trocknet ihn im Vakuum (Moeser und Eidmann).

Der Borstickstoff bildet ein leichtes, weißes, amorphes Pulver, un- Eigen-
schaften.
 schmelzbar, beim Glühen an der Luft sich nicht verändernd, unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien. Wasserdampf und Kali entwickeln daraus bei 200° Ammoniak, unter gleichzeitiger Bildung von Metaborsäure:



In reinem Zustande phosphoresziert der Borstickstoff beim Glühen an der Luft mit grünlichweißem Lichte. Im Sauerstoffgebläse verbrennt er rasch mit grünlicher Flamme zu Borsäure. Mit Flußsäure verbindet sich der Borstickstoff zu Ammoniumborfluorid:

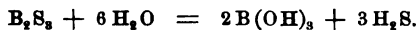


Bor mit Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor.

Der Phosphor bildet mit Bor eine Verbindung BP, dieser Borphosphor Borphos-
phor.
 läßt sich aber nicht wie der analog zusammengesetzte Borstickstoff durch direkte Vereinigung der beiden Elemente, sondern nur auf Umwegen (aus Borjodid oder Borbromid mit Phosphor oder Phosphorwasserstoff) erhalten.

Während die Borsäure mit Metallen keine normalen Salze liefert (S. 397), Borylphos-
phat.
 verhält sie sich der Phosphorsäure gegenüber wie eine dreisäurige Base (S. 181). Zur Darstellung des Borylphosphats BPO₂ erhitzt man äquivalente Mengen von Borsäure und Phosphorsäure. Will man Holzgeistdestillate, welche die Borsäure in Form ihres Methylesters enthalten, in das bequem wägbare Borylphosphat überführen, so versetzt man sie mit Phosphorsäure und überschüssigem Ammoniak und jagt aus dem Abdampfrückstand die überschüssige Phosphorsäure mit dem Ammoniak durch überhitzten Wasserdampf bei 400°.

Mit Schwefel verbindet sich das Bor zu einem dem Borsesquioxid analog Schwefel-
bor.
 zusammengesetzten Schwefelbor B₂S₃, indem es bei hoher Temperatur im Schwefeldampfe direkt mit rotem Lichte verbrennt. Auch durch Glühen von amorphem Bor im Schwefelwasserstoffstrome oder durch Erhitzen von Borsesquioxid mit Kohle im Schwefelkohlenstoffdampf wird Schwefelbor (Borsulfid, Borsesquisulfid) erhalten. Es bildet seidenglänzende, weiße Kryställchen, die in der Hitze im Schwefelwasserstoffstrome flüchtig sind. Mit Wasser zersetzt sich das Schwefelbor mit großer Heftigkeit:



Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf Lösungen von Bor- Sulfo-m-
borsäure.
 bromid in Benzol oder Schwefelkohlenstoff erhält man eine in langen weißen Nadeln krystallisierende Sulfometaborsäure HBS₂, die beim Erwärmen unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff in das unlösliche Bortrisulfid übergeht. Durch Wasser wird die Sulfo-m-borsäure heftig zersetzt. Ihr Molekular-

gewicht soll der doppelten Formel $H_2B_2S_4$ entsprechen (Stock und Poppenberg).

Borchlorid.

Borchlorid BCl_3 bildet sich durch direkte Vereinigung der Elemente, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf amorphes Bor und durch Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemenge von Borsesquioxid mit Kohle. Man stellt es dar durch Überleiten von trockenem Chlorgas über das nach S. 393 durch Glühen von Borax mit Magnesium erhaltene borhaltige Rohprodukt, welches bereits bei mäßiger Wärme mit dem Chlor reagiert:



Das Bortrichlorid wird in einer Kältemischung verdichtet; es siedet bereits bei $+18^\circ$ und hat bei 0° ein spezifisches Gewicht von 1,43. Entsprechend seinem Molekulargewicht $BCl_3 = 116,4$ enthält es neben 90,66 Proz. Chlor nur 9,34 Proz. Bor; seine Dampfdichte beträgt 4,033 (berechnet 4,030). Das Borchlorid besitzt große Neigung, mit anderen Chloriden krystallisierte Doppelverbindungen zu bilden. Die Verbindung mit Nitrosylchlorid schmilzt bei 24° , diejenige mit Phosphoroxychlorid bei 73° .

Das Borbromid BBr_3 , eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, siedet bei 90° und zeigt bei 15° das spezifische Gewicht 2,69 (Michaelis); das Borjodid BJ_3 ist fest und bildet große hygroskopische Krystalle vom Schmelzpunkt 43° .

Borfluorid.

Eine besondere Neigung besitzt das Bor zur Vereinigung mit Fluor. Das Fluorbor oder Borfluorid BF_3 bildet sich beim Erhitzen von Borsesquioxid mit Flußspat auf hohe Temperatur und ist noch leichter zu erhalten, wenn man das Borsesquioxid oder noch einfacher geschmolzenen Borax mit Flußspat und Schwefelsäure erwärmt. Borfluorid ist ein farbloses Gas, welches sich bei -110° erst unter starkem Drucke verdichtet, stechend riecht und an der Luft stark raucht, indem es durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt wird. Mit Flußsäure vereinigt es sich zu einer sehr starken Säure, der Borfluorwasserstoffsäure BF_3 , welche durch eine Reihe charakteristischer, schwer löslicher Salze ausgezeichnet ist. Die Neigung des Bors, unter Bindung von vier Atomen Fluor diese einbasische Säure zu bilden, ist so stark, daß beim Vermischen von sauren Alkalifluoriden mit den ebenfalls sauer reagierenden Borsäurelösungen eine alkalische Reaktion erhalten wird.

Borfluorwasserstoffsäure.

Kohlenstoff, C.

Synonyma: Carboneum (lat.); Carbone (franz.); Carbon (engl.); Углеродъ (uglerot, russ.); Carbono (span.). — *Diamant:* Adamas (lat.); Diamond (engl.); Алмазъ (almas, russ.); Diamante (span.). — *Graphit:* Plumbago (lat.); Blacklead (engl.); Grafito, Plumbagina (span.). — *Kohle:* Carbo (lat.); Charbon, Houille (franz.); Coal (engl.); Уголь (ugolj, russ.); Carbón, Hulla (span.).

Man unterscheidet mitunter Diamant, Graphit und amorphe Kohle als αC , βC und γC . Atomgewicht C = 11,91. Spezifisches Gewicht des Diamants 3,50 bis 3,55. Vierwertig.

Vorkommen:
Diamant.

Der Kohlenstoff ist ein in der Natur sehr verbreitetes Element. In reinem Zustande als Diamant findet er sich relativ selten, und zwar vorzugsweise in Brasilien (Provinz *Minas-Geraës*), in Ostindien, auf Borneo und im südlichen Afrika (am Kap). Er kommt teils eingewachsen im Konglomerat, Tuff, sowie im Itacolumit (einem glimmerhaltigen Sandstein) vor, teils lose im Alluvium, welches von der Zerstö-

rung älterer Gebirgsmassen herstammt, und im Sande der Flüsse; der dunkle, wenig durchsichtige Diamant, der zu technischen Zwecken sehr begehrt ist, heißt Carbonado. Der Graphit findet sich unter dem Namen Wasserblei oder Reißblei in blätterigen, schuppigen bis dichten Massen in Gängen und lagerartig im Ur- und Übergangsgebirge, namentlich im Granit, Gneis und Urkalk. Wichtigere Fundorte des Graphits sind Borrowdale bei Keswick in England (Cumberland), das südliche Sibirien, Insel Ceylon, Passau, Marbach. Graphit.

Im gebundenen Zustande findet sich der Kohlenstoff als Bestandteil aller sogenannten organischen, den Pflanzen- und Tierorganismus bildenden Verbindungen, ist also ebenso allgemein verbreitet wie das Pflanzen- und Tierreich selbst. Gebundener Kohlenstoff.

Ein Mensch von 70 kg Gewicht enthält nach Pettenkofer im Durchschnitt 12 kg Kohlenstoff (neben 44 kg Sauerstoff, 6 kg Wasserstoff und kleineren Mengen Stickstoff, Phosphor, Schwefel, Chlor, Brom, Jod, Fluor; ferner Calcium, Kalium, Natrium, Magnesium, Eisen). Bestandteile eines menschlichen Körpers.

Von den fossilen Kohlen ist die den älteren geologischen Formationen bis zum Tertiär angehörende, namentlich in der Kohlenformation oder dem Karbon vorkommende Steinkohle über alle Teile der Erde, selbst über die kältesten Erdstriche verbreitet; mächtig tritt sie beispielsweise in China, in Nordamerika, in England, am Rhein, an der Ruhr, in Sachsen, Böhmen und Schlesien auf. Ihre Gesamtmenge wird (nach Stevenson) auf mehr als 500 Billionen Tonnen geschätzt. Braunkohle findet sich (z. B. im norddeutschen Flachlande, in Böhmen, Sachsen und Hessen) im Tertiär (Braunkohlenformation) und selbst im Diluvium. Fossile Kohle.

Kohle bildet sich ganz allgemein bei der Zersetzung organischer Substanzen, namentlich unter dem Einflusse wasserentziehender Mittel (Verkohlung). Braunkohle, Steinkohle und Anthrazit sind Mineralien, die aus einem dem Verkohlungsprozesse in seiner Wirkung ähnlichen, aber zu seiner Vollendung Jahrtausende erfordernden Verwesungsprozesse organischer Körper entstanden sind. Die so gebildeten Brennstoffe können sich noch an primärer Lagerstätte befinden (Anthrazit, Steinkohle); sie können aber auch fortgeschwemmt und an anderer Stelle schichtenförmig abgelagert sein (Braunkohle der Provinz Sachsen). Der Kohlenstoffgehalt der fossilen Kohlen geht ihrem Alter parallel. Er beträgt bei der Braunkohle 60 bis 70, bei der Steinkohle 78 bis 90 und bei dem Anthrazit 94 bis 98 Proz. Bildung: Kohle.

Amorpher Kohlenstoff entsteht beim Glühen organischer Substanzen (Holz, Knochen, Fleisch und Blut) unter Luftabschluß (Holzkohle, Knochenkohle, Tierkohle), sowie bei der unvollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoffen und ähnlichen kohlenstoffreichen Körpern (Kienruß, Lampenruß), auch bei der Verbrennung organischer Substanzen im Chlorgase (S. 289 und 295).

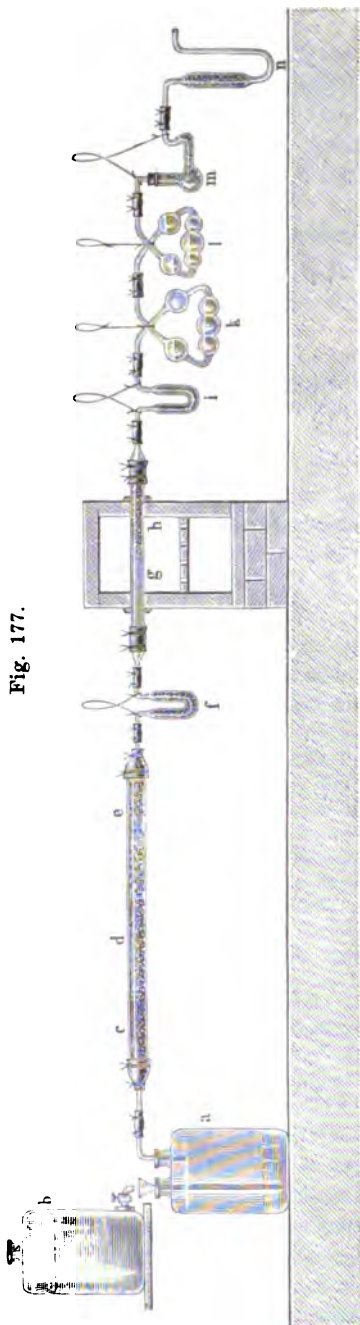
Bei sehr hoher Temperatur wird der amorphe Kohlenstoff kristallinisch; davon macht man vielfach Gebrauch, um künstlich graphitische Kohlen zu erzeugen (Girard und Street). Graphitische Kohle hinterbleibt auch bei der Rektifikation hochsiedender Kohlenwasserstoffe aus eisernen Retorten mit direkter Feuerung, setzt sich auch in glühenden Röhren ab, durch welche Acetylen oder das acetylenhaltige Leuchtgas streicht: sie ist daher ein Nebenprodukt der Paraffin- und Solaröl- Graphit.

Acheson-graphit.

Diamant.

Eigenschaften des Kohlenstoffs.

Fig. 177.



Analyse von Diamant und Graphit nach Dumas und Stas.

industrie sowie der Leuchtgasfabrikation (Retortengraphit).

Künstlich läßt sich ganz reiner Graphit erzeugen durch fraktionierte Destillation von Karborund SiC (vgl. bei Silicium) im elektrischen Ofen: Silicium verflüchtigt sich und reiner Kohlenstoff bleibt in graphitischer Form zurück. Hierauf beruht das Verfahren von Acheson zur Graphiterzeugung aus Anthraziten oder anderem Kohlenmaterial, welches natürlich oder künstlich Siliciumdioxid beigemengt enthält.

Diamant bildet sich, wenn sich Kohlenstoff unter sehr starkem Drucke bei mäßiger Temperatur aus gasförmigen oder aus glühflüssigen Lösungen (geschmolzenes Eisen oder Silber) abscheidet; seine künstliche Darstellung ist aber bis jetzt nicht lohnend.

Die Fähigkeit, in verschiedenen allotropen Modifikationen aufzutreten, ist zwar den meisten Metalloiden eigen (vgl. z. B. S. 251 und 341), aber bei keinem anderen Elemente sind die physikalischen Unterschiede so groß, wie bei den verschiedenen Formen des Kohlenstoffs, der als Graphit oder als amorphe Kohle einen der weichsten, als Diamant den härtesten von allen Körpern darstellt.

Gleichwohl haben diese Körper auch gemeinsame Eigenschaften: Alle drei Modifikationen sind vollkommen geruch- und geschmacklos, bei keiner Temperatur schmelzbar, wohl aber bei der Temperatur des elektrischen Ofens zu verflüchtigen. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie ganz unlöslich und bei Abschluß der

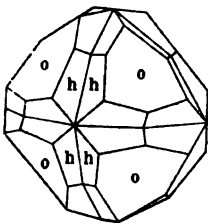
Luft in hohem Grade feuerbeständig. Bei Luftzutritt stark erhitzt, verbrennen sie dagegen zu Kohlendioxyd.

Graphit und Diamant sind freilich viel weniger reaktionsfähig als die verschiedenen Arten organischer Kohle; sie verbrennen beim Glühen in reinem Sauerstoffgase (Fig. 177). Auch die Wärmeleitfähigkeit zeigt bei den verschiedenen Modifikationen des Kohlenstoffs graduelle Unterschiede, indem die organische Kohle der bei weitem schlechteste Wärmeleiter ist. Die schlechte Wärmeleitung der Holzkohle ist der Grund, warum man ein Stück Kohle, welches an einem Ende bis zum lebhaften Glühen erhitzt ist, am anderen Ende in der Hand halten kann, ohne irgend eine merkliche Wärmeempfindung zu verspüren.

Der Diamant bildet meist farblose und durchsichtige, wohl ausgebildete reguläre Krystalle, welche wahrscheinlich der Klasse 2 (S. 87) angehören. Das Oktaëder, welches man häufig beim Diamanten beobachtet, wäre demnach als Kombination der beiden Tetraëder aufzufassen, und Oktaëder mit gekerbten Kanten (Fig. 178) würden Durchwachungs-

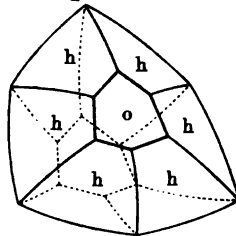
Diamant.

Fig. 178.



Kombination von $o = (111)$ und
 $h = (\bar{3}21)$.

Fig. 179.



Zwilling nach o mit den Flächen
 $o = (111)$ und dem gerundeten Hexa-
kistetraëder $h = (321)$.

Natürliche Diamantkrystalle.

zwillinge darstellen. Auch Zwillinge nach (111) werden häufig beobachtet (Fig. 179). Die Krystalle des Diamants sind vollkommen spaltbar nach den Oktaëderflächen, besitzen einen sehr lebhaften Glanz, eine starke Farberzerstreuung und ein ungemein hohes Lichtbrechungsvermögen, daher das dem Diamant bekanntlich zukommende ausgezeichnete Farbenspiel. Der als Edelstein hochgeschätzte Diamant hat meist viel „Wasser“, d. h. einen hohen Grad von Farblosigkeit und Klarheit; er kommt aber zuweilen auch in gefärbten Krystallen vor, deren Farbe vom Gelben bis ins Dunkelbraune und Schwarze gehen kann. Auch blaue, grüne und rosenrote Diamanten werden, obgleich sehr selten, gefunden. Diese verschiedenen Färbungen scheinen von sehr geringen Mengen färbender Verunreinigungen herzurühren; pulverisierter Diamant (Démantbord) sieht dunkelgrau, in sehr feinem Zustande beinahe schwarz aus. Eine Eigentümlichkeit der Diamantkrystalle ist es ferner, daß die Flächen derselben nicht eben, sondern etwas konvex sind, wodurch natürlich die Kanten gleichfalls gekrümmt erscheinen. Die Diamanten, so wie sie in der Natur gefunden werden, sind meist rauh und wenig ansehn-

Der Diamant ist der härteste aller Körper.

lich, und es kommt ihr charakteristischer Glanz, ihr „Wasser“ und ihr Farbenspiel gewöhnlich erst nach der Operation des Schleifens zur vollen Anschauung. Der Diamant ist von allen in der Natur vorkommenden Stoffen der härteste (daher der Name Adamas oder der Unbezwingliche) und ritzt daher alle übrigen Mineralien und ebenso auch die künstlich bereiteten Silikate, z. B. Glas; aus diesem Grunde wird er zum Schneiden des Glases benutzt. Da der Diamant in der Härte überhaupt von keinem anderen Körper (mit Ausnahme des Bors und des Siliciumkarbids) erreicht wird, so wird er am besten durch sein eigenes Pulver: den Demantbord, geschliffen. Er ist Nichtleiter der Elektrizität und wird beim Reiben elektrisch. Beim Erhitzen auf sehr hohe Temperatur unter Abschluß der Luft verwandelt er sich etwa beim Schmelzpunkt des Stabeisens in Graphit, ebenso im elektrischen Flammenbogen. Im Sauerstoffgase verbrennt der Diamant mit großem Glanze zu Kohlendioxyd (S. 423).

Graphit.

Der Graphit krystallisiert in monoklinen Tafeln, deren nahe an 120° betragender Kantenwinkel an hexagonale Formen erinnert (Walter). Oft bildet er derbe blätterig-schuppige Massen, bisweilen von faseriger Textur. Er besitzt eine grauschwarze Farbe, metallischen Glanz, ist vollkommen undurchsichtig, färbt grau ab (daher seine Anwendung zu Bleistiften) und ist sehr weich.

Sein spezifisches Gewicht beträgt nur 1,8 bis 2,3; der leichteste und reinste Graphit ist also nur etwa halb so schwer als Diamant (S. 400). Der reine Graphit leitet den elektrischen Strom ziemlich gut (S. 44). Auch das Wärmeleitungsvermögen, welches stets dem elektrischen Leitvermögen annähernd proportional ist, ist beim Graphit erheblich größer als beim Diamant. Alle natürlich vorkommenden Graphite enthalten Asche, welche 5 bis 15 Proz. und noch mehr ausmacht und aus Kieselerde, Tonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia besteht.

Chemisches Verhalten des Graphits.

Luzi hat gefunden, daß der natürliche Graphit in zwei wesentlich verschiedenen Modifikationen vorkommt. Befeuchtet man nämlich z. B. den Graphit von Ticonderoga (Staat Neuyork) mit rauchender Salpetersäure und erhitzt auf dem Platinblech zur Rotglut, so bläht sich der Graphit mächtig auf zu großen wurmartigen Gebilden, während andere Graphitsorten, z. B. der Graphit von Sibirien, einer zweiten Gruppe angehören, die diese Aufblähungsreaktion nicht liefert. Bei der Oxydation geht der Graphit, und zwar am leichtesten der sehr fein verteilte Graphit, welcher beim Glühen der Gruppe I natürlicher Graphite nach Befeuchten mit Salpetersäure in Form wurmartig aufgeblähter Massen hinterbleibt, in Graphitsäure über, welche gelbe glänzende Kryställchen bildet, die etwa 56 Proz. Kohlenstoff, 42 Proz. Sauerstoff und 1,8 Proz. Wasserstoff enthalten.

Darstellung der Graphitsäure.

Fein verteilter Graphit, z. B. durch Glühen von mit rauchender Salpetersäure befeuchtetem Ceylongraphit hergestellt, wird nach Luzi mit dem dreifachen Gewicht chloresäuren Kaliums gemengt und unter Abkühlung vorsichtig mit ganz konzentrierter rauchender Salpetersäure versetzt. Die

Mischung wird dann noch einen Tag lang auf dem Wasserbade bei etwa 80° erhalten. Dann versetzt man mit Wasser, wäscht aus, trocknet und wiederholt die Einwirkung des Chlorats und der Salpetersäure, bis aller Graphit in gelbe Graphitsäure umgewandelt ist, was sehr viel rascher von statten geht, wenn man die Oxydation durch die Einwirkung des Sonnenlichtes unterstützt (vgl. auch Staudenmaier, Ber. 1899, 32, 1394).

Die Graphitsäure geht bei weiterer Oxydation in Mellithsäure $C_6(COOH)_6$ über.

Werden organische Stoffe (S. 401) stark erhitzt, so werden sie zerstört, indem ihre Elemente mit dem Sauerstoff der atmosphärischen Luft und unter sich mannigfache flüchtige Verbindungen eingehen, die bei der angewandten Hitze entweichen. Bei ungehindertem Zutritte der Luft wird auch der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd oxydiert und entweicht als solches; bei unvollständigem Zutritte der Luft aber bleibt seiner Schwerverbrennlichkeit wegen der größte Teil des Kohlenstoffs als Kohle zurück. Diese Kohle ist ein Gemenge von Kohlenstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffverbindungen und den anorganischen Verbindungen, die die Asche organischer Körper bilden.

Organische Kohle.

Die gewöhnlicheren Arten der organischen Kohle, wie sie durch Glühen organischer Stoffe gebildet werden, sind: die Holzkohle, die Tierkohle, die Torfkohle und der Koks.

Verschiedene Arten der organischen Kohle.

Das äußere Ansehen dieser verschiedenen Kohlearten ist sehr verschieden und im wesentlichen von dem Aggregatzustande und der Struktur der Stoffe abhängig, woraus sie entstanden. So zeigt die gewöhnliche Holzkohle noch genau die Struktur des Holzes, und es lassen sich darin die Jahresringe, der faserige Bau des Holzes noch unterscheiden. Die gewöhnliche Holzkohle enthält außer Kohlenstoff etwa 1 Proz. Wasserstoff und zwischen 1 bis 4 Proz. Asche. Sie wird im großen durch die Verkohlung des Holzes, die Torfkohle in ähnlicher Weise aus dem Torf gewonnen. Die Tierkohle wird durch Glühen von Knochen (Beinschwarz), Blut oder anderen tierischen Substanzen unter Luftabschluß erhalten. Sie zeigt meist ein geschmolzenes Ansehen, ist glänzend und schwerer verbrennlich als Holzkohle. Beinschwarz ist ein Gemenge von Kohlenstoff und Knochenerde (Calciumphosphat); alle Tierkohle enthält außerdem noch Stickstoff in sehr fester Bindung.

Holzkohle.

Tierkohle.

Der Tierkohle und auch der Holzkohle kommen vermöge ihrer porösen Beschaffenheit einige Eigenschaften zu, welche wir bei den übrigen Modifikationen des Kohlenstoffes vermissen. So zeigt solche Kohle ein bemerkenswertes Absorptionsvermögen für Gase: ein Volumen davon vermag 35 bis 90 Volumina Gas zu verschlucken. In ähnlicher Weise und meist wohl gerade infolge ihrer gasabsorbierenden Eigenschaft, absorbiert sie Riechstoffe und Wasserdampf, und dabei tritt eine so bedeutende Temperaturerhöhung auf, daß größere Massen fein verteilten Kohlenpulvers sich von selbst entzünden können. Nicht allein Gase und Riechstoffe absorbiert die Kohle, sondern sie wirkt auch fäulniswidrig in einer bisher noch nicht genügend erklärten Weise; hierauf beruht ihre Anwendung als Konservierungsmittel für Fleisch, sowie zur Reinigung des Wassers (Kohlefilter). Auf Seereisen nehmen die Schiffer das Trinkwasser gern in Holztonnen mit, welche inwendig verkohlt sind; früher wurden auch, vor der Entwicklung der modernen Antisepsis, Kohlenkissen als Heilmittel bei fauligen Wunden und Geschwüren angewandt.

Verhalten der Pflanzen- und Tierkohle gegen Gase.

gegen Riech- und Fäulnisstoffe.

Verhalten
der Kohle
gegen Farb-
stoffe,
Bitterstoffe
und andere
organische
Materien,
sowie gegen
Metall-
oxyde.

Die poröse Kohle zeigt ferner die Eigenschaft, aus Lösungen verschiedener Stoffe diese ihren Lösungsmitteln mehr oder weniger vollständig zu entziehen und auf sich zu fixieren. Zu diesen Stoffen gehören namentlich Farbstoffe, Alkaloide, Bitterstoffe, Metalloxyde und -chloride (Öchsner de Coninck). Ihrer Eigenschaft halber, gefärbten Auflösungen die Farbstoffe zu entziehen, wird die Tierkohle, welcher diese Eigenschaft in höherem Grade zukommt als der Holzkohle, als Entfärbungsmittel, im großen vorzugsweise bei der Zuckerraffination, angewendet. Von der Eigenschaft der Kohle, gewisse Stoffe ihren Lösungen zu entziehen, macht man ferner Anwendung zum sogenannten Entfuseln des Weingeistes, bei dem chemischen Nachweise des in Lösungen enthaltenen Strychnins u. dgl. m.

So vorzügliche Dienste eine poröse Kohle zum Entfärben und Desodorieren auch im Laboratorium leistet, so sind doch mit ihrer technischen Anwendung beträchtliche Materialverluste verbunden. Man ist daher sowohl bei der Spiritus- als bei der Zuckerraffination gegenwärtig auf das eifrigste bestrebt, die Kohlereinigung für den Großbetrieb entbehrlich zu machen. In der Spiritusindustrie ist dies bereits gelungen und hat zu einer Verbesserung der Ausbeute geführt. Um so wichtiger erscheint es nun, den zu Trinkzwecken bestimmten raffinierten Weingeist vor dem Gebrauche noch energisch in verdünntem Zustande (30 bis 50 Proz.) zu kohlen. In Rußland geschieht dies allgemein, aber in Deutschland leider noch nicht, obwohl es das einzige bekannte Mittel zur absoluten Entfuselung darstellt.

Koks.

Die fossilen Kohlen haben die Eigenschaft, beim Glühen unter Luftabschluß viel brennbares Gas zu entwickeln (Leuchtgas); der dabei zurückbleibende Koks gibt als ein feuerbeständigerer Körper einen höheren pyrometrischen Effekt bei der Verbrennung und ist daher für den Hochofenbetrieb unentbehrlich geworden, weil die Holzkohle für diese Betriebe längst nicht mehr ausreicht. Anfangs nur als Nebenprodukt der Leuchtgasbereitung gewonnen, wird daher namentlich Steinkohlenskoks gegenwärtig in großen Kokereien durch Erhitzen der Kohlen unter Luftabschluß als Hauptprodukt dargestellt. Entsprechend seiner hohen Bildungstemperatur zeigt der Koks ein gesintertes Gefüge und ist ein ziemlich guter Wärme- und Elektrizitätsleiter, ähnlich dem Graphit.

Ruß.

Ruß (Kienruß, Lampenruß) ist mehr oder weniger reiner Kohlenstoff, wie er aus den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff (den Kohlenwasserstoffen) abgeschieden wird, wenn man ihnen den Wasserstoff entzieht. Hierbei scheidet sich der Kohlenstoff in Gestalt von zarten Rußflocken ab. Die gewöhnlichste Methode, derartigen Kohlenwasserstoffen den Wasserstoff zu entziehen, besteht in einer Verbrennung bei gehindertem Luftzutritt und möglichst niedriger Temperatur, wobei vorzugsweise der Wasserstoff, als der leichter verbrennliche Anteil, verbrennt, der Kohlenstoff aber abgeschieden wird. Die chinesische Tusche enthält als Hauptbestandteil einen sehr feinen Lampenruß. Acetylschwarz ist eine sehr zarte Form amorpher Kohle, hergestellt durch Zersetzung komprimierten Acetylgases (siehe unten).

Acetylen-
schwarz.

Rein-
darstellung
amorpher
Kohlen-
stoff.

Die gewöhnliche amorphe Kohle ist ein sehr unreiner Kohlenstoff; reinen amorphen Kohlenstoff erhält man am bequemsten durch Glühen von kristallisiertem Rohrzucker unter Luftabschluß oder durch Ausglühen von Lampenruß im Wasserstoffstrom, wobei die dem Lampenruß anhaftenden unverbrannten Kohlenwasserstoffe sich verflüchtigen oder zersetzen.

Wenn Kohle mit Metalloxyden gemengt einer starken Hitze ausgesetzt wird, so werden die Oxyde zu Metallen reduziert, während gleichzeitig Kohlenoxyd oder Kohlendioxyd gebildet wird. Auch auf die Oxyde nichtmetallischer Elemente wirkt der Kohlenstoff bei höherer Temperatur reduzierend; so wird die Schwefelsäure z. B. beim Erhitzen mit Kohle zu Schwefeldioxyd und bei höherer Temperatur zu Schwefel, die Phosphorsäure zu Phosphor reduziert.

Kohle ist in höherer Temperatur ein kräftiges Reduktionsmittel,

Bei gewöhnlicher Temperatur gehört dagegen die Kohle zu den unveränderlichsten Substanzen, die wir kennen. Sie kann z. B. Jahrhunderte im Erdboden verweilen, ohne sich merklich zu verändern. Aus diesem Grunde pflegt man Pfähle, welche in die Erde gerammt werden sollen, an dem Ende, welches in die Erde kommt, oberflächlich zu verkohlen.

in der Kälte aber sehr beständig.

Je nach den verschiedenen Eigenschaften, welche der Kohlenstoff in seinen drei allotropen Formen besitzt, ist auch seine Verwendung eine wesentlich verschiedene. Der Diamant dient in erster Linie in geschliffenem Zustande als Schmuckstein. Man spaltet den Rohdiamant mittels eines Stahlmeißels in den nach den kristallographischen Gesetzen vorhandenen Spaltbarkeitsrichtungen des Krystalles und schleift ihn dann mit Diamantpulver und Olivenöl auf einer Stahlscheibe als „Brillant“ oder als „Rosette“ (flache Pyramide mit 24 dreiseitigen Facetten). Der Preis der Brillanten ist wesentlich von der Größe abhängig; die kleinen Rosetten, welche beim Schneiden der Brillanten als minderwertige Spaltstücke abfallen, werden, wenn sie 0,2 mg wiegen, etwa mit 40 Pfennig bezahlt. Wegen seiner hervorragenden Härte findet aber der Diamant auch eine vielseitige technische Verwendung. Die Bohrkronen der Bohrmaschinen für Bergwerke und Tunnelbauten werden, falls sie hartes Gestein durchschneiden müssen, mit spitzen Spaltstücken von Diamanten besetzt, wobei man natürlich der Wohlfeilheit halber unreine Steine (Carbonado) bevorzugt. Auch zum Glasritzen (Schreibdiamanten) und Glasschneiden, sowie als Zapfenlager für Uhren und andere Präzisionsinstrumente dienen kleine Diamanten. Diamantstaub findet zum Schleifen von Edelsteinen Verwendung. Graphit dient zur Herstellung von Bleistiften (daher der vom griechischen *γράφω*, *grafa*, ich schreibe, abgeleitete Name); ferner macht man von der Unschmelzbarkeit des Graphits Gebrauch, indem man unter Zusatz von etwas feuerfestem Ton daraus Schmelztiegel und andere feuerfeste Geräte herstellt, welche namentlich seit der Einführung des elektrischen Ofens, dessen Hitzegraden nur wenige Gefäßmaterialien widerstehen, eine große Bedeutung erlangt haben. Endlich benutzt man die Leitfähigkeit des Graphits in der Galvanoplastik, sowie für Elektroden. Für elektrisches Licht genügt aber vollständig eine harte, glänzende, graphitartige Kohle, die gepulvert und dann mit Hilfe eines Bindemittels zu Kohlenstäben geformt wird; diese fertigen Lichtkohlen können für elektrolytische Zwecke nach Acheson (S. 402) in Reingraphit verwandelt

Verwendungen des Kohlenstoff.

Bearbeitung der Diamanten.

Anwendungen des Graphits.

werden. Als Heizmaterial, in Mischung mit Sauerstoff, findet Graphitstaub eine beschränkte Anwendung zur Erzeugung hoher Temperaturen.

Technische
Bedeutung
der Kohle.

Die Kohle dient als das vornehmlichste Heizmaterial und Reduktionsmaterial bei allen hüttenmännischen Prozessen, ferner als Ausgangsmaterial für die Darstellung zahlreicher Kohlenstoffverbindungen. Die in den Flözen der Steinkohlen- und Braunkohlenformation aufgespeicherte fossile Kohle ist die wichtigste Quelle für chemische und elektrische Energie, welche wir besitzen, und bildet somit die Grundlage für die Entwicklung unserer gesamten Industrie. Das Vorhandensein von Kohlen ist daher eine der wesentlichsten Bedingungen für die Entwicklung der Technik; erst ganz neuerdings ist es in etwas größerem Umfange gelungen, sich an einzelnen Stellen von dem Kohlenbedarf unabhängiger zu machen, indem man, namentlich mit Hilfe elektrischer Übertragung, größere Wasserkräfte als Energiequelle für die Industrie und für das Verkehrswesen erschlossen hat.

Thermo-
chemische
Konstanten
des Kohlen-
stoffs.

Die Wärme, welche beim vollständigen Verbrennen von 1 kg Kohle entsteht, reicht aus, um etwa 100 kg Eis zu schmelzen oder um 80 Liter eiskaltes Wasser zum Sieden zu erhitzen; die Verbrennungswärme von 1 g Kohlenstoff beträgt nämlich 8 Kal (S. 41). Bei allen Brennmaterien ist die Verbrennungswärme (S. 454) die wichtigste Konstante; sie nähert sich im allgemeinen um so mehr dem genannten Werte, je höher der Kohlenstoffgehalt des betreffenden Brennmateriens ist. Für reinen Kohlenstoff ist die Verbrennungswärme immer dieselbe; nur beim kristallisierten Kohlenstoff (Graphit oder Diamant) um ein wenig geringer als beim amorphen Kohlenstoff. Von den äußeren Bedingungen wesentlich abhängig ist dagegen die Verbrennungstemperatur, welche im reinen Sauerstoffgase sehr hohe Werte erreicht, in freier Luft aber kaum 1700° beträgt.

Spezifische
Wärme
des Kohlen-
stoffs.

Die spezifische Wärme aller drei Formen des Kohlenstoffs ist eine sehr geringe, was auf ein hohes Molekulargewicht hindeutet. Für ein solches sprechen auch die Ergebnisse der Oxydation des Graphits und der amorphen Kohle, welche zu hochmolekularen Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff führen. Einen bestimmten Schluß über die Molekulargröße kann man aber aus der spezifischen Wärme selbst bei dem Diamanten, welcher bei seiner eminenten Kristallisationsfähigkeit zweifellos als ein ganz einheitlicher Körper angesehen werden muß, nicht ziehen, wie aus der Tabelle auf folgender Seite hervorgeht.

Die spezifische Wärme des Diamanten nimmt mit der Temperatur zu, und zwar so bedeutend, wie bei keiner anderen Substanz; die Werte bei 0°, bei 100° und bei 200° verhalten sich nahezu wie 1:2:3. Wahrscheinlich besitzt also der Diamant ein hohes Molekulargewicht, aber die Atome sind im Molekül des Diamanten lange nicht so fest gebunden, wie z. B. die beiden Atome in den Molekülen der Hauptgase Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Sie bewegen sich vielmehr in

Zunahme der spezifischen Wärme des Diamanten mit steigender Temperatur.

Temperatur	Spezifische Wärme	Temperatur	Spezifische Wärme
— 50,5	0,064	+ 140,0	0,222
— 10,6	0,096	+ 206,1	0,273
+ 10,7	0,113	+ 247,0	0,303
+ 33,4	0,132	+ 306,7	0,441
+ 58,3	0,153	+ 306,5	0,449
+ 85,5	0,177	+ 385,0	0,459.

hoher Temperatur nahezu ebenso frei, wie dies die Atome der Metalle bereits bei niedriger Temperatur tun. Der Graphit, der sich im Aussehen und in der Leitfähigkeit etwas den Metallen nähert, besitzt auch bereits bei niedriger Temperatur eine erheblich höhere spezifische Wärme als der Diamant (etwa 0,2).

Schon im Altertume scheint die außerordentlich geringe spezifische Wärme des Diamanten bemerkt worden zu sein; wenigstens berichtet Plinius (freilich in schiefer Auffassung der tatsächlichen Verhältnisse), daß sich der Diamant überhaupt nicht erhitzen lasse. 1694 wies die Florentiner Akademie *Della Crusca*, etwa gleichzeitig auch Avarami und Targioni in Toscana nach, daß der Diamant in dem Brennpunkte einer großen Linse vollständig verschwindet, indem er unter der Wirkung der konzentrierten Sonnenstrahlen verbrennt. Baumé, Brisson, Cadet, Lavoisier und Macquer stellten 1773 durch gemeinschaftliche Versuche fest, daß bei der Verbrennung des Diamanten Kohlendioxyd entsteht, und Tennant (1796) fand, daß der Diamant ebensoviel Kohlendioxyd liefert, wie das gleiche Gewicht Kohle. Von dem ebenfalls bereits im Altertume bekannten Graphit, der schon im 16. Jahrhundert zu Bleistiften verarbeitet wurde, zeigte Scheele 1779, daß er „eine Art mineralischer Kohle“ sei, da er beim Erhitzen mit Salpetersäure schließlich in Kohlendioxyd übergeht.

Die Fabrikation der Holzkohle in Meilern ist sehr alten Datums, aber erst mit der Entwicklung der Leuchtgasindustrie seit Anfang des 19. Jahrhunderts gewinnt man Steinkohlenkoks und Holzkohle, auch Torfkohle in Retorten. Der Braunkohlenkoks (Schweelkoks, Grudekoks) ist im wesentlichen nur Nebenprodukt der Paraffinerzeugung. Der Steinkohlenkoks dagegen wird in neuerer Zeit in immer steigendem Maße in eigenen Koksöfen als Hauptprodukt gewonnen; die deutsche Produktion (namentlich im Ruhrgebiet, im Saargebiet und in Oberschlesien) beträgt gegen 10 Millionen Tonnen.

Diamant findet sich nur in verhältnismäßig sehr geringen Mengen vor; zuerst kam er von Ostindien nach Europa, aber die reichsten indischen Gruben (Purteal) sind jetzt erschöpft. 1727 wurden die Diamantfelder von Minas Gerais in Brasilien eröffnet, welche im ganzen über 2000 kg Diamanten ergeben haben. Die Entdeckung des Diamantvorkommens in Südafrika im *blue ground*, einem serpentinähnlichen Trümmergestein, welches senkrecht in die Erde sich hineinziehende Kanäle erfüllt, führte 1870 zur Gründung der Stadt Kimberley, deren Gesamtproduktion bis jetzt auf über eine Milliarde Mark geschätzt werden kann. Auch in Australien und auf Borneo werden Diamanten gewonnen. Die einzelnen Krystalle oder Krystallfragmente sind meist außerordentlich klein; nur in seltenen Ausnahmefällen sind Diamanten gefunden worden, welche 20 bis 50 g, ja selbst bis gegen 100 g wogen. Der größte aller bisher gefundenen Diamanten ist der Cullinan-Diamant von der Premiermine bei Pretoria im Gewichte von 3025 Karat (1 Karat ungefähr $\frac{1}{5}$ g),

Geschichtliches.

Statistisches.

gefunden am 25. Januar 1905. Durch das Zuschneiden wird das Gewicht solcher großen Diamanten meist sehr erheblich reduziert. Künstliche Diamanten stellten zuerst Hannay und Hogarth im Jahre 1880 her, eine Fabrikation von künstlichen Diamanten findet auch seit den weiteren Arbeiten von Luzzi, von Moissan und von Majosana über die Krystallisation des Kohlenstoffs noch nicht statt (S. 402).

Die Graphitindustrie hat seit 1827 durch die Erschließung des Ceylonegraphits, seit 1847 durch die Entdeckung der reichen südostsibirischen Graphitlager im Felsengebirge Batugol (westlich von Irkutsk) einen erheblichen Aufschwung genommen.

Die Steinkohlenproduktion der ganzen Erde belief sich im Jahre 1902 auf 800 Millionen Tonnen im Werte von 6 Milliarden Mark. In Schlesien wurden im Jahre 1799 nur 788 000 Tonnen Kohle gefördert, im Jahre 1899 dagegen allein im oberschlesischen Reviere gegen 21 Millionen Tonnen. Der schlesische Kohlenvorrat dürfte in absehbarer Zeit (im nächsten Jahrtausend) nicht erschöpft werden.

Kohle als
Sprengstoff.

Die Verbrennung des Kohlenstoffs erfolgt explosionsartig, wenn fein verteilter Kohle der nötige Sauerstoff in genügender Menge dargeboten wird (Kohlenstaubexplosionen). Im Kohlenbergwerke Penzberg (Bayern) sowie im Simplontunnel hat man bereits in größerem Maßstabe Sprengversuche ausgeführt mit Holzkohlenpulver, welches mit Watte zu einer Patrone geformt, kurz vor dem Gebrauche mit aus flüssiger Luft (S. 236 und 243) gewonnenem flüssigem Sauerstoff getränkt und durch Knallquecksilber zur Explosion gebracht wird.

Kohlendioxyd, CO₂.

Synonyma: Spiritus letalis (Plinius), Gas sylvestre, Spiritus mineralis, Acidum carbonicum (lat.); fixe Luft, Luftsäure, Kohlensäure, Kohlensäureanhydrid; Acide carbonique (franz.); Carbonic acid (engl.); Углекислота (uglekislota, russ.); Anhidrido carbónico (span.).

Molekulargewicht CO₂ = 43,67. Schmelzpunkt - 57°, Siedepunkt - 79°, kritischer Punkt + 31°. Spezifisches Gewicht im festen Zustande 1,56 bei - 79°, im flüssigen 0,93 bei 0°. Gasdichte 43,97 (H₂ = 2); 1,529 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 72,71 Proz. Sauerstoff, 27,29 Proz. Kohlenstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1977 g und enthalten 100,7 ccm Sauerstoffgas neben 0,0538 g Kohlenstoff.

Vor-
kommen.

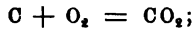
Als Gas im freien Zustande findet sich das Kohlendioxyd in der atmosphärischen Luft in kleiner Menge (S. 234), in größerer Menge in der Ausatemluft (zu etwa 4 bis 5 Proz.), ebenso als Bestandteil der gasförmigen Hauttranspiration. In schlecht ventilierten Sälen, überhaupt in geschlossenen Räumen, wo viele Menschen geatmet haben oder wo Verbrennungs- oder Gärungsprozesse stattfinden, sammelt sie sich zuweilen an, in Kohlengruben, Schächten, Gärungskellern oft in solchen Mengen, daß nachteilige Wirkungen auf den Organismus stattfinden, das Atmen erschwert wird und selbst Erstickungs- und Betäubungszufälle eintreten können. Große Quantitäten Kohlendioxyd, durch vulkanische Tätigkeit im Erdinnern gebildet, entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden.

So bei Trier, Brohl und anderen Punkten der Rheingegend (bei Brohl entströmen der Erde dem Gewichte nach in 24 Stunden etwa 300 kg Kohlendioxyd), bei Eger, Pyrmont (Dunsthöhle), bei Neapel (*Grotta canina*, Hundsgrotte) und an mehreren anderen Orten in der Nähe des Vesuvs; in allen Kellern Neapels wird Kohlendioxyd in reichlicher Menge angetroffen, und in länger verschlossen gewesenen ist es so mächtig, daß hineintretende Personen nicht selten betäubt niederstürzen. In Italien nennt man die Stellen, wo es dem Erdboden entströmt, Mofetten. Bei der Dunsthöhle in Pyrmont und der Hundsgrotte in Neapel bildet das Kohlendioxyd am Boden eine unsichtbare, nur bis zu einer gewissen Höhe hinaufreichende Schicht; kleinere Tiere geraten mit ihrem Kopfe in den Bereich dieser Schicht und ersticken darin. Auch von den noch tätigen Vulkanen wird Kohlendioxyd in ungeheurer Menge ausgestoßen, so namentlich von den südamerikanischen.

Kohlendi-
oxydhalat-
tionen.

Dunsthöhle,
Hundsgrotte, Mo-
fetten.

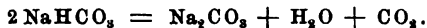
Das Kohlendioxyd bildet sich bei der vollständigen Oxydation oder Verbrennung des Kohlenstoffs, sowie aller kohlenstoffhaltigen Substanzen:



es entsteht daher als Nebenprodukt bei allen Hüttenprozessen, bei denen Metalloxyde durch Kohle reduziert werden. Ferner sind alle Fäulnis- und Verwesungsvorgänge, sowie die meisten Gärungserscheinungen mit der Entwicklung von Kohlendioxyd verbunden; besonders große Mengen von Kohlendioxyd entstehen bei der Gärung zuckerhaltiger Lösungen, also bei der Bier-, Wein- und Spiritusfabrikation. Endlich bildet sich Kohlendioxyd bei der Zersetzung der Karbonate aller Metalle, welche bereits durch einfaches Erhitzen bewirkt werden kann:

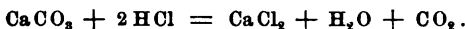


Nur die Karbonate der Alkalimetalle machen eine Ausnahme; ihre normalen Karbonate sind glühbeständig. Dagegen liefern die Alkalidikarbonate beim Erhitzen Kohlendioxyd neben Wasser:

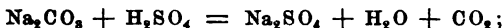


Kohlendioxyd entsteht daher in großen Massen als Nebenprodukt bei der Kalkbrennerei (vgl. bei Calcium) und bei der in der Ammoniak-sodafabrikation üblichen Kalzination des Natriumdikarbonats.

Zur Darstellung des Kohlendioxyds im kleinen bedient man sich häufig der Umsetzung des Marmors mit Salzsäure:



Wenn es sich um Darstellung eines absolut reinen Gases handelt, so zersetzt man Soda mit verdünnter Schwefelsäure:



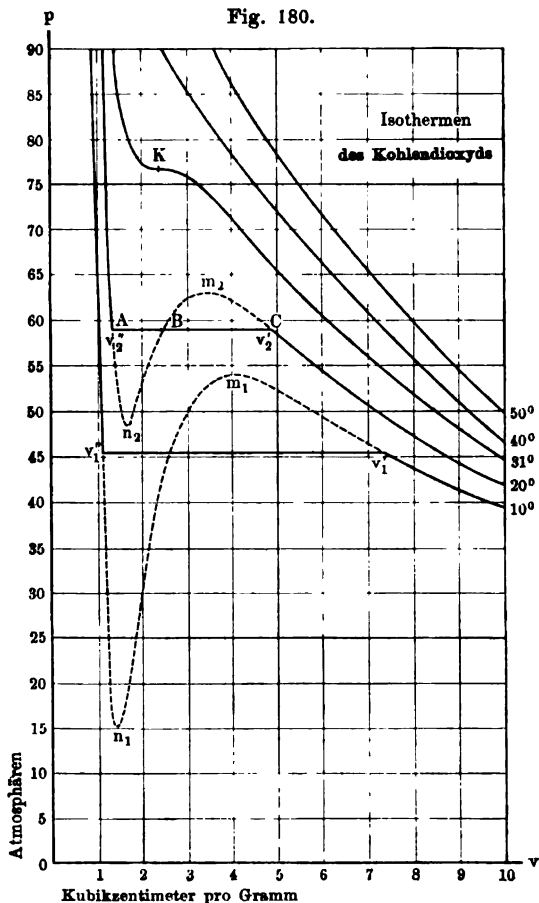
statt der Soda verwendet man wohl auch Stücke eines geschmolzenen Gemenges von Kalium- und Natriumkarbonat, und erzielt so am leichtesten ein ganz luftfreies Kohlendioxyd. In der Technik scheidet man das den natürlichen Quellen entströmende oder das in den genannten Betrieben als Nebenprodukt gewonnene Kohlendioxyd durch Verflüssigung von den beigemengten anderen Gasen und bringt es im flüssigen Zustande in den Handel. Ist das Kohlendioxyd sehr unrein (Kalkofengase, Rauchgase), so läßt man es durch Alkalikarbonat absorbieren und verflüssigt das beim Erhitzen des so gewonnenen Dikarbonats entweichende Gas (Ozonf, Raydt).

Bildung.

Darstellung.

Physikalische Eigenschaften.

Kohlendioxyd ist farblos und unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen gasförmig, von prickelndem Geruch und säuerlichem Geschmack; es ist um die Hälfte schwerer als atmosphärische Luft. Es ist kein vollkommenes Gas (S. 25), sondern schon bei gewöhnlicher Temperatur zur Flüssigkeit verdichtbar. Bei 0° beträgt



Verhalten des Kohlendioxyds bei der Kompression in verschiedenen Temperaturen.

der dazu erforderliche Druck 34 at oder 35,4 kg auf den Quadratzentimeter (vgl. untenstehende Tabelle). Unter diesen Verhältnissen haben wir beide Phasen des Kohlendioxyds, die luftförmige und die flüssige, im stationären Zustande nebeneinander.

Gasvolumen des Kohlendioxyds.

Das Volumen des luftförmigen Kohlendioxyds (untenstehende Tabelle, Spalte 4) ist in so hohem Maße von dem mit steigender Temperatur steigenden Drucke abhängig, daß es sich in einem Intervall von 60° auf den zehnten Teil verringert, und gegen 31° fast ebenso klein wird, wie das

Volumen des flüssigen Kohlendioxyds. Hier ist also das Gas so stark komprimiert, die Flüssigkeit so stark ausgedehnt, daß beide Aggregatzustände ineinander übergehen.

Für die Temperatur $+10^{\circ}$, 20° , 31° , 40° , 50° ergibt sich das Verhalten des Kohlendioxyds beim Komprimieren aus den in Fig. 180 gezeichneten Kurven: soweit diese Temperaturen unterhalb der kritischen (S. 25) liegen, streben die Kurven mit Erreichung eines bestimmten Druckes plötzlich der Linie zu, welche dem spezifischen Gewichte von etwa 1,0, also dem Flüssigkeitszustande, entspricht.

Das flüssige Kohlendioxyd ist farblos und sehr beweglich. Das spezifische Gewicht beträgt bei $-57,5^{\circ}$ 1,1809, bei $+24,3^{\circ}$ aber nur 0,7202 (Behn). Sein Ausdehnungskoeffizient ist also außerordentlich groß, größer als der der Gase.

Druck- und Volumverhältnisse der flüssigen und luftförmigen Phase des Kohlendioxyds.

Temperaturgrade	Druck in Kilogrammen pro qcm	Flüssigkeitsvolumen (1 kg nimmt ? Raum ein)	Gasvolumen (1 kg nimmt ? Raum ein)	Verdunstungskälte (in Wärmeinheiten)	Absolute Temperatur
- 30	15,0	0,97	27,0	70,40	243
- 20	20,3	1,00	19,5	65,35	253
- 10	27,1	1,04	14,3	61,47	263
0	35,4	1,10	10,4	55,45	273
+ 10	45,7	1,17	7,5	47,74	283
+ 20	58,1	1,31	5,2	36,93	293
+ 30	73,1	1,67	3,0	15,00	303
+ 31,35	75,3	2,16	2,2	0,00	304,35

Aus der dritten Kolonne der Tabelle ersieht man, wie das wesentlich von der Temperatur abhängige, vom Druck fast unabhängige Flüssigkeitsvolumen mit steigender Temperatur sehr stark zunimmt und somit bei -20° dasjenige des Wassers überschreitet; von dieser Temperatur an wird also das flüssige Kohlendioxyd infolge seiner starken Ausdehnung leichter als Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur schwimmt es daher ölartig auf Wasser.

Auch auf komprimiertem Sauerstoffgas schwimmt das flüssige Kohlendioxyd, allerdings erst bei einem Drucke von weit über 500 at (Jamin, Ramsay, Sloane). Das ist der einzige bis jetzt bekannte Fall von einer auf einem Gase schwimmenden Flüssigkeit.

Der kritische Punkt des Kohlendioxyds liegt bei $31,35^{\circ}$. Da diese Temperatur genügend oberhalb der in mäßigen Breiten vorkommenden Zimmertemperaturen liegt, so kann das flüssige Kohlendioxyd, im Gegensatz zum flüssigen Sauerstoff oder Wasserstoff (S. 85, 131), in geschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Und zwar ist dies die einzige Möglichkeit der Aufbewahrung des flüssigen Kohlendioxyds: denn läßt man es frei ausfließen, so gerät es in heftiges Sieden und gefriert dabei zu festem Kohlendioxyd, da der Siedepunkt des Kohlendioxyds bei Atmosphärendruck erheblich niedriger liegt als der Schmelzpunkt.

Verhalten bei Kompression in verschiedenen Temperaturen.

Eigenschaften des flüssigen Kohlendioxyds.

Flüssigkeitsvolumen des Kohlendioxyds.

Flüssiges Kohlendioxyd schwimmt auf komprimiertem Sauerstoffgas.

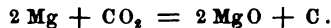
Kritische Temperatur.

Eigen-
schaften des
festen Koh-
lendioxyds.

Das feste Kohlendioxyd bildet eine weiße, schneeähnliche oder eisartige Masse, welche ein schlechter Leiter für Wärme und Elektrizität ist. Bei seiner Verdunstung an der Luft wird so viel Wärme gebunden, daß die Temperatur schnell auf den Siedepunkt (Sublimationspunkt) — 79° und unter Umständen noch weiter sinkt. Im geschlossenen Gefäße schmilzt das Kohlendioxyd bei — 57° und übt bei dieser Temperatur einen Druck von 5 Atmosphären aus.

Chemische
Eigen-
schaften.

Kohlendioxyd rötet trockenes Lackmuspapier nicht; es vermag sich mit Sauerstoff nicht mehr zu vereinigen und gibt andererseits seinen Sauerstoff nur bei der Einwirkung außerordentlich energisch wirkender Agenzien ab. Magnesium z. B. verbrennt, wenn es auf Rotglut erhitzt wird, im Kohlendioxydstrome (S. 422), indem sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff und Magnesia bildet:



Reduktion
durch die
Pflanzen.

Auch die grünen Teile der Pflanzen vermögen unter der Mitwirkung des Sonnenlichtes das Kohlendioxyd zu reduzieren; dabei entstehen komplizierte Verbindungen von Kohlenstoff mit Wasserstoff und Sauerstoff, welche zum Aufbau des Pflanzenkörpers dienen. Dadurch wird das Kohlendioxyd der Luft zu dem wichtigsten Nahrungsmittel für alle chlorophyllhaltigen Pflanzen.

Löslichkeit
in Wasser.

Das Kohlendioxyd ist in Wasser in bedeutender Menge löslich. Bei 0° und 760 mm Barometerstand absorbiert 1 Liter Wasser 1,7967 Liter Gas; mit der Temperaturerhöhung des Wassers nimmt aber die Absorptionsfähigkeit desselben für das Gas in stetigem Verhältnisse ab. So absorbiert 1 Liter Wasser von + 15° nur noch 1,002 Liter.

Aus dem Absorptionsgesetz (S. 147) erklärt sich, warum kohlendioxydhaltige Mineralquellen, welche, aus großer Tiefe kommend, unter starkem Drucke zutage treten, mehr Kohlendioxyd enthalten. Derlei mit Kohlendioxyd übersättigte Wässer lassen, nach aufgehobenem höherem Drucke, den Überschuß des Gases unter der Erscheinung des sogenannten Perlens wieder entweichen.

Säuerlinge,
Sauerbrun-
nen.

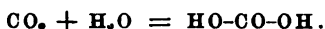
Wo das Kohlendioxyd im Innern der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung kommt, wird es von diesem oft in beträchtlichen Gewichtsmengen absorbiert, und solches Wasser bildet dann, an irgend einer Stelle zutage tretend, jene Art von Mineralquellen, welche Säuerlinge oder Sauerbrunnen genannt werden.

Der Kohlensäuregehalt dieser Säuerlinge ist verschieden und abhängig: 1. Von der Temperatur der Quellen, 2. von der Wassertiefe des Quellschachtes, und 3. von der Meereshöhe der Quellen. Zu den bekanntesten derartigen Säuerlingen gehört jener von Selters.

Sodawasser.

Die Auflösung des Kohlendioxyds in Wasser (Sodawasser) besitzt einen säuerlich prickelnden, erfrischenden Geschmack und färbt Lackmuspapier nach Art schwacher Säuren weinrot. Die Rötung des Papiers verschwindet aber beim Trocknen an der Luft wieder. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen, verliert sie ihr sämtliches Gas. Dasselbe gilt von den natürlichen kohlendioxydhaltigen Wässern (Selterswasser) und den künstlich moussierenden Getränken.

Diese Eigenschaften des Kohlendioxyds hängen wesentlich damit zusammen, daß es durch Einwirkung von Wasser in eine zweibasische Säure, die Kohlensäure H_2CO_3 , übergeführt wird: Kohlen-
säure.



Die freie Kohlensäure $HO-CO-OH$ ist nur bei 0° unter einem Drucke von mindestens 12,3 at beständig (Wroblewski) und zersetzt sich sowohl beim Aufheben des Druckes als auch beim Erwärmen auf gewöhnliche Temperatur sehr rasch in Wasser und Kohlendioxyd. Das flüssige Kohlendioxyd bildet außerdem ein wasserreiches Hydrat mit 8 bis 9 aq. vom Schmelzpunkte $+8^\circ$ (Hempel und Seidel).

Die Kohlensäure bildet zwei Reihen von Salzen: diejenigen Salze, Karbonate. in welchen beide Wasserstoffatome der Kohlensäure durch Metall ersetzt sind, werden als normale Karbonate, diejenigen, in welchen nur ein Wasserstoffatom der Kohlensäure durch Metall ersetzt ist, als Dikarbonate bezeichnet. Die Karbonate sind in Wasser unlöslich, mit Ausnahme der Karbonate der Alkalien und der Dikarbonate der alkalischen Erden, des Eisens und Mangans. Die Dikarbonate der Alkalien sind schwer löslich, namentlich das Natriumdikarbonat. Soweit die Karbonate löslich sind, zeigen sie eine alkalische Reaktion und wir bezeichnen daher die Kohlensäure als eine schwache Säure, welche die alkalischen Eigenschaften starker Basen nicht völlig abzusättigen vermag. Als schwache Säure wird die Kohlensäure aus ihren Salzen nicht nur durch Mineralsäuren, sondern schon durch organische Säuren, z. B. durch Essigsäure, ausgetrieben. Dabei zerfällt die frei werdende Kohlensäure sofort in Wasser und gasförmiges Kohlendioxyd:



Aus diesem Grunde bezeichnet man das Kohlendioxyd vulgär auch als „Kohlensäure“.

In Verbindung mit Metallen in der Form kohlenaurer Salze ist die Kohlensäure ebenfalls außerordentlich verbreitet als Kalkstein, Marmor, Kreide, Dolomit ganze Gebirgsmassen bildend; auch im Tierreiche findet sich kohlenaurer Calcium häufig; so bestehen die Austernschalen, die Eierschalen, die Muscheln, die Perlen zum größten Teile aus Calciumkarbonat. Brunnen- und Quellwässer enthalten Calciumdikarbonat.

Das Kohlendioxyd ist ein relativ unschädliches Gas. Ein hoher Gehalt von Kohlendioxyd in der Atemluft (20 bis 30 Proz.) kann freilich zum Tode führen, weil er die Abgabe des Kohlendioxyds aus dem blauen venösen Blute, ohne welche eine Sauerstoffaufnahme in der Lunge nicht möglich ist, allzu sehr erschwert. In reinem Kohlendioxydgas muß natürlich jedes lebende Wesen ebenso aus Sauerstoffmangel ersticken, wie in reinem Stickgase, Wasserstoffgase usw. Physiolo-
gische Wir-
kung des
Kohlen-
dioxyds.

Indessen kommt dem Kohlendioxyd auch eine ganz spezifische physiologische Wirkung zu, welche in gewisser Hinsicht an diejenige des Stick-

Anästhesie-
rende und
antisepti-
sche
Eigen-
schaften.

oxyduls (S. 194) erinnert. Das Kohlendioxyd rötet und anästhesiert die Haut unter Prickeln und Brennen und verleiht dem Blute bei dauernder Einwirkung eine dunkelbraune Färbung. Beim Einatmen entstehen Schwindel, Schläfrigkeit und schließlich eine rauschartige Bewußtlosigkeit; ein Gehalt der Luft von 3 bis 5 Proz. Kohlendioxyd kann bei längerem Einatmen derartige Vergiftungserscheinungen herbeiführen, aber in gewissem Grade findet eine Gewöhnung an das Gas statt. Im allgemeinen verschwinden die Vergiftungserscheinungen rasch, wenn frische kohlendioxydfreie Luft zugeführt wird. Das Kohlendioxyd besitzt außerdem antiseptische Eigenschaften, was für die Verwendung des Gases nicht ohne Bedeutung ist.

Anwen-
dung.

Die anregende und dann wieder anästhesierende Wirkung des Kohlendioxyds auf die Schleimhäute gibt mitunter Veranlassung, das Gas therapeutisch zu verwenden, und ist auch die Ursache der Beliebtheit der zahlreichen kohlendioxydhaltigen Genußmittel (Sauerbrunnen, moussierende Limonaden, Bier und Schaumwein). In neuerer Zeit kommt flüssiges Kohlendioxyd in großer Menge in Stahlflaschen in den Handel und wird namentlich zur Konservierung und zum Ausschank des Bieres, aber auch zu anderen Zwecken, z. B. als Druckmittel für Feuerspritzen, verwendet. Mosso empfiehlt einen Zusatz von etwa 10 Proz. Kohlendioxyd zum reinen Sauerstoff, mit welchem die Atmung bei niedrigerem Atmosphärendruck unterhalten wird (S. 105).

Produktion.

Das Kohlensäurewerk Bernhardshall bei Salzungen allein liefert im Jahre über 600 Tonnen flüssiges Kohlendioxyd; die Produktion sämtlicher Fabriken Deutschlands betrug schon im Jahre 1897 etwa 11 000 Tonnen. Seit 1898 kommen von Zürich aus unter dem Namen „Sodor“ ganz kleine Stahlkapseln in den Handel, die je 3 bis 4 g flüssiges Kohlendioxyd enthalten, so daß jede Kapsel gerade zur Erzeugung einer Flasche moussierenden Getränkes ausreicht. Im Laboratorium benutzt man das feste Kohlendioxyd in Mischung mit Äther als wirksames Kältemittel. Auch in der Technik findet das Kohlendioxyd neben dem Ammoniak (S. 219) bereits eine ausgedehnte Verwendung zur Kälteerzeugung (über die Technik des flüssigen und festen Kohlendioxyds vgl. auch S. 426).

Sodor-
kapseln.

Theorie der Kühlmaschinen.

Theorie
der Kühl-
maschinen.

Auf S. 219 haben wir bereits eine Kältemaschine, die Carré'sche Ammoniakemaschine, kennen gelernt. Dies ist aber eine sehr unvollkommene Maschine insofern, als sie einen zu großen Aufwand an Wärmeenergie und an Kühlwasser erfordert, um ein bestimmtes Quantum Eis zu erzeugen. Die Carré'sche Maschine ist aus diesem Grunde nur da mit Vorteil anzuwenden, wo Brennmaterial und kaltes Wasser in großen Massen zur Verfügung stehen und einen erheblichen Wert nicht besitzen. In allen anderen Fällen ist die Absorptionsmaschine durch Kompressionsmaschinen ersetzt.

Kom-
pressions-
maschinen.

Fig. 181 zeigt das allgemeine Schema einer Kühlmaschine, bei welcher durch Vermittelung eines verflüssigten Gases unter Zuhilfenahme mechanischer Energie das Problem gelöst wird, einem Reservoir V kontinuierlich Wärme zu entziehen und sie dem Reservoir K zuzuführen. Jedes dieser beiden Reservoirs V und K ist, wie aus dem Schema ersichtlich, von einer Flüssigkeit durchströmt, welche bei A bzw. E eintritt, bei B bzw. F die Reservoirs verläßt. B muß höher liegen als A , da in K Wärme zugeführt wird, und F muß tiefer liegen als E , da in V Wärme entzogen wird. Die K

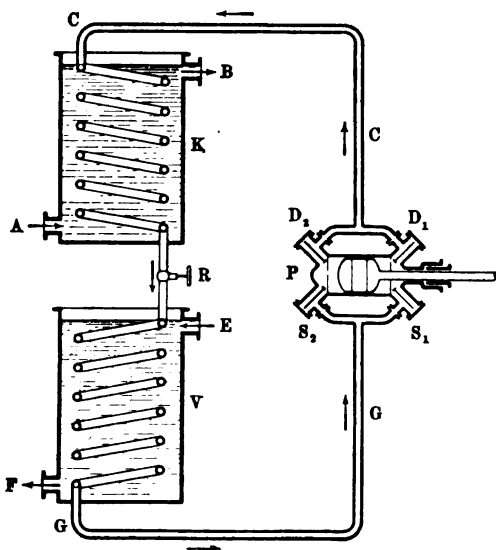
durchströmende Flüssigkeit, welche Wärme aufnimmt, ist im allgemeinen kaltes Wasser; das Problem der Kältemaschine ist erst dann gelöst, wenn die V durchströmende Flüssigkeit bei F erheblich kälter ausströmt als das bei A zufließende Kühlwasser. Unter solchen Umständen kommt nicht nur der erste Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie in Anwendung, sondern auch der zweite Hauptsatz, in welchem die Schwierigkeiten in einen Ausdruck finden, die sich der planmäßigen Wärmeübertragung aus einem Wärmereservoir in ein anderes gegenüberstellen. Entnimmt man Wärme einem Reservoir höherer Temperatur, um sie einem solchen niedrigerer Temperatur zuzuführen, so kann man bekanntlich gleichzeitig einen Teil der Wärme

in Bewegungsenergie überführen (Prinzip der Dampfmaschine); will man dagegen, wie im vorliegenden Falle, die Wärme einem Reservoir niedrigerer Temperatur entnehmen und einem Reservoir höherer Temperatur zuführen, so ist dies nicht anders möglich, als indem man gleichzeitig Bewegungsenergie zuführt, welche auch ihrerseits dabei in Wärme übergeht. Dies geschieht auf unserer Fig. 181 durch die Pumpe P , welche ein kondensierbares Gas durch G ansaugt und durch C in das K durchsetzende Schlangrohr hineinpreßt. Vorausgesetzt, daß die Temperatur des bei A einströmenden Kühlwassers niedriger ist als die kritische Temperatur des eingepreßten Gases, so verdichtet sich das Gas in diesem Schlangrohr zur Flüssigkeit, durch die gut leitende Metallwand des Schlangrohres eine große Wärmemenge an das Kühlwasser abgebend. Ein sehr wichtiger Teil des Apparates ist dann das Reduzierventil E , welches so reguliert werden muß, daß nur Flüssigkeit durch R in den zweiten V durchsetzenden Teil des Spiralrohres eintritt, hier unter niederem Drucke verdampft und der in V das Spiralrohr umspülenden Flüssigkeit (Chlorcalciumlösung, Spiritus oder eine andere schwer gefrierende Flüssigkeit) Wärme entzieht.

Welches kondensierbare Gas bei diesen Kältemaschinen als Wärmeüberträger benutzt wird, ist für das Prinzip gleichgültig. Praktisch kommen außer Kohlendioxyd noch Ammoniak (S. 213) und Schwefeldioxyd (S. 258) in Betracht. Vergleichen wir die für diese drei Substanzen gegebenen Tabellen auf S. 212, 256 und 413, so fällt zunächst die hohe Verdunstungskälte des Ammoniaks auf; die Siedekalorien bei -10° betragen in runden Zahlen pro Kilogramm:

für Ammoniak	320
„ Schwefeldioxyd	90
„ Kohlendioxyd	60.

Fig. 181.



Schema einer Kälmaschine.

Dies bedeutet in der Tat eine große Überlegenheit des Ammoniaks gegenüber dem Schwefeldioxyd, aber nicht gegenüber dem Kohlendioxyd, bei welchem das abzusaugende Gasvolumen infolge seiner großen Dichte ein außerordentlich viel günstigeres ist. Dieses Gasvolumen beträgt nämlich in runden Zahlen pro Kilogramm:

für Ammoniak	0,40 cbm
„ Schwefeldioxyd	0,30 „
„ Kohlendioxyd	0,01 „

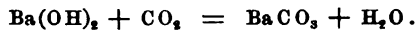
Infolgedessen braucht man bei Anwendung von Kohlendioxyd viel kleinere Pumpen als für Ammoniakemaschinen gleichen Nutzeffekts.

Vakuumeis-
maschinen.

Wasser gefriert aber von selbst, ohne äußeres Kältemittel, wenn man den Luftdruck auf $4\frac{1}{2}$ mm herunterbringt (S. 144 und Fig. 97, S. 241). Bei den auf dieses Prinzip gegründeten Vakuumeismaschinen wird die gute Luftleere dadurch erhalten, daß man die Wasserdämpfe in einer gekühlten und mit Rührwerk versehenen Trommel durch konzentrierte Schwefelsäure absorbiert. Die verdünnte Säure fließt ab, wird in einem besonderen erhitzten Röhrensysteme konzentriert und der Trommel kontinuierlich wieder zugeführt.

Erkennung
und Bestim-
mung des
Kohlen-
dioxyds.

Das Kohlendioxyd wird leicht daran erkannt, daß es in klarem Kalkwasser oder Barytwasser eine Trübung von Calciumcarbonat bzw. Baryumcarbonat hervorruft:



Durch konzentrierte Kalilauge werden noch viel größere Mengen von Kohlendioxyd aufgenommen; da das Kaliumcarbonat leicht löslich ist, entsteht hierbei kein Niederschlag, man merkt aber die Aufnahme des Kohlendioxyds durch die Erhitzung und die Gewichtszunahme der Kalilauge. Kaliapparate verschiedener Form dienen daher zur Bestimmung des Kohlendioxyds. Außer demjenigen von Liebig (*k* und *l* in Fig. 177, S. 402) ist der Apparat von Geissler, welcher direkt auf die Wage gestellt werden kann, häufig im Gebrauch. Über die Bestimmung durch Gewichtsabnahme vgl. bei Pottasche (unter Kalium).

Geschicht-
liches.

Schon im Altertume waren Grotten bekannt, an deren Boden Kohlendioxyd floß, und als Wirkung des Gases wurde beobachtet, daß kleine Tiere in solchen Grotten umkommen (Hundsgrotten), während Menschen bei aufrechtem Gange von dem schweren Gase nicht belästigt werden. Auch war bekannt, daß in Gärfässern, Brunnen, Gruben eingesenkte Lichter häufig erlöschen und daß diese die Verbrennung nicht unterhaltende Luftart (Kohlendioxyd) auch die Atmung nicht zu unterhalten vermag. Ferner beobachtete man an einigen Mineralwässern berausende Wirkungen, welche von Plinius mit denen des Weines verglichen wurden, aber zweifellos im wesentlichen auf Rechnung des Kohlendioxyds zu setzen sind. Endlich war schon ums Jahr 400 v. Chr. bekannt, daß die milden Alkalien (Alkalikarbonate) beim Übergießen mit Essig unter Aufbrausen eine Luftart entwickeln (Sprüche Salomonis 25, Vers 20). Black (1755) nannte das Kohlendioxyd wegen dieses Vorkommens in festen Salzen und Mineralien „fixe Luft“. Die Verflüssigung des Kohlendioxyds gelang zuerst Faraday, dann im größeren Maßstabe Thilorier. Die Industrie des flüssigen Kohlendioxyds, die gegenwärtig zur Nutzbarmachung fast aller großen natürlichen kohlendioxydreichen Gasquellen geführt hat, ist aber ganz jungen Datums und hängt eng zusammen mit der neueren Entwicklung der Industrie moussierender Getränke (Statistisches darüber siehe S. 416).

Durch Elektrolyse einer auf -10 bis -15° abgekühlten gesättigten Lösung von Kaliumkarbonat entsteht am positiven Pol ein amorphes, schwach bläulichgelbes Pulver von der Zusammensetzung KCO_3 , das Kaliumsalz der in freiem Zustande nicht bekannten Überkohlenensäure HCO_3 (Constam und Hansen). Überkohlen-
säure.

Kohlenoxyd, CO.

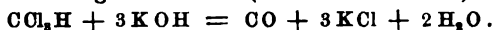
Synonyma: Oxyde de carbon (franz.); Carbon monoxide, Carbonic oxide (engl.); Окись углерода (okisj ugleroda, russ.); Óxido de carbono (span.).

Molekulargewicht CO = 27,80. Schmelzpunkt -207° . Siedepunkt -190° . Spezifisches Gewicht des flüssigen Kohlenoxyds beim Siedepunkt 0,7928. Gasdichte 27,81 ($H_2 = 2$); 0,9672 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 57,13 Proz. Sauerstoff und 42,87 Proz. Kohlenstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1251 g und enthalten 49,82 ccm Sauerstoffgas neben 0,0413 g Kohlenstoff.

Reines Kohlenoxyd kommt in der Natur nicht vor, wohl aber ist es beobachtet als ein Bestandteil vulkanischer Gase. Es bildet ferner einen wesentlichen Bestandteil der Hochofengichtgase, des Generator- und des Wassergases. Auch im Leuchtgase ist es regelmäßig in nicht unerheblicher Menge enthalten. Vor-
kommen.

Kohlenoxyd bildet sich, wenn Kohle bei hoher Temperatur mit einer beschränkten Menge von Sauerstoff oder auch von Luft zusammengebracht, oder wenn Kohlendioxyd der reduzierenden Einwirkung glühender Kohle oder heißer Metalle unterworfen wird. Es ist daher ein ständiges Produkt jeder unvollkommenen Verbrennung von Kohle. Bei niedriger Temperatur, nämlich schon beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, liefert eine Anzahl organischer Säuren, z. B. Zitronensäure, Mandelsäure, Äpfelsäure, Ameisensäure, in reichlichem Strome Kohlenoxydgas. Bildung.

Zur Darstellung reinen Kohlenoxyds kann man Chloroform mit konzentrierter Kalilauge behandeln (Thiele und Dent): Darstellung



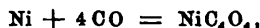
Oder man übergießt gepulvertes Cyankalium mit kalter konzentrierter Schwefelsäure (Wade und Panting); oder man leitet Kohlendioxydgas über Zinkstaub, welcher in einem Brennrohre zum Glühen erhitzt wird; oder man zersetzt Zitronensäure durch Schwefelsäuremonohydrat. Beigemengtes Kohlendioxyd beseitigt man durch Waschen mit Kalilauge.

Kohlenoxyd ist ein farbloses, geruchloses Gas von etwas geringerer Dichte als die atmosphärische Luft. Es verflüssigt sich schwerer als Sauerstoff, aber leichter als Stickgas und zeigt bei seinem kritischen Punkte $-139,5^{\circ}$ einen kritischen Druck von 35,5 Atmosphären. Wasser nimmt bei 0° $3\frac{1}{2}$ Volumprocente Kohlenoxydgas auf, bei 30° 2 Proz., bei 60° $1\frac{1}{2}$ Proz. Physikali-
sche Eigen-
schaften.

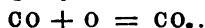
Bei gewöhnlicher Temperatur ist das Kohlenoxyd ein gegen die gewöhnlichsten chemischen Agenzien indifferentes Gas, welches weder Chemische
Eigen-
schaften.

27* LIBRARY
OF THE
VERMONT
UNIVERSITY

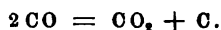
von Säuren noch von Alkalien verändert wird. Aber schon einige anorganische Chlorüre, wie das Kupferchlorür (in salzsaurer oder ammoniakalischer Lösung), Platinchlorür, Palladiumchlorür nehmen in der Kälte reichliche Mengen von Kohlenoxyd auf; beim Erhitzen gibt die Kupferchlorürlösung wieder alles Kohlenoxyd ab. Fein verteiltes Nickel verbindet sich bei 30° mit Kohlenoxyd zu Kohlenoxydnickel (siehe bei Nickel):



und heiße Chromsäurelösung oxydiert das Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd:



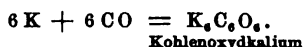
Bei 300° hat Nickel seine Verbindungsfähigkeit mit dem Kohlenoxyd verloren; bei dieser Temperatur wirkt fein verteiltes Nickel oder Eisen katalytisch ein, ohne sich an der Reaktion zu beteiligen, welche in einer Selbstoxydation des Kohlenoxyds unter Abscheidung amorpher Kohle besteht:



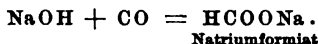
Die Leichtmetalle Magnesium und Aluminium reduzieren bei Weißglühhitze das Kohlenoxyd zu amorpher Kohle:



Kalium wirkt schon bei 80° ein; es addiert sich direkt an das Kohlenoxyd zu Kohlenoxydkalium:



Schmelzende Alkalien addieren Kohlenoxyd unter Bildung ameisenaurer Salze:

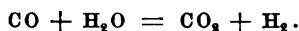


Brennbarkeit.

Mit Sauerstoff oder Luft bildet Kohlenoxyd ein explosives Gemenge; ausströmendes Kohlenoxyd verbrennt an der Luft mit blaßblauer, charakteristischer Flamme zu Kohlendioxyd. Merkwürdigerweise verliert das Gas aber seine Brennbarkeit, wenn die Luft völlig von Wasserdampf befreit wird (vgl. S. 428).

Reduktionswirkung.

Sehr viele Oxyde werden durch Kohlenoxyd reduziert, daher seine Bedeutung für die Metallurgie. Auch auf Wasserdampf wirkt das Kohlenoxyd bei hoher Temperatur ein, es bildet sich Kohlendioxyd und Wasserstoff:



Diese Umsetzung, welche von besonderer Wichtigkeit für die Theorie und Praxis der Heizgase ist (vgl. unten), beginnt nach Engler bereits bei 300°, verläuft aber erst in hoher Temperatur mit nennenswerter Geschwindigkeit.

Konstitution.

Die ungemein mannigfaltige Reaktionsfähigkeit des Kohlenoxyds erklärt sich dadurch, daß entweder dem Sauerstoff oder dem Kohlenstoff darin eine ungewöhnliche Wertigkeit zukommt, entsprechend den Formeln $\text{C}\equiv\text{O}$ (Brühl) oder $\text{C}=\text{O}$ (Nef).

Physiologisches Verhalten.

Das Kohlenoxyd besitzt sehr stark giftige Eigenschaften und ist um so gefährlicher, als die Gegenwart dieses Gases infolge seiner voll-

ständigen Geruchlosigkeit und Farblosigkeit meist erst dann wahrgenommen wird, wenn es seine schädlichen Wirkungen bereits entfaltet hat. Dem Kohlenoxyd fallen daher fortdauernd sehr viele Menschenleben zum Opfer (z. B. Karl v. Richthofen, Groß v. Schwarzkopff, York von Wartenburg, E. Zola). Die Ursache der physiologischen Wirkung des Kohlenoxyds beruht auf seinem Verhalten gegen das Blut.

Totes und lebendes Blut wird durch Kohlenoxydgas hell kirschrot gefärbt, wie Piorry im Jahre 1826 zuerst beobachtete. Diese Farbenänderung zeigt an, daß das Sauerstoffhämoglobin in Kohlenoxydhämoglobin umgewandelt ist; die Affinität des Kohlenoxyds zum Blute ist 130 mal so groß als die des Sauerstoffs. Die absolut tödliche Menge des Gases beträgt ungefähr 10 ccm pro Kilogramm Körpergewicht; bei Aufnahme geringerer Mengen können aber schon mehr oder weniger schwere Vergiftungserscheinungen (Kopfschmerzen, Bewußtlosigkeit, Lähmung, Konvulsionen) eintreten. Die Luft wird giftig, wenn sie etwa 0,05 Proz. Kohlenoxyd enthält. Vom Kohlenoxyd rührt hauptsächlich die tödliche Wirkung des Dampfes brennender Kohlen in geschlossenen Räumen her, ebenso das Kopfweh und die Betäubung, als Folge des Verweilens in einem Zimmer, in welchem sich bei schlechter Ventilation glühende Kohlen befinden, oder in welchem eiserne Öfen mit durchlässigen Wänden bei ungenügendem Luftzutritt (schwachem Zug) auf zu hohe Temperatur erhitzt wurden. Aus diesen Gründen sind Instrumente, welche, wie z. B. die Kohlenplättchen, die Verbrennungsprodukte glühender Kohlen direkt in den Arbeitsraum entlassen, zu verwerfen.

Kohlenoxydhämoglobin.

Wenn die respiratorische Fähigkeit des Blutes auf etwa ein Drittel des Normalwertes gesunken ist, genügt gewöhnliche frische Luft nicht mehr, um die Vergifteten zum Leben zurückzurufen. Man läßt sie Sauerstoffgas einatmen, am besten unter Druck, indem man die Kranken in einen geschlossenen Raum bringt, der mit Sauerstoff unter 2 Atmosphären Druck gefüllt wird. Bei Gegenwart von so viel Sauerstoff hat man Tiere 6 Proz. und noch viel mehr des giftigen Kohlenoxydgases ohne Schaden einatmen sehen (Haldane, Mosso).

Behandlung von Kohlenoxydvergiftungen.

Die Frage, welche Wärmemengen entwickelt werden, wenn sich Kohlenstoff mit Sauerstoff vereinigt, hat eine außerordentliche theoretische und praktische Wichtigkeit erlangt, seit Favre und Silbermann erkannten, daß bei der Bildung des Kohlenoxyds und derjenigen des Kohlendioxyds in dieser Hinsicht ein sehr großer Unterschied besteht. Wenn 1 g Kohlenstoff in 2,33 g Kohlenoxyd übergeht, so wird nur der geringe Betrag von rund 2000 kleinen Kalorien entwickelt, dagegen über 8000 Kalorien, wenn man 1 g Kohlenstoff in 3,67 g Kohlendioxyd verwandelt. Es ist dies ein zunächst sehr überraschendes Ergebnis thermochemischer Messungen, denn ohne nähere Kenntnis der einschlägigen Verhältnisse ist man versucht, anzunehmen, daß die Bindung des ersten Sauerstoffatoms durch den Kohlenstoff mindestens mit der gleichen Energie erfolgt, wie die Bindung des zweiten Sauerstoffatoms. Die Erklärung ist darin zu suchen, daß eine sehr große Wärmemenge für die zugleich mit der Bildung des Kohlenoxyds erfolgende Vergasung des Kohlenstoffs und Spaltung des Kohlenstoffmoleküls in Kohlenstoffatome erforderlich ist.

Thermochemisches Verhalten des Kohlenoxyds.

Verwendung des Kohlenoxyds.

Infolge der eben besprochenen thermochemischen Verhältnisse repräsentiert das Kohlenoxyd noch $\frac{3}{4}$ von der Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs. Da das Kohlenoxyd infolge seiner Gasgestalt äußerst bequem transportabel und in jedem Verhältnis mit Luft mischbar ist, so spielt es für die Heizung eine wichtige Rolle. Für häusliche Zwecke steht freilich der allgemeinen Anwendung des Kohlenoxyds als Heizmaterial in seiner Giftigkeit ein erhebliches Bedenken entgegen, und diejenigen Sorten von Leuchtgas, welche große Mengen von Kohlenoxyd (10 bis 20 Proz.) enthalten, werden aus diesem Grunde mit Recht beanstandet. Aber für industrielle Zwecke benutzt man mit Vorliebe zur Gasheizung kohlenoxydhaltige Gase (vgl. S. 450).

Nachweis.

Um kleine Mengen Kohlenoxyd in Luft nachzuweisen, leitet man diese (zweckmäßig nach vorheriger Absorption des Sauerstoffs mittels ammoniakalischer Eisenvitriollösung) durch auf 0° abgekühlte 1 proz. wässrige Blutlösung. Das entstehende Kohlenoxydhämoglobin (s. oben) ist durch ein charakteristisches Absorptionsspektrum ausgezeichnet; seine Färbung widersteht der Einwirkung von Tannin, das den gewöhnlichen Blutfarbstoff in eine graubraune Masse verwandelt (Kunkel).

Kohlen-suboxyd.

Kohlensuboxyd C_2O_2 oder $OC=C=CO$, aus Malonsäure erhältlich, ist eine niedrig siedende, leicht veränderliche, farblose Flüssigkeit (Diels und Wolf).

Chemische Technik und Experimente mit Kohlenstoff und seinen Oxyden.

Gasabsorbierende Kraft der Holzkohle.

Um die gasabsorbierende Kraft der Holzkohle anschaulich zu machen, füllt man einen kleinen Glaszylinder über Quecksilber mit Ammoniakgas, erhitzt mit einer eisernen Zange ein Stück Holzkohle auf einem großen Bunsenbrenner zum lebhaften Glühen, taucht sie rasch unter das Quecksilber der pneumatischen Wanne und läßt sie sogleich zu dem in dem Zylinder abgesperrten Ammoniakgase gleiten, welches nunmehr sein Volumen rasch vermindert und in einigen Minuten ganz verschwindet.

Kokosnußkohle.

Besonders geeignet zur Gasabsorption bei niedrigerer Temperatur ist die Kokosnußkohle, welche man aus der harten inneren Schale dieser Nüsse bereitet. Man füllt eine Blechdose mit den zerkleinerten Schalen und erhitzt sie einige Stunden auf einem großen Bunsenbrenner. Die durch ein Loch in dem Deckel entweichenden Dämpfe verbrennt man, um nicht dadurch belästigt zu werden, in der umgekehrten Flamme eines zweiten Bunsenbrenners. Schließlich glüht man die Masse in einem hessischen Tiegel tüchtig aus und füllt die Kohle noch heiß in ein gut verschließbares Gefäß. Verbindet man ein Gefäß, das solche Kokosnußkohle enthält, mit einer Quecksilberluftpumpe, die eine Luftleere bis auf etwa 0,01 mm Quecksilberdruck zu erzeugen imstande ist, und kühlt das Kohlegefäß außen durch flüssige Luft, so sinkt der Druck in wenigen Minuten auf etwa 0,0001, also auf ein Hundertstel des ohne dieses Hilfsmittel Erreichbaren.

Entfärbungskraft der Kohle.

Um die entfärbende Kraft von Blutkohle oder Knochenkohle zu zeigen, kocht man Rotwein einige Minuten lang mit frisch ausgeglühter Knochenkohle und filtriert. Das Filtrat ist, wenn lange genug gekocht und die Qualität der Kohle eine gute war, farblos.

Um die Bildung von Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittels Magnesium zu zeigen, wird in einem Kipp'schen Apparate oder in der Woulfe's-

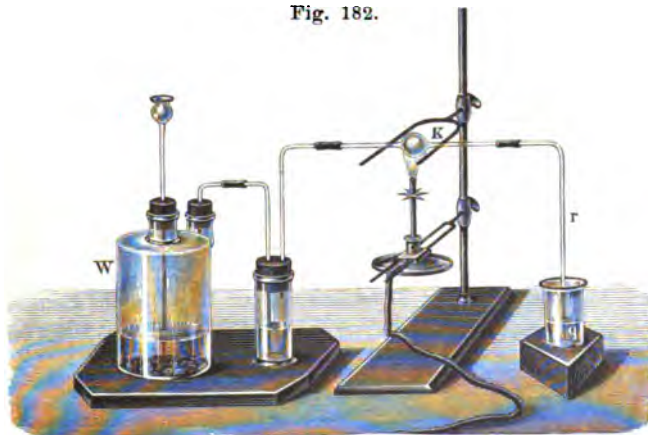
sehen Flasche *W* (Fig. 182) Kohlendioxyd entwickelt, welches in der sich anschließenden, Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche getrocknet wird. In die an letztere luftdicht angepaßte Kugelhöhre *K* bringt man etwas pulverförmiges Magnesium, verdrängt im ganzen Apparate die Luft durch Kohlendioxyd, fügt den Quecksilberverschluß *rq* an und erhitzt hierauf die Kugel *K* mittels eines Bunsenbrenners. Bei beginnender Rotglut findet eine glänzende Feuererscheinung statt, das Magnesium verbrennt auf Kosten des im Kohlendioxyd enthaltenen Sauerstoffs. Wenn der Kohlendioxydstrom nicht ein sehr lebhafter ist, wird er durch das brennende Magnesium so vollständig aufgebraucht, daß das Quecksilber sofort in dem Rohre in die Höhe steigt. In dem Kugelrohre bildet sich ein schwarzes Gemenge von Kohlenstoff mit Magnesia, mit einem dünnen Hauch von weißer Magnesia bedeckt, da an der Oberfläche der abgeschiedene Kohlenstoff unter der weiteren Einwirkung von Kohlendioxyd wieder in Form von Kohlenoxyd vergast wird.

Kohlenstoff aus Kohlendioxyd mittels Magnesiums.

Um einen Diamanten im Sauerstoffgase zu verbrennen, befestigt man einen kleinen Ausschußdiamanten mittels etwas Gipsbrei an dem einen

Verbrennung des Diamanten.

Fig. 182.



Kohlenstoff aus Kohlendioxyd.

Ende eines Stückes eines tönernen Pfeifenstieles, dessen anderes Ende an einem umgebogenen Eisendrahte befestigt ist, erhitzt ihn im Gebläse zum lebhaften Glühen und taucht ihn dann rasch in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Flasche. Er verbrennt darin vollständig, und das gebildete Kohlendioxyd läßt sich durch Kalkwasser nachweisen.

Die Darstellung des Kohlendioxydgases geschieht im Kipp'schen Apparate (S. 103 und 292) aus Marmor und verdünnter Salzsäure (1:1). Wenn man das Kohlendioxyd ganz rein haben will, so muß man die ersten sich entwickelnden Partien in die Luft entweichen lassen.

Darstellung von Kohlendioxydgas.

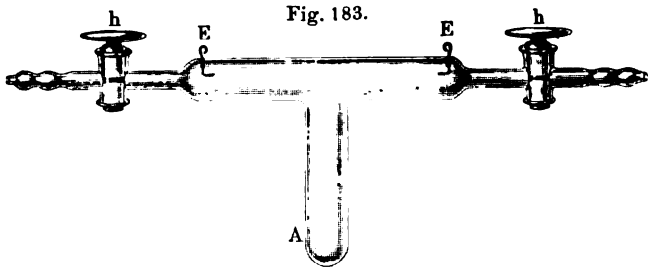
Um zu demonstrieren, daß sich die ausgeatmete Luft von der gewöhnlichen Luft wesentlich durch ihren hohen Gehalt an Kohlendioxyd unterscheidet, bläst man Atemluft durch eine Trockenflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und ein angeschlossenes ganz dünnes und leichtes Gummirohr in ein Verdichtungsgefäß (Fig. 67, S. 166), welches in flüssiger Luft (vgl. S. 236) an einem Wagebalken aufgehängt ist. Als bald sammelt sich hier festes Kohlendioxyd in Form weißen Schnees, dessen Menge durch die Gewichtszunahme festgestellt wird; ein erwachsener Mensch produziert in 10 Minuten etwa 5 g Kohlendioxyd. Ebenso kann man die Kohlendioxydproduktion eines Kerzchens feststellen (H. Erdmann).

Festes Kohlendioxyd aus Atemluft.

Vakuum
durch
Kohlen-
dioxyd.

Daß das Kohlendioxyd bei niederer Temperatur sich verdichtet und bei der Temperatur der flüssigen Luft eine sehr geringe Dampftension besitzt, läßt sich durch den Apparat Fig. 183 zeigen.

Nachdem man diesen mit Kohlendioxydgas gefüllt hat, schließt man die Hähne *hh* und verbindet die eingeschmolzenen Poldrähne *EE* mit einem Induktor. Zunächst geht kein Strom über, da das unverdünnte Gas ein Isolator ist. Bringt man aber den Ansatz *A* in flüssige Luft, so daß sich das Kohlendioxyd hier niederschlägt, so beginnt sich bald die verdünnten Gasen eigene Leitfähigkeit zu zeigen. Je vollständiger aber das Kohlendioxyd sich mit zunehmender Kühlwirkung in *A* niederschlägt, desto schwächer wird das Leuchten des Rohres, und grünliches Kathodenlicht stellt sich ein. Bei



Vakuumerzeugung durch Kohlendioxyd
($\frac{1}{3}$ der natürl. Größe).

stärkerer Kühlung (flüssiger Wasserstoff) erlischt auch dieses Kathodenlicht, und es entsteht ein vollkommen isolierendes Vakuum. Auf dieser bequemen Vakuumerzeugung (Verdrängen der Luft durch Kohlendioxyd, Niederschlagen des Kohlendioxyds durch flüssige Luft) beruht eine praktische Methode zur Destillation im hohen Vakuum (E. Erdmann).



Schwere des
Kohlen-
dioxyd-
gases.

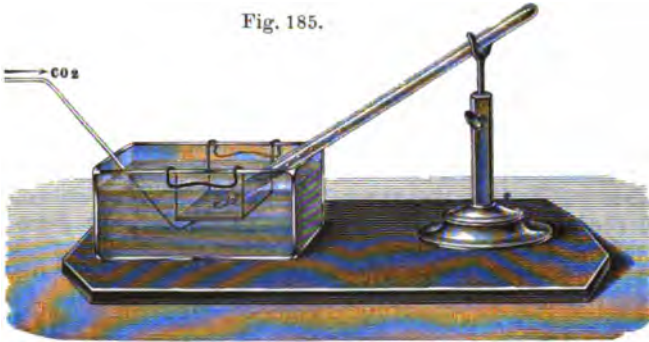
Umgießen von Kohlendioxyd.

Wagschale. Man füllt einen möglichst großen, weit- und kurzhalsigen Glaskolben mit Kohlendioxydgas und gießt nun genau so, wie wenn es eine Flüssigkeit wäre, den Inhalt desselben auf eine brennende, darunter gestellte Kerze. Sie erlischt unmittelbar und zwar gerade so, wie wenn man Wasser darüber gegossen hätte.

Um zu zeigen, wie sich Kohlendioxydgas beim Einströmen in Keller, Höhlen, Brunnen verhält, leitet man einen starken Strom des Gases auf den Boden eines Glaszylinders von etwa 30 cm Durchmesser und 40 cm Höhe, in

Demonstration des Verhaltens von Kohlendioxyd in Kellern, Höhlen, Brunnen.

Fig. 185.



Absorption des Kohlendioxyds durch Wasser oder Kalilauge.

welchem man vorher auf einem treppenartigen Gestelle befestigte Kerzchen angezündet hat. Die Kerzchen erlöschen der Reihe nach und zeigen dadurch an, wie hoch der Oberflächenspiegel des die Luft allmählich aus dem Zylinder verdrängenden schweren Gases in jedem Augenblicke des Experimentes gelangt ist.

Daß das Kohlendioxyd von Wasser absorbiert wird, läßt sich dadurch zeigen, daß man in eine lange, mit Wasser gefüllte, an einem Ende verschlossene Glasröhre (Fig. 185) Kohlendioxyd in langsamem Strome einleitet. Die Blasen werden um so kleiner, je höher sie in der mit Wasser gefüllten Glasröhre emporsteigen. Färbt man das Wasser mit Lackmus, so sieht man bald die blaue Färbung in Weinrot übergehen und damit die Absorptionsfähigkeit für das Gas aufhören. Taucht man nun das mit Kohlendioxyd völlig gefüllte Rohr in Kalilauge, so verschwindet das Gas sehr schnell und vollständig.



Fig. 186.

Kohlensäure aus Kohlendioxyd und Wasser.

Stativ für Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd.

K Zylinder für Kohlendioxyd, s und s' Schrauben, aa horizontale Achse, v Ventil, r Ventilrad.

Füllt man einen Rundkolben in der auf S. 330 beschriebenen Weise, statt mit Chlor, mit Kohlendioxyd und bringt das Gas durch Aufgießen von Krystallisiertes Kohlendioxyd.

flüssiger Luft zur Kondensation, so erhält man lose, weiße Krystalle, welche beim Schütteln des Kolbens klirren und bis zu ihrem völligen Verdunsten keine Spur von Verflüssigung zeigen.

Experimente mit flüssigem und festem Kohlendioxyd.

Außerordentlich glänzende Experimente lassen sich mit dem flüssigen Kohlendioxyd anstellen, welches unter dem Namen „flüssige Kohlensäure“ jetzt infolge seiner Verwendung beim Bierausschank überall leicht zu haben ist. Man befestigt eine der käuflichen eisernen Flaschen mit flüssigem Kohlendioxyd in einem eisernen Stativ (Fig. 186, a. v. S.), in welchem es durch die Schraube *s* festgehalten wird, während eine zweite Schraube *s'* es gestattet, den um die horizontale Achse *aa* drehbaren Zylinder *K* in jeder Stellung festzuhalten. Solange das Ventil *v*, wie auf unserer Zeichnung, nach oben gerichtet ist, entströmt beim Aufdrehen des Ventilrades *r* nur gasförmiges Kohlendioxyd; anders dagegen, sobald man den Zylinder *K* in umgekehrter Stellung fixiert, so daß das flüssige Kohlendioxyd direkt auf dem Ventilverschlusse aufliegt. In diesem Falle strömt das Kohlendioxyd in flüssiger Form aus und wird unter gewöhnlichem Drucke durch die Verdunstungskälte sofort fest. Man schraubt bei *v* ein hölzernes Mundstück an

Fig. 187.



Stempel *S* zum Pressen von festem Kohlendioxyd.

S Stempel aus hartem Holz, *e* Fassung aus Schmiedeeisen, *v* zylindrische Verlängerung mit kleinerem Durchmesser, *u* runde Holzunterlage.

Fig. 188.



Form zum Pressen von festem Kohlendioxyd.

F Form aus hartem Holz, *E* Eisenring, *K* polierte Metallkugel für die Versuche mit festem Kohlendioxyd.

und bindet um dieses die Öffnung eines Sackes aus grobem Wollstoff von etwa 30 cm Länge und 25 cm Breite fest. Öffnet man jetzt das Ventil, so füllt sich der Sack in wenigen Minuten mit schneeartigem Kohlendioxyd, welches direkt zur Herstellung von Kältemischungen geeignet ist. Will man das feste Kohlendioxyd dagegen einige Stunden aufbewahren, so preßt man es unter einer Schraubenpresse zu Zylindern oder Scheiben zusammen, welche sich, in ein wollenes Tuch eingewickelt, unter gewöhnlichem Drucke recht gut halten.

Fig. 187 zeigt einen Stempel *S* aus hartem Holz, wie er sich zum Pressen von Kohlendioxyd eignet. Der Stempel *S* hat eine Länge von 8,5 cm und einen Durchmesser von 4,5 cm; am oberen Ende, welches mit Kohlendioxyd nicht in Berührung kommt, ist er mit einer festen eisernen Fassung *e* versehen, um dem starken Drucke der Schraubenpresse besser widerstehen zu können. Die hölzerne Form *F*, welche der Haltbarkeit wegen mit einem starken Eisenringe *E* umschmiedet ist (Fig. 188), wird auf die runde Holzunterlage *u* (Fig. 187) aufgesetzt und mit schneeförmigem Kohlendioxyd möglichst schnell angefüllt, was mit den Händen oder auch unter Zuhilfenahme von Löffeln aus Holz oder Horn geschehen kann. Dann setzt man den genau in die Form *F* passenden Stempel *S* mit seiner Hirnseite *v* auf die Form auf und preßt unter einer kräftigen Schraubenpresse, bis das schneeförmige Kohlendioxyd zu einem harten, eisähnlichen, flachen Zylinder zusammengedrückt ist. Diese flachen Scheiben von festem Kohlendioxyd

Darstellung eisförmigen Kohlendioxyds.

lassen sich nicht ohne weiteres aus der Form entfernen; man setzt am besten die Form *F* auf einen hölzernen Rahmen (Fig. 189), der äußerlich die gleichen Dimensionen, aber eine etwas weitere Bohrung (von 5,2 cm Durchmesser) besitzt und drückt jetzt mit der Schraubenpresse langsam den Stempel *S* weiter hinein, bis der Zylinder von Kohlendioxydeis herausfällt. Mit solchen Zylindern lassen sich nun eine Reihe von Experimenten anstellen, von denen die wichtigsten folgende sind: 1. Eisförmiges Kohlendioxyd ist schwerer und kälter als Wasser. Man wirft ein Bruchstück von eisförmigem Kohlendioxyd in einen Zylinder mit Wasser: im Gegensatz zu dem schneeförmigen Dioxyd sinkt das Stück sofort unter und entwickelt einen gleichmäßigen Strom von Gas; zugesetzte Lackumlösung wird schwach gerötet, aus Barytwasser fällt Baryumkarbonat. Schneeartiges Kohlendioxyd hält sich dagegen schwebend auf Wasser und läßt sich auch eine Weile in der Hand halten, weil durch das fortwährende Verdampfen sich um die starre Masse eine Gasschicht bildet, welche die unmittelbare Berührung mit der Haut verhindert. Drückt man es aber fest zwischen den Fingern, so bilden sich Brandblasen. 2. Kohlendioxyd ist schwerer als flüssige Luft: es

Kohlendioxydeis sinkt in Wasser unter;

Fig. 189.



Rahmen von Holz als Unterlage zum Herausdrücken der Scheiben von festem Kohlendioxyd.

Fig. 190.



Flache Schale aus festem Kohlendioxyd, gefüllt mit Quecksilberkristallen.

sinkt darin unter, und nach Überwindung des Leidenfrost'schen Zustandes kocht die Luft lebhaft auf. 3. Bei Berührung mit einem guten Wärmeleiter entwickelt das Kohlendioxydeis äußerst stürmisch Gas. Man setzt eine große polierte Metallkugel aus Messing oder Stahl (*K* auf Fig. 188) auf eine Scheibe von Kohlendioxydeis: das unter starkem Druck entwickelte Kohlendioxydgas überwindet den Widerstand, welchen die polierte Kugeloberfläche dem Entweichen darbietet, rhythmisch und erzeugt dadurch einen mächtigen, tiefen, weit vernehmbaren Ton. Bald wird die Kugel sehr kalt und der Ton läßt nach; durch Anfassen der Kugel mit der Hand wird ihr genügend Wärme zugeführt, um das Experiment wiederholen zu können. Zum Gelingen dieses Versuches ist es notwendig, daß die Metallkugel sehr sorgfältig poliert und nicht zu klein ist (etwa 2 cm im Durchmesser). 4. Das aus dem Kohlendioxydeis entwickelte Gas steht unter starkem Drucke. Drückt man eine körperwarme Taschenmesser Klinge oder einen blanken Schlüssel fest auf ein Stück festes Kohlendioxyd, so entstehen äußerst schrille, laute Töne. 5. Die Temperatur des festen Kohlendioxyds liegt weit unterhalb des Schmelzpunktes des Quecksilbers. Zur Ausführung dieses Versuches ist dem Stempel *S* die eigentümliche Form gegeben, welche Fig. 187 zeigt; er besitzt eine 5 mm hohe Verlängerung *v*, welche den kleineren Durchmesser 3,4 cm besitzt. Dadurch wird bewirkt, daß die aus dem Kohlendioxydschnee gepreßten Scheiben eine randartige Erhöhung erhalten und somit kleine Schalen darstellen, welche mit Quecksilber gefüllt werden können. Man läßt das Quecksilber etwa eine Minute darin verweilen, bis die vibrierende Bewegung am

erzeugt Töne.

Kohlendioxydeis bringt Quecksilber zum Krystallisieren;

läßt sich in Kohle überführen.

Kältemischung aus Kohlendioxyd mit Äther.

Darstellung von Kohlendioxyd aus Zitronensäure.

Darstellung von Kohlendioxyd aus Ameisensäure.

Verdichtung des Kohlendioxyds.

Erlöschen der Kohlendioxydflamme in trockener Luft.

Rande der Flüssigkeit aufgehört hat, und gießt dann schnell das flüssig gebliebene Quecksilber ab. Die Kohlendioxydschale zeigt sich dann erfüllt mit prächtig glänzenden Quecksilberkrystallen, welche ganz haltbar sind (Fig. 190). Damit sie nicht durch Bereifen mit Wasserdampf unansehnlich werden, bedeckt man das Kohlendioxydchälchen sogleich mit einem passenden Uhrglase und kann das Präparat dann bequem in einem größeren Auditorium zirkulieren lassen. 6. Auch das eisförmige Kohlendioxyd verwandelt sich in gewöhnliche Kohle, sobald man ihm den Sauerstoff entzieht (vgl. S. 423). In eine Schale aus Kohlendioxydeis bringt man etwas Magnesiumpulver und entzündet es durch ein brennendes Magnesiumband. Nach Ablauf der glänzenden Verbrennungerscheinung findet man inmitten des nicht verbrauchten Kohlendioxydeises einen grauen Kuchen, der beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure tiefschwarze flockige Kohle hinterläßt (Brunner).

Gießt man eine benetzende Flüssigkeit, z. B. Äther, auf Kohlendioxydschnee, so bildet sich unter starkem Zischen rasch ein ziemlich gleichförmiger Brei, welcher in einem die Wärme wenig leitenden Gefäße aus Glas oder Holz bald wieder zur Ruhe kommt, indem er sich auf den Siedepunkt des Kohlendioxyds, ja sogar auf noch etwas tiefere Temperatur abkühlt und nun in einem stationären Zustande beharrt. Taucht man dagegen irgend einen weniger kalten Körper in die Mischung, so tritt sofort ein höchst energisches Aufsieden ein, bis die zugeführte Wärmeenergie in Form kinetischer Energie verdampfender Kohlendioxydmoleküle wieder fortgeführt und die dem Gemisch zukommende niedrigere Temperatur wieder erreicht worden ist. Eine Mischung von Kohlendioxydschnee mit Äther ist daher eine der wirksamsten und bequemsten Kältemischungen; Quecksilber sowie Chloroform krystallisieren darin sofort. Unterstützt man die Verdampfung durch Verminderung des Atmosphärendruckes, so erreicht man leicht Temperaturen, die unter -100° liegen.

500 g bei 150° geschmolzene Zitronensäure werden in erbsengroßen Stücken in einem Fünfliterkolben mit 550 ccm Schwefelsäuremonohydrat (100 proz. Schwefelsäure) auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Aufschäumen der Mischung durch öfteres Umschwenken gemäßigt wird. Wenn man nicht zu lange und zu stark erhitzt, so enthält das entweichende Gas nur wenig Kohlendioxyd, welches sehr leicht durch Kalilauge absorbiert wird. Im Rückstande bleibt Acetondikarbonsäure.

Für die Darstellung im größeren Maßstabe geht man zweckmäßiger von der käuflichen 90 proz. Ameisensäure aus. Man erhitzt in einem Kolben 80 proz. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,73) zum Sieden und läßt durch ein Rohr mit vielen kleinen Öffnungen, welche alle einige Zentimeter unter der Flüssigkeitsoberfläche in der Schwefelsäure liegen, die Ameisensäure unter einem gewissen Drucke zuffießen. Der Zufluß wird durch einen Quetschhahn so geregelt, daß die Temperatur der Schwefelsäure zwischen 150 und 170° bleibt. Das entwickelte Gas wird durch 20 proz. Natronlauge gewaschen (Hutton und Petavel).

Mittels des Apparates Fig. 67 (S. 166) läßt sich leicht zeigen und durch den Projektionsapparat einem größeren Auditorium sichtbar machen, daß das Kohlenoxyd sich in flüssiger Luft unter gewöhnlichem Druck nicht verdichtet, wohl aber in im Vakuum siedender flüssiger Luft zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit.

Um das höchst merkwürdige Erlöschen der Kohlenoxydflamme bei Abwesenheit von Wasserdampf zu zeigen, läßt man trockenes Kohlenoxyd aus einem wagerechten Rohre herausbrennen und schiebt über die Flamme eine große weithalsige Flasche, in der die Luft durch Einbringen von Phosphorperoxyd oder von schwach rauchender Schwefelsäure völlig von Wasserdampf befreit ist. Die Flamme erlischt sofort (Dixon).

Natronkalk absorbiert bei etwa 200° mit großer Lebhaftigkeit Kohlenoxyd unter Bildung der entsprechenden Formiate (Merz und Tibiriça). Die Umwandlung des Kohlenoxyds in Ameisensäure durch wasserhaltiges geschmolzenes Ätznatron hat eine große technische Bedeutung erlangt, da auf dieser Reaktion gegenwärtig die Darstellung der Oxalsäure beruht. Die erste Phase der Reaktion läßt sich als Vorlesungsversuch nicht so bequem ausführen, weil das Kohlenoxyd auf Ätznatron bei 200° glatt nur unter Anwendung von 1 bis 2 at Überdruck einwirkt (M. Goldschmidt). Desto leichter läßt sich die zweite Phase in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{2}$ Stunde durchführen: 1 kg ameisensaures Natrium und 10 g Ätzkali werden in einem offenen eisernen Gefäße erhitzt. Bei ungefähr 290° beginnt die Wasserstoffentwicklung, der wasserflüssige Inhalt wird nach Maßgabe seines Überganges in Oxalsäure rasch steifer, und bei 360° befindet sich in dem Gefäße technisch reines Oxalat von poröser Form und weißer Farbe (R. Köpp u. Co.).

Synthese der
Ameisen-
säure und
Oxalsäure.

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff.

Die einfachste Verbindung des Kohlenstoffs mit Wasserstoff ist das Methan CH_4 ; Verbindungen von einem Atom Kohlenstoff mit einer anderen Anzahl von Wasserstoffatomen sind nicht bekannt. Trotzdem gibt es eine außerordentlich große Anzahl von Kohlenwasserstoffen, deren Wasserstoffgehalt ein durchaus wechselnder ist. Dieser scheinbare Widerspruch findet sofort seine Erklärung, wenn wir die Molekulargröße dieser Kohlenwasserstoffe betrachten. Das Methan ist der einzige Kohlenwasserstoff, welcher nur ein Atom Kohlenstoff im Molekül enthält; alle anderen Kohlenwasserstoffe besitzen ein viel schwereres Molekül mit mindestens zwei, häufig aber sehr vielen Kohlenstoffatomen. Wie aus dieser Tatsache bereits erhellt, ist dem Kohlenstoff die von uns bereits bei mehreren anderen Metalloiden beobachtete Fähigkeit zur kettenförmigen (S. 255) oder ringförmigen (S. 171) Aneinanderreihung gleicher Atome zu komplexen Molekülen in ganz besonders hohem Maße eigen. Diese Fähigkeit macht das Kohlenstoffatom zu dem hauptsächlichsten Baustein für den Aufbau derjenigen Körper, welche die Träger der pflanzlichen und tierischen Lebensfunktionen sind. Alle diese Kohlenstoffverbindungen — man hat bereits gegen 120000 davon chemisch untersucht —, welche außer Kohlenstoff und Wasserstoff meist noch Sauerstoff, häufig Stickstoff, seltener Schwefel, Phosphor oder Halogene enthalten, bilden das große Gebiet der organischen Chemie. Hier beschränken wir uns auf die Besprechung der einfachsten Kohlenwasserstoffe: des Methans CH_4 , des Äthylens C_2H_4 und des Acetylens C_2H_2 .

Große Zahl
der Kohlen-
stoffverbin-
dungen.

Gebiet der
organischen
Chemie.

Diese drei Kohlenwasserstoffe sind typisch (vgl. S. 84) für große Reihen organischer Verbindungen; die Methanreihe entsteht dadurch, daß die Wasserstoffatome des Methans durch den einwertigen Rest Methyl $-\text{CH}_3$ ersetzt werden:

Methan-
reihe.

CH_4
Methan,

CH_3-CH_3
Äthan,

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Propan,

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
Butan.

Anzahl der Isomeren.

Diesen Kohlenwasserstoffen kommt die allgemeine Formel $C_n H_{2n+2}$ zu; sie existieren, sobald n den Wert $n = 3$ überschreitet, in mehreren isomeren Formen (vgl. S. 197), deren Zahl mit steigendem n außerordentlich stark zunimmt. Cayley, Losanitsch und Herrmann haben sich mit dem mathematischen Probleme beschäftigt, die Anzahl dieser Isomeren in einer Formel als Funktion (S. 6) von n auszudrücken, was aber noch nicht vollkommen gelungen ist. Man ist für die Ermittlung der Isomerenanzahl immer noch auf mehr oder weniger empirische Verfahren angewiesen; diese ergeben z. B., daß die Anzahl der strukturisomeren Kohlenwasserstoffe $C_{12} H_{26}$ 355 beträgt und diejenige der Isomeren $C_{13} H_{28}$ bereits 802. Solche Zahlen geben schon ein Bild von der Mannigfaltigkeit der organischen Stoffe, welche noch außerordentlich vergrößert wird durch den Eintritt anderer Atome (Sauerstoff, Stickstoff) in das Molekül der Kohlenwasserstoffe. Tritt an Stelle eines Wasserstoffatoms in den Kohlenwasserstoffen Hydroxyl -OH, so entsteht ein Alkohol; tritt an Stelle von zwei Wasserstoffatomen ein Sauerstoffatom, so bilden sich Aldehyde oder Ketone, welche die Gruppe -CO- enthalten; tritt an ein und dasselbe Kohlenstoffatom sowohl Sauerstoff als auch Hydroxyl, so entsteht eine Karbonsäure. Die einwertige Gruppe -CH₃ bezeichnet man als Methyl, den zweiwertigen Rest -CH₂- als Methen (Methylen), den dreiwertigen Rest $\equiv CH$ als Methin; den einwertigen Rest -COOH als Karboxyl und den zweiwertigen Rest -CO- als Karbonyl. Treten Alkohole mit Säuren unter Wasseraustritt zusammen, so bilden sich neutrale Körper, welche in gewisser Hinsicht mit den aus Säuren und Basen unter Wasseraustritt entstehenden neutralen Salzen verglichen werden können und welche man als Ester bezeichnet (vgl. z. B. über Schwefligsäureester S. 254). Die durch Wasseraustritt aus zwei Molekülen Alkohol gebildeten, meist relativ niedrig siedenden Substanzen nennt man Äther.

Alkohole, Aldehyde, Ketone, Karbonsäuren.

Karboxyl, Karbonyl.

Ester.

Äther.

Methan, CH₄.

Synonyma: Grubengas, Sumpfgas; Methylwasserstoff, Formen; Formène, Gaz de marais, Méthane (franz.); Marshgas, Fire damp, Methane (engl.); Метанъ, Болотный газъ (metan, bolotni gas, russ.); Metano, Formeno, Gas de los pantanos (span.).

Molekulargewicht $CH_4 = 16,04$. Schmelzpunkt -182° . Siedepunkt -162° . Spezifisches Gewicht des flüssigen Methans 0,415 beim Siedepunkt, Gasdichte 15,95 ($H_2 = 2$); 0,5547 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 74,87 Proz. Kohlenstoff, 25,13 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,0717 g und enthalten 202,7 ccm Wasserstoff neben 0,0543 g Kohlenstoff.

Vor- kommen.

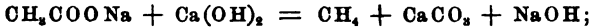
Das Methan findet sich nicht selten in reichlicher Menge fertig gebildet in Steinkohlenlagern (Grubengas) sowie in Torfmooren und im Schlamm stehender Gewässer (Sumpfgas). Auch in allen Erdölgebieten strömt es aus der Erde, so in Pennsylvanien, bei Pechelbronn im Elsaß und bei Baku am Kaspischen Meer (heilige Feuer von Surachani).

Trotz dieser mächtigen natürlichen Quellen, welche ständig Methan aushauchen, findet es sich in der Luft nur spurenweise (S. 235). Vermutlich wird das Methan in den oberen Schichten der Atmosphäre durch das sich dort unter dem Einflusse der Sonnenstrahlung bildende Ozon (S. 110) oxydiert.

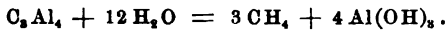
Methan entsteht bei der trockenen Destillation pflanzlicher Bildung.
Stoffe und ist daher ein Bestandteil des Steinkohlengases (etwa 30 Proz.). Neben Kohlendioxyd bildet es sich auch in großer Menge bei der Gärung der Zellulose und vielen anderen unter der Mitwirkung von anaëroben Mikroorganismen erfolgenden Gärungserscheinungen.

Reine Zellulose (Filtrierpapier) kann man bei Gegenwart von Wasser durch Impfung mit einem geeigneten Gärungserreger (z. B. etwas Flußschlamm) in einer geschlossenen Flasche mit Gasableitungsrohr im Laufe der Zeit ganz glatt in Methan und Kohlendioxyd spalten. Im allergrößten Maßstabe vollzieht sich diese Umwandlung auf dem Boden unserer Flüsse und Seen, in welche von Jahr zu Jahr ungeheure Mengen von Pflanzenzellstoff zusammengespült werden (Hoppe-Seyler).

Zur Bereitung des Methans in kleineren Mengen reduziert man Darstellung.
Jodmethyl JCH_3 bei Gegenwart von Weingeist mit Zinkstaub. Größere Quantitäten des Gases stellt man durch Glühen von wasserfreiem Natriumacetat mit gelöschtem Kalk oder Natronkalk dar:



oder man zersetzt Aluminiumkarbid im Kipp'schen Apparate mit warmem Wasser:

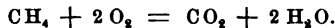


Die häufigsten Verunreinigungen des Methans sind Wasserstoff Reinigung.
und Äthylen. Letzteres kann durch rauchende Schwefelsäure absorbiert werden; den Wasserstoff entfernt man, indem man das Methan zum Schluß durch ein mit Palladiumasbest gefülltes, auf 100° erhitztes Rohr leitet.

Das Methan bildet ein farbloses und geruchloses, ungiftiges, neutrales Gas, welches durch im Vakuum siedende flüssige Luft leicht zu einer farblosen Flüssigkeit oder Krystallmasse verdichtet werden kann. Eigen-
schaften.

Von etwa beigemengtem, mitverdichtetem Kohlenoxyd läßt sich das schwerer flüchtige Methan durch Digestion in einem Bade unter Atmosphärendruck siedender flüssiger Luft befreien (H. Erdmann). Scheidung
des Methans
von Kohlen-
oxyd.

Wasser löst bei 0° $5\frac{1}{2}$ Volumprocente, bei 50° 2 Proz. Grubengas. Löslichkeit
und Brenn-
barkeit.
Das Gas ist bei hoher Temperatur entzündlich und verbrennt mit nur wenig leuchtender Flamme. Die Produkte der Verbrennung sind Wasser und Kohlendioxyd:



Mit 2 Vol. Sauerstoff vermischt und angezündet, verbrennt daher das Methan unter heftigster Explosion. Ebenso, jedoch mit geringerer Heftigkeit, explodiert es, wenn es mit 10 Volumen atmosphärischer Luft gemischt wird, welche 2 Volumen Sauerstoff entsprechen. Wenn die beigemengte Luft weniger als das sechsfache, oder mehr als das 14fache Volumen des Grubengases beträgt, so findet eine Explosion nicht statt. Innerhalb dieser Grenzen liegt in den Gruben und Stollen, wo sich Methan mit der atmosphärischen Luft mischt, die Gefahr der schlagenden Wetter (über Sicherheitslampen zur Vermeidung dieser Grubenexplosionen vgl. S. 434). Schlagende
Wetter der
Kohlen-
gruben.

Methan mit Chlor.

Ein Gemenge von 100 ccm Grubengas und 200 ccm Chlorgas, mit einem brennenden Körper berührt, verpufft mit Lichterscheinung unter Bildung von Chlorwasserstoff und Abscheidung von Kohle.

Erkennung: Überführung in Formaldehyd.

Zur Erkennung des Methans mischt man das Gas mit ozonisiertem Sauerstoff, wodurch es in Formaldehyd übergeführt wird:



Den Formaldehyd CH_2O absorbiert man in Wasser und erkennt ihn leicht durch Reduktion ammoniakalischer Silberlösung.

Homologe des Methans.

Name	Formel	Siedepunkt	Name	Formel	Siedepunkt
Äthan	C_2H_6	— 84°	Nonan	C_9H_{20}	+ 150°
Propan	C_3H_8	— 45°	Decan	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	+ 173°
Butan	C_4H_{10}	+ 1°	Undecan	$\text{C}_{11}\text{H}_{24}$	+ 195°
Pentan	C_5H_{12}	+ 38°	Dodecan	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	+ 214°
Hexan	C_6H_{14}	+ 71°	Tridecan	$\text{C}_{13}\text{H}_{28}$	+ 234°
Heptan	C_7H_{16}	+ 98°	Tetradecan	$\text{C}_{14}\text{H}_{30}$	+ 253°
Oktan	C_8H_{18}	+ 126°	Pentadecan	$\text{C}_{15}\text{H}_{32}$	+ 271°.

Paraffine.

Die höheren Kohlenwasserstoffe der Methanreihe sind fest, besitzen die allgemeine Formel $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$ und sind um so kohlenstoffreicher, je höher ihr Molekulargewicht ist; mit steigendem n weichen sie immer mehr von der Zusammensetzung des Methans (74,87 Proz. C, 25,13 Proz. H) ab und nähern sich in ihrer Zusammensetzung derjenigen des Äthylens (85,63 Proz. C, 14,37 Proz. H). Sie bilden einen wichtigen Bestandteil des amerikanischen Erdöls, während sie in den Erdölsorten der Alten Welt ganz fehlen oder doch nur in untergeordneter Menge vorkommen¹⁾. Sie finden Verwendung bei der Zündholzfabrikation (S. 343), namentlich aber zur Herstellung der Kerzen. Außer den Paraffinkerzen sind auch Stearinkerzen in Gebrauch, welche aus den Karbonsäuren (S. 430) der Paraffine bestehen.

Fig. 191.



Aufbau der Kerzenflamme.

Durchschnitt einer Kerzenflamme.

aa' dunkler Kern;
efg leuchtende Zone; bcd blauer Saum.

An einer Kerzenflamme (Fig. 191) kann man drei Teile unterscheiden: einen inneren Teil aa' , den Kern, der dunkel ist und so gut wie nicht leuchtet; er enthält die gas- und dampförmigen Zersetzungsprodukte der durch den Docht aufgesogenen Leuchtstoffe; eine diesen Kern umgebende stark leuchtende Hülle efg , in welcher die teilweise Verbrennung der im Kern aufsteigenden Gase vor sich geht; vom Äthylengase, sowie von den dampförmigen Kohlenwasserstoffen verbrennt hier vorzugsweise der leichter verbrennliche Wasserstoff, wobei intermediär Acetylen gebildet wird, welches sich unter intensiver Lichtentwicklung wieder zersetzt und dadurch

¹⁾ In Indien kommt jedoch auch sehr paraffinreiche Naphta vor.

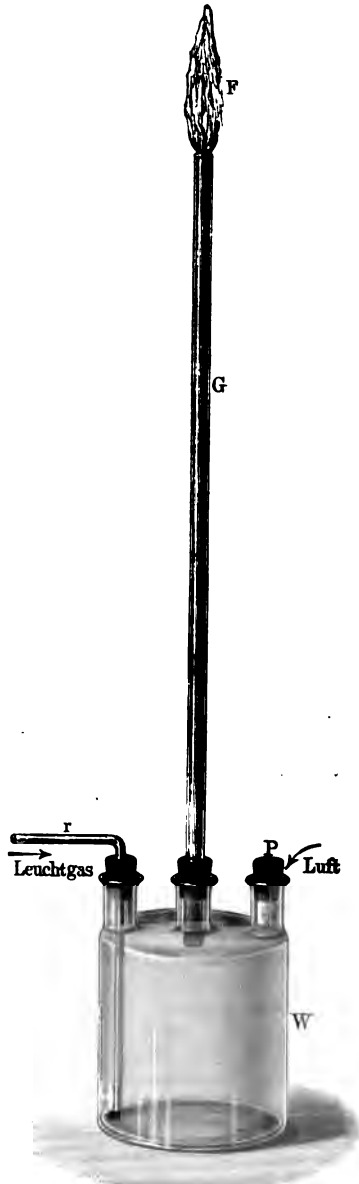
das Leuchten dieses Teiles der Flamme bedingt. In dem äußersten und dritten Teile der Flamme, dem sogenannten Saume *bcd*, wo der Sauerstoff der atmosphärischen Luft von allen Seiten Zutritt, findet die vollständige Verbrennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffs statt. Dieser Teil der Flamme leuchtet deshalb auch wenig, ist aber am heißesten.

Fig. 192.

Technik und Experimente zum Grubengas und den schlagenden Wettern.

Versuche zur Theorie und Praxis der Explosion.

Um die Fortpflanzung einer Explosionswelle experimentell vorzuführen, bedient man sich einer dreihalsigen Woulfe'schen Flasche *W*, auf welche ein langes Glasrohr *G*, etwa von den Dimensionen eines gewöhnlichen Verbrennungsrohres, aufgesetzt ist (Fig. 192). Durch das Zuleitungsrohr *r* läßt man vermittelt eines gewöhnlichen, an die Leuchtgasleitung angeschlossenen Gasschlauches das brennbare Gas zuströmen und entzündet es an der oberen Öffnung des langen Rohres *G*, wo sich nun die Flamme *F* bildet. Jetzt nimmt man den Stopfen *P* ab, wodurch eine erhebliche Menge Luft vermöge ihrer Schwere in die Flasche *W* einströmt; man bemerkt dies an der plötzlichen Vergrößerung der Flamme *F*. Trotzdem sich nun in *W* ein inniges Gemenge von brennbarem Gas mit Luft bildet, kommt dieses Gemenge doch nicht zur Explosion, weil die Geschwindigkeit des in *G* aufsteigenden Gasstromes größer ist als die Geschwindigkeit der Explosionswelle. Die Flamme *F* brennt jetzt nichtleuchtend, blau. Verringert man aber, am besten durch vorsichtiges Zuschrauben eines Quetschhahnes, langsam die Gaszufuhr, so schrumpft *F* schließlich zu einem kleinen grünen Kegel zusammen, der sich bei genau richtiger Einstellung des Gashahnes unter Auf- und Niederschwanen wohl einige Zeit erhalten läßt, bei völliger Abstellung der Gaszufuhr aber mit der Geschwindigkeit der Explosionswelle in dem Rohre *G* herunterläuft und nun das gesamte in *W* enthaltene explo-



*Explosion von Leuchtgas mit Luft.
($\frac{1}{6}$ der natürl. Größe.)*

sible Gasmisch zur Verpuffung bringt. Bei Verwendung gewöhnlichen Leuchtgases und Innehaltung der aus Fig. 192 ersichtlichen Größenverhältnisse verläuft diese Verpuffung gefahrlos und führt in der Regel nicht zu einer Beschädigung oder gar Zertrümmerung des Apparates. Dennoch ist es ratsam, der Vorsicht halber *W* mit einer Haube aus starkem Drahtnetz zu überdecken, welche mit den nötigen Öffnungen für *r*, *G* und *P* versehen ist.

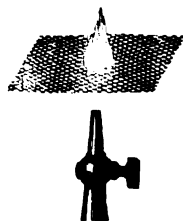
Flammen gehen nicht durch feine Metalldrahtgewebe, weil der Verbrennungsprozeß stets eine bestimmte Verbrennungstemperatur zu seiner Unterhaltung voraussetzt. Während des Durchganges durch die Maschen des stark wärmeleitenden und wärmeausstrahlenden und folglich abkühlenden Metalles wird die Temperatur der Flamme unter die Verbrennungstemperatur erniedrigt, der Verbrennungsprozeß wird daher unterbrochen, und das Gas, welches die Flamme bildete, geht unverbrannt durch

Fig. 193.



Eine Flamme wird durch ein Drahtgewebe aufgehalten.

Fig. 194.



Die Flamme geht nicht durch ein Drahtnetz.

Fig. 195.



Fig. 196.



Davy'sche Sicherheitslampe.

das Metallnetz. Mit einer Rüböl-, Petroleum- oder Kerzenlampe läßt sich der Versuch bequem in der durch Fig. 193 erläuterten Weise ausführen, mit einer Gasflamme besser umgekehrt (Fig. 194).

Auf diese Erscheinungen gründet sich die Davy'sche Sicherheitslampe oder Grubenlampe, welche durch Fig. 195 in der Gesamtansicht, durch Fig. 196 im Durchschnitt dargestellt wird. Es ist eine einfache Öllampe, die von einem Drahtgewebe umschlossen ist, welches auf den Quadratcentimeter 114 bis 117 Maschen enthält. Kommt die Davy'sche Lampe in schlagende Wetter (S. 431), so bildet sich im Innern der Lampe sofort als Warnungszeichen die blaue oder grüne Flamme des Versuches Fig. 192, so lange die Lampe noch nicht glühend geworden ist, pflanzt sich aber die Explosion nicht nach außen fort.

Um Sicherheitslampen zu prüfen, stellt man eine große Glasglocke mit der Öffnung nach oben auf und gießt in dieselbe etwas Äther. Der Äther-

Davy's
Gruben-
lampe.

Experimentelle Prü-

dampf bildet mit der Luft ein explosives Gemenge, und senkt man nun ein an einem Drahte befestigtes brennendes Kerzchen in die Glocke, so entzündet sich das Gasgemenge. Senkt man aber die angezündete Davy'sche Sicherheitslampe in die Glocke, so verbrennt das explosive Gemisch nur innerhalb der Lampe, was man an dem Flackern und an der Verlängerung der Flamme der Lampe und dem allmählich Glühendwerden des Drahtgewebes erkennt.

fung von
Sicherheits-
lampen.

Äthylen, C₂H₄.

Synonyma: Ölbildendes Gas, Elayl, schweres Kohlenwasserstoffgas, Ätherin, Vinegas; Ethylène (franz.); Ethylene, Olefiant gas, Heavy carburetted Hydrogen (engl.); Этиленъ (etilen, russ.); Etileno (span.).

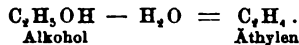
Molekulargewicht C₂H₄ = 27,82. Schmelzpunkt — 169°. Siedepunkt — 103°. Spezifisches Gewicht des flüssigen Äthylens 0,61. Gasdichte 28,12 (H₂ = 2); 0,978 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 85,63 Proz. Kohlenstoff, 14,37 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1265 g und enthalten 202,4 ccm Wasserstoffgas neben 0,1084 g Kohlenstoff.

Das Äthylen ist ein Bestandteil des Gasgemenges in den Kohlen-
gruben und des Leuchtgases aus Holz, Harz und Steinkohlen, über-
haupt gleich dem Methan ein Bestandteil der durch die trockene
Destillation organischer Stoffe erhaltenen gasförmigen Produkte.

Vorkommen
und
Bildung.

Man erhält Äthylengas durch Erwärmen einer alkoholischen Lö-
sung von Äthylenbromid (vgl. S. 436) mit granuliertem Zink oder durch
Erhitzen eines Gemenges von konzentrierter Schwefelsäure mit Alkohol:

Darstellung.



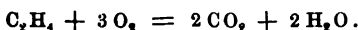
Das Äthylen ist ein farbloses Gas von eigentümlichem Geruch,
nur wenig leichter als atmosphärische Luft. Infolge seines viel höheren
Molekulargewichtes unterscheidet es sich von dem Methan nicht nur
durch seine größere Gasdichte, sondern auch durch seine leichte Ver-
dichtbarkeit.

Eigen-
schaften.

Äthylen lässt sich bereits bei 0° unter einem Drucke von kaum 45 Atmo-
sphären zu einer Flüssigkeit verdichten, deren Siedepunkt unter gewöhnlichem
Drucke bei — 103,4° (Travers und Senter), unter 10 mm Druck bei — 150°
liegt. Durch flüssige Luft abgekühlt, krystallisiert das Äthylen und schmilzt
bei — 169° (Ladenburg). Das spezifische Gewicht des flüssigen Äthylens ist
sehr stark von der Temperatur abhängig und beträgt bei 0° kaum 0,4, beim
Schmelzpunkte 0,7.

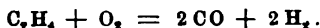
Im Wasser ist das Äthylengas ziemlich löslich. Bei 0° absorbieren
100 ccm Wasser 25,6 ccm Gas, bei + 20° aber nur noch 14 ccm, das
Gas kann daher bei seiner Bereitung über warmem Wasser aufgefangen
werden. Von Schwefelsäureanhydrid und von rauchender Schwefelsäure
wird es in reichlicher Menge absorbiert, aber nur sehr langsam und
schwierig von gewöhnlicher konzentrierter Schwefelsäure. Entzündet
man ausströmendes Äthylen, so brennt es mit leuchtender Flamme:

Löslichkeit.
Leucht-
kraft.



Explosivität.

Die heftigste Explosion wird also erhalten, wenn man 1 Volum Äthylen mit 3 Volum Sauerstoff oder mit 15 Volum atmosphärischer Luft gemischt entzündet. Mit dem gleichen Volum Sauerstoff liefert es bei der Verpuffung Kohlenoxyd und Wasserstoff:



Verhalten beim Erhitzen.

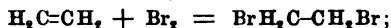
Beim Durchleiten durch glühende Röhren zersetzt sich das Äthylen unter Abscheidung von Kohle.

Konstitution.

Das Äthylen ist ein ungesättigter Kohlenwasserstoff und entspricht der Konstitutionsformel $CH_2=CH_2$. Die beiden Kohlenstoffatome stehen in doppelter Bindung miteinander.

Verhalten gegen Halogene.

Dies bedingt ein charakteristisches Verhalten des Äthylens und aller ihm verwandten Verbindungen gegen die Halogene. Das Äthylen vermag Halogene direkt zu addieren; mit Chlor bildet es das „Öl der holländischen Chemiker“ (*dutch oil*), jetzt Äthylchlorid genannt, eine farblose, ätherisch riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 84° , mit Brom das Äthylenbromid (Siedepunkt 131° , Schmelzpunkt 9°):



mit Jod das Äthylenjodid, JH_2C-CH_2J (Schmelzpunkt 81°). Wegen seines Verhaltens gegen das Chlor erhielt das Äthylen den älteren Namen ölbildendes Gas.

Weingeist aus Äthylen.

Wie das Äthylengas sich aus Weingeist durch Wasserentziehung bildet, so läßt es sich auch unter Vermittelung von konzentrierter Schwefelsäure wieder mit Wasser zu Weingeist vereinigen. Nachdem man in den fünfziger Jahren des neunzehnten Jahrhunderts erkannt hatte, daß das Äthylen in den fetten Gasen, welche bei der trockenen Destillation der Braunkohle und bei der Paraffindarstellung aus Braunkohlenteer in reichlicher Menge erhalten werden, zu hohen Prozentsätzen vorkommt, bemühte man sich um die Herstellung des sogenannten Mineralspiritus, d. h. um die synthetische Darstellung von Weingeist aus Äthylen. Die glatte Addition des Wassers an Äthylen bietet aber gewisse technische Schwierigkeiten, welche den Mineralspiritus gegenüber dem als landwirtschaftliches Nebenprodukt erhaltenen nicht konkurrenzfähig erscheinen ließen, selbst wenn man als Ausgangsmaterial das damals fast völlig wertlose Äthylengas (Ölgas) der Paraffinfabriken wählte. Neuerdings hat man daran gedacht, Äthylen für Spiritus aus dem Acetylen, welches jetzt billig aus Calciumkarbid gewonnen werden kann, durch Reduktion herzustellen:



eine solche Reduktion stellt sich aber praktisch viel zu teuer.

Äthylenreihe. Naphtene.

Die Kohlenwasserstoffe der Äthylenreihe leiten sich vom Äthylen durch Ersatz seiner Wasserstoffatome durch Methyl ab. Sie besitzen die Zusammensetzung C_nH_{2n} . Dieselbe Zusammensetzung zeigen auch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit ringförmiger Bindung, z. B. die Naphtene, welche einen wesentlichen Bestandteil des Erdöls der Alten Welt ausmachen.

Verwendung der Äthylenkohlenwasserstoffe.

Alle diese Kohlenwasserstoffe haben dieselbe prozentische Zusammensetzung wie das Äthylen (85,63 Proz. Kohlenstoff, 14,37 Proz. Wasserstoff). Entsprechend ihrem höheren Kohlenstoffgehalte besitzen sie eine höhere Leuchtkraft, als die in dem amerikanischen Petroleum vorherrschenden Paraffine, bedürfen aber zur rußfreien Verbrennung eines stärkeren Luftzutritts. Ihre Kapillaritätskonstante ist höher als diejenige der Paraffine;

daher steigt das Erdöl von Baku schneller in dem Dochte in die Höhe und nährt die Flamme besser als das amerikanische Öl.

Technik und Experimente mit Äthylen.

Zur Darstellung des Äthylens werden 1650 ccm Weingeist (96 Proz.) mit 1450 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt, so viel reiner Seesand zugegeben, daß ein dicker Brei entsteht, und in einem Fünfliterkolben auf dem Gasofen erhitzt. Das unter starkem Aufschäumen entweichende Äthylen-^{Darstellung des Äthylens.}gas ist mit viel Schwefeldioxyd verunreinigt und wird durch Waschen mit Wasser und mit konzentrierter Natronlauge gereinigt, dann mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. — Reiner erhält man das Gas in dem für die Darstellung von Kohlenoxyd aus Ameisensäure (S. 428) beschriebenen Apparate: Man besichtigt den Kolben mit konzentrierter Schwefelsäure, der man so viel gesättigte Eisenvitriollösung zufügt, daß ihr Siedepunkt auf 160° herabsinkt. Durch das Rohr mit den feinen Öffnungen läßt man in die siedende Säure Weingeist treten und sorgt dafür, daß die Temperatur der Flüssigkeit sich genau zwischen 160 und 165° hält, da bei niederer Temperatur statt Äthylen Äthyläther (C₂H₅)₂O entsteht, bei höherer Temperatur aber Schwefeldioxyd unter Verkohlung (Lennox).

Mißt man genau gleiche Volumina Äthylen und Sauerstoff ab, so kann man das Gemisch in einer an beiden Enden geschlossenen, von außen durch Wasser gekühlten Bleischlange mit Hilfe des elektrischen Funkens ohne Gefahr verpuffen. Nach dem Wiedererkalten zeigt ein eingeschaltetes Manometer einen auf das Doppelte erhöhten Druck (vgl. S. 436), und beim Öffnen der Schlange entweicht ein mit nichtleuchtender, bläulicher Flamme brennbares Gasgemisch (Dixon).^{Verpuffung von Äthylen mit wenig Sauerstoff.}

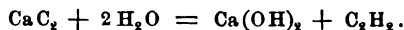
Acetylen, C₂H₂.

Synonyma: Äthin; Klumegas; Intensivleuchtgas; Acétylène (franz.); Acetylene (engl.); Ацетиленъ (azetilen, russ.); Acetileno (span.).

Molekulargewicht C₂H₂ = 25,82. Schmelzpunkt — 81°, Siedepunkt — 84°. Spezifisches Gewicht des flüssigen Acetylens 0,45 bei 0°. Gasdichte 26,46 (H₂ = 2); 0,92 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 92,26 Proz. Kohlenstoff, 7,74 Proz. Wasserstoff. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm wiegen 0,1170 g und enthalten rund 100 ccm Wasserstoffgas neben 0,1080 g Kohlenstoff.

Das Acetylen ist ein Bestandteil der Produkte der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases, findet sich auch in kleiner Menge im Leuchtgase, und in etwas größerer in dem äthylenreichen Ölgase. Es bildet sich ferner bei der Zersetzung vieler Metallverbindungen des Kohlenstoffs (Karbide) durch Wasser oder durch verdünnte Säuren.^{Bildung und Vorkommen.}

Zur Darstellung des Acetylens zersetzt man technisches Calciumkarbid CaC₂ mit Wasser:^{Darstellung.}



Reines Acetylen gas enthält manchmal Ammoniak und auch wohl etwas Schwefelwasserstoff, namentlich aber häufig Phosphorwasserstoff als eine sehr lästige und für die Leuchtkraft schädliche Verunreinigung. Bleiacetatlösung, Chromsäurelösung, Bleichlauge oder basischer Chlorkalk sind geeignete Reinigungsmittel.^{Reinigung.}

Physikalische Eigenschaften.

Acetylen ist ein farbloses Gas von eigenartigem Geruch; der Geruch des reinen Gases ist nicht unangenehm, der des phosphorwasserstoffhaltigen ist es natürlich in hohem Grade (vgl. S. 355). Das Gas läßt sich ungefähr unter den gleichen Bedingungen wie Kohlendioxyd verflüssigen; der dazu erforderliche Druck beträgt bei 0° nur 21 $\frac{1}{2}$ at.

Dementsprechend liegt der kritische Punkt des Acetylens etwas höher als derjenige des Kohlendioxyds, nämlich bei 37°; der kritische Druck beträgt dabei 67 at. Das spezifische Gewicht des flüssigen Acetylens beträgt 0,45 bei 0°. Das stark komprimierte Gas gibt ein Absorptionsspektrum, welches sich namentlich durch drei Linien im Orange auszeichnet (Baccei). Das Verhältnis der spezifischen Wärmen (S. 42) beträgt 1,26, ähnlich wie bei Stickoxydul, Ammoniak und Schwefeldioxyd.

Löslichkeit.

Das Acetylen gas ist bei Zimmertemperatur ungefähr in dem gleichen Volumen Wasser löslich, es wird daher in Gasbehältern über Salzwasser aufbewahrt.

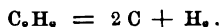
Organische Flüssigkeiten (Chloroform, Benzol, Weingeist, Eisessig, Amylalkohol) lösen das Acetylen noch bedeutend leichter. Ein hervorragendes Lösungsmittel für Acetylen ist aber das Aceton, welches bei 15° unter gewöhnlichem Drucke sein 25faches Volumen Acetylen aufnimmt. Da die Löslichkeit des Gases nahezu dem Drucke proportional ist, so nimmt 1 Liter Aceton bei 12 at Druck etwa 300 Liter Acetylen gas auf.

Chemische Eigenschaften.

In seinen chemischen Eigenschaften erinnert das Acetylen sehr an einige Verbindungen des Stickstoffs, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten. Im Gegensatz zu dem Methan und dem Äthylen verhält es sich wie eine schwache Säure; seine Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar. So wird das Silber und das Quecksilber weiß, das einwertige Kupfer rotbraun gefällt, wenn man in ihre Lösungen Acetylen gas einleitet.

Explosivität komprimierten Acetylens.

Außerdem besitzt das Acetylen, wenigstens im komprimierten Zustande, noch eine andere außerordentlich merkwürdige Eigenschaft, die ebenfalls an einige Verbindungen (untersalpêtre Säure, Diazverbindungen, Stickwasserstoffsäure) erinnert, welche 2 Atome Stickstoff in mehrfacher Bindung enthalten: es ist explosiv, d. h. es vermag sich unter dem Einflusse von Schlag, Stoß, elektrischen Funken und namentlich unter dem Einflusse einer Knallquecksilberzündung spontan unter Licht- und Wärmeentwicklung in seine Bestandteile zu zersetzen:



Es liefert also sein gleiches Volum an Wasserstoffgas. Da sich dieses Wasserstoffgas als ein vollkommenes Gas (S. 25) bei gewöhnlicher Temperatur nicht zur Flüssigkeit verdichten läßt (S. 121), so sind Gefäße mit flüssigem Acetylen aus demselben Grunde gefährlich, wie Gefäße mit flüssigem Schwefelwasserstoffgas (S. 276); selbst wenn die Zersetzung des flüssigen Acetylens nicht explosionsartig, sondern allmählich erfolgt, muß sie durch den entwickelten Wasserstoffdruck schließlich zur Zertrümmerung des Gefäßes führen. Gasförmiges Acetylen ist nur dann explosiv, wenn es unter starkem Drucke steht; bei einem Drucke von 2 at gelingt es noch, die durch eine kräftige Knallquecksilberexplosion eingeleitete Zersetzung auf das Acetylen gas zu übertragen; unter gewöhnlichem Atmosphärendruck und auch unter einem Drucke von 1 $\frac{1}{4}$ at ist dies durchaus nicht mehr möglich; es tritt eine lokale

Kohleabscheidung ein, aber die Explosionswelle pflanzt sich in dem Gase nicht mehr fort. Beimengungen anderer Gase, z. B. von Äthylen- oder Ölgas, machen das Acetylen auch bei höheren Drucken unempfindlich gegen Knallquecksilberzündungen und andere starke Erschütterungen. Auch die hochprozentigen Lösungen des Acetylens in Aceton sind nicht zur Explosion zu bringen.

Bei der Zersetzung des Acetylens scheidet sich der Kohlenstoff unter geeigneten Bedingungen in außerordentlich feiner Verteilung als ganz zarter Ruß ab, der unter dem Namen Acetylen-schwarz im Handel ist.

Bei der spontanen Zersetzung des Acetylens, die auch beim Durchleiten des Gases durch glühende Röhren unter Graphitbildung stattfindet, tritt Wärmeentwicklung ein. Dieser Umstand erhöht auch die Verbrennungswärme des Acetylens, welche für das Mol (S. 39) den hohen Wert von 310 Kal annimmt (Wasserstoff liefert 69, Kohlenoxyd 68 Kal). Läßt man das Acetylen, ohne es mit überschüssigem Sauerstoff zu mischen, an der Luft verbrennen, so tritt ein merkwürdiger Umstand auf, welcher die Wärmeerzeugung verringert: ein erheblicher Teil der in dem Acetylenmolekül schlummernden Energie wird in Lichtenergie übergeführt. Auch die spontane Zersetzung des Acetylens in Kohlenstoff und Wasserstoff ist von sehr starker Lichtentwicklung begleitet. In einem geeigneten Brenner beträgt die Helligkeit der Acetylenflamme 1 Normalkerze für jeden stündlichen Literverbrauch. Ein Acetylenblaubrenner mit Glühstrumpf kommt auf drei Kerzen pro Liter. Die Leuchtkraft des Äthylens (S. 435) und anderer kohlenstoffreicher Verbindungen wird dadurch erklärt, daß sich in der Flamme vorübergehend Acetylen bildet.

Eine unter ganz schwachem Drucke brennende Acetylenflamme ist rötlich trübe und entsendet an ihrer Spitze beständig zarte Rußhäutchen in die Luft; sobald man aber das Gas unter starkem Drucke auströmen läßt, ist die Flamme sehr hell, völlig rußfrei und blendendweiß.

Die Ausströmungsgeschwindigkeit des Acetylens ist, entsprechend seinem hohen spezifischen Gewichte, erheblich geringer als diejenige des Methans und der meisten anderen brennbaren Gase. Die durch dieselbe Öffnung unter gleichem Drucke in der Zeiteinheit entleerten Mengen Acetylen und Methan oder Leuchtgas verhalten sich etwa wie $1 : \sqrt{2}$.

Die Explosivität einer Mischung von Acetylen-gas mit Luft fängt an, wenn man 1 Volum des Gases mit wenigstens $1\frac{1}{4}$ Volumen Luft gemischt hat, erreicht ihr Maximum bei 12 Volumen Luft und hört auf, wenn das Gas mit 20 Volumen oder noch mehr Luft gemischt ist. In der geeigneten Mischung mit Luft explodiert das Acetylen-gas erheblich stärker als Leuchtgas. Auch ist von praktischer Wichtigkeit, daß Acetylen-gas in der Luft weder aufsteigt noch zu Boden sinkt und daß beim Fortleiten von Acetylen Druckänderungen wegen der Höhe des Rohrnetzes nicht eintreten, da sein spezifisches Gewicht sich von demjenigen der Luft nur wenig unterscheidet.

Acetylen-schwarz.

Verbrennungswärme des Acetylens

Direkte Umwandlung chemischer Energie in Lichtenergie.

Acetylenflamme.

Ausströmungsgeschwindigkeit.

Acetylenknallgas.

Konstitu-
tion des
Acetylens.

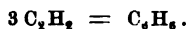
Die hohe chemische Energie des Acetylens, welche sich in seiner großen Verbrennungswärme und in seiner Explosivität zeigt, findet ihre Erklärung durch die eigenartige Konstitution dieses Kohlenwasserstoffs, welche an diejenige der Diazoverbindungen (S. 160 und 196) erinnert. Während bei dem Methan alle vier Affinitäten des Kohlenstoffatoms mit Wasserstoff gesättigt sind, ist das Acetylen, in noch viel höherem Maße wie das Äthylen, als eine ungesättigte Verbindung zu bezeichnen. Jedes seiner beiden Kohlenstoffatome ist nur mit einem einzigen Wasserstoffatom verbunden, und wir müssen daher zwischen den beiden Kohlenstoffatomen eine dreifache Bindung annehmen:



Dementsprechend vermag das Acetylen vier Atome Chlor, Brom, Jod oder Wasserstoff zu addieren.

Polymerisa-
tion des
Acetylens.

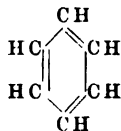
Die geringe Stabilität der dreifachen Kohlenstoffbindung des Acetylens ergibt sich unter anderem auch daraus, daß sich das Gas beim Erwärmen mit Kupfer- oder Nickelpulver unter Bildung fester und flüssiger Produkte polymerisiert. Beim einfachen Erhitzen, namentlich bei Gegenwart poröser Stoffe, wie Bimsstein oder Kohle, bildet sich z. B. aus drei Molekülen Acetylen ein Molekül Benzol nach der Gleichung:



Der Kohlenstoff bildet also, ebenso wie die Halogene (S. 335) und vielleicht auch der Sauerstoff (S. 150), mit Vorliebe komplexe Moleküle, denen sechs Atome des mehrwertigen Elementes zugrunde liegen.

Benzol.

Bei allen Acetylenbildungsprozessen, welche in der Wärme verlaufen, pflegt das dem Acetylen polymere Benzol C_6H_6 , und zwar häufig als Hauptprodukt, aufzutreten. Das Benzol C_6H_6 siedet bei $80,4^\circ$ und schmilzt bei $+5,4^\circ$, hat eine Molekularwärme von $37\frac{1}{2}$, ist sehr flüchtig und leicht löslich in gasförmigen Kohlenwasserstoffen. Bei der Erhitzung verwandelt es sich teilweise in Acetylen zurück, und seine Anwesenheit ist daher ebenfalls sehr wichtig für die Leuchtkraft von Gasen. Nach Kekulé besitzt es die ringförmige Konstitution



Geschichte
des Acety-
lens.

Das Acetylen wurde im Jahre 1836 entdeckt. Bei der Bereitung des Kaliums aus Ätzkali und Kohle bildet sich als Nebenprodukt Kaliumkarbid (vgl. bei Kalium), welches mit Wasser Acetylen entwickelt. Weil dieses Gas somit als Nebenprodukt bei der Kaliumbereitung gewonnen war, so nannte man es Klumegas. Denn durch Umstellung der Buchstaben des Wortes Kalium ergibt sich das Wort Klumia, welches zu Klume abgekürzt wurde. Gmelin gibt bereits an, daß Klumegas mit sehr hell leuchtender Flamme brennt, ähnlich wie Ölgas. Später hat sich der Name Acetylen dafür eingebürgert. Seit 1895 gibt es eine Technik des Acetylens, die sich im Anschluß an die Karbidindustrie (vgl. bei Calcium) entwickelt hat.

Das Acetylen findet eine sehr vielseitige Verwendung als Energiequelle, speziell zur Erzeugung von Lichtenergie, aber auch als Intensivheizgas für Gasmotoren und für Auerbrenner. Ferner dient das Acetylen in der analytischen Chemie zweckmäßig zur Fällung des Kupfers und Palladiums aus ihren Lösungen. Auch ist Acetylen das Ausgangsmaterial für die Darstellung von Acetylentetrachlorid $C_2H_2Cl_4$ und -tetrabromid $C_2H_2Br_4$.

Verwendung.

Zum Nachweis des Acetylens bedient man sich einer 2proz. Lösung von Cuprinitrat (1 g), welche man mit Hydroxylaminsalz (3 g) und 20proz. Ammoniak (4 ccm) versetzt hat (Ilosvay). Bezüglich der quantitativen Bestimmung des Acetylens vgl. bei Calciumkarbid.

Nachweis.

Während das Methan physiologisch indifferent ist, hat das Äthylen und das Acetylen, in größerer Menge der Atemluft beigemischt, betäubende und betäubende Eigenschaften. Die Wirkungen pflegen aber in frischer Luft schnell zu verschwinden und sind nicht zu vergleichen mit den verhängnisvollen Wirkungen des Kohlenoxyds. Die giftigen Eigenschaften unreinen Acetylens sind wohl wesentlich auf Rechnung des Phosphorwasserstoffs zu setzen, der aber wegen seines knoblauchartigen Geruches nicht leicht freiwillig eingeatmet wird.

Physiologische Eigenschaften der Kohlenwasserstoffe.

Wenn ein Körper bei seiner Verbrennung weder brennbare Gase liefert, noch selbst durch die bei der Verbrennung erzeugte Hitze gasförmig wird, so kann er nicht mit Flamme brennen, er wird nur glühen (Kohle, Eisen). Dagegen brennen alle entzündlichen Gasarten mit Flamme, sowie alle Körper, welche entweder bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst gasförmig werden (Phosphor, Schwefel), oder gasförmige, noch weiter brennbare intermediäre Verbrennungsprodukte liefern (Öl, Holz, Steinkohle). Der Unterschied zwischen einem Körper, der beim Brennen bloß glüht, und einem anderen, welcher mit Flamme brennt, besteht also nur darin, daß im ersteren Falle ein starrer Körper, im letzteren aber ein entwickeltes Gas brennt.

Theorie der Flamme.

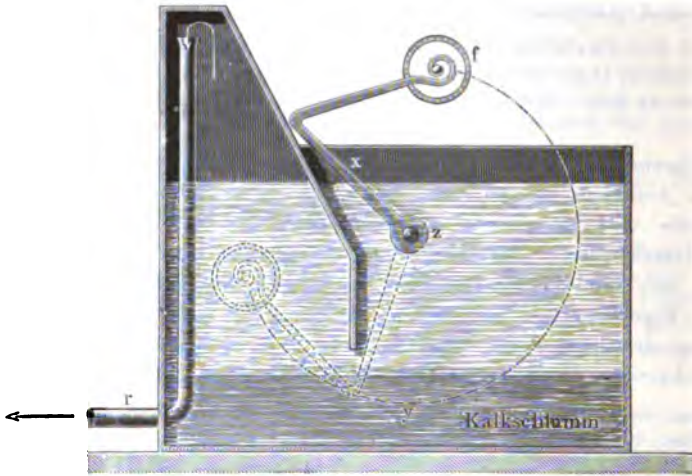
Glühende, reine Gase leuchten äußerst schwach (W. Siemens); so ist die reine Wasserstoffgasflamme kaum sichtbar, und die des Weingeistes im Sonnenlichte vollkommen unsichtbar. H. Davy hat nun die Theorie aufgestellt, daß das Leuchten der Flamme bedingt sei durch das Vorhandensein fester, glühender, nicht flüchtiger Partikelchen in der Flamme. Diese Theorie des Leuchtens der Flamme ist aber nicht für alle Fälle zutreffend. So brennen z. B. Arsen und Antimon im Chlorgase mit leuchtender Flamme, obgleich die Verbrennungsprodukte, in diesem Falle Chlorarsen und Chlorantimon, in der Hitze dampfförmig sind. Die Leuchtkraft und die Temperatur eines brennenden Gases wird auch durch seine Dichtigkeit wesentlich beeinflusst. So brennt Wasserstoff unter starkem Drucke mit hell leuchtender Flamme, während umgekehrt Kerzen auf dem Montblanc (sonach unter sehr vermindertem Luftdrucke) mit sehr geringer Helligkeit brennen. Andererseits kann Verminderung der Leuchtkraft nicht nur die Folge gesteigerter Oxydation sein, sondern sie kann auch durch Beimischung indifferenten Gase und Dämpfe: der Kohlensäure, des Stickstoffs, des Chlorwasserstoffs, ja selbst des Wasserdampfes, und die dadurch bedingte Verdünnung und Abkühlung hervorgerufen sein. Wir haben also festzuhalten, daß nur ganz bestimmte, mit großer Energie verlaufende chemische Prozesse, wie z. B. die Spaltung des Acetylenmoleküls, des Phosphor- und des Arsenmoleküls,

Theorie des Leuchtens.

eine erhebliche Ausbeute an Lichtenergie liefern und daß für die leuchtende Flamme praktisch das Acetylen und das ihm nahe verwandte Benzol die wesentlichsten Lichtquellen sind.

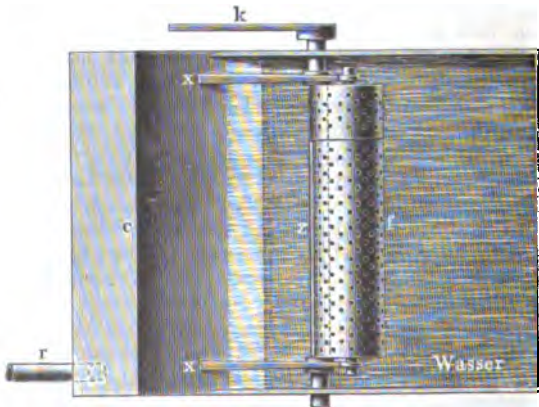
Technik und Experimente mit Acetylen.

Fig. 197.



Acetylenentwickler nach Bucher (Seitenansicht).

Fig. 198.



Acetylenentwickler nach Bucher (Ansicht von oben).

Acetylen
aus Leucht-
gas.

Die Bildung des Acetylens bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases zeigt sich bei einem Bunsenbrenner, der mit zurückgeschlagener Flamme, d. h. an den unteren Luftzuführungsöffnungen brennt. Saugt man die Produkte der unvollständigen Verbrennung durch ein Trichterrohr in eine Waschflasche, die eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte und

durch salzsaures Hydroxylamin entfärbte Kupfersulfatlösung (vgl. S. 441, Acetylenachweis) enthält, so schlägt sich hier schön rotes Acetylenkupfer nieder.

Bei der Einwirkung von Wasser auf Calciumkarbid tritt eine sehr erhebliche Erhitzung ein, die Zersetzung verläuft meist außerordentlich stürmisch und ist daher nicht ganz leicht zu regulieren. Eine gleichmäßige und dabei doch sehr reichliche Gasentwicklung erzielt man in dem auf S. 301 für die Darstellung von Salzsäuregas beschriebenen Apparate (Fig. 145). Will man in diesem Apparate Acetylen darstellen, so füllt man die Kugel des Kipp'schen Apparates mit Calciumkarbid, wobei die Karbidstücke aber nicht direkt auf der Glaswandung aufliegen dürfen, da sie sonst durch die Reaktionswärme den Apparat zum Zerspringen bringen würden. Das Unterlegen einer nicht zu dünnen Gummischeibe genügt, um dies zu verhüten. Dann füllt man in den zusammengestellten Apparat so viel Salzwasser, daß das Karbid noch nicht davon benetzt wird, und läßt nun aus dem Trichterrohre *T* Salzlösung zutropfen. Die Salzlösung wirkt auf das Karbid weniger heftig ein als reines Wasser; noch gleichmäßiger geht die Entwicklung mit einer 20- bis 30proz. Zuckerlösung oder mit verdünntem Weingeist von statten.

Acetylen-
darstellung
im Kipp-
schen Appa-
rate.

Ein wirklich reines Acetylen gas läßt sich jedoch in derartigen Tropfapparaten überhaupt nicht erreichen, da infolge der Abwesenheit überschüssigen Wassers sich dem Gas Ammoniak und Schwefelwasserstoff beimischen und, namentlich bei größeren Apparaten, infolge der starken Erhitzung auch Benzol und teerige weitere Polymerisationsprodukte des Acetylen auftreten, worunter namentlich die Leuchtkraft erheblich leidet. Zur technischen Darstellung des Acetylen gibt man daher solchen Apparaten den Vorzug, bei welchen das Karbid in einen großen Überschuß kalten Wassers eingeführt wird, wobei für Beseitigung des sich bildenden Kalkschlammes Sorge zu tragen ist. In hervorragendem Maße genügt diesen Bedingungen der Apparat von P. Bucher (Fig. 197 und 198). Nachdem das Karbid in groben Stücken in die durchlochte Büchse *f* eingeführt ist, setzt man den Deckel auf und legt die Büchse *f* mit den verlängerten Enden ihrer Achse in die Spiralkrümmungen der knieförmig gebogenen eisernen Arme *x* ein, welche vermittelt einer Kurbel *k* um die Achse *z* drehbar sind. Durch Drehen dieser Kurbel gelangt die Büchse *f* unter Wasser und befindet sich, nachdem die darin enthaltene Luft ins Freie gelangt ist, unter dem dachförmigen Hohlraum *c*, in dem sich das nunmehr entwickelte Acetylen gas sammelt, um weiter durch das Rohr *r* einem Gasbehälter zugeführt zu werden. Zur Reinigung leitet man das vollständig abgekühlte Gas durch ein hinter dem Gasbehälter eingeschaltetes kleines Gefäß mit lockerem, trockenem, stark basischem Chlorkalk. Dem Chlorkalk, wie dies bei der aus Eisenhydroxyd bestehenden Leuchtgasreinigungsmasse früher üblich war, zur Auflockerung Sägespäne zuzusetzen, ist natürlich ganz unzulässig, da feuchter Chlorkalk sich mit der Ligninsubstanz zersetzt unter Entwicklung von Chlormonoxyd, welches mit Acetylen ein explosives Gasgemenge gibt.

Apparat von
Bucher.

Außer derartigen Apparaten, welche mit der Hand bedient werden, hat man auch zahlreiche Acetylenautomaten konstruiert, welche in jedem Momente nur gerade so viel Gas erzeugen sollen, als benötigt wird, und daher die Aufstellung eines größeren Gasbehälters erübrigen sollten. Es läßt sich in der Tat ein sehr reines Gas in solchen Einwurfsapparaten erzeugen, bei denen die vorrätige Karbidmenge in eine Reihe Einzelportionen verteilt ist, deren Einfallen in das Wasser der Reihe nach durch das Niedergehen der Glocke eines kleinen Gasbehälters auf rein mechanische Weise ausgelöst wird. Indessen besteht bei solchen automatischen Apparaten das Bedenken, daß sich durch irgend eine Störung plötzlich eine viel größere Gasmenge ent-

Acetylen-
automaten.

wickeln kann, als der Gasbehälter zu fassen vermag. Hält man aber an dem Principe fest, daß nie mehr Karbid einwurfsfertig über dem Wasser lagern soll, als dem Fassungsraume des Gasbehälters entspricht, so fällt jede Veranlassung zur Aufstellung einer automatischen Vorrichtung fort.

Fig. 199.



Fig. 200.



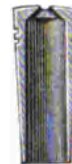
*Doppelbrenner für Acetylen in Edelstein gebohrt.
(Für einen Gaskonsum von 10 Litern pro Stunde.)*

Fig. 201.



Braybrenner, Außenansicht.

Fig. 202.



Braybrenner, Durchschnitt.

Acetylenbrenner.

Die Verbrennung des Acetylens an der Luft ist unvollständig, und seine Flamme entsendet an der Spitze große Mengen von sehr feinem Ruß, wenn nicht ganz bestimmte Bedingungen eingehalten werden. Acetylenbrenner

Fig. 203.



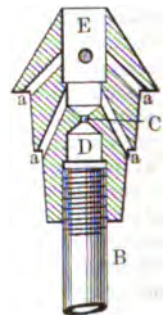
Braybrennerflamme, Seitenansicht.

Fig. 204.



Einlochbrenner.

Fig. 205.



Dolanbrenner.

Doppelbrenner

müssen ganz außerordentlich fein geschnitten oder gebohrt sein, und das Gas muß unter stärkerem Drucke (8 bis 12 cm Wassersäule) ausströmen als Leuchtgas. Sehr viel im Gebrauche sind Doppelbrenner, bei welchen zwei Gasstrahlen im Winkel von 90° gegeneinander geblasen werden und

dabei, sich in der zur Einfallsebene senkrechten Ebene verbreiternd, eine fächerförmige Flamme geben. Bei dem in Fig. 199 dargestellten Doppelbrenner sind die Ausströmungsöffnungen in Edelstein (Rubin oder Saphir) gebohrt und zur Vermeidung von Verunreinigungen mit einer durchlochtem Schutzkappe (Fig. 200) versehen. Auf einem ähnlichen Prinzipie wie die Doppelbrenner beruhen die Braybrenner, bei welchen ein und derselbe Brennerkörper mit zwei schrägen, dicht aneinander mündenden Bohrungen versehen ist. Fig. 201 und Fig. 202 zeigen die Außenansicht und den Durchschnitt des Braybrenners in seinen einfachsten Formen, Fig. 203 die Seitenansicht der brennenden Flamme.

Braybrenner.

Nur für sehr kleine Acetylenflammen (Acetylenlaternen) sind die einfachen Einlochbrenner (Fig. 204) verwendbar; für größere Flammen kann man sich mit Vorteil des Dolanbrenners bedienen (Fig. 205). Bei diesem Brenner erhält der bei *C* austretende Gasstrahl in der Kammer *E* einen Luftmantel. Die durch die Kanäle *a, a, a, a* ständig zuströmende Luft mischt sich nur wenig mit dem Acetylen (Mischung würde die Leuchtkraft beeinträchtigen), begleitet aber die Flamme von allen Seiten und verhindert so das Rußen.

Einlochbrenner.

Dolanbrenner.

Leuchtgas, Ölgas, Mischgas; Photometrie.

Acetylen, Benzoldampf und Äthylen sind die wichtigsten Bestandteile derjenigen Gase, welche zu Leuchtzwecken Verwendung finden; das gewöhnliche Leuchtgas enthält diese Stoffe alle drei. Man erzeugt es durch trockene Destillation von Steinkohlen, denen man zur Erhöhung der Leuchtkraft des Gases häufig fette Braunkohle oder andere bitumenreiche Stoffe zusetzt. Ein Intensivleuchtgas läßt sich aus „Gasöl“ (billige Nebenprodukte der Paraffinindustrie) in Apparaten erzeugen, bei denen das Öl in zum Glühen erhitzte Eisenretorten eintropft und an deren heißen Wänden in gasförmige Produkte umgewandelt wird (Ölgas, Fettgas).

Steinkohlenleuchtgas.

Ölgas ist sehr reich an Äthylen; seine Leuchtkraft läßt sich noch etwa auf das Dreifache steigern, wenn man ihm ein Drittel seines Volumens Acetylen beimengt (Mischgas zur Eisenbahnbeleuchtung). Das Steinkohlengas verdankt dagegen seine Leuchtkraft im wesentlichen dem Gehalte an Benzol; man bestimmt das Benzol im Leuchtgase durch Abkühlen auf niedere Temperatur (-20° oder besser -80°) und Wägen des auskrystallisierten Benzols.

Ölgas.

Mischgas.

Daß bei der Zersetzung der Steinkohle durch Hitze ein brennbares Gas auftritt, fand Becher 1680 und Clayton 1739; die ersten Versuche, diese Tatsache praktisch zu verwerten, wurden 1785 von Minckeler und 1786 von Lord Dundonald gemacht. Der eigentliche Erfinder der noch heute gebräuchlichen Apparate zur Leuchtgaszerzeugung aus Steinkohlen ist aber Murdoch (1792 bis 1796) und sein Schüler Clegg. 1798 wurde die Boulton-Watt'sche Spinnerei in London mit Gas beleuchtet, 1812 wurde das Gas in London bereits zur Straßenbeleuchtung angewendet. In Paris wurde die Gasbeleuchtung 1815 eingeführt, in Berlin 1826. Lampadius hatte aber schon 1811 Freiberg mit Steinkohlengas beleuchtet.

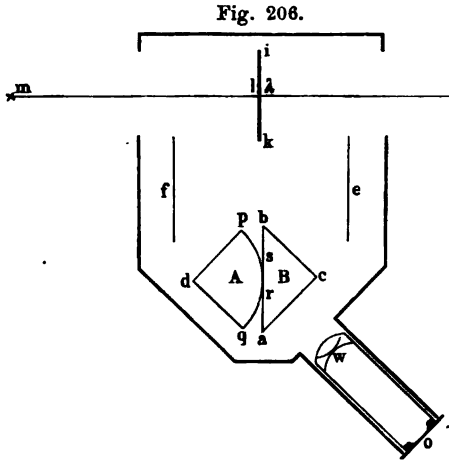
Geschichte des Leuchtgas.

Das Auge ist nicht imstande, unmittelbar zu beurteilen, wie viel mal eine Lichtquelle heller ist als die andere, wohl aber vermag es mit

Lichtmessung.

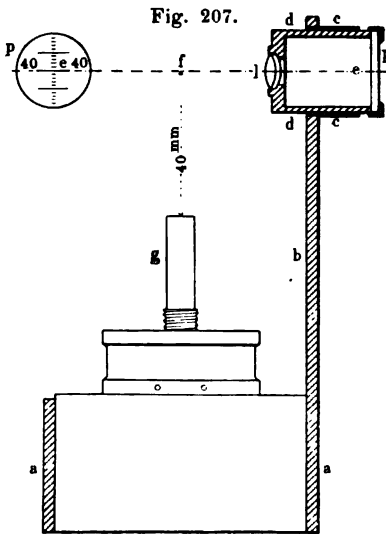
Photometer von Rumford und Bunsen.

relativ großer Genauigkeit anzugeben, wann zwei nebeneinander liegende, gleichmäßig beleuchtete Flächen gleich hell erscheinen. Es müssen demnach alle photometrischen Apparate so eingerichtet werden, daß auf irgend eine Weise die Helligkeiten, welche die beiden miteinander zu vergleichenden Lichtquellen auf zwei benachbarten Flächen erzeugen, einander gleich gemacht werden. Die meisten im Gebrauche befindlichen Photometer beruhen auf der Benutzung des photometrischen Grundgesetzes, daß die Helligkeit mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt.



Photometer mit Prismenwürfel nach Lummer-Brodhun.

Dieses Gesetz sagt aus, daß eine Lichtquelle, die auf einer Fläche in der Entfernung 1 die Helligkeit 1 erzeugt, auf der nämlichen Fläche in der Entfernung 2 die Helligkeit $\frac{1}{4}$, in der Entfernung 3 die Helligkeit $\frac{1}{9}$ und allgemein in der Entfernung r die Helligkeit $\frac{1}{r^2}$ erzeugt.



Amylacetatlampe (Durchschnitt).

Photometer von Lummer-Brodhun.

L. Webers Photometer.

Normallicht.

zu untersuchende Lichtquelle oder helle Fläche gerichtet werden kann.

Für alle photometrischen Versuche bedarf man, um die Helligkeit in Normalkerzen ausdrücken zu können, eines Vergleichslichtes von

demnach alle photometrischen Apparate so eingerichtet werden, daß auf irgend eine Weise die Helligkeiten, welche die beiden miteinander zu vergleichenden Lichtquellen auf zwei benachbarten Flächen erzeugen, einander gleich gemacht werden. Die meisten im Gebrauche befindlichen Photometer beruhen auf der Benutzung des photometrischen Grundgesetzes, daß die Helligkeit mit dem Quadrate der Entfernung abnimmt.

erzeugt. Von den dieses Grundgesetz benutzenden Photometern sind die einfachsten diejenigen von Rumford und von Bunsen. Eine noch größere Empfindlichkeit erzielt man mit dem Photometer von Lummer-Brodhun, bei welchem der Bunsen'sche Fettfleck durch eine optische Vorrichtung, den Prismenwürfel, ersetzt ist (Fig. 206). Eine besondere Bequemlichkeit bietet das Milchglasplattenphotometer von Leonhard Weber dadurch, daß es wie ein Fernrohr auf die

erzeugt. Von den dieses Grundgesetz benutzenden Photometern sind die einfachsten diejenigen von Rumford und von Bunsen. Eine noch größere Empfindlichkeit erzielt man mit dem Photometer von Lummer-Brodhun, bei welchem der Bunsen'sche Fettfleck durch eine optische Vorrichtung, den Prismenwürfel, ersetzt ist (Fig. 206). Eine besondere Bequemlichkeit bietet das Milchglasplattenphotometer von Leonhard Weber dadurch, daß es wie ein Fernrohr auf die

stets konstanter Helligkeit. Ein solches kann zweckmäßig durch die Verbrennung eines chemisch reinen Körpers erzeugt werden. Nach Hefner-Alteneck bedient man sich der Amylacetatlampe (Fig. 207); am besten eignet sich aber als Normallicht die Acetylenflamme, weil sie besonders reich ist an den Strahlen mittlerer Brechbarkeit, welche das Auge am schärfsten wahrzunehmen und zu unterscheiden vermag (H. Erdmann). Man läßt das Gas einem glatt abgeschnittenen Thermometerrohr von 0,05 mm lichter Weite und 15 cm Länge entströmen.

Acetylen als Normallicht.

Farbe	Acetylen	Hefnerlicht	Argandbrenner	Auerlicht
Rot	1,00	1,45	1,34	1,03
Orange	1,00	1,22	1,13	1,00
Gelb	1,00	1,00	1,00	1,00
Grün	1,00	0,87	0,93	0,86
Blau	1,00	0,72	1,27	0,92
Violett	1,00	0,77	1,35	1,73 .

Der Verbrauch an Acetylgas für photometrische Zwecke ist ein sehr geringer, da selbst größere Versuchsbrenner (Fig. 199, S. 444) nur 5 bis 10 Liter pro Stunde verbrauchen. Eine Flamme, welche in der Stunde 150 Liter Gas verbraucht, liefert folgende Lichtausbeuten:

bei Leuchtgas	16	Normalkerzen
„ Ölgas	64	„
„ Acetylgas	240	„

Berechnet man nach den photometrischen Messungen, ohne Rücksicht auf die Qualität, die Preise für den einstündigen Gebrauch einer Lichtquelle von 16 Normalkerzen (Hefnerkerzen), so kommt man ungefähr zu folgenden Ergebnissen:

1. Steinkohlengas, Glühlicht	0,60 Pf.
2. Elektrisches Bogenlicht	0,87 „
3. Petroleumglühlicht	0,75 „
4. Gasolingas, Glühlicht	0,80 „
5. Gas selbst erzeugende Lampen, Glühlicht	0,85 „
6. Acetylgaslicht	1,00 „
7. Gewöhnliche Petroleumlampe	1,15 „
8. Osmiumlampe	1,32 „
9. Tantallicht	1,32 „
10. Spiritusglühlicht	1,50 „
11. Petroleum-Blitzbrenner	1,50 „
12. Nernstlampe, 26 Watt verbrauchend	1,80 „
13. Steinkohlengas, Schnitt- oder Breitbrenner	2,88 „
14. Gasolingas, Schnitt- oder Breitbrenner	3,00 „
15. Edison-Glühlicht, 55 Watt verbrauchend	3,80 „

Lichtausbeuten.

Vergleich verschiedener Lichtquellen.

Qualität ver-
schiedener
Lichtarten.

Das Edison-Glühlicht ermöglicht kaum eine Farbenunterscheidung und steht daher auch in der Qualität an letzter Stelle; das Nernstlicht besitzt diesen Fehler nicht und verbraucht nur halb so viel Energie. Jedoch ist die Haltbarkeit des Glühkörpers sehr gering und die Entflammung erfolgt erst eine halbe Minute nach Einschalten des Stromes. In der Qualität ist an erster Stelle das Acetylenlicht zu nennen, welchem auch eine ausgezeichnete Verteilbarkeit in kleine Einzellichtquellen eigen ist; danach kommt neben der Osmium- und der Tantalampe das Auerlicht in allen seinen Formen und für große Lichtquellen das elektrische Bogenlicht.

Experimente über die Leuchtkraft der Gase.

Schnitt-
brenner.
Vergleich
verschiede-
ner Gas-
arten.

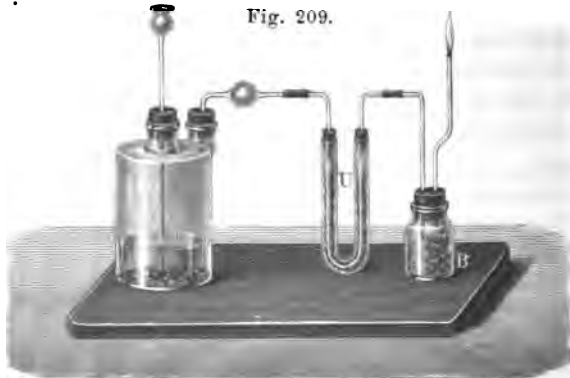
Zur Erläuterung der das Leuchten der Flamme bedingenden Momente läßt man Wasserstoffgas, Leuchtgas, Ölgas und Acetylen aus Schnittbrennern (Fig. 208), aus Lochbrennern (Fig. 204 und 205, S. 444) oder aus Doppelbrennern (Fig. 199 bis 203, S. 444) nebeneinander brennen. Das Acetylen gibt eine blendend weiße Flamme von außerordentlicher Lichtintensität, die anderen Gase geben stufenweise Flammen von schwächerer Leuchtkraft bis herab zu dem Wasserstoffgase, dessen Flamme kaum sichtbar ist, da ihr trotz großer Wärmeintensität gar keine Leuchtkraft zukommt. Es läßt sich leicht zeigen, daß gerade mit der steigenden Lichtproduktion der Flammen eine Abnahme der Wärmeproduktion verbunden ist: bei der intensiv leuchtenden Acetylenflamme ist die Ausgabe an Lichtenergie so erheblich, daß die Flamme, verglichen mit den anderen Flammen, eine niedrigere Durchschnittstemperatur besitzt; man kann den Finger ziemlich langsam durch die Acetylenflamme hindurchführen, ohne sich zu verbrennen. Eine besondere Aufmerksamkeit ist bei diesen

Fig. 208.



Schnitt-
brenner.

Fig. 209.



Die Wasserstoffflamme wird durch Benzoldampf leuchtend.

Versuchen der richtigen Auswahl der Brenner zuzuwenden. Ölgas muß man seines höheren Kohlenstoffgehaltes wegen aus schmalen Schnittbrennern und aus feineren Lochbrennern ausströmen lassen als gewöhnliches Leuchtgas.

Gasflammen von geringer Leuchtkraft führe man durch ein T-Stück ein wenig Acetylen gas zu und zeige die starke Zunahme der Leuchtkraft.

Wenn wir ein gutes Leuchtgas mit Acetylen mischen, so finden wir eine erhebliche Vermehrung der Leuchtkraft. Das ist aber nur bei bereits gutem Gase der Fall. Wenn wir ein Gas anwenden, das vorwiegend aus Wasserstoff oder Kohlenoxydgas besteht, die beide gar nicht leuchten, so brauchen wir unverhältnismäßig viel Acetylen, um ein gut leuchtendes Gas zu erzielen.

Wenn man z. B. schlechtes Leuchtgas, das den gewöhnlichen Anforderungen einer Leistungsfähigkeit von mindestens 16 Kerzen bei 135 Liter stündlichem Verbrauch nicht entspricht, sondern nur 13 Kerzen ergibt, durch Zusatz von Acetylen auf die um 4,3 Kerzen höhere Leuchtkraft von 17,3 Kerzen bringen will, bedarf es nach Lewes einer Zugabe von 4 Proz. Acetylen. Diese 4 Prozent oder 5,4 Liter Acetylen entwickeln aber, für sich verbrannt, eine Stunde lang 9,6 Kerzen Leuchtkraft. Man kommt also wesentlich billiger weg, wenn man Acetylen für sich verbrennt, entweder rein oder als Mischgas (S. 445).

Beim Karburieren des Leuchtgases benutzt man an Stelle des Acetylens dessen Polymerisationsprodukte, in erster Linie das Benzol (S. 440). Um die Wichtigkeit des Benzols für die Leuchtkraft der Gasflammen zu demonstrieren, entwickle man aus einem Kipp'schen Apparate oder auch einfach aus einer Woulfe'schen Flasche Wasserstoffgas und lasse das in einer Chlorcalciumröhre *U* (Fig. 209) getrocknete Gas vor dem Anzünden durch eine Flasche *B* streichen, in welcher sich mit Benzoldampf getränkte Watte befindet: das mit Benzoldampfgeschwängerte Wasserstoffgas brennt nunmehr mit stark leuchtender Flamme, welche eine eingebrachte kalte Porzellanplatte durch Rußabscheidung schwärzt.

Um zu zeigen, daß auch ein fein verteilter glühender Körper eine Flamme leuchtend macht, gibt man in die Flasche des Apparates Fig. 209 statt Benzol etwas Chromylchlorid, eine sehr flüchtige Flüssigkeit. Das sich entwickelnde Wasserstoffgas nimmt in diesem Falle den Dampf des Chromylchlorids mit, und zündet man das entweichende Gas an, so brennt es mit einer leuchtenden, grünlichweißen Flamme, in der fein verteiltes glühendes Chromoxyd suspendiert ist. Daß dem wirklich so ist, zeigt man einfach dadurch, daß man, wie im vorigen Versuche, eine Porzellanplatte in die Flamme hält. Es schlägt sich darauf schön grünes Chromoxyd nieder, welches sich auch beständig an der Ausströmungsöffnung der Glasröhre absetzt. Da dieselbe dadurch leicht verstopft werden kann, so ist es gut, sie nicht zu enge zu machen.

Noch deutlicher läßt sich das Prinzip der Gaskarburierung mittels des Karburieren des Leuchtgases. in Fig. 210 dargestellten Apparates demonstrieren. Durch den Schlauch *f* führt man ein nicht leuchtendes Gas (Methan, Wasserstoff, Kohlenoxyd) dem bei *g* aufgesetzten Schnittbrenner zu, und zwar entweder durch das leere

Fig. 210.



Gaskarburierung.

Rohr *a* oder durch das mit benzolgetränkter Watte beschickte Rohr *b*. Durch abwechselndes Öffnen und Schließen der Hähne *d* und *e* hat man es nun ganz in der Hand, die Flamme leuchtend oder nicht leuchtend zu machen. Das Hütchen *c* ist notwendig, um das Hineinfallen von Benzoltropfen in das Hahnrohr *e* zu verhindern.

Leucht-
kraft-
erhöhung
durch
Sauerstoff-
zufuhr.

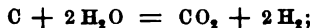
Um die Tatsache zu demonstrieren, daß die Flamme des Leuchtgases durch Zufuhr von Sauerstoff in ihrer Leuchtkraft bedeutend gesteigert werden kann, wenn diese Zufuhr innerhalb gewisser Grenzen gehalten wird, genügt es, in Ermangelung eines Maugham-Gebläses (S. 136, Fig. 53), ein sogenanntes Gaslötrohr mit seinem Mundende mit einem Sauerstoffgasbehälter, mit seiner seitwärts angebrachten Böhre aber mit der Gasleitung in Verbindung zu setzen. Öffnet man den Gashahn und zündet das aus der Lötrohrspitze auströmende Gas an, so erhält man die Leuchtgasflamme, läßt man nun aber durch Öffnung des Hahnes des Sauerstoffgasbehälters vorsichtig Sauerstoffgas in die Flamme strömen, so erhält man bei unaichtig geregelter Sauerstoffzufuhr eine höchst brillante weiße Flamme.

Heizgase und Kalorimetrie.

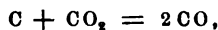
Acetylen, Ölgas und auch gewöhnliches Leuchtgas sind gleichzeitig auch vorzügliche Heizgase von hohem kalorimetrischem Effekt (S. 126). Bei der Erzeugung des Leuchtgases geht aber meist nur ein kleiner Teil der angewandten Steinkohle in gasförmige Heizstoffe über, die Hauptmenge bleibt als Koks in fester Form zurück. Das Problem, den Koks oder andere sehr kohlenstoffreiche Brennmaterialien in der Weise vollständig zu vergasen, daß das erzeugte Heizgas den größten Teil des der Kohle eigenen Wärmewertes noch in sich trägt, ist daher ein technisch außerordentlich wichtiges.

Wassergas.

Durch Einwirkung von Wasserdampf auf glühende Kohle wird der Kohlenstoff vollkommen in gasförmige Verbindungen übergeführt; zunächst bildet sich bei Temperaturen unter 600° Kohlendioxyd und Wasserstoff:



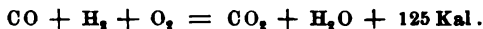
bei Temperaturen über 800° wird aber das Kohlendioxyd weiter verändert:



so daß die Gesamtreaktion, welche man technisch bei 1000 bis 1200° leitet, wesentlich nach der Gleichung



zu verlaufen scheint. Der Prozeß erfolgt nur unter äußerer Wärmezufuhr; praktisch ist der Erfolg der, daß der Wasserdampf durch Einwirkung des glühenden Kohlenstoffs unter Verdoppelung seines Volumens in ein brennbares Gemisch gleicher Raunteile Kohlenoxyd und Wasserstoff übergeht, dessen Heizwert noch 92 Proz. von demjenigen der Kohle beträgt:

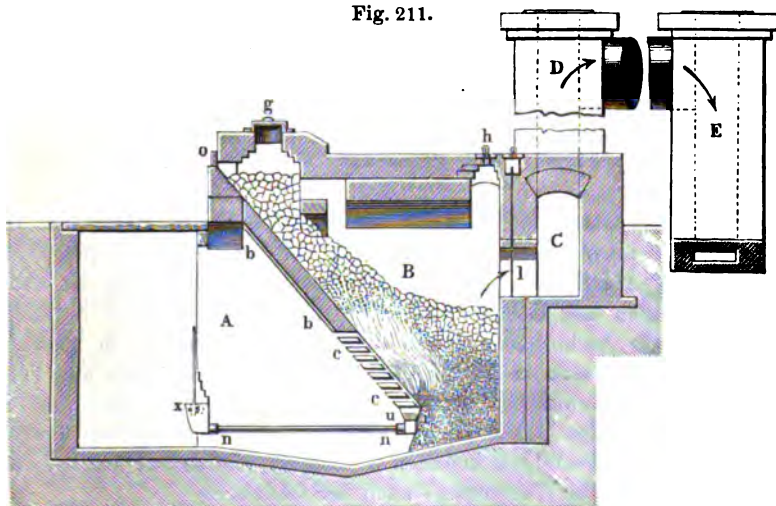


Das Wassergas wird unter anderem bei der Blechschweißarbeit als Heizgas zur Erzeugung sehr hoher Temperaturen angewandt.

Leitet man vorgewärmte Luft über weißglühende Kohlen, so bildet sich bei genügender Abhaltung der Wärmeausstrahlung im wesentlichen Kohlenoxyd, welches mit viel Luftstickstoff ($2\frac{1}{2}$ Volumina Stickstoff auf 1 Volumen Kohlenoxyd) gemengt entweicht. Dieses brennbare Gas, welches freilich in der Praxis immer noch stark mit Kohlendioxyd verunreinigt erhalten wird und nur einen niedrigen Heizwert besitzt, wird als Luftgas bezeichnet.

Da die Erzeugung des Kohlenoxyds aus Kohle mit einer gewissen Wärmeentwicklung verbunden ist, die bei der Fortleitung des erzeugten

Fig. 211.



Siemens'sche Generatorfeuerung.

heißes Gases nutzlos verloren gehen würde, so kann man in sorgfältig konstruierten Apparaten, in denen die mit den Abgasen entweichende Wärme möglichst vollständig nach dem Gegenstromprinzip zur Vorwärmung der Verbrennungsluft ausgenutzt wird, die exothermische (mit Wärmeentwicklung verbundene) Luftgaserzeugung mit der endothermischen (mit Wärmeverbrauch verbundenen) Wassergaserzeugung ohne äußere Wärmezufuhr gleichzeitig ausführen. Ein solcher Apparat, in welchem Kohlen durch Luft und Wasserdampf gleichzeitig zersetzt werden, ist der Dowsonapparat. Das Dowsongas enthält neben 49 Proz. Stickstoff und gegen 7 Proz. Kohlendioxyd rund 25 Proz. Kohlenoxyd, 19 Proz. Wasserstoff und Spuren von Methan und Äthylen. Noch ärmer an Wasserstoff ist das Generatorgas, welches sich nach denselben Prinzipien, aber in mehr ofenartigen Apparaten bildet und, entsprechend seinem geringeren Heizwerte, nicht zum weiteren Transport

Exotherme und endotherme Vorgänge.

Generatorgas.

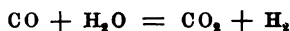
oder zum Betriebe von Gaskraftmaschinen bestimmt ist, sondern zum direkten Verbrauch an Ort und Stelle. Es enthält rund 33 Proz. Kohlendioxyd.

Siemens'
Gasfeue-
rung.

In der Figur 211 (a. v. S.) ist ein Siemens'scher Generator im Querschnitt dargestellt. Durch die mit Wasserverschluß versehene Füllöffnung *g* werden alle zwei bis vier Stunden Steinkohlen eingeschüttet, welche dann die schiefe Ebene *bb* hinabgleiten. Durch den Treppenrost *cc* tritt eine beschränkte Menge von Luft und Wasserdampf hinzu, wodurch eine unvollständige Verbrennung eingeleitet wird. Dem nach den auf S. 450 gegebenen Gleichungen gebildeten Kohlenoxyd und Wasserstoff mischen sich je nach der Natur der Kohle noch mehr oder weniger schwere Kohlenwasserstoffe bei, welche bei *B* durch trockene Destillation der oberen Kohlenschichten entstehen. Das brennbare Gasgemenge wird durch die Kanäle *C, D, E* den Schmelzöfen zugeführt, in welchen es mit vorgewärmter Luft, die man durch besondere Kanäle zuführt (Sekundärluft), unter Erzeugung sehr hoher und gleichmäßiger Hitze verbrennt. Die bei *A* eintretende Luft wird im Gegensatze dazu als Primärluft bezeichnet. *x* ist ein Überlauf für konstantes Wasserniveau, *nn* das Wasserzuleitungsrohr, *u* der eiserne Trog, in dem das Wasser durch strahlende Wärme zum Sieden kommt; 1 Liter Wasser ersetzt reichlich 3 cbm Primärluft. *o* und *h* sind Öffnungen für Schürstangen.

Wasserstoff
zu Heiz-
zwecken.

Der Wasserstoff entsteht bei einigen technischen Prozessen als schwer verwertbares Nebenprodukt, z. B. bei der elektrolytischen Darstellung der Ätzalkalien und beim Parkesieren des Bleies, ist aber im allgemeinen als Heizmaterial noch zu kostspielig (vgl. S. 126). Methoden zur technischen Darstellung von Wasserstoff in großem Maßstabe lassen sich in der Weise durchführen, daß man aus dem Wassergas das Kohlenoxyd entfernt. Dies ist mit oder ohne Zuhilfenahme von Metallen (Eisen, Nickel) möglich; die verschiedenen hierfür vorgeschlagenen Verfahren kommen im Grunde alle darauf hinaus, daß das Kohlenoxyd des Wassergases nach der Gleichung



umgesetzt wird. Man erhält also schließlich an stelle eines Kubikmeters Wassergas einen Kubikmeter Wasserstoffgas und einen halben Kubikmeter Kohlendioxyd. Läßt man den Prozeß kontinuierlich verlaufen, so muß man das Kohlendioxyd absorbieren (z. B. durch Kalk), was kostspielig ist; läßt man dagegen den Prozeß unter Mitwirkung von Metallen, die durch Wasserdampf oxydiert, durch Wassergas oder Generatorgas wieder reduziert werden, diskontinuierlich verlaufen, so kann man das Kohlendioxyd in die Luft entweichen lassen und das Wasserstoffgas direkt in reinem Zustande auffangen.

Luft, mit
Petroläther-
dampf ge-
sättigt, ist
brennbar.

Sättigt man Luft mit dem Dampfe von Petroläther, so läßt sich das gasförmige Gemisch ähnlich wie Leuchtgas entzünden, ohne daß eine Explosion eintritt. Dieses sehr merkwürdige Verhalten findet seine Erklärung in der hohen Dampftension des Petroläthers. Diese hat zur Folge, daß die Luft durch die Beimischung des brennbaren Dampfes erheblich an Volumen zunimmt und daß daher der Sauerstoff-

gehalt des Gemisches unter die Explosionsgrenze herabgedrückt wird.

Laboratorien oder Fabriken, welche über keine Leuchtgasleitung verfügen, können sich auf diesem Prinzip ihr Heizgas in dem Apparate von Burgemeister (Fig. 212) erzeugen. Das Rohr *KK* wird mit Holzwolle gefüllt, auf welche man aus dem Behälter *B* durch den Hahn *H* sehr flüchtigen Petroleumäther vom spezifischen Gewicht 0,63 bis 0,65 eintropfen läßt, während durch *L* Luft unter einem Überdrucke von 10 bis 15 cm Wassersäule zuströmt. Das erzeugte Heizgas wird den Rohren *GG* entnommen; als Leuchtgas ist es wegen seines hohen Stickstoff- und Sauerstoffgehaltes nicht direkt, wohl aber vorzüglich im Auerbrenner zu benutzen.

Burgemeisters Gaserzeuger.

Fig. 212.



Aërogengas.

Bestimmung des Heizwertes.

Als Aërogengas (nicht zu verwechseln mit Luftgas, S. 451) sowie unter anderen Namen wird die mit Petroläther karburierte Luft neuerdings auch für private Zwecke (namentlich für Gasglühlicht) vielfach angepriesen. Dabei darf aber nicht vergessen werden, daß dieses Produkt, wenn die Leitungsrohre nicht überall in geheizten Räumen liegen, sich bei Winterkälte entmischt und daß sich, sobald einmal verabsäumt wird, den Petroläther im gehörigen Überschusse anzuwenden, das ganze Rohrnetz und namentlich ein etwa vorhandener Gasbehälter mit einem höchst gefährlichen explosiven Gasgemische anfüllt.

Zur Bestimmung der bei chemischen Reaktionen auftretenden Wärmemengen dient im Prinzip dasselbe Instrument, welches zur Ermittlung spezifischer Wärmen (S. 40) gebraucht wird, nämlich das Kalorimeter (S. 28). Das Eiskalorimeter von Bunsen (S. 73) ist aber seiner ganzen Konstruktion nach nicht geeignet, die bei der Verbrennung kohlenstoffhaltiger Materialien auftretenden Wärmemengen zu messen. Bei festen Heizmaterialien bedient man sich für diesen Zweck der Berthelot'schen

Burgemeisters Gaserzeuger aus Luft mit Petroleumäther.

KK Kupferrohr von 1,4 m Länge und 0,16 m Durchmesser, mit Holzwolle gefüllt, B Behälter mit Petroleumäther, H Zutropfhahn, L Luftzuführungsrohr, GG Ableitungsrohr für das erzeugte Heizgas.

Bombe. Diese Bombe, eine stählerne, innen emaillierte, luftdicht verschließbare Kapsel, wird mit einer abgewogenen kleinen Menge des Heizstoffes beschickt, mit Sauerstoff unter Druck gefüllt und nun in ein Gefäß mit Wasser versenkt, dessen Temperatursteigerung beim Verbrennen der eingeschlossenen Probe ein Maß für den Heizwert abgibt. Zur Zündung dient ein Stückchen sehr dünnen Eisendrahtes, welches auf elektrischem

Berthelot's Bombe.

Verfahren
von Parr.

Kalori-
meter von
Junkers.

Wege zum Verbrennen gebracht wird. Neuerdings wird das Verfahren von Parr empfohlen, bei welchem die Kohle, deren Heizwert bestimmt werden soll, mit Natriumsuperoxyd vermischt entzündet wird, bei schwer verbrennlichen Kohlen unter Zusatz gewogener Mengen von Weinsäure und von Kaliumpersulfat (Lunge). Die Temperaturzunahme im Kalorimetergefäße wird mit einem sehr genauen Beckmann'schen Thermometer (S. 76) festgestellt und gibt direkt das Maß für den Heizwert. Für gasförmige Heizmaterialien dient das Kalorimeter von Junkers. Dieses vortreffliche Instrument gestattet die in einem Bunsenbrenner erzeugte Wärmemenge vollständig auf strömendes Wasser zu übertragen. Mißt man die Temperatur des zuströmenden, sowie die erhöhte Temperatur des abfließenden Wassers und bestimmt durch eingeschalteten Präzisionsgasmesser den Verbrauch an Gas, mittels eines Meßzylinders den Verbrauch an Wasser in der Zeiteinheit, so hat man alle Daten, um den Heizwert des Gases zu bestimmen. Flüssige Brennstoffe lassen sich in demselben Apparate untersuchen; in diesem Falle wird der Verbrauch an Brennstoff durch die Gewichtsabnahme der Lampe festgestellt.

Ist Heizwert
und Ver-
brennungs-
wärme das-
selbe?

Die Heizwerte der verschiedenen Brennmaterialien sind ganz außerordentlich abweichende. Dabei ist zu berücksichtigen, daß Heizwert und Verbrennungswärme im allgemeinen identische Zahlen nicht sein können, da der Endzustand der Verbrennungsprodukte bei einer Heizung in der Regel ein anderer ist als bei der Verbrennung im Kalorimeter. Insbesondere kann der Heizwert, durch die Anwesenheit von Wasser in den Verbrennungsgasen stark herabgedrückt werden (vgl. die Zahlen für Wasserstoff in den beiden folgenden Tabellen).

Verbrennungswärmen in großen Kalorien pro Kubikmeter.

	Gewicht bei 0° und Normaldruck in kg	Kalorien pro cbm
Luftgas	1,25	900
Generatorgas	1,25	950
Dowsongas	0,96	1 320
Wasserstoff, zu Wasserdampf	0,090	2 590
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	1,249	3 020
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd	1,250	3 050
Wasserstoff, zu Wasser von 0°	0,090	3 080
Leuchtgas	0,398	5 000
Grubengas	0,716	9 540
Acetylen	1,16	12 900
Äthylen	1,25	15 100
Holzkohle, zu Kohlenoxyd	1570	3 830 000
Schwefel (rhombisch)	2070	4 600 000
Erdöl (Baku)	890	9 900 000
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd	1570	12 770 000
Graphit, zu Kohlendioxyd	2176	17 190 000 .

Verbrennungswärmen in großen Kalorien pro Kilogramm.

Luftgas	718
Generatorgas	758
Dowsongas	1 693
Schwefel (rhombisch)	2 220
Holzkohle, zu Kohlenoxyd	2 440
Kohlenoxyd, zu Kohlendioxyd	2 440
Wassergas, zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	4 577
Graphit, zu Kohlendioxyd	7 900
Kohlenstoff (reine Holzkohle), zu Kohlendioxyd .	8 140
Erdöl (Baku))	11 000
Acetylen)	11 100
Äthylen) zu Kohlendioxyd und Wasser von 0°	12 070
Leuchtgas)	12 570
Grubengas)	13 340
Wasserstoff, zu Wasserdampf	28 800
Wasserstoff, zu Wasser von 0°	34 200 .

Die erste Tabelle gibt an, wie viel Kalorien pro Kubikmeter erzielt werden; hier stehen natürlich die spezifisch schweren, festen und flüssigen Brennstoffe

Fig. 213.



Gasofen für gelinde Erhitzung.

E Einströmungsöffnung für Gas; R Ringbrenner mit feinen Löchern;
S Schraube zum Hoch- und Niedrigstellen von R.

an besonders günstiger Stelle, und auch bei den Heizgasen tritt die Überlegenheit der fetten Gase gegenüber den mageren, des Äthylens gegenüber dem Methan klar hervor. Dieser Vergleich nach dem Volumen leidet aber offenbar an einer gewissen Einseitigkeit; das so ungemein leichte, aber wegen seiner großen Molekulargeschwindigkeit auch sehr leicht transportierbare Wasserstoffgas steht hier zu Unrecht an schlechter Stelle. Bei dem Vergleich nach dem Gewicht (zweite Tabelle) nimmt es dafür die beste Stelle ein. Der hohe

Heizwert des Erdöls selbst im Vergleich mit ganz reiner Kohle (die ja in praxi als Brennmaterial nie vorliegt) erhellt aus beiden Zusammenstellungen; ebenso die große Überlegenheit des Leuchtgases und der übrigen Intensivheizgase über das Generatorgas und das Dowsongas. Wieder eine andere Reihenfolge der Verbrennungswärmen erhält man, wenn man die Werte auf gleiche Mengen Verbrennungsluft bezieht.

Experimente und Technik der Heizgase, Brenner und Öfen.

Entleuchtung
von
Heizgasen.

Für gelinde Erhitzung eignet sich der durch Fig. 213 (a. v. S.) illustrierte einfache Gasofen mit leuchtendem Flammenkranz. Im allgemeinen müssen aber, um Verrußung zu vermeiden, alle leuchtenden Gase zu Heizzwecken vor der Verbrennung mit Luft oder Sauerstoff gemischt werden. Um die Explosion des so entstehenden Gasgemenges zu verhindern, gibt es zwei Wege: entweder man läßt das Gemisch durch ein

Fig. 214.



Die Mitte einer großen Gasflamme besitzt niedrigere Temperatur.

Drahtnetz treten (vgl. S. 434), oder man gibt ihm in einem Rohre von mäßigem Durchmesser und eventuell noch verengter Mündung eine die Geschwindigkeit der Explosionswelle übersteigende Strömungsschnelligkeit (vgl. S. 433). Das erstere Prinzip wird durch den Berliner Brenner (Fig. 214) verkörpert, das zweite durch den Bunsenbrenner; der Dessauer Brenner (Fig. 217) ist eine Kombination beider Methoden.

Experiment
mit einem
Berliner
Brenner.

Um zu zeigen, daß das Innere einer Flamme kalt ist (vgl. S. 432), legt man auf das Drahtnetz eines Berlinerbrenners eine kleine Papierscheibe, in deren Mitte sich etwas Schießpulver befindet (Fig. 214). Dann öffnet man den Gashahn und entzündet nach einigen Sekunden das Gas in einiger Entfernung oberhalb des Drahtnetzes. Das Gas brennt nun oberhalb des Netzes, allein das Schießpulver in der Mitte der Flamme entzündet sich nicht. Dreht man aber nun den Hahn allmählich ab, bis die Verbrennungszone der Flamme mit dem Schießpulver in Berührung kommt, so entzündet sich das Pulver, und jetzt verbrennt auch das Papier.

Eine Spezialform des Bunsenbrenners, welche gestattet, auch eine ganz kleine entleuchtete Flamme zu erzeugen, ist der Mikrobrenner

Mikrobrenner.

der Zentralwerkstatt in Dessau (Fig. 215). Der durchlochte und am Gewinde *g* durch Auf- und Niederschrauben verstellbare Schornstein *s* gestattet das direkte Aufsetzen eines Schälchens, Uhrglases oder ähnlicher kleiner Gefäße. Die Regulierung der Luftzufuhr geschieht bei *l*.

Eine liegende Form des Bunsenbrenners haben wir in dem Dessauer Kocher für analytische Zwecke (Fig. 216) vor uns, der mit aufgesetztem Eisenring oder Aluminiumdreieck lässt sich namentlich zum Abdampfen, Abrauchen und Kalzinieren bei quantitativen Analysen eignet.

Fig. 215.



Kocher für analytische Zwecke.

Mikrobrenner.

($\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe.)

Bei dem Teclubrenner wird durch einen Konus die Luftzufuhr verstärkt und dadurch eine stark rauschende, gebläseartige Flamme erzeugt. Der Dessauer Brenner (Fig. 217, a. f. S.) besitzt außer

Dessauer Brenner.

Fig. 216.



Dessauer Kocher für analytische Zwecke.

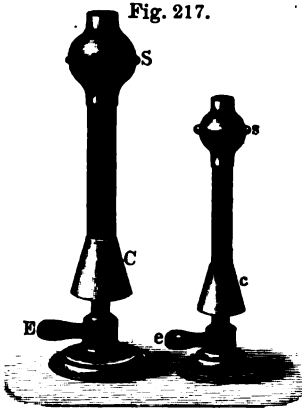
($\frac{1}{3}$ der natürlichen Größe.)

diesem Konus *C* noch eine Kapsel mit eingelegtem Drahtsieb *S*. Durch dieses Drahtnetz wird nicht nur das Zurückschlagen beim Kleinstellen des Brenners vollkommen verhindert (vgl. S. 455), sondern gleichzeitig die übermäßige Geschwindigkeit des Gasluftgemenges gemindert und eine sehr innige Mischung erzielt. Dies zeigt sich an der ganz gleich-

mäßig blauen Farbe der ruhigen Flamme, welche Platin nie angreift und heiß genug ist, um Soda in einem Tiegel zu schmelzen.

Einen noch höheren pyrometrischen Effekt erzielt man mit den

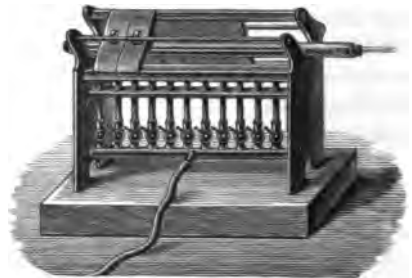
Acetylen-
blau-
brenner.



Dessauer Brenner¹⁾.

Höhe 240 cm und 180 cm. E und e Einströmungsöffnungen für das Gas; C und c Konus für kräftige Luftzufuhr; S und s Drahtsieb zur innigen Mischung von Luft und Gas.

Fig. 218.



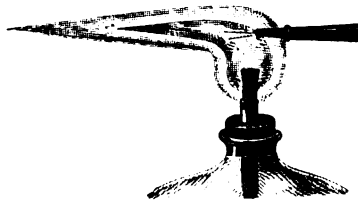
Verbrennungsofen.

nach ähnlichem Prinzip konstruier- ten Acetylenblaubrennern (zu beziehen von W. Güntner in Wien).

Verbren-
nungsofen.

Zum Erhitzen von schwer schmelzbaren Glasröhren, Porzellanröhren oder Metallröhren ordnet man eine Reihe von Bunsenbrennern oder besser von Dessauer Brennern zu

Fig. 220.



Veränderung einer Spiritusflamme durch das Lötrohr.

Fig. 219.



Lötrohr.

Das Löt-
rohr.

einem Ofen (Fig. 218) an, der wegen seiner Verwendbarkeit zur organischen Elementaranalyse gewöhnlich als Verbrennungsofen bezeichnet wird.

Zur Erzielung eines hohen Hitzegrades im kleinen, namentlich bei der Analyse auf trockenem Wege, dient das Lötrohr (Fig. 219).

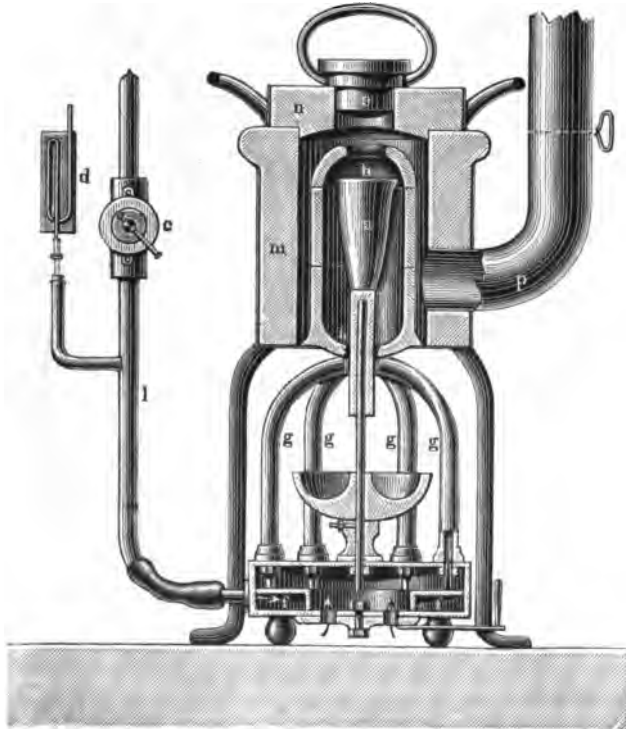
¹⁾ In verschiedenen Größen zu beziehen von der Zentralwerkstatt in Dessau.

Bei *a*, dem Mundstücke des Instrumentes, bläst man mittels des Mundes Luft in das Instrument, welche bei *h*, der sogenannten Lötrohrspitze, aus einer sehr feinen Öffnung austritt. Hält man, während man Luft einbläst, diese Spitze in eine Kerzen-, Lampen- oder Weingeistflamme, so wie es Fig. 220 versinnlicht, so erhält man eine sehr wenig leuchtende, aber sehr heiße Flamme, mit der man bedeutende Wirkungen auf kleinem Raume hervorzurufen vermag.

Will man für pyrochemische Zwecke möglichst hohe Temperaturen erzeugen, so bedarf es besonderer Vorrichtungen, um die Wärme-

Schmelzöfen für hohe Temperaturen.

Fig. 221.



Perrot'scher Ofen für Temperaturen bis 1200°.

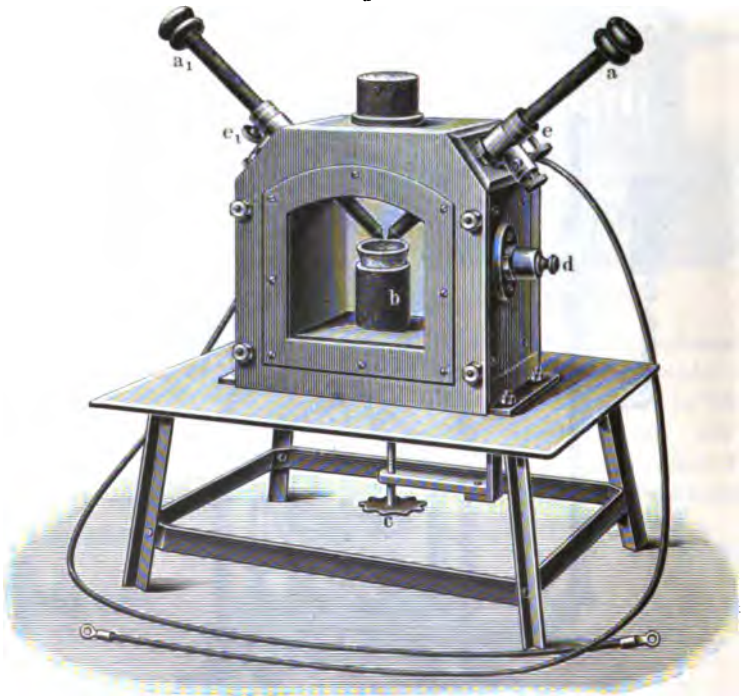
verluste durch Strahlung nach Möglichkeit zu vermeiden und die mit den Verbrennungsgasen fortgehende Wärme zur Vorwärmung der Verbrennungsluft auszunutzen. Bei sehr sparsamem Gasverbrauch entspricht solchen Anforderungen der Rössler'sche Gasofen (zu beziehen von der Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a. M.), in welchem man etwa 1 kg Gold (Schmelzpunkt 1064°, vgl. Tabelle auf S. 31) auf einmal zu schmelzen vermag. Ähnlich wirkt der Ofen von Perrot (Fig. 221), in welchem man eine Temperatur von 1200° erreicht, und manche andere Konstruktion. Bei dem Ofen von Deville

dient als Heizmaterial Kokspulver oder Kohlengraphitpulver, welches durch ein kräftiges Gebläse verstäubt und in diesem fein verteilten Zustande entzündet wird.

Forsunka-
feuerung.

Auch in der Technik spielen die Kohlenstaubfeuerungen eine gewisse Rolle; wo indessen ein flüssiges Brennmaterial, also Kohlenwasserstoffe in Form von Erdöl, hochsiedenden Erdölrückständen (Masut), Ölgasteer oder flüssigen Abfällen der Paraffinfabrikation in

Fig. 222.



Elektrischer Flambogenofen.

aa₁, Kohlenelektroden, ee₁, Stromzuführung, c Stellschraube zum Einstellen des Blockes b.

genügender Menge zur Verfügung stehen, da bieten solche ein ganz vortreffliches Heizmaterial dar. Der einfache Apparat, mit welchem diese überaus elegante Feuerung nahezu ganz selbsttätig arbeitet, ist die Forsunka. Das flüssige Heizmaterial wird durch ein T-Rohr mittels eines Dampfstrahles oder mittels komprimierter Luft angesaugt und durch eine Düse verstäubt. Hier tritt dann eine Wolke von Wasserdampf und feinen Öltröpfchen aus, welche sich leicht entzünden läßt und eine ganz aschen- und rauchfreie Flamme liefert, die nicht selten in einer Länge von 3 bis 5 m benutzt wird. Die Forsunka mit Wasserdampf dient in erster Linie für Torpedoboote, Lokomotiven.

Fluß- und Seesdampfer, überhaupt in Anlagen, wo es auf hohen kalorimetrischen Effekt des Brennmaterials und Sauberkeit des Betriebes ankommt; die Forsunka mit Preßluft dient wegen ihres hohen pyrometrischen Effektes für Hüttenprozesse.

Den höchsten pyrometrischen Effekt, der denjenigen der Knallgasöfen (S. 137) weit übertrifft, geben die elektrischen Öfen. Man unterscheidet dabei Flammbogenöfen (Fig. 222) und Widerstandsöfen. Ein Modell eines Widerstandsöfens erhält man, indem man eine Bogenlichtkohle (Dochtkohle mit weichem Kern) von 18 mm Durchmesser in gleiche Hälften *A* und *B* schneidet (Fig. 223), diese mit axialen Bohrungen von 7 mm Durchmesser versieht und beide Hälften durch eine hineingesteckte Bogenlichtkohle von 7 mm Durchmesser so verbindet, daß die dünnere Kohle auf eine Länge von 70 mm frei liegt. Der Strom wird den stärkeren Kohlen durch massive Kupferklammern *KK* zugeführt. Das zu erhitzende Material wickelt man in eine starke Papphülle *PP* ein. Bei einer Stromstärke von 100 Ampère und einer Spannung von 12 Volt werden mittels dieser Vorrichtung sowohl Aluminiumoxyd wie Calciumoxyd durch Kohle in wenigen Minuten redu-

Elektrische Öfen.

Flammbogenöfen. Widerstandsöfen.



Fig. 223.

Elektrischer Widerstandsöfen.

ziert. — In der Praxis benutzt man als Widerstand Nickeldraht oder für höhere Temperaturen Platin- und Iridiumfolie; diese Materialien werden um das zu erhitzende Rohr gewickelt oder in die Ofenwandung eingebettet.

Eine besondere Form des Widerstandsöfens ist der Kryptolofen, bei welchem der Raum zwischen zwei Elektroden mit „Kryptolmasse“ angefüllt wird, d. h. mit zerkleinerter und gesiebter Lichtkohle, welche durch Zusatz von Tonerde oder Magnesia schwer verbrennlich und schlecht leitend gemacht ist. In Kryptolöfen läßt sich das Feuer durch Anhäufen oder Wegscharren der Kryptolmasse in derselben Weise schüren und dämpfen, wie in gewöhnlichen Kohlenöfen. Sie sind bis etwa 1100° verwendbar, entwickeln aber Kohlenoxyd und geben daher beim Öffnen leicht kleine Gasexplosionen.

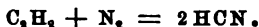
Kryptolöfen.

Kohlenstoff und Stickstoff.

Bei Gegenwart von Ätzalkalien vereinigt sich Kohlenstoff (und viele Kohlenstoffverbindungen) mit Stickstoff, namentlich wenn letzterer in Form von Ammoniak (oder als Natriumnitrit) zugeführt wird, zu Cyanverbindungen, welche als die Salze einer eigentümlichen Säure, der Cyanwasserstoffsäure HCN , aufzufassen sind. Diese Säure

Cyanwasserstoff.

bildet sich unter dem Einflusse der elektrischen Entladung aus freiem Stickgas mit vielen Kohlenwasserstoffen, namentlich leicht mit Acetylen:



Darstellung. Man stellt die Cyanwasserstoffsäure dar durch Zutropfen einer kalten Mischung gleicher Volumina Schwefelsäure und Wasser auf gepulvertes Cyannatrium oder durch Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf gelbes Blutlaugensalz oder Ferrocyankalium $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ (vgl. S. 469).

Eigenschaften der Blausäure.

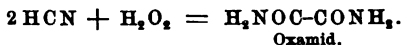
Die wasserfreie Cyanwasserstoffsäure, welche wegen ihrer Beziehungen zum Berlinerblau auch Blausäure genannt wird, ist eine überaus flüchtige, leicht bewegliche, farblose Flüssigkeit, die auf der Haut ein Gefühl der Kälte erzeugt wie verdunstender Äther und angezündet mit violetter Flamme brennt.

Der Siedepunkt liegt bei 25° ; in der Kältemischung erstarrt der Cyanwasserstoff und schmilzt bei -11° (Nef). Er ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar (wässrige Blausäure). In chemischer Hinsicht zeigt der Cyanwasserstoff die größte Ähnlichkeit mit den Halogenwasserstoffsäuren, mit der Stickwasserstoffsäure (S. 206) und der salpetrigen Säure (S. 190). Wie die beiden letztgenannten Säuren, so ist auch die Blausäure eine nur sehr schwache Säure, die aber, wie alle Halogenwasserstoffsäuren und auch die salpetrige Säure, große Neigung zeigt, in einer polymeren Form von sechsfachem Molekulargewicht $\text{H}_6\text{C}_6\text{N}_6$ aufzutreten. Werden in dieser Formel einige Wasserstoffatome durch ein mehrwertiges Metall (Eisen, Kobalt) ersetzt, so entstehen sehr beständige, starke Säuren, von denen namentlich die eisenhaltigen sehr charakteristische Salze bilden (Blutlaugensalz, Berlinerblau).

Physiologische Eigenschaften.

Die Blausäure gehört zu den stärksten Giften. Sowohl die Dämpfe als auch die wässrige Lösung töten kleine Tiere schon in sehr geringen Mengen sofort.

Für Menschen beträgt die tödliche Dosis der wasserfreien Blausäure 0,05 g, in einzelnen Fällen ist aber auch nach Einnahme von 1 g noch Wiederherstellung erfolgt. Das wirksamste Gegenmittel ist 3proz. Wasserstoffsperoxyd (vgl. S. 157):



Die Hauptwirkung der Blausäure besteht in der Lähmung der Atmungsorgane; damit hängt auch die medizinische Verwendung sehr verdünnter Blausäurelösungen (Bittermandelwasser, Kirschchlorbeerwasser) zur Beruhigung der krankhaft erregten oder entzündeten Atmungsorgane und die namentlich in Bergländern beliebte Verwendung sehr dünner, weingeistiger Blausäurelösungen als Genußmittel (Kirschwasser, Slibowitz) zusammen.

Chemische Umsetzungen.

Die Blausäure gehört zu den reaktionsfähigsten Substanzen und bildet eine überaus große Zahl wichtiger Derivate, deren Beschreibung der organischen Chemie angehört. Durch Addition von Sauerstoff liefert sie die Cyansäure HCNO , mit Schwefel die Rhodanwasserstoffsäure HCNS , durch Wasserstoffentziehung bildet sie das Cyan oder Dicyan NC-CN , ein farbloses Gas von aromatischem Geruche (Siedepunkt $-20,7^\circ$), welches sich aus dem im freien Zustande nicht beständigen Cyanrest $-\text{CN}$ in derselben Weise durch Polymerisation bildet,

wie z. B. das Chlorgas Cl_2 aus zwei Atomen Chlor, oder das Stickstoff-tetroxyd N_2O_4 aus zwei Nitrogruppen $-\text{NO}_2$ (S. 187).

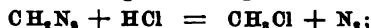
Die Cyansäure kann in zwei verschiedenen Formen gedacht werden, je nachdem darin ein Hydroxyl mit Cyan oder Imid mit Karbonyl verbunden angenommen wird:



Beide Formen sind in der Tat erhältlich, wenn man den Wasserstoff durch Äthyl ersetzt. Es existiert aber auch noch eine dritte isomere Säure, die Knallsäure (vgl. bei Natrium und Quecksilber), welche ganz außerordentlich explosiv ist und den Sauerstoff an Stickstoff gebunden enthält:

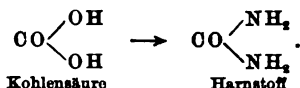


Eine andere, ebenfalls außerordentlich reaktionsfähige Verbindung des Kohlenstoffs mit Stickstoff und Wasserstoff ist das von Pechmann entdeckte Diazomethan H_2CN_2 , von welchem wir ein schwefelhaltiges Derivat, die Diazomethandisulfosäure $\text{N}_2\text{C}(\text{SO}_3\text{H})_2$ (S. 466), bereits als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazin (S. 208) kennen gelernt haben. Das freie Diazomethan wird erhalten, indem man methylzosaures Kalium in Äther suspendiert und Wasser zutropft (Hantzsch und Lehmann). Es ist unter den Normalbedingungen luftförmig. Mit Salzsäure reagiert es schon in der Kälte sehr lebhaft unter Bildung von Stickgas und Chlormethyl (S. 476):



mit Karbonsäuren liefert es Ester des Methylalkohols.

Von den einfachsten Verbindungen des Kohlenstoffs mit Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff sind noch die Amide der Kohlensäure hervorzuheben. Werden in der Kohlensäure beide Hydroxyle durch eine zweiwertige Gruppe $=\text{NH}$, also durch Imid (S. 171), ersetzt, so erhalten wir die Verbindung CONH , das Imid der Kohlensäure ist somit gleich zusammengesetzt und anscheinend identisch mit der Cyansäure (s. o.). Durch Addition von Ammoniak an Cyansäure, durch Abdampfen einer Lösung von Ammoniumcyanat NH_4CNO oder durch Einwirkung von Ammoniak auf das Chlorid der Kohlensäure COCl_2 (S. 468) erhält man dagegen eine Verbindung, in welcher beide Hydroxyle der Kohlensäure durch je ein Amid $-\text{NH}_2$ ersetzt sind:



Diese Verbindung, welche außerordentliche Wichtigkeit namentlich als Stoffwechselprodukt des tierischen Organismus besitzt, wird als Karbamid oder Harnstoff bezeichnet. Der Harnstoff schmilzt bei 132° und ist in Wasser sehr leicht, schwerer in Alkohol löslich; er ist eine wohlcharakterisierte Base, von deren Salzen das Nitrat durch Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Ein Mensch scheidet am Tage etwa 30 g Harnstoff aus.

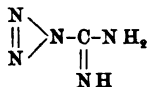
Wird in der Kohlensäure nur ein Hydroxyl durch Amid $-\text{NH}_2$ ersetzt, so erhalten wir eine einbasische Säure, die Karbaminsäure $\text{H}_2\text{N}-\text{COOH}$, deren Ammoniaksalz im käuflichen Ammoniumkarbonat als Beimengung vorkommt und aus Kohlendioxyd mit Ammoniakgas in der Kälte entsteht.

Guanidin.

Wird in dem Harnstoff auch noch das letzte Sauerstoffatom durch Iimid ersetzt, so gelangen wir zum Guanidin $\text{HN}=\text{C}(\text{NH}_2)_2$, dessen rhodanwasserstoffsäures Salz als krystallinisch erstarrte, in Wasser äußerst leicht lösliche Schmelze erhalten wird, wenn man trockenes Rhodanammonium 20 Stunden lang im Ölbade auf 180 bis 190° erhitzt. Das Rhodanguanidin bildet große Blätter vom Schmelzpunkt 118°. Freies Guanidin ist eine sehr starke Base, welche Kohlensäure aus der Luft anzieht wie Ätzkali. Das Guanidinnitrat hat viel stärker brisante Eigenschaften als das Ammoniumnitrat und hat daher als aschenfreier Sprengstoff trotz seiner nicht ganz billigen Herstellungskosten die Aufmerksamkeit der Kriegstechniker wachgerufen.

Organische Stickstoffchemie.

Die bereits betonte Fähigkeit des Stickstoffatoms, sich mit seinesgleichen zu kettenförmigen und ringförmigen Gebilden zu vereinigen (S. 171), tritt bei kohlenstoffhaltigen Verbindungen und speziell beim Guanidin ganz besonders deutlich hervor. Durch die wasserentziehende Einwirkung konzentrierter Schwefelsäure geht das Guanidinnitrat in Nitroguanidin $\text{CH}_2\text{O}_2\text{N}_4$ über, in welchem bereits zwei Stickstoffatome als direkt miteinander verbunden angenommen werden müssen; durch Reduktion erhält man Amidoguanidin CH_2N_4 , welches mit salpetriger Säure das sogenannte Diazoguanidin CH_2N_5 liefert. Dieses „Diazoguanidin“ ist als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Stickwasserstoffsäure (S. 206) bekannt; man faßt es als ein Karbamidimidazid



auf (Hantzsch).

Verbindungen des Kohlenstoffs mit Schwefel.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Synonyma: Carboneum sulfuratum, Schwefelalkohol, Kohlenstoffdisulfid; Bisulfure de carbone (franz.); Carbon disulfide (engl.); Сѣрнистый углеродъ (sjärnisti ughlerod, russ.); Sulfuro de carbono, Sulfido carbónico (span.).

Molekulargewicht $\text{CS}_2 = 75,57$. Schmelzpunkt -113° . Siedepunkt $+46^\circ$. Spezifisches Gewicht 1,292 bei 0° . Dampfdichte 77,06 ($\text{H}_2 = 2$); 2,68 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 84,23 Proz. Schwefel, 15,77 Proz. Kohlenstoff.

Vorkommen.

Schwefelkohlenstoff findet sich in den Produkten der trockenen Destillation der Steinkohle. Er bildet sich bei der Einwirkung von Schwefel auf viele Kohlenstoffverbindungen und wird durch Einwirkung von Schwefeldampf auf rotglühende Kohle dargestellt. Man bedient sich dabei, ebenso wie bei der Phosphordarstellung (S. 339), am besten der elektrischen Heizung (Taylor'scher Ofen).

Beindarstellung.

Der käufliche Schwefelkohlenstoff ist durch gelb gefärbte, übelriechende Verbindungen verunreinigt, von denen man ihn am besten durch Schütteln mit metallischem Quecksilber und darauf folgende Rektifikation befreit.

Physikalische Eigenschaften.

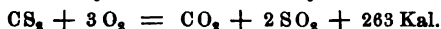
Der Schwefelkohlenstoff ist eine sehr leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, welche in ganz reinem Zustande aromatisch riecht und farblos ist, beim Aufbewahren aber leicht gelb wird und einen widerwärtigen Geruch annimmt.

Das spezifische Gewicht beträgt 1,292 bei 0° und 1,2209 beim Siedepunkt. Der Schwefelkohlenstoff siedet bei 46,25° (Erdmann und Unruh), erstarrt erst bei sehr niedriger Temperatur und schmilzt schon bei -112,8° (Holtborn und Wien). Bereits bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Schwefelkohlenstoff sehr rasch unter starker Verdunstungskälte, wobei sich an der feuchten Luft schneeartige Kryställchen (Schwefelkohlenstoffhydrate?) bilden. In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff nur sehr wenig löslich.

Der Schwefelkohlenstoff mischt sich mit Alkohol und Äther und ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel und Phosphor. Läßt man solche Lösungen langsam verdunsten, so scheidet sich der Schwefel oder Phosphor in wohlausgebildeten Krystallen ab. Auch Jod wird von Schwefelkohlenstoff gelöst und zwar, ebenso wie von Chloroform (S. 323), mit intensiv violetter Farbe. Auch für organische Stoffe (Kampfer, Harze) ist Schwefelkohlenstoff ein gutes Lösungsmittel.

Metalloxyde werden bei Glühhitze durch Schwefelkohlenstoffdampf in Sulfide umgewandelt (Darstellung von Aluminiumsulfid), auch freie Metalle gehen unter solchen Bedingungen häufig in Sulfide über. In Berührung mit Sauerstoff zeichnet sich Schwefelkohlenstoff durch seine außerordentliche Entzündlichkeit aus; sein Dampf entzündet sich an der Luft bereits bei einer Temperatur von 232°.

Die Flamme des Schwefelkohlenstoffs ist blau, und seine Verbrennungsprodukte sind Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd:



Diese Wärmemenge ist etwas größer, als die beim Verbrennen von schwarzer Kohle und festem Schwefel in den berechneten Gewichtsverhältnissen auftretende Kalorienzahl; ein Beweis dafür, daß die Bildung des Schwefelkohlenstoffs aus seinen Bestandteilen unter Wärmebindung erfolgt.

Solche Verbindungen, welche, wie der Jodwasserstoff, das Acetylen und der Schwefelkohlenstoff, nur unter Wärmebindung aus ihren Komponenten entstehen, werden als endotherm bezeichnet. Sie können unter Wärmeentwicklung in ihre Elemente zerfallen. So gelingt es durch eine kräftige Knallquecksilberexplosion, flüssigen Schwefelkohlenstoff in ein Gemenge von Kohle und Schwefel zu verwandeln (Dixon und Russell). Durch den Dampf von Schwefelkohlenstoff pflanzt sich aber eine solche Zersetzung ebenso wenig fort, wie durch unter gewöhnlichem Atmosphärendruck stehendes Acetylen (S. 438).

Der Schwefelkohlenstoffdampf besitzt anästhesierende und betäubende Eigenschaften und bewirkt bei längerer Einwirkung selbst kleinerer Mengen ernsthafte Vergiftungserscheinungen, die sich namentlich auf das Nervensystem erstrecken. In schwereren Fällen werden Störungen des Sensoriums (Geruch, Geschmack, Gehör oder Sehvermögen) und auch vollkommenes Irresein beobachtet. Man erklärt diese Giftwirkung des durch die Lungen aufgenommenen Schwefelkohlenstoffs durch die lösende Wirkung, welche dieser Körper auf das Fett, die roten Blutkörperchen und das Nervenmark ausübt. Da der Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel (vgl. S. 253) in manchen technischen Betrieben Verwendung findet, so ist hier sorgfältiger Verschluß der Apparate und

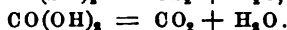
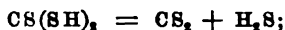
gute Lüftung der Fabrikräume nicht nur im feuerpolizeilichen, sondern auch im sanitären Interesse geboten.

Geschichtliches.

Der Schwefelkohlenstoff wurde im Jahre 1796 gelegentlich hütten technischer Untersuchungen von Lampadius in Freiberg entdeckt, zunächst seiner Flüchtigkeit wegen mit dem Weingeist verglichen und als Schwefelalkohol bezeichnet, so lange seine Zusammensetzung noch nicht festgestellt war.

Thiokohlensäure.

Schwefelkohlenstoff vereinigt sich mit Schwefelalkalien zu den Salzen der Thiokohlensäure $CS(SH)_2$, welche in freiem Zustande nicht beständig ist, sondern sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung wieder in Schwefelkohlenstoff zurückverwandelt. Die Thiokohlensäure verhält sich also ganz analog der freien Kohlensäure:



Kohlenoxysulfid.

Der zwischen dem Kohlendioxyd und dem Kohlendisulfid (Schwefelkohlenstoff) in der Mitte stehende Körper, das Kohlenoxysulfid, $COS = 59,62$, findet sich anscheinend in vielen Mineralquellen als wirksamer Bestandteil und bildet sich bei der Einwirkung von Kohlenoxyd auf Schwefeldampf bei Glühhitze.

Man gewinnt das Kohlenoxysulfid durch inniges Mischen von 1 Liter kalter, mäßig verdünnter Schwefelsäure (spez. Gew. 1,58) mit 350 g feingepulvertem Rhodankalium und vorsichtiges Erwärmen in einem das ganze Entwicklungsgefäß umspülenden Wasserbade bei 30°. Das Gas wird mit Kalilauge gewaschen und mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Es ist farb- und geruchlos und besitzt die Dichte 2,11 (berechnet 2,07). Bei 0° verdichtet es sich unter einem Drucke von $12\frac{1}{2}$ at zu einer Flüssigkeit, die bei -108° erstarrt und unter Atmosphärendruck bei -47° siedet (H. Erdmann). Das spezifische Gewicht beträgt beim Siedepunkte 1,07. Wasser absorbiert etwa sein gleiches Volumen Kohlenoxysulfidgas; die Lösung zersetzt sich langsam unter Bildung von Kohlendioxyd und Schwefelwasserstoff.

Amidomethandisulfosäure.

Eine sehr interessante schwefelhaltige Verbindung des Kohlenstoffs ist die Amidomethandisulfosäure $H_2N-CH(SO_3H)_2$, die sich beim Eintragen von gepulvertem Cyankalium in eine wässrige Lösung von Kaliumdisulfid bildet und durch konzentrierte Salzsäure aus dieser Lösung in Form ihres schwer löslichen sauren Kaliumsalzes abgeschieden werden kann (vgl. S. 469).

Diazomethandisulfosäure.

Vermischt man das saure Kaliumsalz der Amidomethandisulfosäure (23 g) mit Wasser (34 ccm) und gibt eine 66 proz. Kaliumnitritlösung (15 g) hinzu, so geht das Salz in Lösung, und aus der orangegelben Flüssigkeit scheidet sich nach dem Alkalischemachen mit Kalilauge gelbes diazomethandisulfosaures Kalium $N_2C(SO_3K)_2 + H_2O$ ab (18 g). Dieses Salz ist wichtig als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Hydrazin (S. 208).

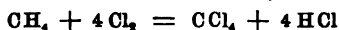
Verbindungen des Kohlenstoffs mit den Halogenen.

Tetrachlorkohlenstoff.

Kohlenstoff verbindet sich mit den Halogenen, mit Ausnahme des Fluors, nicht direkt. Das Chlorid des Kohlenstoffs CCl_4 (Tetrachlorkohlenstoff, Perchlormethan, Kohlenstofftetrachlorid) stellt man durch Einwirkung von Chlor auf Schwefelkohlenstoff bei Gegenwart eines

Chlorüberträgers (Antimontrichlorid, Aluminiumchlorid) dar. Auch aus einer Mischung von Kochsalz und Quarzsand mit Kohle kann es erhalten werden, und zwar durch Erhitzen im elektrischen Ofen.

Tetrachlorkohlenstoff bildet eine farblose, nach Rheinwein riechende Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,83, die bei -24° krystallinisch erstarrt und bei 77° siedet. Den Namen Perchlormethan hat das Kohlenstofftetrachlorid erhalten, weil es das Endprodukt der Einwirkung von Chlorgas auf Methan ist, die, namentlich im Sonnenlicht, sich nach der Gleichung



vollzieht. Dabei bilden sich drei Zwischenprodukte, welche außer Kohlenstoff und Chlor noch Wasserstoff enthalten. Das Chlor bildet somit aus dem Methan vier verschiedene Substitutionsprodukte, und analog verhalten sich die übrigen drei Halogene. Die Eigenschaften der so entstehenden 16 Verbindungen sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle der Substitutionsprodukte des Methans mit ein bis vier Atomen Halogen.

<i>Chlormethyl</i> CH_3Cl : Siedep. -22°	<i>Brommethyl</i> CH_3Br : $+4\frac{1}{2}^{\circ}$	<i>Jodmethyl</i> CH_3J : $+43^{\circ}$	<i>Fluormethyl</i> CH_3F : Gas; kritischer Punkt $+45^{\circ}$
<i>Methylenchlorid</i> CH_2Cl_2 : Siedep. $+42^{\circ}$	<i>Methylenbromid</i> CH_2Br_2 : Siedep. $+99^{\circ}$	<i>Methylenjodid</i> CH_2J_2 : Siedep. 180°	<i>Methylenfluorid</i> CH_2F_2 : Gas
<i>Chloroform</i> CHCl_3 : Schmelzp. -62° Siedep. $+61^{\circ}$	<i>Bromoform</i> CHBr_3 : Schmelzp. $+9^{\circ}$ Siedep. $+146^{\circ}$	<i>Jodoform</i> CHI_3 : Schmelzp. $+119^{\circ}$ nicht ohne Zersetzung flüchtig	<i>Fluoroform</i> CHF_3 : Gas
<i>Chlorkohlenstoff</i> CCl_4 : Schmelzp. -24° Siedep. $+77^{\circ}$	<i>Bromkohlenstoff</i> CBr_4 : Schmelzp. $+93^{\circ}$ Siedep. $+189^{\circ}$	<i>Jodkohlenstoff</i> CJ_4 : nicht schmelzbar nicht destillierbar	<i>Fluorkohlenstoff</i> CF_4 : Gas Siedep. -15° .

Der Tetrachlorkohlenstoff besitzt in hohem Grade die Fähigkeit, Fette und andere organische Substanzen aufzulösen, und findet daher als Lösungsmittel und Fleckenreinigungsmittel Verwendung. Für letzteren Zweck eignen sich chlorkohlenstoffhaltige Mischungen ganz besonders, da der Chlorkohlenstoff im Gegensatz zu den meisten anderen leicht flüchtigen Kohlenstoffverbindungen vollkommen unverbrennbar ist und daher solchen Gemischen große Feuerfestigkeit verleiht. Außerdem findet der Chlorkohlenstoff in der Farbenindustrie zur organischen Synthese Verwendung; ähnlichen Zwecken dient namentlich das Brommethyl und Jodmethyl. Anästhetische und schlafbringende Eigenschaften, die ja auch in gewissem Maße den anorganischen Chloriden zukommen (vgl. S. 315), sind besonders bei den Methanderivaten mit ungerader Anzahl von Chloratomen ausgeprägt. Das Chlormethyl

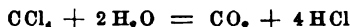
Verwendung der Halogenverbindungen des Kohlenstoffs.

Chlormethyl.

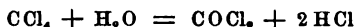
beträchtlichen Verdunstungskälte besonders als Lokalanästhetikum eignet, wird zu diesem Zwecke technisch durch Einwirkung von Salzsäuregas auf eine Lösung von Chlorzink in Methylalkohol dargestellt (ebenso Chloroform. Chloräthyl aus Äthylalkohol oder Weingeist); das Chloroform CHCl_3 bereitet man durch Destillation von verdünntem Weingeist mit Chlorkalk.

Die medizinische Verwendung des Chloroforms wurde zuerst von Simpson im Jahre 1848 empfohlen. Die den Halogenverbindungen des Kohlenstoffs eigenen antiseptischen Wirkungen treten besonders beim Jodoform CHJ_3 hervor, welches sich durch Einwirkung von Alkali auf Jod bei Gegenwart organischer Substanzen bildet und durch Elektrolyse einer Jodkaliumlösung bei Gegenwart von Alkohol oder Aceton dargestellt wird. Der Fluorkohlenstoff CF_4 hat insofern ein gewisses Interesse, als er das einzige Halogenderivat des Kohlenstoffs ist, welches durch direkte Vereinigung der Komponenten erhalten werden kann. Nach Moissan bildet sich Fluorkohlenstoff technisch in großen Massen als gasförmiges Nebenprodukt bei der Aluminiumdarstellung.

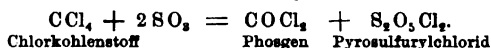
Phosgen. Mit Wasser zersetzt sich der Tetrachlorkohlenstoff sehr langsam nach der Gleichung



in Kohlendioxyd und Chlorwasserstoff; bei Gegenwart von Alkalien oder bei hoher Temperatur verläuft diese Umsetzung rascher. Als Zwischenprodukt bildet sich dabei durch Einwirkung von nur einem Molekül Wasser



das Chlorid der Kohlensäure COCl_2 , ein überaus reaktionsfähiger Körper (vgl. S. 463), der sich nur unter ganz bestimmten Bedingungen vor weiterer Umwandlung bewahren läßt. Man stellt ihn dar (S. 470) durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff:



Kohlenoxychlorid entsteht auch durch Oxydation des Chloroforms und wird technisch so gewonnen, daß man ein Gemisch von Chlorgas und Kohlenoxydgas dem direkten Sonnenlichte aussetzt. Von dieser Bildungsweise stammt der Name Phosgen (vom griechischen $\varphi\omega\varsigma$, *phos*, das Licht, und $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\omega$, *gennaō*, ich erzeuge); zur Nachahmung im Laboratorium eignet sich diese Bereitungsweise nicht, da reines Kohlenoxyd zu kostspielig herzustellen ist und das aus glühenden Kohlen gewonnene Kohlenoxyd leicht Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffe mit sich führt, die bei der Belichtung mit Chlorgas zu sehr heftigen Explosionen führen können.

Eigen-
schaften des
Phosgens. Das Chlorkohlenoxyd (Karbonylchlorid, Kohlenoxychlorid, Dichlormethanal) bildet eine wasserhelle, bei $+8^\circ$ siedende Flüssigkeit, die bei 0° das spezifische Gewicht 1,432 besitzt.

Bei Zimmertemperatur ist das Chlorkohlenoxyd also luftförmig; das Gas besitzt einen sehr durchdringenden, unangenehm erstickenden Geruch; von heißem Wasser wird es rasch in Salzsäure und Kohlendioxyd zerlegt. Es ist sehr leicht löslich in Eisessig sowie in Benzol, Toluol und anderen Kohlenwasserstoffen. Metalle, z. B. Kalium, Zink, Zinn, Arsen, Antimon, entziehen bei höherer Temperatur dem Chlorkohlenoxyd sein Chlor; bei niedrigerer Temperatur wird das Phosgen durch Antimon nicht verändert und läßt sich daher durch Antimonpulver von beigemengtem Chlor befreien.

Kohlenoxybromid COBr_2 erhält man aus Tetrabromkohlenstoff durch Verseifung mit 98 proz. Schwefelsäure bei 150° . Es bildet eine farblose Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,45 bei 15° , welche im Licht und in der Wärme leicht Brom abspaltet und bei $64\frac{1}{2}^\circ$ unter beginnender Zersetzung siedet. Gegen Oxydationsmittel ist es sehr empfindlich, gegen Wasser dagegen beständiger als Phosgen (Bartal).

Kohlenoxybromid.

Bei der Darstellung des Tetrachlorkohlenstoffs aus Schwefelkohlenstoff (S. 466) entsteht als Zwischenprodukt Kohlenthiochlorid CSCl_2 als rote, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt $73\frac{1}{2}^\circ$.

Kohlenthiochlorid.

Technik und Experimente mit den Verbindungen von Kohlenstoff mit Stickstoff, Schwefel und Halogenen.

500 g grob gepulvertes gelbes Blutlaugensalz werden in einem gut ventilierten Raume mit einem Gemisch von 350 g konzentrierter Schwefelsäure und 650 ccm Wasser in einer Retorte mit kurzem aufsteigendem Kühler auf dem Gasofen erhitzt. Die aus dem Kühler luftförmig entweichenden Blausäuredämpfe leitet man durch zwei große, mit Chlorcalcium gefüllte U-Röhren, die in Wasser von 35° gestellt sind, und verdichtet sie dann in einer Kältemischung. Man rektifiziert sie, um geringe Mengen von Wasser und von Cyanammonium zu entfernen, über Phosphorpenoxyd. Nur die ganz reine Säure läßt sich in verschlossenem Gefäße ohne Veränderung aufbewahren (Nef); die wässerige Säure hält sich besser, wenn man ihr auf je 100 ccm einen Tropfen verdünnte Mineralsäure zusetzt.

Darstellung von Blausäure.

Der Versuch, welcher die glänzende und ohne Explosion stattfindende Verbrennung des Schwefelkohlenstoffs im Stickoxydgase zeigt, wurde bereits bei Stickoxyd beschrieben (S. 204). Um aber die heftige Explosion zu zeigen, welche stattfindet, wenn man ein Gemenge von Sauerstoff und Schwefelkohlenstoff mit einem brennenden Körper berührt, bringt man in eine mit Sauerstoffgas gefüllte Literflasche einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, verschließt hierauf die Flasche mit dem Stopfen, schüttelt tüchtig, umwickelt sie hierauf sehr sorgfältig bis zum Halse herauf mit einem starken Tuche, befestigt einen brennenden Span an einem Stocke, öffnet die Flasche und führt den brennenden Span in ihre Mündung. Die Explosion erfolgt augenblicklich und ist gewöhnlich so heftig, daß das Tuch gewaltsam zerrissen und die Flasche in viele Stücke zertrümmert wird. Dieser Versuch ist daher nur mit großer Vorsicht anzustellen.

Explosion mit Schwefelkohlenstoff.

Um das für die auf S. 466 beschriebenen Reaktionen notwendige saure Kaliumsalz der Amidomethandisulfosäure zu gewinnen, werden 100 g 99 proz. Cyankalium gröblich zerstoßen und in eine Kaliumdisulfidlösung eingetragen, welche durch Sättigen einer Lösung von 150 g Ätzkali in 600 g Wasser mit Schwefeldioxyd dargestellt ist. Nachdem man das Cyankalium durch Umschütteln in Lösung gebracht hat, erwärmt man auf einem Wasserbade, wobei die anfangs saure Flüssigkeit nach einer halben Stunde alkalische Reaktion annimmt. Nun säuert man vorsichtig mit Salzsäure an, erwärmt wieder und wiederholt diese Behandlung so lange, bis die Flüssigkeit sauer bleibt. Die Operation nimmt $1\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden in Anspruch. Aus der erkalteten Lösung wird durch konzentrierte Salzsäure das schwer lösliche Sulfosalz ausgefällt und nach einigen Stunden abgesaugt. Die Ausbeute beträgt 150 g.

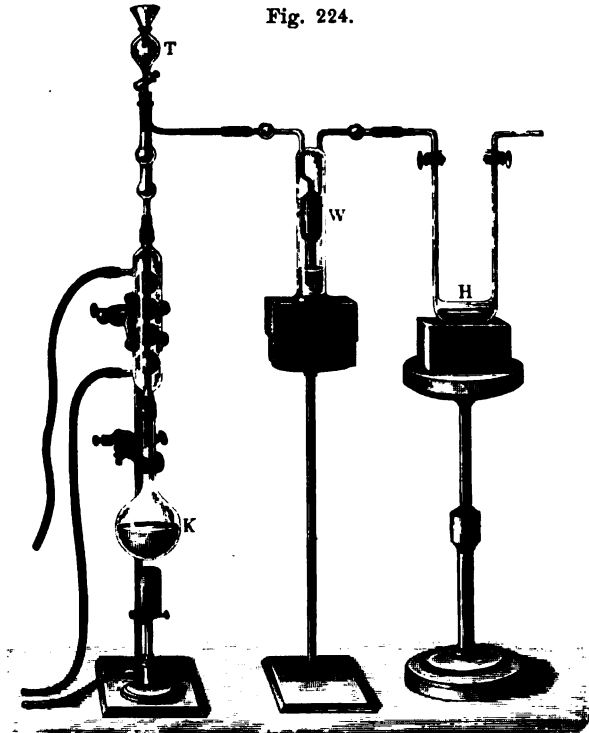
Darstellung des sauren amidomethandisulfosauren Kaliums.

100 ccm Tetrachlorkohlenstoff werden in einem Rundkolben *K* von 300 ccm Inhalt im kochenden Wasserbade zum lebhaften Sieden erhitzt und aus einem Tropftrichter *T* mit zur Spitze ausgezogenem Halse 120 ccm 80 proz. rauchende Schwefelsäure in der durch beistehende Zeichnung

Darstellung des Phosgens.

(s. Fig. 224) erläuterten Weise so zugegeben, daß jeder Tropfen des Anhydrids zuerst in dem senkrecht stehenden Kugelkühler mit den aufsteigenden Dämpfen des Tetrachlorids in innige Berührung gelangt und dann erst in das Siedegefäß herabfällt. Das in regelmäßigem Strome entwickelte Phosgen wird in einer ganz aus Glas geblasenen Waschflasche *W* mit wenig¹⁾ konzentrierter Schwefelsäure gewaschen, um die Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und Pyrosulfurylchlorid zurückzuhalten, und in einer mit Kältemischung umgebenen Hofmann'schen Vorlage *H* (S. 272) verdichtet. Die Waschflasche erwärmt sich leicht etwas, so] daß man sie zweckmäßig in ein Becherglas mit kaltem Wasser einstellt. Bei den Verbindungen muß Glas

Fig. 224.



Apparat zur Darstellung von Phosgen.

K Kolben mit CCl_4 ; T Tropftrichter mit Schwefeltrioxyd; W Waschflasche mit Schwefelsäure; H Hofmann'sche Vorlage zur Kondensation des Phosgens.

an Glas stoßen; die Dichtungen stellt man am besten nur durch Gummischlauchstücke her.

Das Phosgen verdichtet sich nach diesem Verfahren sehr leicht, da es mit keinerlei anderen Gasen verunreinigt ist. Die Ausbeute an rohem Kohlenoxychlorid entspricht 90 Proz. der Theorie. Man rektifiziert das Destillat, indem man das Siedegefäß mit der Hand erwärmt, das gasförmige Phosgen nochmals durch Schwefelsäure streichen läßt und in einer Kältemischung

¹⁾ Eine hohe Schicht Säure würde Druck im Apparate erzeugen und das Zufließen des Anhydrids dadurch verhindern.

kondensiert. Ein wenig Tetrachlorkohlenstoff und Pyrosulfurylchlorid, die das rohe Phosgen verunreinigen, bleiben bei der Rektifikation zurück.

Für die Aufbewahrung des Chlormethyls, des Phosgens und des Fluorkohlenstoffs dienen die schon beim Schwefeldioxyd (S. 272) besprochenen Apparate zur Kondensierung unvollkommener Gase.

Aufbewahrung niedrig siedender Flüssigkeiten.

Silicium, Si.

Synonyma: Kiesel; *Silicon* (engl.); Кремний (*kremni*, russ.); *Silicio* (span.).

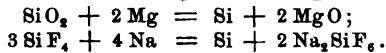
Atomgewicht Si = 28,18. Molekulargewicht unbekannt. Spezifisches Gewicht 2,49. Vierwertig.

Das Silicium gehört zu den verbreitetsten irdischen Grundstoffen; seine Sauerstoffverbindung bildet den Hauptbestandteil der meisten Felsarten, vornehmlich der Urgesteine. Dem Gewichte nach besteht daher mehr als ein Viertel unserer ganzen Erdrinde aus Silicium (S. 60).

Vorkommen.

Silicium entsteht bei dem Hochofenprozesse durch Reduktion kiesel-säurehaltiger Erze und bildet daher einen Bestandteil des Roheisens. In großen kompakten Stücken erhält man es durch Reduktion von Siliciumdioxyd mittels Calciumkarbid im elektrischen Ofen. Bei verhältnismäßig niedriger Temperatur gewinnt man es mit Hilfe von Metallen wie Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium. Diese Leichtmetalle scheiden das Silicium sowohl aus seinem Oxyd, als aus seinen Halogenverbindungen ab:

Bildung.



Das Silicium krystallisiert regulär (S. 87, Klasse 1). Es bildet vollkommen undurchsichtige, metallglänzende, grauschwarze Krystallblätter, sehr ähnlich dem Graphit, oder lange, sechsseitige, eisengraue, im reflektierten Lichte rötliche und wie Eisenglanz irisierende Stäbe mit rinnenförmig einspringenden Winkeln. Diese bestehen aus Oktaedern, die durch Zwillingbildung aneinander gereiht sind. Es ist härter als Glas, zeigt das spezifische Gewicht 2,49 und ist ein vollkommener Leiter der Elektrizität. Fein zerrieben gibt es ein dunkelbraunes Pulver. Es ist schwer verbrennlich, wie Graphit. In stärkster Weißglut schmilzt es und erstarrt beim Erkalten krystallinisch; es ist auch erheblich flüchtiger als Kohlenstoff (Vigouroux, Acheson). Krystallisiertes Silicium wird von Flußsäure nur langsam gelöst, leichter wenn diese mit Salpetersäure vermischt ist. Starke Alkalilauge löst Silicium beim Erwärmen unter Wasserstoffentwicklung auf. Mit kohlen-saurem Kalium zum Glühen erhitzt, bildet es unter Feuererscheinung und Kohleabscheidung Kaliumsilikat. In trockenem Chlorgase gelinde geglüht, verbrennt es vollständig zu flüssigem Chlorsilicium. In feuchtem Chlorgase geglüht, geht es in Siliciumdioxyd über. Freies Fluor führt das Silicium schon ohne äußere Erwärmung unter Feuererscheinung in Fluorsilicium SiF_4 über.

Eigenschaften des krystallisierten Siliciums.

Das amorphe Silicium bildet dagegen ein dunkelbraunes, wie Kohle abfärbendes Pulver, leitet die Elektrizität nicht, löst sich in

Eigenschaften des amorphen Siliciums.

Flußsäure und verbrennt beim Erhitzen namentlich im Sauerstoffgase leicht zu Siliciumdioxid. Beim starken Erhitzen unter Luftabschluß, sowie beim Umkrystallisieren aus geschmolzenem Zink oder Aluminium geht es in die krystallisierte Modifikation über. Die Löslichkeit des Siliciums in Zink beträgt bei 850° 1,62 Proz., bei 600° nur 0,06 Proz.

Geschichtliches.

Das amorphe Silicium wurde zuerst von Berzelius 1823 dargestellt, das krystallisierte von H. Sainte-Claire Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studiert.

Siliciumdioxid, SiO_2 .

Synonyma: Kieselsäureanhydrid, Kieselerde, Kieselsäure; Silice, Anhydride silicique (franz.); Silica, Silicious earth (engl.); Кремневая кислота (kremnjewaja kislota, russ.); Anhidrido silicico, Silice (span.).

Molekulargröße unbekannt; $\text{SiO}_2 = 59,94$. Spezifisches Gewicht des Bergkrystalles (Wasser = 1) 2,6, des Tridymits 2,3 bis 2,4, der amorphen Kieselerde 2,2. Prozentische Zusammensetzung: 52,99 Proz. Sauerstoff, 47,01 Proz. Silicium.

Vorkommen.

Siliciumdioxid (Kieselerde) und kiesel-saure Salze (Silikate) gehören zu den verbreitetsten Körpern auf der Erde; sie finden sich besonders in zahlreichen Mineralien und Gebirgsarten. Alle Gesteine, in denen der Kalk nicht den Hauptbestandteil ausmacht, bestehen zum größten Teile aus Kieselerde oder aus Silikaten. Siliciumdioxid findet sich krystallisiert mehr oder weniger rein als Bergkrystall, Quarz, Amethyst, Quarzsand, Sandstein, in den Kieselsteinen, krystallinisch im Jaspis und Chalcedon, amorph und wasserhaltig im Opal, Kieselsinter und Kieselgur, während Achat in seinen verschieden gefärbten Schichten Chalcedon mit Amethyst enthält. Mineralien und Gebirgsarten, welche aus Silikaten bestehen, sind unter anderen: Feldspat, Hornblende, Augit, Granat, Granit und Tonschiefer. Kieselsäure ist ferner ein Bestandteil aller Mineralquellen und besonders des Wassers vulkanischer Gegenden; so findet sie sich in den heißen Quellen des Reikums und im kochenden Geysir auf Island, an deren Ausflußöffnungen sich beträchtliche Inkrustationen von Kieselsäure (Kieselsinter) bilden. Erwähnenswert ist ferner das Vorkommen der Kieselerde als Hüttenprodukt in den Spalten des Gestelles und den Eisensauen der Hochöfen. Diese Kieselerde stellt seidenglänzende Fasern dar, die in konzentrischen Lagen um einen Mittelpunkt gruppiert sind.

In den Halmen der Cerealien und gewisser Equisetaceen.

Auch im Pflanzenreiche sind Kieselerde und Silikate sehr verbreitet; die Asche aller Pflanzen enthält geringe Mengen davon. In erheblicher Menge finden sie sich in der Asche der Halme der größeren Gräser, in den Halmen der Cerealien, im Schachtelhalme, Bambusrohr, in der glänzenden Rinde des sogenannten spanischen Rohres und in gewissen Equisetaceen, so *Equisetum hiemale* und *arvense*. Wegen des großen Kieselerdegehaltes der Asche dieser Pflanzen (über die Hälfte des Gewichtes der Asche von *Equisetum* besteht aus Kieselerde, und die Asche von *Calamus Rotang* [spanisches Rohr] besitzt geradezu die Zusammensetzung eines Calcium-Magnesiumsilikats)

wird dieselbe häufig zum Schleifen und Polieren benutzt. Im Tierreiche treten zwar Kieselerde und Silikate mehr zurück, doch finden sie sich auch hier in erheblicher Menge als Bestandteil des Panzers gewisser Infusorien: das Residuum der Verwesung dieser Tiere ist der Kieselgur oder die Infusorienerde, wie sie z. B. bei Berlin und bei Oberohe in der Lüneburger Heide mit 87 Proz. Kieselerde vorkommt. In den höheren Tierklassen findet sich die Kieselerde vorzüglich in den Vogelfedern, in welchen sie bei den körnerfressenden Vögeln oft an 40 Proz. der Asche der Federn ausmacht, außerdem auch in den Haaren der Tiere und des Menschen. Auch in den übrigen Geweben und im Blute der Tiere ist Kieselerde nachgewiesen, jedoch nur in äußerst geringen Spuren.

In Infusorienpanzern und Vogelfedern.

Kieselerde läßt sich künstlich erhalten durch Zersetzen von Orthokieselsäureäthylester mit Wasser, sowie, wenn auch nicht in so reinem Zustande, durch Fällen von Wasserglas mit Salzsäure (vgl. S. 475).

Darstellung.

Die reinste kristallisierte Kieselerde ist das unter dem Namen Bergkrystall bekannte Mineral. Der Bergkrystall stellt farblose, vollkommen durchsichtige, oft große, dem hexagonalen Systeme (S. 87,

Eigenschaften.

Fig. 225.

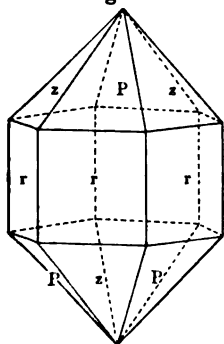


Fig. 226.

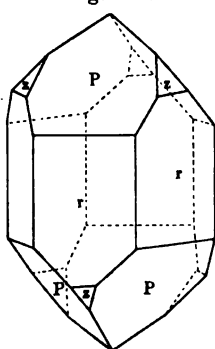
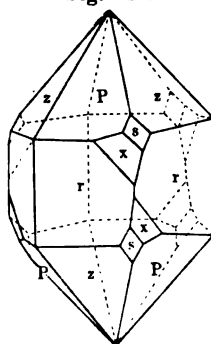


Fig. 227.



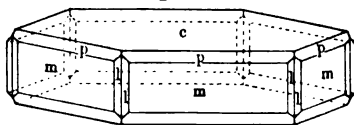
Quarzkristalle.

$$r = (10\bar{1}0), P = (10\bar{1}1), z = (01\bar{1}1), s = (11\bar{2}1), x = (51\bar{6}1).$$

Klasse 11) angehörige Krystalle dar, gewöhnlich eine Kombination des Prismas r mit den beiden Rhomboëdern P und z darbietend (Fig. 225 und 226), oft mit den tetartoëdrischen Flächen s und x . In Fig. 227, einem sogenannten Rechtsquarz, liegen diese Flächen rechts von P ,

Bergkrystall.

Fig. 228.



Tridymitkrystall.

$$c = (0001), m = (10\bar{1}0), p = (1011), l = (54\bar{9}0).$$

während sie bei einem Linksquarz hier fehlen und dagegen links von P auftreten würden. Dementsprechend drehen die Krystalle in der

Richtung der Hauptachse einfallendes polarisiertes Licht nach rechts, bzw. nach links. Der Bergkrystall besitzt eine bedeutende Härte, ritzt Glas, schmilzt auch in den höchsten Temperaturen unserer Schmelzöfen nicht, wohl aber im Knallgebläse, und ist überhaupt eine in hohem Grade unveränderliche Substanz. Nur von Flußsäure wird er ziemlich lebhaft angegriffen; auch Alkalien wirken ein.

Tridymit.

Eine andere Modifikation des Siliciumdioxys von derselben Härte, aber niedrigerem spezifischem Gewicht ist der Tridymit (vom griechischen *τριδυμοι*, *tridy moi*, die Drillinge). Er kommt selten in einfachen, gewöhnlich in kompliziert zusammengesetzten und dann mehrfach miteinander verwachsenen tafelförmigen Krystallen (Drillingen) vor, besitzt anscheinend hexagonale Symmetrie, gehört aber in Wirklichkeit dem rhombischen System an (Fig. 228, a. v. S.).

Amorphe Kiesel-erde.

Amorphe Kieselerde ist ein weißes, sehr leichtes, sich rauhfühnendes und zwischen den Zähnen knirschendes Pulver, welches durch Glühen eine große Härte erlangt. In chemischer Beziehung unterscheidet sich die amorphe Kieselerde von der krystallisierten dadurch, daß erstere von wässrigen Lösungen der kaustischen Alkalien aufgelöst wird, während dies bei der krystallisierten kaum der Fall ist. Löst man Opal in Kalilauge, so hinterbleibt zuweilen ein krystallinisches Pulver von Tridymit. Im Knallgasgebläse schmilzt das Siliciumdioxyd bei 1700° zu einem durchsichtigen Glase, welches sich blasen und zu Röhren ausziehen läßt.

Kieselglas, Hanauer Glas.

Das geschmolzene und glasartig erstarrte Siliciumdioxyd zeichnet sich aus durch seinen ganz außerordentlich geringen Ausdehnungskoeffizienten

Fig. 229.

*Dialysator.*

0,0000005; das ist der 18. Teil des linearen Ausdehnungskoeffizienten gewöhnlichen weichen Glases und der 12. Teil desjenigen des besten Apparatenglases. Aus diesem Grunde springt glasiges Siliciumdioxyd niemals selbst durch die schroffsten Temperaturänderungen. Nachdem schon im Jahre 1839 Gaudin die Herstellung von Fäden aus geschmolzenem Bergkrystall geglückt war, werden seit dem Jahre 1900 Hohlgefäße aus geschmolzenem Quarz von Heräus in Hanau und von Siebert u. Kühn in Kassel fabrikmäßig hergestellt. Diese Gefäße können glühend in kaltes Wasser oder in flüssige Luft eingetaucht werden, ohne Schaden zu leiden; sie vertragen die schroffste Erhitzung bis gegen 1700° und sind nicht hygroskopisch.

In optischer Hinsicht zeichnet sich der geschmolzene Quarz dadurch aus, daß er auch die ultravioletten Strahlen durchläßt. Alle diese merkwürdigen Eigenschaften machen die Geräte aus Kieselglas oder Hanauer Glas sehr wertvoll für den Chemiker und Physiker.

Versetzt man die konzentrierte wässrige Auflösung eines kiesel-sauren Alkalis (Wasserglas) mit einer geringen Menge Salzsäure oder einer anderen Säure, so erstarrt die ganze Flüssigkeit zu einer Gallerte, die sich jedoch in überschüssig zugesetzter Säure wieder auflöst; eine verdünnte Lösung bleibt überhaupt klar. Aus dieser Löslichkeit in Wasser erklärt sich das Vorkommen der Kieselsäure in Quell- und Mineralwässern, in den heißen Quellen auf Island, und die allmähliche Abscheidung aus diesen in der Form des Kieselsinters. Um die lösliche Kieselsäure von der Hauptmasse der beigemengten Substanzen zu scheiden, bringt man die Mischung von Wasserglas und überschüssiger Salzsäure in einen Dialysator (Fig. 229), ein Gefäß mit halb durchlässiger Scheidewand (tierische Blase, Pergamentpapier). Die Salzsäure und das Chlornatrium haben ein bedeutendes Diffusionsvermögen (S. 38), die Kieselsäure aber so gut wie keines.

Lösliche Kieselsäure.

Vor-kommen.

Darstellung.

Auf ähnliche Weise lassen sich zahlreiche andere Trennungswirkungen hervorrufen, und es gilt als allgemeine Regel, daß krystallisierbare Stoffe ein großes, amorphe und gallertartige dagegen ein geringes Diffusionsvermögen besitzen. Man hat erstere daher Krystalloid- und letztere Kolloid-substanzen, den Vorgang der Trennung aber Dialyse genannt. Dieses von Graham ermittelte merkwürdige Verhalten der verschiedenen Stoffe ist praktischer Verwertung vielfach fähig. Ganz reine lösliche Kieselsäure läßt sich freilich so nicht erhalten, da diese koaguliert, bevor die ihre Lösung bedingenden Fremdstoffe völlig entfernt sind (Jordis und Kanter).

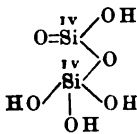
Dialyse.

Die einfachsten Silikate leiten sich von der Orthokieselsäure H_4SiO_4 oder von der Metakieselsäure H_2SiO_3 ab; zu der ersten Reihe gehört z. B. der Olivin, der Phenakit, der Dioptas, zur zweiten Reihe (Metasilikate) der Wollastonit, Augit, Smaragd. Andere Silikate leiten sich von der Granatsäure $H_4Si_3O_8$ oder von anderen Polykieselsäuren der allgemeinen Form $mH_4SiO_4 - nH_2O$ ab.

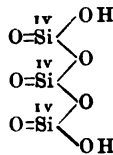
Ortho- und Metakieselsäure.

Für $m = 2$, $n = 2$ und für $m = 3$, $n = 5$ z. B. kommen den entsprechenden Verbindungen $H_4Si_2O_6$ und $H_4Si_3O_7$ folgende Konstitutionsformeln zu:

Polykiesel-säuren.



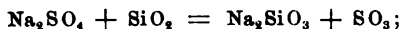
Leucitsäure



Albitsäure (Tschermak).

Die Kieselsäure gilt als eine sehr schwache Säure, die Lackmus kaum rötet, und deren Salze in wässriger Lösung schon durch Kohlensäure zerlegt werden. In der Glühhitze ändern sich diese Verhältnisse vollkommen, indem Kieselerde nicht nur geschmolzene Soda unter Aufschäumen zersetzt, sondern sogar Natriumsulfat:

Stärke der Kieselsäure.



das Schwefeltrioxyd spaltet sich dabei in der Hitze in Schwefeldioxyd und Sauerstoff (S. 260).

Silikat-
analyse.

Daß die Silikate eine sehr verschiedenartige Konstitution besitzen, erhellt schon daraus, daß viele derselben auch durch die stärksten Säuren bei Kochhitze nicht zersetzt werden, während andere mit Säuren leicht reagieren. Metasilikate hinterlassen dabei pulverige oder körnige Kieselsäure (Vernadsky), Orthosilikate geben eine Lösung, die bald gallertartig gerinnt. Beim Abdampfen solcher Lösungen zur staubigen Trockne wird die Kieselsäure in unlöslicher Form abgeschieden und kann so zur Wägung gebracht werden. 1 bis 4 Proz. der vorhandenen Kieselerde pflegen dabei in das Filtrat zu gehen; beim nochmaligen Eindampfen zur staubigen Trockne und Aufnehmen mit Salzsäure bleibt auch diese Restmenge unlöslich zurück (Hillebrand).

Auf-
schließen.

Die Zerlegung eines Silikats durch Säuren oder Alkalien, wobei die Kieselsäure entweder abgeschieden wird oder sich mit dem Alkali verbindet, ist eine Operation, die man Aufschließen nennt. Man bewirkt das Aufschließen gewöhnlich durch Schmelzen mit Soda (oder der leichter flüssigen Mischung von Soda und Pottasche); für die Alkalianalyse aber durch Glühen mit Calciumkarbonat unter Zusatz von etwas Salmiak. Auch durch Flußsäure oder Fluorammonium werden alle Silikate zerlegt (vgl. S. 336 u. 338); setzt man etwas konzentrierte Schwefelsäure hinzu, so verflüchtigt sich sämtliches Silicium als Fluorid (vgl. S. 479), und die Basen hinterbleiben als Sulfate.

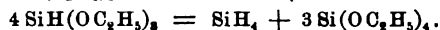
Siliciumwasserstoffgas, SiH₄.

Synonyma: Hydrogène silicié gazeux (franz.); Hydrogen silicide, Siliconmethane, Siliconhydride (engl.); Кремнистый водород (kremnisti wodorod, russ.); Hidrógeno siliciado (span.).

Molekulargewicht SiH₄ = 32,18. Prozentische Zusammensetzung: 87,57 Proz. Silicium, 12,43 Proz. Wasserstoff.

Bildung.

Siliciumwasserstoffgas bildet sich durch die Behandlung von Siliciumtriäthylhydrür Si(C₂H₅)₃H mit Natrium (Friedel und Ladenburg):



Darstellung.

Löst man Siliciummagnesium in verdünnter Salzsäure, so entwickelt sich ein Gemisch von Wasserstoffgas und Siliciumwasserstoffgas, vermischt mit den selbstentzündlichen Dämpfen des flüssigen Siliciumwasserstoffs (s. unten). Man verdichtet die beiden Siliciumverbindungen in einem durch flüssige Luft gekühlten Gefaße. Bei vorsichtiger Wärmezufuhr schmilzt das weiße krystallinische Kondensat; dann gerät es ins Sieden und es geht reines Siliciumwasserstoffgas über.

Eigen-
schaften.

Siliciumwasserstoff SiH₄ ist ein farbloses Gas, welches bei -11° unter einem Drucke von etwa 50 Atmosphären zur Flüssigkeit verdichtbar ist; der kritische Punkt liegt bei 0°. Es entzündet sich schon bei geringer Temperaturerhöhung und verbrennt unter Bildung eines weißen Rauches von Siliciumdioxid; hält man einen kalten Körper in die Flamme (Porzellanschälchen mit Wasser), so bildet sich darauf ein brauner Fleck von amorphem Silicium. In der Hitze ist das Gas nicht beständig: durch eine Röhre geleitet, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, setzt es einen spiegelnden Anflug von amorphem Silicium in der Röhre ab. Durch Ätzkali wird es unter Vermehrung seines Volumens zersetzt; im Chlorgase entzündet es sich.

Flüssiger
Silicium-
wasserstoff.

Das Silicium zeigt eine auffallende Ähnlichkeit mit dem Kohlenstoff auch darin, daß sich komplexe Verbindungen herstellen lassen, in denen

mehrere Siliciumatome miteinander kettenartig verknüpft sind. Die dem Äthan entsprechende Verbindung liegt in dem bei der Darstellung des Siliciumwasserstoffgases als Nebenprodukt gewonnenen flüssigen Siliciumwasserstoff Si_2H_6 vor, einer farblosen, in Wasser wenig löslichen Flüssigkeit, welche bei -138° krystallinisch erstarrt und bei $+52^\circ$ siedet (Moissan und Smiles). Der flüssige Siliciumwasserstoff ist selbstentzündlich, und sein Dampf verleiht daher dem rohen Siliciumwasserstoffgase ähnliche Eigenschaften, wie sie das rohe Phosphorwasserstoffgas besitzt (S. 354, 367 u. Fig. 164).

Siliciumoxalsäure, $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_4 = 121,88$, bildet sich bei der Zersetzung des Siliciumhexachlorids Si_2Cl_6 durch Eiswasser. Sie enthält 52,11 Proz. Sauerstoff, 46,25 Proz. Silicium und 1,64 Proz. Wasserstoff, ist weiß, amorph und besitzt reduzierende Eigenschaften. Solche kommen auch dem aus Siliciumchloroform (S. 478) mit Eiswasser entstehenden Siliciumameisensäureanhydrid $\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_3$ zu, welches mit starken Basen unter Wasserstoffentwicklung leicht in Silikate übergeht.

Silicium-oxalsäure.

Silicium-ameisensäureanhydrid.

Verbindungen des Siliciums mit Stickstoff und mit Schwefel.

So wie das Bor, verbindet sich auch das Silicium in hoher Temperatur direkt mit dem Stickstoff der Atmosphäre. Das Stickstoffsilicium stellt eine lockere, faserige, weiße bis bläuliche, dem Bergkork (einem feinflzigen Asbest) ähnliche Masse dar, welche, mit Kalihydrat geschmolzen, reichlich Ammoniak entwickelt. Bei Gegenwart von Wasserdampf und Kohlendioxyd geglüht, zerfällt es in kohlen-saures Ammonium und amorphe Kieselerde. Es zersetzt übrigens schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählich das Wasser und fängt in feuchtem Zustande bald an, nach Ammoniak zu riechen.

Stickstoffsilicium.

Siliciumdisulfid SiS_2 wird durch Eintragen von amorphem Silicium mit Schwefel in einen glühenden Tiegel oder durch Überleiten der Dämpfe des Schwefels über ein glühendes Gemenge von Kieselerde und Kohle erhalten. Im luftleeren Raume erhitzt, sublimiert es in weißen, seideglänzenden Nadeln, die durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzt werden.

Siliciumdisulfid.

Verbindungen des Siliciums mit den Halogenen.

Siliciumtetrachlorid, SiCl_4 .

Synonyma: Tétrachlorure de silicium (franz.); Silicon chloride (engl.); Тетрахлористый кремний (tetrachloristi kremni, russ.); Tetrachloruro de silicio (span.).

Molekulargewicht $\text{SiCl}_4 = 168,90$. Schmelzpunkt -89° . Siedepunkt 58° . Spezifisches Gewicht 1,52 bei 0° . Dampfdichte 170,78 ($\text{H}_2 = 2$); 5,939 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 83,31 Proz. Chlor, 16,69 Proz. Silicium. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Siliciumtetrachloriddampf wiegen 0,7681 g und enthalten rund 200 ccm Chlorgas und 0,1257 g Silicium.

Man erhält das Siliciumchlorid durch Erhitzen von Silicium in einem Strome von Chlorgas, oder indem man ein Gemenge von Kieselerde und Kohle im Chlorgasstrome glüht.

Darstellung.

Das Siliciumchlorid stellt eine farblose, bewegliche Flüssigkeit dar, welche an der Luft saure, weiße Dämpfe ausstößt und bei $57,6^\circ$ siedet

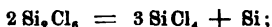
Eigenschaften.

(Thorpe). In Berührung mit Wasser zersetzt es sich in Chlorwasserstoff und Kieselerde:



Silicium-
hexachlorid.

Siliciumhexachlorid $\text{Si}_2\text{Cl}_6 = \text{Cl}_3\text{Si-SiCl}_3$ bildet sich, wenn Siliciumchlorid wiederholt bei sehr hoher Temperatur über geschmolzenes Silicium geleitet wird, leichter aber beim gelinden Erwärmen von Siliciumhexajodid mit Quecksilberchlorid. Es bildet bei niedriger Temperatur farblose Krystallblätter, welche bei -1° zu einer leicht beweglichen, bei $145\frac{1}{2}^\circ$ siedenden Flüssigkeit schmelzen. In der Glühhitze zerfällt es in Siliciumtetrachlorid und Silicium:

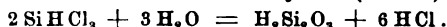


mit Eiswasser bildet es Siliciumoxalsäure (vgl. S. 477):



Silicium-
chloroform.

Wenn man krystallisiertes Silicium in einem Strome von Chlorwasserstoffgas nicht ganz bis zum Glühen erhitzt, so bildet sich neben Siliciumchlorid das Siliciumchloroform SiHCl_3 , ein Siliciumchlorid, in welchem ein Atom Cl durch H ersetzt ist. Es stellt eine farblose, sehr leicht bewegliche Flüssigkeit von heftigem Geruche und dem spezifischen Gewichte 1,3 dar, an der Luft stark rauchend und alles mit einem weißen Hauche belegend. Sein Siedepunkt liegt bei $+33^\circ$. Sein Dampf, mit Luft gemengt, ist explosiv, sehr leicht entzündlich, und verbrennt mit grünlicher Flamme zu Kieselerde und Salzsäure. Durch ein glühendes Rohr geleitet, wird es in amorphes Silicium, Siliciumchlorid und Chlorwasserstoff umgesetzt. Von Wasser wird es schon bei 0° momentan in Siliciumameisensäureanhydrid (S. 477) verwandelt:



Chlor führt es unter Salzsäurebildung in Siliciumchlorid über.

Das Siliciumchloroform bildet sich auch bei der Einwirkung von Siliciumwasserstoff auf Phosphorchlorid, Antimonchlorid oder Zinnchlorid.

Silicium-
oxychlorid.

Siliciumoxychlorid $\text{Si}_2\text{OCl}_2 = \text{Cl}_2\text{Si-O-SiCl}_2$ entsteht zugleich mit anderen wenig gekannten Oxychloriden, wenn der Dampf von Siliciumchlorid mit atmosphärischer Luft oder mit Sauerstoffgas durch eine stark erhitzte Porzellanröhre geleitet wird. Die farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit siedet bei 137° und zersetzt sich mit Wasser in Kieselerde und Salzsäure.

Silicium-
thiochlorid.

Siliciumthiochlorid SiSCl_2 bildet sich, wenn ein Gemisch von Schwefelwasserstoff und Siliciumtetrachloriddampf durch ein schwach glühendes Rohr geleitet wird. Es krystallisiert aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, bei 75° schmelzenden Prismen und destilliert unter $22\frac{1}{2}$ mm Druck bei 92° . Mit Wasser reagiert es heftig; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck spaltet es sich in Siliciumdisulfid und Siliciumtetrachlorid (Blix und Wirbelauer).

Silicium mit
Brom und
Jod.

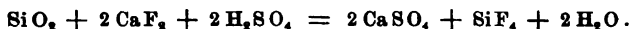
Das Siliciumtetrabromid SiBr_4 ist farblos, schmilzt bei -12° und siedet bei $+153\frac{1}{2}^\circ$; das spezifische Gewicht beträgt 2,82. Siliciumtetrajodid SiJ_4 bildet farblose Oktaëder vom Schmelzpunkt $120\frac{1}{2}^\circ$ und siedet bei 290° ; durch molekulares Silber geht es bei 300° in Siliciumhexajodid Si_2J_6 über. Siliciumbromoform SiHBr_3 hat das spezifische Gewicht 2,7 und siedet bei 110° ; das Siliciumjodoform SiHJ_3 besitzt das spezifische Gewicht 3,31 und siedet bei 220°

Siliciumtetrafluorid, SiF₄.

Synonyma: Tétrfluorure de silicium (franz.); Silicon fluoride (engl.); Тетрафтористый кремний (tetrafloristi kremni, russ.); Tetrafluoruro de silicio (span.).

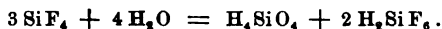
Molekulargewicht SiF₄ = 108,82. Schmelzpunkt - 77°. Siedepunkt - 65° (Überdruck 181 mm). Gasdichte 102,86 (H₂ = 2); 3,57 (Luft = 1). Prozentische Zusammensetzung: 72,84 Proz. Fluor, 27,16 Proz. Silicium. Zusammensetzung nach dem Volumen: 100 ccm Siliciumtetrafluorid wiegen 0,4617 g und enthalten rund 200 ccm Fluorgas neben 0,1259 g Silicium.

Siliciumfluorid erhält man durch Erhitzen eines Gemenges von Darstellung.
Fluorcalcium und Kieselerde mit konzentrierter Schwefelsäure:



Über Quecksilber aufgefangen (S. 300), bildet das Fluorsilicium ein Eigenschaften.
farbloses, stechend riechendes, an der Luft dicke weiße Dämpfe ausstoßendes Gas.

Mit Wasser zersetzt es sich sogleich; es scheidet sich Kieselsäurehydrat aus, und es bleibt eine eigentümliche Säure gelöst. Der Analogie mit dem Siliciumchloride nach müßte Fluorsilicium und Wasser Flußsäure und Kieselsäure geben, in Wirklichkeit aber tritt bei der Zersetzung ein Teil unzersetzten Fluorsiliciums an den durch die Zersetzung gebildeten Fluorwasserstoff und bildet damit die Kieselfluorwasserstoffsäure: Kieselfluorwasserstoffsäure.



Die Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine starke Säure, deren Salze in saurer Lösung sehr beständig sind, mit Alkalien aber zerfallen unter Bildung von Alkalifluorid und freier Kieselsäure.

Kieselfußsäure wird als Nebenprodukt gewonnen beim Porösmachen von Tonwaren und beim Reinigen des Graphits. Eine 1- bis 2proz. Lösung, durch Destillation mit gespanntem Dampf gereinigt, dient unter dem Namen Montanin als Antiseptikum gegen Pilzwucherungen an Wänden (Prior). Verwendung der Kieselfußsäure.

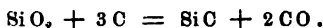
Siliciumfluoroform SiHF₃ (Schmelzpunkt - 110°, Siedepunkt - 80°) wird durch doppelte Umsetzung von Siliciumchloroform mit Siliciumfluoroform. Siliciumfluoroform.
Titanetrafluorid bei 100 bis 120° gewonnen. Es ist ein farbloses, brennbares Gas, welches in Mischung mit Luft explodiert unter Bildung von Kieselfußsäure und beim Aufbewahren schon in der Kälte unter Abscheidung von braunem Silicium in Wasserstoff und Fluorsilicium zerfällt (Ruff und Albert).

Siliciumkarbid, SiC.

Synonyma: Siliciummonokarbid, Karborund; Siliciure de carbone (franz.); Silicon carbide (engl.); Кремнистый углерод (kremnisti uglerod, russ.); Carburo de silicio (span.).

Molekulargewicht SiC = 40,09. Spezifisches Gewicht 3,22 bei 15°. Prozentische Zusammensetzung: 70,27 Proz. Silicium, 29,93 Proz. Kohlenstoff.

Darstellung. Kohle wirkt auf Quarzsand erst bei sehr hoher Temperatur ein; bei der Temperatur des elektrischen Ofens bildet sich dabei nicht freies Silicium, sondern eine Verbindung des Siliciums mit Kohlenstoff:



Man setzt zur Darstellung des Siliciumkarbids eine innige Mischung von gleichen Gewichtsteilen Quarzsand und Kokspulver unter Zusatz von 12 Proz. Chlornatrium einem sehr starken elektrischen Strome aus, so daß die Mischung weißglühend wird. Die Umsetzung erfolgt bei einer Temperatur von etwa 3500°.

**Eigen-
schaften.**

Das Siliciumkarbid bildet tafelförmige Krystalle des hexagonalen Systems, welche die Härte 9,5 besitzen und durch ihre Unlöslichkeit in Säuren, selbst in Flußsäure, ausgezeichnet sind. Das technische Produkt besitzt meist eine grünliche Farbe. Es verbrennt selbst im fein verteilten Zustande nur äußerst schwierig und unvollständig im Sauerstoffstrome und läßt sich nur durch Schmelzen mit Ätzalkalien leicht zersetzen.

**Verwen-
dung.**

Das Siliciumkarbid dient unter dem Namen Karborund infolge seiner ganz außerordentlichen Härte als Schleifmaterial, zur Darstellung von Schleifrädern und Schleifsteinen und zum Schneiden von Glas; es vermag in der Technik den Diamantstaub (S. 404) zu ersetzen.

Siloxikon.

Auch ein Dikarbid des Siliciums SiC_2 , sowie verschiedene Verbindungen des Siliciums mit Kohlenstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff sind bekannt. Eine besondere technische Wichtigkeit scheint das Siloxikon $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$ zu erlangen, welches im elektrischen Ofen aus einem Gemische von Kohle mit ihrem doppelten Gewichte Kieselerde erhalten wird. Es ist amorph, in der Kälte graugrün, bei 150° hellgelb, sehr feuerbeständig und indifferent gegen geschmolzenes Eisen, sowie gegen saure und basische Schlacken (Acheson).

Chemische Technik und Experimente.

**Darstellung
von Sil-
cium.**

Zur Darstellung von Silicium werden 50 g trockenes Magnesiumpulver mit 200 g scharf getrocknetem Seesand (rundkörniger feiner Quarzsand) gemischt und die Masse in fünf Reagierröhren verteilt. Die Röhren spannt man nun der Reihe nach in eine eiserne Klammer und erhitzt sie mit der Gebläseflamme von unten nach oben fortschreitend, bis jeder Teil des Gemisches unter Erglügen in Reaktion getreten ist. Das Reaktionsprodukt¹⁾ wird gepulvert und mit dem zehnfachen Gewichte Zink in einem hessischen Tiegel bis zum eben beginnenden Verdampfen des Zinks erhitzt. Der Zinkregulus wird mit Wasser gewaschen und in Salzsäure aufgelöst, wobei das Silicium in glänzenden, dunkeln, regulären Krystallen zurückbleibt. Man wäscht dasselbe mit Wasser, erwärmt mit Salpetersäure und kocht endlich noch mit Wasser aus.

¹⁾ Die Reagenzglasstrümmen sind sogleich durch Einwerfen in Salzsäure von dem anhaftenden feuergefährlichen Siliciummagnesium zu befreien.

Neuerdings ist zur Darstellung von Silicium empfohlen worden, Fluorsilicium mit metallischem Natrium umzusetzen (Hempel und v. Hasz). Das käufliche Silicium wird hergestellt, indem man Quarzpulver (40 Teile) mit Holzkohle (15 Teile) und Ätzkali (15 Teile) unter Zusatz von etwas Manganoyd (5 Teile) im elektrischen Ofen schmilzt und das Produkt erst mit kalter Flußsäure, dann mit siedender Salzsäure auszieht.

Eine gereinigte Kieselsäure gewinnt man durch Fällen einer 8 proz. eisenfreien Wasserglaslösung und Trocknen des dekantierten und ausgewaschenen Niederschlages. Um daraus ganz reine Kieselerde zu gewinnen, löst man in der berechneten Menge heißer Alkalilauge, verdünnt auf 5 Proz. SiO_2 und gibt auf einmal die berechnete Menge verdünnter Salzsäure mit 10 Proz. Überschuß hinzu. Nach dem Dekantieren und Auswaschen wird in Platinschalen bei mäßiger Hitze getrocknet und die Kieselerde so lange mit Wasser ausgekocht, bis sich in dem eingeeengten Filtrat kein Chlor und kein Natrium mehr nachweisen läßt (Jordis).

Darstellung reiner Kieselerde.

Um die Selbstentzündlichkeit des rohen Siliciumwasserstoffgases zu zeigen, bringt man etwas Siliciummagnesium in ein kleines Fläschchen, welches man mit einem doppelt durchbohrten Kautschukstopfen luftdicht verschließt. Die eine Bohrung nimmt eine bis nahezu auf den Boden reichende Trichterröhre, die andere eine dicht unter dem Korke endigende weite Gasleitungsröhre auf (Fig. 230), welche in eine mit Wasser gefüllte Schale mündet. Man füllt nun das ganze Fläschchen samt Gasleitungsröhre mit luftfreiem (ausgekochtem) Wasser, und gießt durch die Trichterröhre in kleinen Portionen konzentrierte Salzsäure ein. Die Gasentwicklung beginnt sogleich. Es ist darauf zu sehen, daß durch das Eingießen der Salzsäure keine Luft eindringt, was gefährliche Explosionen veranlassen könnte.

Selbstentzündung des Siliciumwasserstoffgas.

Fig. 230.



Selbstentzündliches Siliciumwasserstoffgas.

Um Chlorsilicium SiCl_4 darzustellen, kann man von käuflichem Silicium ausgehen oder auch von dem rohen amorphen Silicium, wie man es als direktes Reaktionsprodukt aus Seesand mit Magnesiumpulver erhält (S. 480). Man füllt damit ein horizontal in einem Verbrennungsofen liegendes Rohr von 2 cm Weite aus nicht zu leicht schmelzbarem Glase zur Hälfte an und leitet bei gelinder Wärme einen Strom trockenen Chlorgases darüber. Das abdestillierende Chlorsilicium wird in einer mit Kältemischung aus Eis und Kochsalz umgebenen Vorlage verdichtet, während das überschüssige Chlorgas in Natronlauge aufgefangen wird. Das grünliche Produkt wird mit etwas Quecksilber geschüttelt und dann aus dem Wasserbade mit eingesenktem Thermometer und vorgelegtem Kühler abdestilliert.

Darstellung des Chlorsilicium.

Zur Darstellung von Fluorsilicium erhitzt man gleiche Teile Flußspat und Glaspulver mit 6 bis 8 Teilen konzentrierter Schwefelsäure und leitet das sich entwickelnde Gas über Quecksilber. Der dazu dienende Apparat ist ein gewöhnlicher Gasentwicklungsapparat, bestehend aus einem Kolben und einer Leitungsröhre, welche aber beide vor dem Versuche sorgfältig getrocknet sein müssen, da bei Gegenwart von Feuchtigkeit das Fluorsilicium sich zersetzt.

Darstellung des Fluorsilicium.

Man entwickelt Fluorsilicium auf die gewöhnliche Weise und bringt das Ende der vollkommen trockenen Leitungsröhre in eine in einem Glaszylinder

Zersetzung
des Fluor-
siliciums
durch
Wasser.

befindliche, den Boden desselben etwa 15 mm hoch bedeckende Quecksilberschicht (Fig. 231); erst wenn die Leitungsröhre in das Quecksilber taucht, füllt man den Zylinder mit Wasser auf. — Brächte man die Mündung der Glasröhre unmittelbar unter Wasser, so würde das Innere derselben davon benetzt, die Ausscheidung der Kieselgallerte ginge schon in der Glasröhre selbst vor sich und würde leicht eine Verstopfung derselben herbeiführen. Aus demselben Grunde darf man auch die Leitungsröhre nicht durch das Wasser in die Quecksilberschicht tauchen, sondern man gießt das Wasser

Fig. 231.



Zersetzung von Fluorsilicium durch Wasser.

erst dann auf das Quecksilber, wenn das Ende der Röhre sich bereits unter dem Quecksilber befindet.

Jede Gasblase tritt sonach zuerst in das Quecksilber und gelangt von da in das Wasser, wo sogleich die Zersetzung und die gallertartige Ausscheidung der Kieselsäure stattfindet. Die von der Kieselsäure abfiltrirte Flüssigkeit ist verdünnte Kieselfluorwasserstoffsäure.

Germanium, Ge.

Synonyma: *Ekasilicium*; *Germanium* (franz. u. engl.); *Экакремний* (*ekakremni*, russ.); *Germanio* (span.).

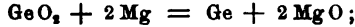
Zeichen Ge (nach Mendelejeff Es). Atomgewicht Ge = 71,93. Schmelzpunkt etwa 900°. Spezifisches Gewicht 5,47 bei 20°. Zwei- und vierwertig.

Vorkom-
men.

Das Germanium bildet in Verbindung mit Silber und Schwefel den bei Freiberg in Sachsen aufgefundenen Argyrodit sowie das noch seltenere amerikanische Mineral Canfieldit. Da der Argyrodit nur 6 bis 7 Proz. Germanium enthält und überdies ganz spärlich als

dünnere Anflug auf anderen Silbererzen vorkommt, so muß das Germanium als eines der seltensten Elemente bezeichnet werden.

Zur Darstellung des Germaniums in freiem Zustande kann man genau so verfahren wie beim Silicium: Darstellung.



da die Verbindungen des Germaniums aber leichter reduzierbar sind als diejenigen des Siliciums, so kann man zur Darstellung des freien Germaniums auch Germaniumdioxid mit Kohle reduzieren oder in der Hitze Wasserstoff auf Germaniumdioxid GeO_2 , Germaniumsulfid GeS_2 , oder Kaliumgermaniumfluorid K_2GeF_6 , einwirken lassen.

Das Germanium ist ein grauweißer, metallglänzender Körper von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen. Es bildet Oktaëder und schmilzt vor dem Lötrohre zu einer glänzenden Kugel, die in ihrem Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Antimon zeigt. Sie stößt bei energischer Erhitzung einen weißen Rauch aus und gerät unter Bildung eines weißen Beschlages in treibende Bewegung. Läßt man die hellglühende Kugel auf glattes Papier fallen, so zerspringt sie gleich dem Antimon in viele kleine Kügelchen, welche auf dem Papier Bahnen in Gestalt hellpunktierter Linien zurücklassen. Eigenschaften.

Das Germanium steht nach seinen Eigenschaften in höchst merkwürdiger Beziehung sowohl zu ausgesprochenen Metalloiden, wie es die ebenfalls regulär krystallisierenden Elemente Kohlenstoff und Silicium sind, als auch zu den Metallen, von denen es das Zinn im chemischen Verhalten so vollständig nachahmt, daß der wesentlichste Unterschied beider Elemente nur in der Flüchtigkeit des Germaniums gefunden werden kann, welche es wieder den Halbmetallen Arsen und Antimon nähert. Das Germanium ist somit ganz besonders geeignet, ein Verständnis zu eröffnen für den Zusammenhang der Metalloide mit den ihnen auf den ersten Blick so schroff gegenüberstehenden Metallen, welche mit ihren vielen gemeinsamen Eigenschaften eine einzige große Familie zu bilden scheinen. Germanium steht zwischen Metallen und Metalloiden in der Mitte.

Die spezifische Wärme des Germaniums ist, wie beim Kohlenstoff und beim Silicium, nicht normal, seine Atomwärme nähert sich aber doch bereits jenem konstanten Werte (S. 41), der für einatomige metallische Grundstoffe gilt: Spezifische Wärme.

Atomwärmen der Elemente der Kohlenstoffgruppe bei Zimmertemperatur.

	Spezif. Wärme	Atomwärme
Kohlenstoff (Diamant)	0,11	1,3
Silicium (regulär krystallisiert)	0,17	4,8
Germanium	0,074	5,3
Zinn	0,056	6,6

Zum Unterschiede von dem Silicium tritt das Germanium in seinen Verbindungen auch zweiwertig auf und ist dann dem Zinn analog, während es in den vierwertigen Verbindungen, abgesehen von der größeren Affinität zum Schwefel, vollkommen dem Silicium entspricht. Germanium ist zwei- und vierwertig.

Oxyde und Hydroxyde.

Germaniumhydroxydul $\text{Ge}(\text{OH})_2$ ist gelbrot, wenig in Schwefelsäure, leicht in Salzsäure löslich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche stark reduzierende Eigenschaften besitzt. Viel beständiger ist das durch Verbrennung des Germaniums entstehende weiße krystallinische Dioxyd GeO_2 . Es ist mit schwach saurer Reaktion in Wasser löslich (kalt 1:250, heiß 1:95); in der wässrigen Lösung scheinen die Hydrate $\text{Ge}(\text{OH})_2$ und $\text{GeO}(\text{OH})_2$ vorhanden zu sein, welche der Orthokieselsäure und der Metokieselsäure entsprechen würden.

Germaniumwasserstoff.

Der Germaniumwasserstoff GeH_4 entsteht durch Reduktion des Chlorürs GeCl_2 mit Natriumamalgame als ein Gas, welches beim Erhitzen in seine Bestandteile zerfällt (Vögelen).

Schwefelverbindungen.

Das Germaniumsulfür GeS unterscheidet sich von dem braunen Zinnsulfür nur durch eine etwas hellere Farbe; das Disulfid GeS_2 ist weiß, in Wasser löslich, aber in mäßig verdünnter Schwefelsäure unlöslich; es fällt daher aus der schwefelsauren Lösung des Dioxys durch Schwefelwasserstoff. Es geht leicht in eine Thiosäure (S. 466) über und ist daher sehr leicht löslich in Alkalien, Schwefelalkalien, Schwefelammonium; seine wässrige Lösung schlägt Schwermetalle aus ihren Salzen in Form eigentümlicher Verbindungen nieder. Das Thiogermaniat des Silbers ist der Argyrodit Ag_2GeS_3 und der Canfieldit $\text{Ag}_6(\text{Sn}, \text{Ge})\text{S}_8$. Beide krystallisieren regulär (Weisbach, Penfield); Canfieldit ist also ein Argyrodit, in welchem ein Teil des Germaniums durch die äquivalente Menge Zinn ersetzt ist.

Halogenverbindungen.

Im Chlorgase entzündet sich pulverförmiges Germanium spontan, dichtes bei mäßigem Erwärmen. Das dabei entstehende Germaniumtetrachlorid GeCl_4 ist eine farblose Flüssigkeit, ebenso das Germaniumchloroform GeHCl_3 , welches noch viel leichter als das gewöhnliche Chloroform, durch den Luftsauerstoff in eine dem Phosgen entsprechende Verbindung, das Germaniumoxychlorid GeOCl_2 , übergeht. Auffallend ist die Lage der Siedepunkte der Chlorverbindungen des Kohlenstoffs, Siliciums, Germaniums, Zinns:

	OCl_4	SiCl_4	GeCl_4	SnCl_4	CHCl_3	SiHCl_3	GeHCl_3
Siedepunkt. . .	77°	58°	86°	114°	61°	33°	72°
Spezif. Gew . .	1,6	1,5	1,9	2,2	1,33	1,65	—

Das Tetrafluorid GeF_4 ist ein Gas, welches sich ganz analog dem Fluorsilicium bildet und auch gegen Wasser, Flußsäure, Alkalisalze sich vollkommen analog verhält.

Erkennung und Bestimmung.

Die Abscheidung des Germaniums und seine Trennung von anderen Elementen bietet außergewöhnliche Schwierigkeiten. Am besten fällt man es als Disulfid aus kalter Lösung, welche 20 Proz. freie Schwefelsäure enthält, durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, saugt den weißen Niederschlag ab, wäscht ihn mit Weingeist aus und röstet ihn dann vorsichtig an der Luft unter Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure. Das hinterbleibende Dioxyd löst man in wenig Flußsäure und fällt durch Chlorkaliumlösung das schwer lösliche Kaliumgermaniumfluorid K_2GeF_6 , welches die größte Ähnlichkeit mit Kieselfluorkalium K_2SiF_6 besitzt und sich von der Germaniumfluorwasserstoffsäure H_2GeF_6 ableitet.

Geschichtliches.

Das Germanium wurde im Jahre 1886 von Clemens Winkler in Freiberg (Sachsen) entdeckt, nachdem Mendelejeff bereits 1872 auf Grund seines natürlichen Systems der chemischen Elemente (vgl. Schluß) die Exi-

stanz eines Ekasiliciums vorausgesagt hatte. Die Auffindung dieses Elementes wurde zu einem ganz besonders wichtigen Prüfstein der chemischen Theorien, da Mendelejeff die Eigenschaften des noch nicht entdeckten Grundstoffs und selbst die physikalischen Konstanten seiner Verbindungen auf Grund der von ihm aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten mit außerordentlicher Kühnheit bis in die kleinsten Details vorausberechnet hatte. Der Fall gleicht daher, mehr als irgend ein anderer in der Chemie, den astronomischen Voraussetzungen über Existenz und Bahn eines unbekanntes Himmelskörpers, die sich auf die an den Bewegungen der bekannten Himmelskörper beobachteten Störungen gründeten. Die meisten Angaben von Mendelejeff über das Ekasilicium, wenn auch keineswegs alle, sind durch die Entdeckung Winklers in so überraschender Weise bestätigt worden, daß diese jetzt als eine der festesten Stützen des periodischen Gesetzes gelten kann.

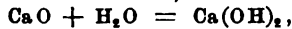
Dritter Teil.

M e t a l l e .

Während die Metalle auf den ersten Blick durch ihre gemeinsamen mechanischen, optischen, thermischen und elektrischen Eigenschaften gegenüber den so außerordentlich stark individuell ausgeprägten Metalloiden eine einzige große Familie zu bilden scheinen, ergeben sich doch bei näherer Betrachtung bald wichtige Unterschiede in der chemischen Reaktionsfähigkeit und im spezifischen Gewichte, welche es uns nahe legen, bestimmte Gruppen von Metallen gesondert zu betrachten. Diejenigen Metalle, welche ein niederes spezifisches Gewicht ($\frac{1}{2}$ bis 3) besitzen, werden als Leichtmetalle von denjenigen geschieden, welche das Gewicht eines gleichen Volumens Wasser um das 7- bis 20fache übertreffen. Letztere, die Schwermetalle, sind im allgemeinen leichter im freien Zustande zu erhalten, mehr oder weniger beständig an der Luft, und wegen ihrer Bedeutung für die Metallindustrie zum Teil bereits seit dem Altertume allgemein bekannt. Bereits der Laie vermag aus diesen Schwermetallen eine Gruppe herauszufinden, welche durch ein besonders hohes Gewicht, einen außergewöhnlich starken Glanz, schöne Farbe, warmen Griff (hohe Leitfähigkeit, verbunden mit sehr niedriger spezifischer Wärme), vollkommene Beständigkeit an der Luft und im Feuer, hervorragende Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit kostbar erscheinen. Der Chemiker weiß, daß diese Metalle nur im freien Zustande sehr beständig, zur Bildung von Verbindungen aber wenig geneigt sind; man nennt sie Edelmetalle, wie wir die ebenfalls nur in freiem Zustande beständigen Metalloide als Edelgase bezeichnet haben (S. 89 und 223). Aber nicht nur an das Gold, sondern auch an das Zinn, an das Eisen schließt sich je eine Anzahl anderer, ihnen ähnlicher Schwermetalle an.

Auch die Leichtmetalle zerfallen je nach ihrem chemischen Verhalten in verschiedene kleinere Abteilungen. Geben sie erdige, weiße, unlösliche Oxide, wie das Aluminium, so pflegt man sie Erdmetalle zu nennen; gewisse schwere, seltene Erden, die bei Glüh-

hitze ein hohes Lichtemissionsvermögen besitzen, faßt man auch als Edelerden zusammen. Leichtmetalloxyde, welche schon durch schwache Säuren leicht gelöst werden und dem Wasser, obwohl darin schwer löslich, eine alkalische Reaktion erteilen, weil sie damit basische Hydroxyde bilden:



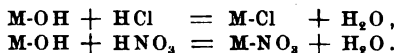
nennt man alkalische Erden, die ihnen zugrunde liegenden Elemente sind die Metalle der alkalischen Erden. Die reaktionsfähigsten aller Leichtmetalle sind aber die Alkalimetalle, welche wir zuerst behandeln.

<i>I. Alkali- metalle:</i>	<i>II. Alkali- erdmetalle:</i>	<i>III. Magnesium- gruppe:</i>	<i>IV. Erd- metalle:</i>
Kalium	Calcium	Magnesium	Aluminium
Rubidium	Strontium	Zink	Gallium
Cäsium	Baryum	Kadmium	Indium
Natrium	Radium	Quecksilber	Thallium
Lithium		Beryllium	Edelerden
<i>V. Eisengruppe:</i>	<i>VI. Zinngruppe:</i>	<i>VII. Edelmetalle:</i>	
Eisen	Zinn	Gold	
Nickel	Blei	Platin	
Kobalt	Wismut	Iridium	
Mangan	Silber	Rhodium	
Chrom	Kupfer	Palladium	
Molybdängruppe		Osmiumgruppe.	

I. Gruppe:

Alkalimetalle.

Die Alkalimetalle sind sehr weiche, an der Luft ungemein leicht veränderliche Metalle von weißer Farbe und schönem Glanz; die leichtesten aller Metalle, drei- bis fünfmal so leicht als das gleiche Volumen Aluminium. Sie sind ausgezeichnet durch die außerordentliche Heftigkeit, mit der sie das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen unter Bildung von sehr leicht löslichen Alkali-hydroxyden, die die stärksten Basen sind und sehr ätzende Eigenschaften besitzen. Die Alkali-hydroxyde sind nach der allgemeinen Form $M\text{-OH}$ zusammengesetzt, worin M das Alkalimetall bedeutet. Sie lösen sich in Wasser unter starker Erhitzung und neutralisieren alle Säuren, konzentrierte unter explosionsartiger Reaktion:



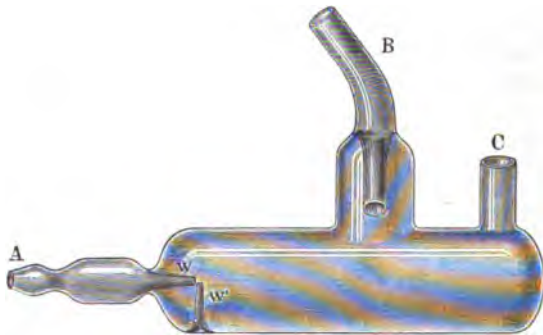
In den so entstehenden Salzen erscheinen die Alkalimetalle einwertig, wie in den Hydroxyden.

Bei den schweren Alkalimetallen (Kalium und mehr noch Rubidium und Cäsium) deutet schon eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Polyhalogenverbindungen und von Doppelsalzen (Alaune, Carnallite, Doppelposphate) darauf hin, daß die Verbindungsfähigkeit durch die Sättigung einer Affinität noch nicht völlig erschöpft ist. Beim Erwärmen im trockenen Sauerstoffgase gehen aber alle Alkalimetalle in gegen Hitze sehr beständige, wohl charakterisierte, hellgelbe bis braune Oxyde über, in denen die Metalle, je nach ihrem niederen oder höheren Atomgewichte, zwei- bis vierwertig erscheinen. Durch Wasser oder verdünnte Säuren werden diese Oxyde der Form MO oder MO_2 sofort unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt (S. 494 und 521).

Farbige Flammen; Spektre der Metalle.

Ebenso wie die (zweckmäßig verdünnten) Gase (S. 126, 163, 227) lassen sich auch die Metalle durch starke elektrische Erregung zu einer von der Natur des Atomes abhängigen, charakteristischen Lichtausstrahlung bringen,

Fig. 232.



Sprühvorrichtung mit Winkelzerstäuber zur Spektrallampe.

lung bringen, entweder indem man zwischen Elektroden aus dem betreffenden Metall starke Funken überspringen läßt (Funkenspektrum), oder indem man irgend eine Verbindung des betreffenden Metalles zwischen die Pole eines elektrischen Flammboogens bringt (Flammenspektrum). Das letztgenannte Flammenspektrum läßt sich aber viel bequemer durch chemische Erregung hervorbringen, indem man Verbindungen der betreffenden Grundstoffe in eine Flamme bringt. Von den Alkalimetallen gibt das Natrium gelbes Licht, Lithium feuerrotes, Kalium (vgl. S. 102), Rubidium und Cäsium violettes. Die Lichtentwicklung ist beim Lithium am stärksten, fast ebenso stark beim Natrium, aber beim Kalium, Rubidium, Cäsium mit steigendem Atomgewicht dieser Elemente immer weniger intensiv.

Verwendung farbiger Flammen.

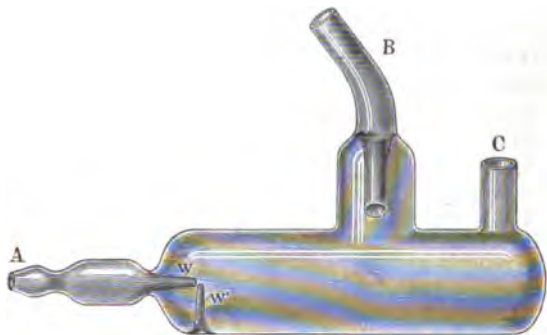
Das farbige Licht, welches die Elementaratome in der Flamme zum Teil sehr reichlich emittieren, findet Verwendung in der Feuerwerkerei. Man benutzt namentlich die dem Natrium (gelb), Kalium (violett), Baryum (gelbgrün), Strontium (purpurrot), Bor (saftgrün), Kupfer (blaugrün) zukom-

Bei den schweren Alkalimetallen (Kalium und mehr noch Rubidium und Cäsium) deutet schon eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Polyhalogenverbindungen und von Doppelsalzen (Alaune, Carnallite, Doppelposphate) darauf hin, daß die Verbindungsfähigkeit durch die Sättigung einer Affinität noch nicht völlig erschöpft ist. Beim Erwärmen im trockenen Sauerstoffgase gehen aber alle Alkalimetalle in gegen Hitze sehr beständige, wohl charakterisierte, hellgelbe bis braune Oxyde über, in denen die Metalle, je nach ihrem niederen oder höheren Atomgewichte, zwei- bis vierwertig erscheinen. Durch Wasser oder verdünnte Säuren werden diese Oxyde der Form MO oder MO_2 sofort unter Sauerstoffentwicklung und Bildung von Wasserstoffsperoxyd zersetzt (S. 494 und 521).

Farbige Flammen; Spektre der Metalle.

Ebenso wie die (zweckmäßig verdünnten) Gase (S. 126, 163, 227) lassen sich auch die Metalle durch starke elektrische Erregung zu einer von der Natur des Atomes abhängigen, charakteristischen Lichtausstrahlung bringen.

Fig. 232.



Sprühhvorrichtung mit Winkelzerstüber zur Spektrallampe.

lung bringen, entweder indem man zwischen Elektroden aus dem betreffenden Metall starke Funken überspringen läßt (Funkenspektrum), oder indem man irgend eine Verbindung des betreffenden Metalles zwischen die Pole eines elektrischen Flammboogens bringt (Flammenspektrum). Das letztgenannte Flammenspektrum läßt sich aber viel bequemer durch chemische Erregung hervorbringen, indem man Verbindungen der betreffenden Grundstoffe in eine Flamme bringt. Von den Alkalimetallen gibt das Natrium gelbes Licht, Lithium feuerrotes, Kalium (vgl. S. 102), Rubidium und Cäsium violettes. Die Lichtentwicklung ist beim Lithium am stärksten, fast ebenso stark beim Natrium, aber beim Kalium, Rubidium, Cäsium mit steigendem Atomgewicht dieser Elemente immer weniger intensiv.

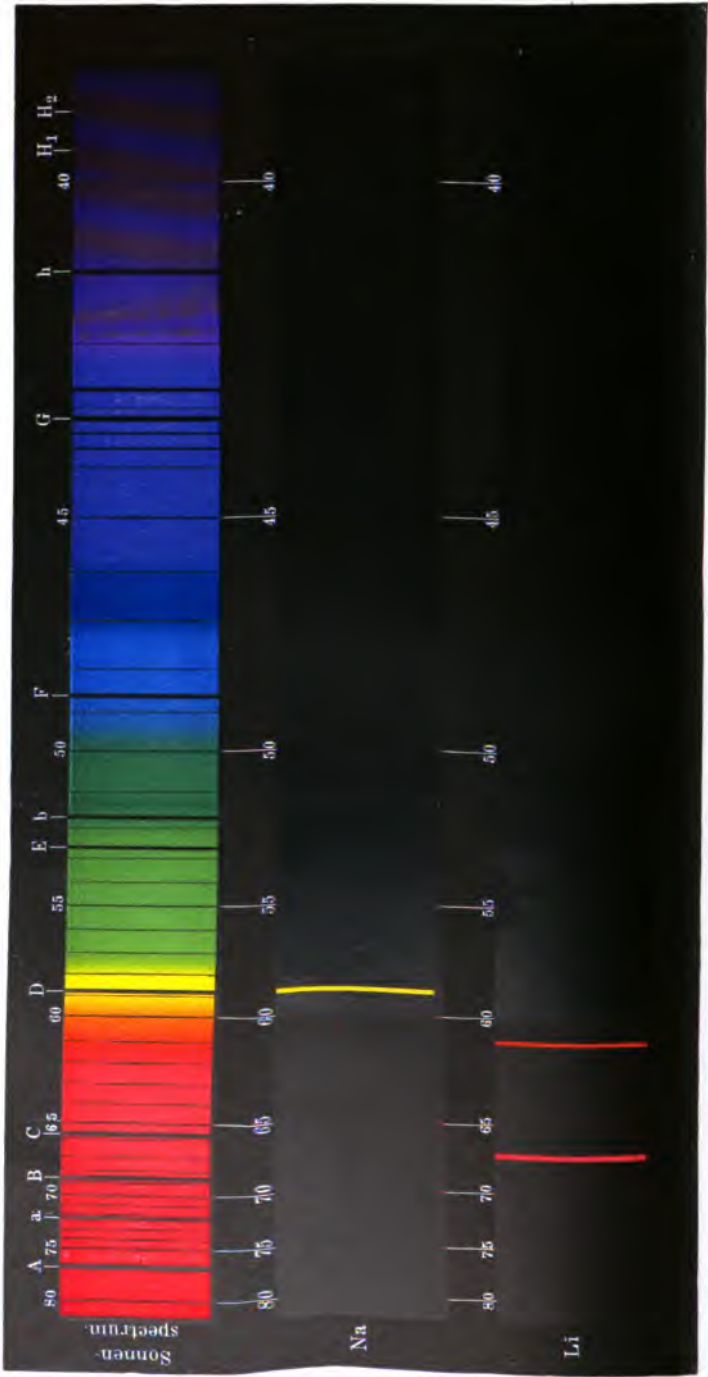
Verwendung farbiger Flammen.

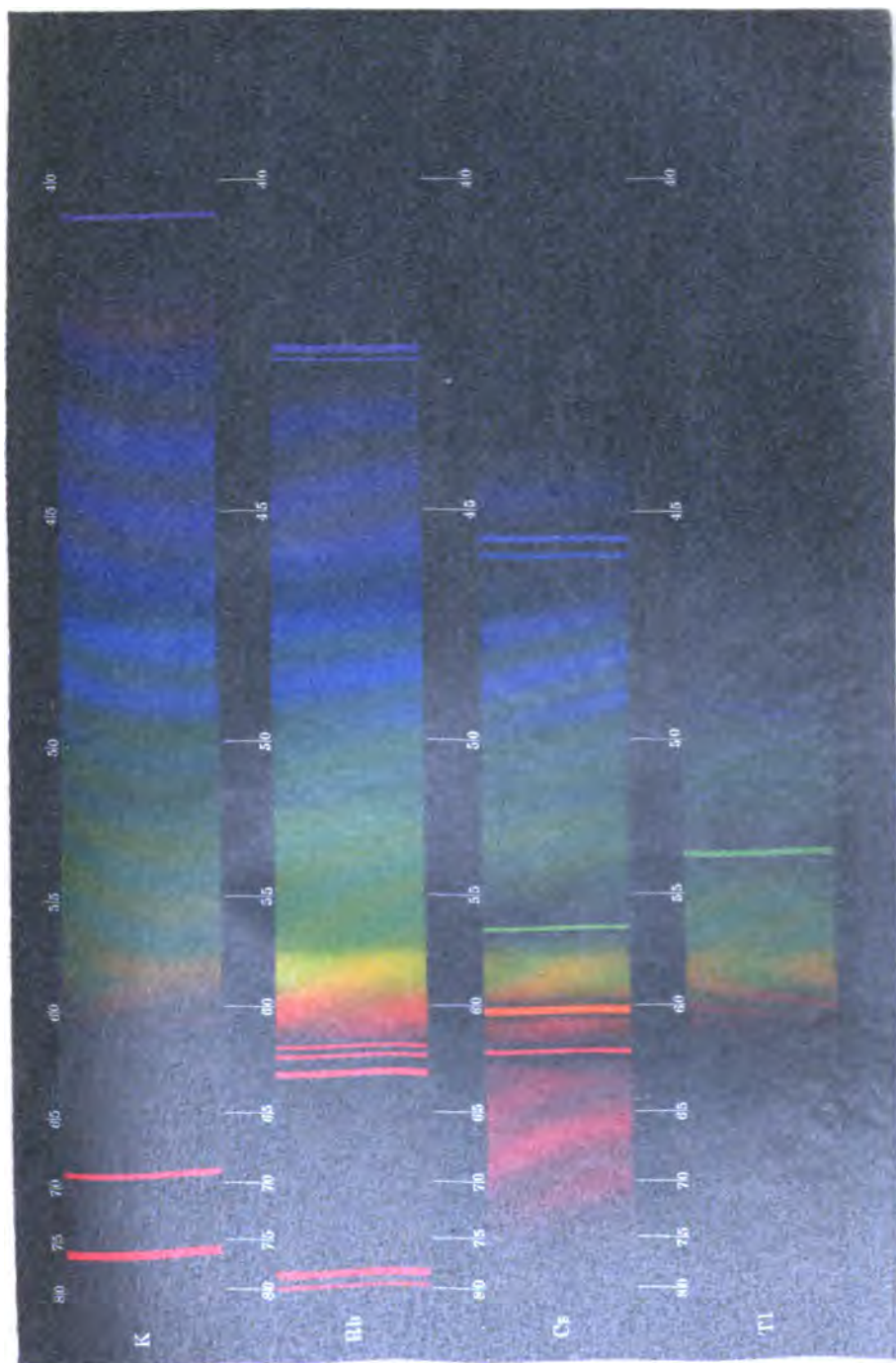
Das farbige Licht, welches die Elementaratome in der Flamme zum Teil sehr reichlich emittieren, findet Verwendung in der Feuerwerkerei. Man benutzt namentlich die dem Natrium (gelb), Kalium (violett), Baryum (gelbgrün), Strontium (purpurrot), Bor (saftgrün), Kupfer (blaugrün) zukom-

Spectra der Alkalimetalle.

Zu Seite 488 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

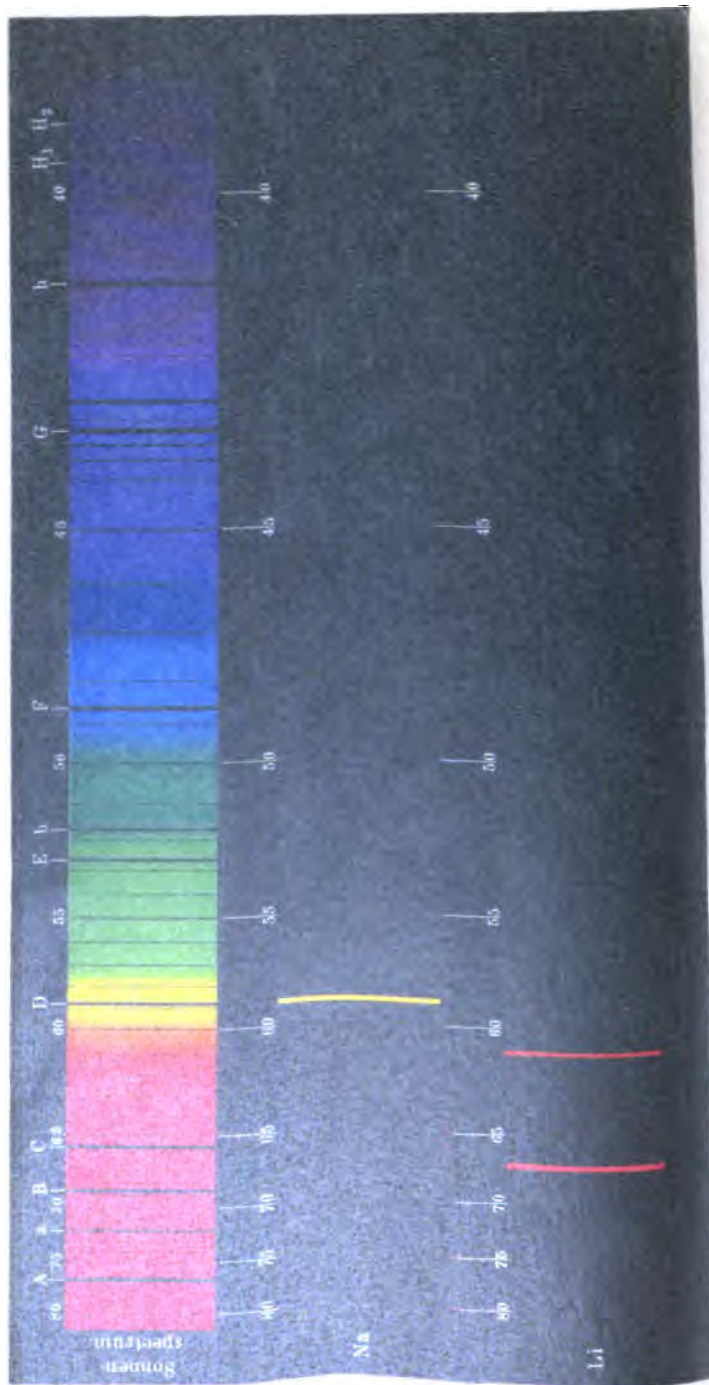


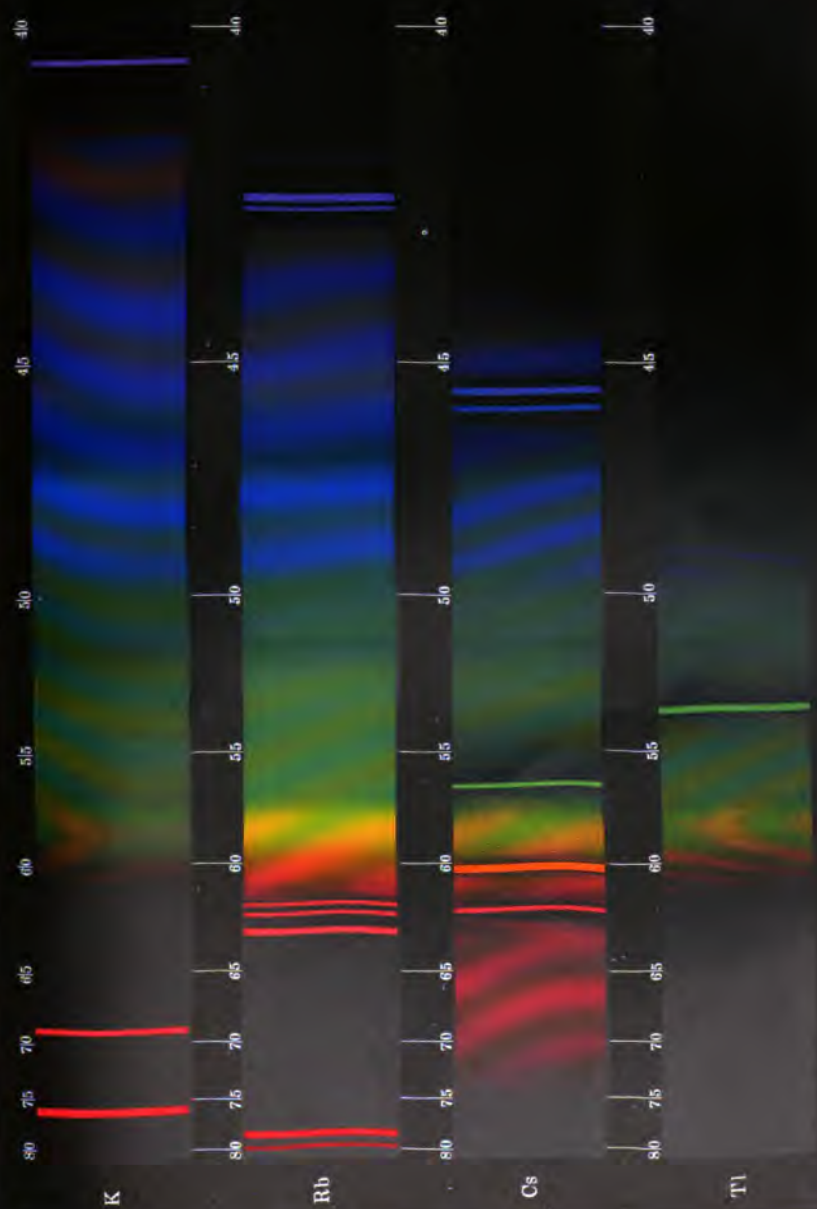


Spectra der Alkalimetalle.

Zu Seite 488 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

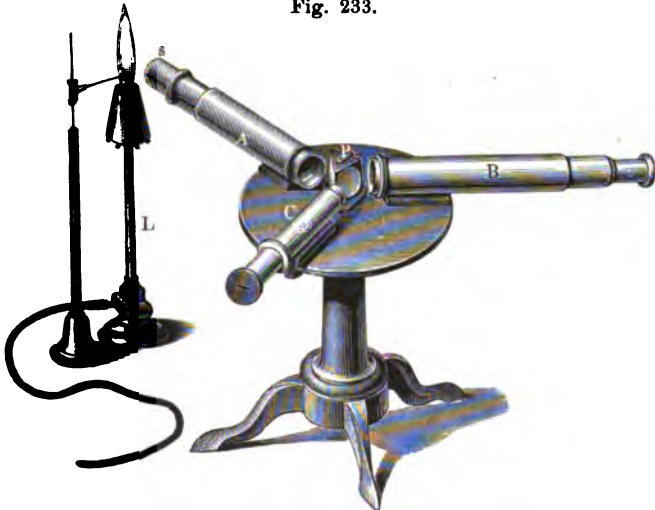




menden Farben, indem man den Zündsätzen Kochsalz, Salpeter, Baryumnitrat, Strontiumnitrat, Borsäure oder Kupferchlorid beimengt.

Für die Zwecke der chemischen Untersuchung bedient man sich der entleuchteten Bunsenflamme (S. 455), in welche mit Hilfe einer

Fig. 233.

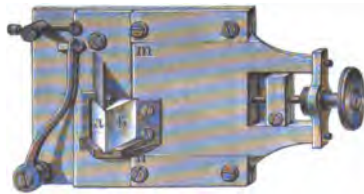


Spektroskop.

A Spaltrohr für den Lichteintritt; B Beobachtungsfernrohr; C Skalenrohr.

Platindrahtöse oder eines kleinen durchlochten Platinöffelchens eine flüchtige Metallverbindung (Alkalichlorid, -bromid, -jodid) eingebracht wird (Fig. 233 bei L). Viel zweckmäßiger schließt man an die Luftlöcher des Bunsenbrenners die Beckmann'sche Sprühvorrichtung (Fig. 232) bei B an, bringt das Metallsalz, von dem wenige Milligramme genügen, in wässriger Lösung an den Fuß des Winkelzerstäubers *ww'* und bläst, am bequemsten mittels eines Wasserstrahlgebläses, bei A Luft ein, während die Öffnung C mittels eines Gummischlauches und Schraubenquetschhahnes gedrosselt wird.

Fig. 234.



Spalt mit Schraube und Vergleichsprisma für das Spektroskop.

Das Spektroskop (Fig. 233) zerlegt diese Farbenerscheinungen in sehr charakteristische Linien; beim Natrium erkennt man mit einem Spektralapparate von mäßiger Schärfe und Streuung nur eine, bei Lithium zwei, bei Kalium drei und bei den schweren Alkalimetallen Rubidium und Cäsium noch mehr starke Linien. Diese Spektra sind auf Tafel III in ihren natürlichen Farben abgebildet. Zwei verschiedene

Spektroskop.

Spektrale können mittels der durch Fig. 234 (a. v. S.) erläuterten Einrichtung übereinander gleichzeitig dargestellt und verglichen werden. Vor der unteren Hälfte des Spaltes befindet sich nämlich das Vergleichs-Prisma *ab*, durch welches man vermöge totaler Reflexion von der Seite her Licht einfallen läßt. Durch die obere Hälfte des Spaltes fällt dagegen Licht von einer anderen Lichtquelle direkt ein.

Mit sehr feiner Einstellung des Spaltes, unter der aber natürlich die Lichtintensität leidet, sieht man die rotviolette Linie des Kaliums doppelt, was insofern von Interesse ist, als dadurch das Kaliumspektrum dem der schweren Alkalimetalle noch ähnlicher wird: beim Rubidium und beim Cäsium bemerken wir nämlich auch eine solche Doppellinie, nur daß mit steigendem Atomgewichte der Zwischenraum zwischen beiden Linien immer breiter wird und das Linienpaar immer mehr sich dem blauen Teile des Spektrums nähert. Das Cäsium verdankt seinen Namen diesem blauen Linienpaar (vom lateinischen *caesius*, himmelblau), während die Bezeichnung Rubidium (vom lateinischen *rubidus*, dunkelrot) auf die charakteristischen roten Linien hinweist, die noch weiter links (nach Infrarot zu) liegen als die rote Kaliumlinie.

Spektral-
analyse.

Das Spektroskop dient in der analytischen Chemie, wo es die Erkennung von vielen Elementen selbst in äußerst geringen Mengen gestattet. Cäsium, Rubidium, Thallium, Indium, sowie die Edalgase (S. 223) sind durch das Spektroskop entdeckt worden, seitdem Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1859 die Spektralanalyse begründet haben. Die gelbe Flamme des Natriums gestattet noch $\frac{1}{3.000.000}$ mg Natrium zu erkennen.

Sonnen-
spektrum.

Durch die Spektralanalyse läßt sich auch mit großer Wahrscheinlichkeit die Zusammensetzung der Sonne und aller anderen Himmelskörper, welche uns eigenes Licht zusenden, bestimmen, indem wir auf ihnen eine mehr oder minder große Anzahl der uns durch ihr irdisches Vorkommen bekannten Elemente wiederfinden. Das Sonnenspektrum (Tafel III) ist ein umgekehrtes Spektrum oder Absorptionsspektrum, es zeigt eine Anzahl schwarzer Linien (Fraunhofer'sche Linien).

Fraunhofer'sche Linien.

Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung	Benennung	Wellenlänge	Chemischer Ursprung
A	760	Sauerstoff	F	486	Wasserstoff
a	722	Atmosphäre (H ₂ O)	—	437	Eisen
			—	435	Eisen
B	687	Sauerstoff	G	434	Wasserstoff
C	656	Wasserstoff	—	426	Eisen
D	589,6	Natrium	h	410	Wasserstoff
E	527	Calcium	H ₁	397	Calcium
b	517	Magnesium	H ₂	393	Calcium.

Rechts von der im Sonnenspektrum sehr starken, dem Natrium angehörigen D-Linie liegt eine ganz schwache Fraunhofer'sche Linie, die durch Helium (S. 223) hervorgerufen wird. Derartige schwache Linien sind auf Tafel III nicht wiedergegeben; die feinen schwarzen Striche im Sonnen-

spektrum dieser Tafel sind Skalenteile. Auch dieser Tafel ist nicht die willkürliche Skala von Bunsen und Kirchhoff (die aber als nicht ausgeschriebene Millimeteerteilung ebenfalls aus unseren Tafeln leicht abzuleiten ist) zu Grunde gelegt, sondern die Skalenteile bedeuten je 10 $m\mu$ (vgl. S. 127).

Wir behandeln die Alkalimetalle in folgender Reihenfolge:

Kalium K	Natrium Na
Rubidium Rb	Lithium Li.
Cäsium Cs	

Die ersten drei Metalle: Kalium, Rubidium, Cäsium, zeigen die größte Analogie; selbständiger ist das Natrium. Das Lithium bildet den Übergang zu den Metallen der alkalischen Erden.

Kalium, K.

Synonyma: Potassium (franz. und engl.); Калий (Kali, russ.); Potasio (span.).

Atomgewicht K = 38,85. Molekulargewicht K = 38,85. Schmelzpunkt 62,5°. Siedepunkt etwa 670°. Spezifisches Gewicht 0,865 bei 15°. In seinen Salzen einwertig.

Das Kalium ist ein Bestandteil vieler gesteinsbildenden Silikate, von denen namentlich der Kalifeldspat und der Kaliglimmer verbreitet sind. Bei der Verwitterung der Gesteine wird das Kalium mit besonderer Vorliebe von den Pflanzen aufgenommen, für deren Stoffwechsel diesem Elemente offenbar sehr wichtige Funktionen zukommen, und gelangt durch die Futterpflanzen weiter in den Tierkörper. Pflanzenasche und tierische Stoffe waren denn auch lange Zeit die ausschließlichen Ausgangsmaterialien für die Darstellung von Kaliumverbindungen, bis man in Staffurt und in der Folge dann an vielen anderen Punkten der Provinz Sachsen, in Anhalt, Thüringen, Braunschweig, Hannover reiche Kaliumsalzlager auffand, welche die außerordentlich mächtigen Steinsalzablagerungen Norddeutschlands als Schicht von einigen Metern Höhe zu überdecken pflegen (Edelsalze). Seitdem werden die Kaliumsalze nicht mehr zu industriellen Zwecken dem Boden entzogen, sondern im Gegenteil dem bestellten Boden künstlich zugefügt, da die genannten reichen Vorkommnisse den gesamten, seitdem noch außerordentlich gesteigerten Bedarf der Industrie und Landwirtschaft auf unbegrenzte Zeit hinaus zu decken vermögen.

Vorkommen.

Kaliumsalz-lager.

Die Entstehung der deutschen Kalilager hat man sich in folgender Weise zu denken. Ein Teil der durch Verwitterung der Gesteine löslich werdenden Kaliumverbindungen entgeht der Aufnahme durch Pflanzenwurzeln und gelangt, an Chlor und an Schwefelsäure gebunden, mit der Hauptmenge des Natriums durch die Wasserläufe ins Meer. Wo nun große Massen von Meerwasser zur Krystallisation gelangen, scheidet sich in der Wärme nur Chlornatrium, beim Abkühlen auch etwas Anhydrit (Calciumsulfat) ab; die leicht löslichen Kaliumsalze bleiben in der Mutterlauge und kommen nur unter ganz besonders günstigen Bedingungen schließlich auch noch

Entstehung der Steinsalz- und Kalilager.

zur Krystallisation; sie scheiden sich dann in Form eines Chlormagnesiumdoppelsalzes (Carnallit) ab, welches die Steinsalzformation überlagert, aber unter gewöhnlichen Verhältnissen rasch wieder aufgelöst wird. Bei den genannten deutschen Fundstätten sind zunächst durch lösbartige Windbildungen, dann noch auf andere Art über dem Carnallit neue wasserdichte Schichten entstanden, welche dieses Mineral auf höchst merkwürdige Weise vor der Wiederauflösung geschützt haben. Wo das Wasser dann doch seinen Weg zu dem Carnallit fand, drang es in so spärlicher Menge durch die Ton- und Anhydritschichten, daß es nur zur Lösung des Chlormagnesiums ausreichte, das Kalium aber in Form von Sylvinit als sehr wertvolles Mineral hinterblieb; das Sickerwasser war auch meist mit Sulfaten (namentlich Calciumsulfat) gesättigt, so daß nun eine sekundäre Bildung von schwer löslichen Doppelsalzen des Kaliumsulfats (Kainit, Schönit) erfolgen konnte.

Gesamtproduktion der deutschen Kaliwerke an Magnesium-, Kalium- und Borverbindungen, durchschnittliche Jahresproduktion in Tonnen.

1. Geförderte Rohsalze.

Jahr	Carnallit	Kainit einschl. Hartsalz und Schönit	Sylvinit	Bergkieserit	Boracit
1860/69	95 978	—	—	345	8
1870/79	510 915	25 254	—	174	37
1880/89	785 386	238 772	—	9199	146
1890/94	808 027	583 886	41 976	5444	173
1895/99	959 877	939 711	89 103	2597	186
1900/04	1816 733	1450 020	191 448	1763	—

2. Von den 1904 geförderten Kaliummagnesiumsalzen wurden verwendet:

	Zu Ackerbauzwecken in Doppelzentner		Zu technischen Zwecken in Doppelzentner
	in Deutschland	im Auslande	
Kainit und Sylvinit ¹⁾ . . .	11 784 580	4 943 442	3 296 501
Carnallit und Kieserit . . .	1 070 767	48 531	18 251 366

Verarbeitung der natürlichen Kaliumsalze.

Aus den natürlichen Kaliumsalzen stellt man zunächst Chlorkalium, oder, wenn ihre Zusammensetzung dies erlaubt, das wertvollere Kaliumsulfat dar; diese beiden Salze sind dann das Ausgangsmaterial für die Bereitung aller übrigen Kaliumverbindungen.

Darstellung des Kaliums.

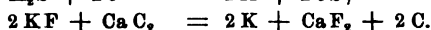
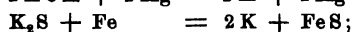
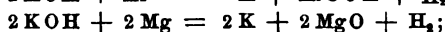
Das metallische Kalium kann nur durch sehr energische Prozesse aus seinen Verbindungen im freien Zustande abgeschieden werden. Es bildet sich bei der Elektrolyse des Ätzkalis, des Cyankaliums und auch des Chlorkaliums im Schmelzflusse; beim Chlorkalium muß man indessen den Schmelzpunkt durch Zugabe von viel Chlorcalcium herabdrücken, weil bei höherer Temperatur das Kalium sich im Chlorkalium

¹⁾ Einschl. Hartsalz und Schönit.

3. Produkte der chemischen Kaliindustrie.

Jahr	Chlor- kalium 80 Proz. KCl	Kalium- sulfat 90 Proz. K ₂ SO ₄	Schönit		Kieserit ¹⁾ MgSO ₄ + 1 aq.	Düngesalze mit 38 Proz. K ₂ O
			krystalli- siert K ₂ Mg(SO ₄) ₂ + 6 aq.	kalziniert K ₂ Mg(SO ₄) ₂		
1880/84	121 477	600	80	1 600	7 060	1 700
1885/89	121 658	7 280	523	9 198	24 433	11 186
1890/94	135 948	15 977	1035	11 886	27 882	17 526
1895/99	162 950	17 026	873	7 856	25 095	31 446
1900/04	209 255	33 441	804	18 140	26 904	155 011.

unter Bildung einer blauen Schmelze verteilt. Ferner entsteht metallisches Kalium durch Reduktion von Ätzkali oder von Schwefelkalium mit Aluminium, Magnesium, Eisen, Eisenkarbid oder Kohle sowie durch Umsetzung von Calciumkarbid mit Fluorkalium (vgl. a. S. 497):



Eine ältere Methode der Kaliumdarstellung beruht auf der Reduktion des Kaliumkarbonats mit Kohle; man benutzte mit Vorliebe die innige Mischung von Kaliumkarbonat mit fein verteilter Kohle, welche beim Glühen von Weinstein bei Luftabschluß entsteht. Dieses Verfahren leidet aber an dem großen Übelstande, daß sich das Kalium bei höherer Temperatur mit dem bei der Reaktion als Nebenprodukt entstehenden Kohlenoxyd sehr leicht verbindet (S. 420); dadurch wird nicht nur die Ausbeute, sondern auch die Betriebssicherheit vermindert, da Kohlenoxydkalium C₂O₂K₂ an feuchter Luft in sehr explosive Verbindungen übergeht.

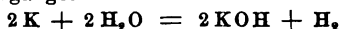
Kalium ist ein silberweißes, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur von Wachskonsistenz, in der Kälte spröde. Es kry-

Eigen-
schaften.

stallisiert regulär, schmilzt bei + 62,5° und siedet bei 667°, ist sonach bei Rotglühhitze destillierbar.

Auf Wasser geworfen, entzündet sich das Kalium augenblicklich und verbrennt mit Flamme.

Die bei dem Vorgange:



entwickelte Hitze ist so groß, daß der Wasserstoff sich entzündet und mit einer Flamme brennt, die durch das in der Flamme verdampfende und verbrennende Kalium violett gefärbt erscheint. Das gebildete Kaliumhydroxyd löst sich in dem überschüssigen Wasser auf.

Kalium ist eines der kräftigsten Reduktionsmittel; es entzieht der Borsäure, der Kieselsäure den Sauerstoff und verbrennt in vielen sauerstoffhaltigen Gasen, so z. B. im Kohlendioxyd-, im Stickoxydgase.

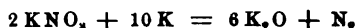
¹⁾ Meist in Blöcken; seit 1892 zum Teil auch in kalziniertem Zustande (gemahlen) abgegeben.

Wegen seiner leichten Veränderlichkeit kann das Kalium nicht an der Luft oder in lufthaltenden Gefäßen aufbewahrt werden; man bewahrt es gewöhnlich unter Erdöl auf.

Verbindungen des Kaliums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Kaliumoxyd.

Erhitzt man Kalisalpeter mit metallischem Kalium, so bildet sich Kaliumoxyd:



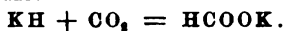
als eine sehr unbeständige farblose Masse, welche bereits bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der Luft lebhaft absorbiert (Badische Anilin- und Sodafabrik).

Kaliumdioxyd.

Beim gelinden Erhitzen im trockenen Sauerstoffstrom, welches zweckmäßig in einem Gefäße aus Aluminium vorgenommen wird, entzündet sich das Kalium und verbrennt zu Kaliumdioxyd KO_2 . Dieses Dioxyd besitzt eine orangegelbe Farbe, die beim Erhitzen immer dunkler wird, erweicht bei 280° und schmilzt dann zu einer durchsichtigen dunkeln Flüssigkeit, welche beim Wiedererkalten in Blättern kristallisiert. Mit Wasser und mit Säuren zersetzt sich das Kaliumdioxyd sofort mit starker Erhitzung unter Entwicklung von Sauerstoff, Bildung von Wasserstoffsuperoxyd und von Ätzkali oder von Kalisalzen.

Kaliumhydrür.

Wird Kalium im trockenen Wasserstoffgase bei gelindem Überdruck auf 360° erhitzt, so bildet sich Kaliumhydrür KH (Moissan). Diese Verbindung bildet weiße Nadeln und zersetzt sich beim höheren Erhitzen wieder in ihre Bestandteile. An der Luft entzündet sie sich spontan, auch mit Kohlendioxyd reagiert sie schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung von Ameisensäurem Kalium:



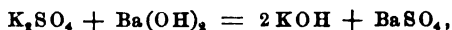
Kaliumhydroxyd, KOH .

Synonyma: Kalium hydricum; Kali causticum; Kali hydricum; Lapis causticus; Ätzstein, Ätzkali; Kalihydrat; Hydroxyde de potasse, Potasse caustique (franz.); Caustic potash (engl.); Kалш (kali, russ.); Hidrato potásico, Potasa cáustica (span.).

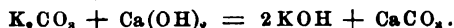
Molekulargewicht $\text{KOH} = 55,73$. Prozentische Zusammensetzung: 69,71 Proz. Kalium, 28,50 Proz. Sauerstoff, 1,79 Proz. Wasserstoff.

Bildung.

Kaliumhydroxyd bildet sich bei der Einwirkung von Baryumhydroxyd $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf Kaliumsulfat:



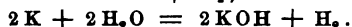
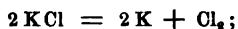
sowie durch Umsetzung von Kaliumkarbonat mit Ätzkalk:



1 kg Kaliumkarbonat, in 10 Litern Wasser gelöst, wird in einem eisernen oder silbernen Kessel zum Kochen erhitzt, und so lange in kleinen Partien gelöschter Kalk (Calciumhydroxyd) eingetragen, bis die Zersetzung vollendet

ist. Die durch Absetzenlassen geklärte Auflösung des Kalihydrats (Kalilauge) wird mittels eines Hebers abgezogen, in einem blanken silbernen oder eisernen Kessel rasch bis zur Trockne verdampft und der Rückstand in einem Silberriegel bei beginnender Glühhitze geschmolzen (*Kali causticum fusum*). Zur weiteren Reinigung löst man das Kaliumhydroxyd in Alkohol, wobei Verunreinigungen (Kaliumkarbonat, Kaliumsilikat, Calciumhydroxyd) zurückbleiben und dampft abermals rasch zur Trockne (*Kalium hydricum alkohole depuratum*).

Die Darstellung des Kaliumhydroxyds im großen erfolgt fast nur Darstellung. noch auf elektrolytischem Wege aus Chlorkalium (S. 287):



Beide Vorgänge finden in getrennten Gefäßen statt bei dem Quecksilberverfahren, in halb getrennten Gefäßen bei dem Diaphragmenverfahren und in denselben Gefäßen bei dem Glockenverfahren; bei dem letzteren scheidet sich die entstehende Kalilauge nur durch ihr spezifisches Gewicht von der Chlorkaliumlösung. Nach der Theorie entstehen Statistik. pro Ampèrestunde 2,09 g Ätzkali; bei einer Spannung von 3,5 Volt sind also 3,5 Wattstunden zur Erzeugung von 2,09 g Ätzkali oder, wenn man unvermeidliche Verluste berücksichtigt, etwa 2 Kilowattstunden für 1 kg Ätzkali erforderlich. Zur Erzeugung dieser Energiemenge mittels Dampfmaschinen müssen etwa 4 kg Steinkohlen unter dem Kessel verbrannt werden. Allein die im Anschluß an die Bitterfelder Braunkohlenflöze gegründeten Fabriken brauchten im Jahre 1900 50000 t Chlorkalium im Werte von sechs Millionen Mark.

Die elektrolysierte Lösung enthält nach dem Konzentrieren 50 Proz. Kaliumhydroxyd und 0,67 Proz. Chlorkalium. Sie kann durch Dialyse oder durch mehrfaches Umkrystallisieren des Hydrats $\text{KOH}, 2 \text{H}_2\text{O}$ (s. u.) gereinigt werden. Um das Kaliumhydroxyd in fester Form zu erhalten, dampft man die Lösung ein, bis sie nur noch 8 Proz. Wasser enthält; weiteres Eindampfen ist nicht tunlich, da der Angriff der Gefäße zu stark werden würde. Noch mehr Wasser (20 bis 30 Proz.) enthält das sogenannte reine Ätzkali des Handels, da die silbernen Gefäße, in denen es konzentriert wird, schon von der 80 proz. Schmelze stark angegriffen werden und diese dunkel färben.

Kaliumhydroxyd ist ein weißer, harter, undurchsichtiger Körper von krystallinischem Bruche, schmilzt in dunkler Rotglühhitze zu einer farblosen Flüssigkeit und verflüchtigt sich erst in sehr hohen Hitze-graden; es zerfließt an der Luft, indem es Wasser anzieht, in welchem es sich löst; es zieht ferner aus der Luft Kohlendioxyd an, mit dem Eigen-schaften.

Spezifisches Gewicht wässriger Kalilauge bei 15°.

Prozente KOH	Spezifisches Gewicht	Prozente KOH	Spezifisches Gewicht
1	1,01	30	1,29
5	1,05	35	1,34
10	1,09	40	1,40
15	1,14	45	1,46
20	1,19	50	1,52.
25	1,24		

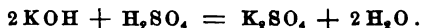
Kalilauge.

es Kaliumkarbonat bildet. In weniger als dem gleichen Gewicht Wasser löst es sich leicht und unter starker Erhitzung auf; die wässrige Lösung führt den Namen Kalilauge (*Liquor Kali caustici*). Bei 15° gesättigt enthält sie 51,7 Proz. Kalihydrat (Ferchland). Auch in Weingeist ist das Ätzkali löslich (vgl. oben).

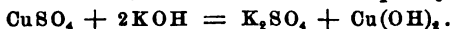
Bei Kalilauge ist also die Zahl hinter dem Komma (die Mantissee) etwa doppelt so groß, als bei Salzsäure von gleichem Prozentgehalte, und die empirische Regel für den Gehalt der Lauge von bekanntem spezifischen Gewicht lautet hier, wenn man nur von den allerhöchsten Konzentrationen absieht, noch einfacher als die Regel für den Chlorwasserstoffgehalt wässriger Salzsäure (vgl. S. 298).

Kalilauge greift Glas und Tongeschirre an, schmeckt höchst ätzend und wirkt zerstörend auf alle tierischen und viele pflanzlichen Substanzen ein. Kalihydrat ist daher ein sehr kräftiges Ätzmittel; behufs chirurgischer Anwendung wird es in Stangenform gebracht, indem man es schmilzt und im geschmolzenen Zustande in eine Form von Bronze gießt, aus der es nach dem Erkalten in Gestalt von federkielartigen Stäbchen entfernt werden kann. In dieser Gestalt führt es den Namen *Kali causticum fusum* oder *Lapis causticus*. Aus 50 Proz. Kalilauge scheidet sich beim Abkühlen auf 0° das Hydrat $\text{KOH} + 2\text{H}_2\text{O}$ in Krystallen ab. Es enthält 60,9 Proz. KOH und ist viel reaktionsfähiger als das geschmolzene Kali. Auch ein Hydrat $\text{KOH} + 1\text{H}_2\text{O}$, welches in langen Prismen krystallisiert, ist im Handel.

Mit Säuren vereinigt sich das Kaliumhydroxyd unter Wasserabspaltung zu Kaliumsätzen. Kaliumhydroxyd und Schwefelsäure z. B. geben Kaliumsulfat und Wasser:



Das Kaliumhydroxyd setzt sich als sehr starke Base mit den Salzen anderer Metalle in der Weise um, daß das Kalium sich mit den Säuren derselben verbindet, wobei häufig unlösliche Metallhydroxyde oder Metalloxyde ausfallen. So gibt eine Auflösung von Kupfersulfat, mit Kaliumhydroxyd vermischt, Kaliumsulfat und Kupferhydroxyd:



Die Auflösungen des Kaliumhydroxyds zeigen auch in sehr verdünntem Zustande noch stark basische, oder, wie man es auch nennt, alkalische Reaktion, d. h. sie bläuen durch Säuren gerötetes Lackmuspapier und bräunen den gelben Farbstoff der Curcumawurzel (vgl. S. 180).

Anwendung.

Kaliumhydroxyd ist das stärkste käufliche Alkali und findet als solches in den Laboratorien und in der Technik eine sehr vielseitige Anwendung. In erster Linie kommt in Betracht der Verbrauch in der Seifenindustrie (weiche Seifen, Schmierseifen), bei der Herstellung von Oxalsäure und in der Farbentechnik. Die Kalischmelze ist ein wichtiges Mittel, um komplizierte organische Verbindungen in einfachere überzuführen, Schwefel und Halogene aus ihnen zu eliminieren. Das technische Ätzkali kam früher meist in fester Form, neuerdings vielfach auch als Lauge von etwa 50 Proz. KOH in den Handel. Es muß in gut schließenden Gefäßen aus Eisen oder Steingut ver-

Versand.

sandt werden, damit es nicht Kohlensäure aus der Luft anzieht. Es darf beim Prüfung. Übergießen mit verdünnten Mineralsäuren nicht aufbrausen. Sein Gehalt wird maßanalytisch (vgl. S. 324) ebenfalls mittels verdünnter Mineralsäuren von genau bekannter Konzentration bestimmt, unter Zusatz von Chlorbaryumlösung und Verwendung von Phenolphthaleïn als Indikator (vgl. S. 397).

Verbindungen des Kaliums mit Stickstoff, Schwefel, Halogenen und anderen Elementen.

Ein Stickstoffkalium KN_3 krystallisiert in glänzenden, durchsichtigen Krystallen des tetragonalen Systems beim Verdunsten einer mit Kalilauge neutralisierten Lösung von Stickwasserstoffsäure (S. 206) und ist von Dennis als Reagens zur analytischen Abscheidung des Thors empfohlen worden; beim Erhitzen im Sandbade auf 200 bis 300° zerfällt es in seine Bestandteile (S. 207). Zur Erzeugung eines Kaliumspiegels erhitzt man 0,2 g im Glasröhrchen von 3 mm lichter Weite und 30 cm Länge. Die Existenz eines Kaliumnitrides K_2N ist nicht sicher, es soll sich aus Kaliumamid KNH_2 beim stärkeren Erhitzen als grünschwärze, selbstentzündliche Masse bilden.

Stickstoffkalium.

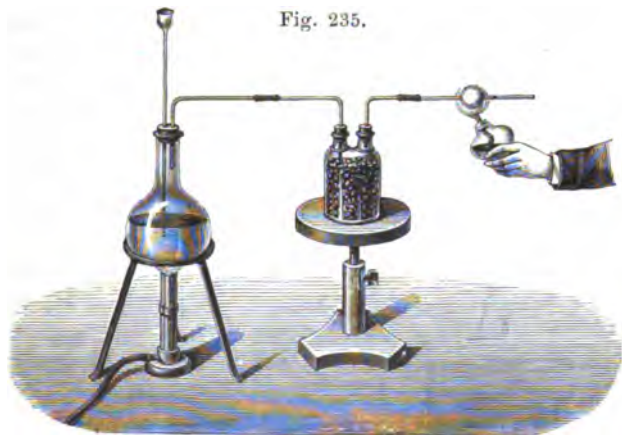
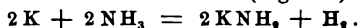


Fig. 235.

Kalium im Ammoniakgasstrom.

Die Bildung von Kaliumamid erfolgt, wenn man mit Natronkalk **Kaliumamid.** sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas durch eine Kugelhöhre leitet, in welcher sich ein Stückchen blankes Kalium befindet (Fig. 235):



Beim Erwärmen verwandelt sich das Metall in eine tiefblaue, dann olivengrüne Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen fleischroten Masse erstarrt. Bei der Reaktion entwickelt sich Wasserstoffgas (S. 214), welches fortbrennt, wenn man der Mündung der Röhre eine Flamme nähert. Zum Gelingen des Experimentes ist es notwendig, jede Spur von Feuchtigkeit und von Luftsauerstoff fern zu halten und die Erwärmung des Metalles erst dann zu beginnen, wenn der Apparat mit reinem Ammoniakgas gefüllt ist. Erwärmtes Kaliumamid gibt beim Überleiten von Stickoxydul sofort unter Aufblähen Kaliumnitrid KN_3 ; dies ist die bequemste Methode zur Gewinnung kleiner Mengen Stickwasserstoffsäure (S. 206).

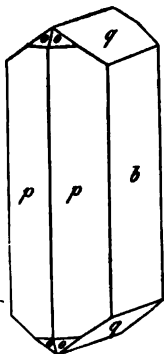
Von den Kaliumsalzen der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs findet **Kaliumnitrit.** das Kaliumnitrit KNO_2 in der analytischen Chemie eine beschränkte

Anwendung; man erhält es durch Schmelzen von Salpeter unter Zusatz von Reduktionsmitteln (Blei, Eisen, Alkalisulfit) als leicht schmelzbares, zerfließliches Salz, dessen konzentrierte Lösung unter Umständen prismatische Kryställchen $2\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ liefert.

Kalium-
nitrat.

Das Kaliumnitrat KNO_3 , auch salpetersaures Kalium, Kalisalpeter, Salpêtre (franz.), Niter, Nitre, Saltpeter (engl.), Селитра (*sselitra*, russ.), *Nitrato potásico*, *Nitro*, *Salitre* (span.) genannt, bildet durchsichtige, säulenförmige, gestreifte, inwendig nicht selten hohle Krystalle (Fig. 236) des rhombischen Systems (S. 87, Klasse 15) von kühlendem, scharf salzigem Geschmack und besitzt das spezifische Gewicht 2,1. Bis auf 339° erhitzt, schmilzt der Salpeter zu einem dünnflüssigen Liquidum, noch stärker erhitzt zersetzt er sich, indem Sauerstoff entweicht und salpetrigsaures Kalium zurückbleibt. Der Salpeter ist in Wasser ziemlich leicht löslich, und seine Löslichkeit nimmt mit der Temperatur bedeutend zu. 100 g Wasser von 0° lösen 13 g Salpeter auf, 100 g Wasser von 100° aber 247 g. Die gesättigte Lösung des Salpeters siedet aber erst bei 114° und enthält 327 g Salpeter auf 100 g Wasser. Man gewinnt den Kalisalpeter aus Chlorkalium durch doppelte Umsetzung mit Chilisalpeter:

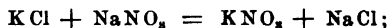
Fig. 236.



Konversions-
salpeter.

Salpeterkrystall.

$p = (110)$, $b = (010)$.
 $q = (011)$, $o = (111)$.



das Chlornatrium kristallisiert in der Hitze aus der konzentrierten Lösung und beim Erkalten schießt aus der Mutterlauge der in kaltem Wasser verhältnismäßig schwer lösliche Kalisalpeter an (Konversionssalpeter).

Indischer
Roh-
salpeter.

Der Salpeter findet sich in der Natur in heißen Ländern, namentlich in Ägypten und Ostindien nach der Regenzeit, in ziemlicher Menge an gewissen Stellen des Bodens ausgewittert. Das durch Auslaugen der Erde und Abdampfen gewonnene Produkt wurde als indischer Rohsalpeter in den Handel gebracht.

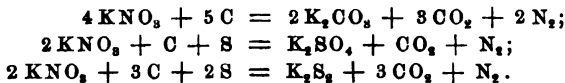
Salpeter-
plantagen.

Man gewann in Salpeterplantagen in ganz ähnlicher Weise künstlich Salpeter, indem man stickstoffhaltige tierische faulende und verwesende Stoffe: Harn, Mistjauche und tierische Abfälle aller Art mit kalium- und calciumsalzhaltiger Erde, z. B. Bauschutt, oder auch natürlichem Calcium- oder Magnesiumkarbonat, mit Holzasche oder kaliumhaltigen Gebirgsarten (z. B. verwittertem Feldspat) versetzt, jahrelang der Einwirkung der Luft aussetzte. Dies geschah durch mauer- und terrassenförmiges Aufschichten der Mischung. Die so durch genügend lange Einwirkung von atmosphärischer Luft gewonnene Salpetererde wurde mit Wasser behandelt. Die ausgelaugten Salze, ein Gemenge von Kalium-, Calcium- und Magnesiumnitrat, versetzte man mit Holzasche, wobei das kohlen saure Kalium der Holzasche Calcium und Magnesium ausfällte. Das Filtrat lieferte beim Eindampfen einen Rohsalpeter, der durch Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde.

Kalisalpeter dient zum Konservieren von Fleisch, sowie als vorzügliches Intensivdüngemittel für feinere Pflanzenkulturen. Früher spielte er auch eine große Rolle in der Brisanztechnik. Verwendung des Salpeters.

Seine Hauptanwendung fand er zur Fabrikation des Schießpulvers. Das alte Schießpulver ist ein Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, in Gewichtsverhältnissen, die zwar bei den verschiedenen Pulverarten (Militärpulver, Jagdpulver, Kanonenpulver, Sprengpulver) einige Schwankungen zeigen, aber durchschnittlich folgende oder nahezu folgende sind: Salpeter 75 Proz., Schwefel 12 Proz. und Kohle 13 Proz. Dieses Gewichtsverhältnis entspricht sehr nahe 2 Molekülen Salpeter, 1 Atom Schwefel und 3 Atomen Kohlenstoff. Die Wirkung des Pulvers beruht darauf, daß es in Berührung mit einem glühenden Körper sich sogleich entzündet, und daß bei seiner Verbrennung ein sehr beträchtliches Volumen von Gasen gebildet wird, die, im Moment ihrer Entstehung stark erhitzt, mit großer Kraft sich auszudehnen streben; geschieht die Verbrennung des Pulvers in einem Flinten- oder Kanonenlaufe, so werden durch den Druck der sich gewaltsam ausdehnenden Gase die Projektile mit großer Kraft aus dem Bohre getrieben. Schießpulver.
Theorie seiner Wirkung.

Die Hauptprodukte der Zersetzung sind Kaliumkarbonat, Kaliumsulfat, Kaliumdisulfid, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Stickstoff (Debus); der Prozeß verläuft wesentlich nach den Gleichungen:



Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 2 kg trockenem Kaliumkarbonat und 1 kg Schwefel bildet das sogenannte Knallpulver. Eine Probe dieses Pulvers in einem eisernen Löffel erhitzt, schmilzt zuerst und explodiert dann mit heftigem Knalle. Ein Gemenge von 3 kg Salpeter, 1 kg Schwefel und 1 kg Sägespänen (Schnellfluß) entwickelt entzündet eine so intensive Hitze, daß kleine Silber- und Kupfermünzen darin sofort schmelzen. Knallpulver.

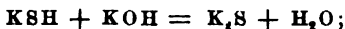
Kalium verbindet sich mit Schwefel in mehreren Verhältnissen; nach Berzelius pflegt man die Existenz der fünf Verbindungen K_2S , K_2S_2 , K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 anzunehmen; derartige Substanzen sind, neben Kaliumkarbonat und sauerstoffhaltigen Schwefelverbindungen, in den gelbbraunen, unter dem Namen Schwefelleber (Hepar) bekannten Massen enthalten, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit Kaliumkarbonat oder durch Reduktion von Kaliumsulfat mit Kohle oder auf Kohle mit dem Lötrohre entstehen. Diese Reduktion vollzieht sich unter eigentümlichem phosphoreszentem Aufleuchten. Schwefelleber wird durch Säuren, auch schon durch Kohlensäure, leicht unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt; mit Wasser befeuchtet und auf blankes Silber gebracht, erzeugt sie einen schwarzbraunen Fleck von Schwefelsilber. Kalium und Schwefel.
Schwefelleber.

Kaliumhydrosulfid KSH erhält man, indem man eine Lösung von Kaliumhydroxyd vollkommen mit Schwefelwasserstoff sättigt: Kaliumhydrosulfid.



Aus der konzentrierten Lösung schießt es in gelbbraunen Krystallen an; es reagiert alkalisch und ist sehr zerfließlich. Auch beim Erhitzen von Kalium in Schwefelwasserstoffgas bildet sich unter Feuererscheinung diese starke Thiobase. Teilt man eine Lösung von Kaliumhydroxyd in zwei gleiche

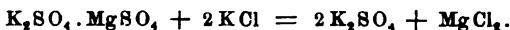
Hälften, sättigt die eine mit Schwefelwasserstoffgas und mischt die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium:



freilich ist die Umsetzung nie eine vollständige, weil Schwefelkalium mit Wasser wieder unter Rückbildung von Kaliumhydrosulfid und Kaliumhydroxyd reagiert. Schwefelkalium kann auch durch Reduktion von Kaliumsulfat im Wasserstoffstrom bei Glühhitze gewonnen werden; es ist sowohl im Schmelzflusse als auch in wässriger Lösung durch ein großes Lösungsvermögen für viele Schwefelmetalle ausgezeichnet (vgl. bei Arsen und Antimon, S. 388).

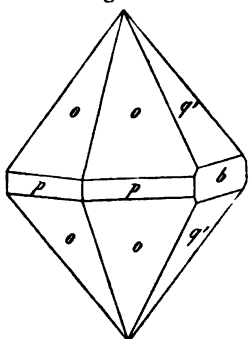
Kalium-
sulfat.

Zur Gewinnung des Kaliumsulfats K_2SO_4 (schwefelsaures Kalium, *Kalium sulfuricum*, Fig. 237) stellt man aus den sulfathaltigen Staßfurter Salzen zunächst Schönit (vgl. bei Magnesium) oder ähnliche Magnesiumdoppelsalze des Kaliumsulfats dar, welche mit Chlorkalium umgesetzt werden:



Kaliumsulfat besitzt ein spezifisches Gewicht 2,64, schmilzt erst bei 1080° und bildet das Ausgangsmaterial für die Darstellung sehr vieler anderer Kaliumsalze. 100 g Wasser lösen bei 0° nur 8,5 g, bei 100° dagegen 26 g Kaliumsulfat; das Salz bindet kein Wasser, krystallisiert in harten, farblosen, durchsichtigen Krystallen des rhombischen Systems (S. 87, Klasse 15) und besitzt einen bitterlich-salzigen Geschmack.

Fig. 237.



Kalium-
disulfat.

Kaliumsulfatkrystall.

$o = (111)$, $p = (110)$,

$b = (010)$, $g' = (021)$.

Das Kaliumdisulfat KHSO_4 findet wegen seiner Eigenschaft, erst bei sehr hoher Temperatur Schwefelsäure abzugeben, Anwendung zum Aufschließen von Mineralien und anderen schwer löslichen Stoffen; es kommt in der Natur als vulkanisches Produkt (Misenit) bei Neapel vor. 100 g davon lösen sich in 300 g eiskaltem, aber schon in 100 g heißem Wasser.

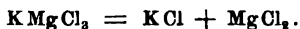
Beim höheren Erhitzen schmilzt es leicht und gibt dann Wasser und Schwefeltrioxyd ab; bei 300 bis 320° im Vakuum erhitzt, gibt es glatt Kaliumpyrosulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Kalium-
sulfat,
-persulfat.

Kaliumsulfid K_2S und namentlich Kaliumdisulfid KHSO_3 sind leicht lösliche Salze; Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (S. 270) krystallisiert in triklinen Tafeln.

Chlor-
kalium.

Das wesentlichste Ausgangsmaterial für die Darstellung des Chlorkaliums ist der Carnallit $\text{KMgCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, dessen heiß gesättigte Lösung beim Erkalten direkt eine Krystallisation von Chlorkalium liefert:



Dieser Prozeß hat sich in unseren deutschen Kalilagern auch hier und da bereits geologisch vollzogen; das so als Mineral vorkommende Chlor-

kalium führt den Namen Sylvin. Ein mit Sylvinkristallen durchsetztes Konglomerat zersetzter Abraumsalze nennt man Sylvinit. Chlorkalium krystallisiert in durchsichtigen Würfeln, deren Ecken sehr oft durch die Oktaëderflächen abgestumpft sind, besitzt ein spezifisches Gewicht von nur 2,0 bei 0°, schmilzt gegen 770° und verflüchtigt sich bei Glühhitze leicht. Die heiß gesättigte Lösung siedet bei 109,6° und enthält auf 100 g Wasser 59,3 g, die bei 0° gesättigte nur 27,9 g Chlorkalium.

Über ein vermeintliches Kaliumsubchlorid vgl. unten bei Natrium.

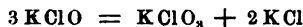
Kaliumhypochlorit KClO ist nur in wässriger Lösung bekannt, welche als Bleichflüssigkeit (vgl. Natriumhypochlorit) und zur Darstellung von Kaliumchlorat dient; Kaliumchlorit KClO_2 (S. 305) ist zerfließlich. Kaliumhypochlorit.

Kaliumchlorat KClO_3 ist die wichtigste der sauerstoffhaltigen Halogenverbindungen des Kaliums; das Ausgangsmaterial zur Darstellung von Sauerstoffgas (S. 91, 102) sowie eines der gebräuchlichsten Oxydationsmittel überhaupt (S. 291). Kaliumchlorat.

Die Darstellung des Kaliumchlorats KClO_3 (S. 303) im kleinen kann durch Einleiten von Chlorgas in gekühlte Kalilauge (1:3): Darstellung.



und Erwärmen der mit Chlor gesättigten Lösung geschehen, wobei unter dem Einflusse der geringen Menge anwesender freier Säure alles Hypochlorit in Chlorat übergeht, so daß die in Wirklichkeit nicht realisierbare Gleichung



sich scheinbar erfüllt. Sorgt man aber nicht für ständige Anwesenheit freier unterchloriger Säure, so zerfällt die Hauptmenge des Hypochlorits unter Sauerstoffentwicklung. Technisch gewinnt man Kaliumchlorat gegenwärtig durch Elektrolyse heißer alkalischer Chlorkaliumlösungen, wobei sich zunächst Kaliumhypochlorit bildet, das dann an der Anode zu Kaliumchlorat oxydiert wird (Wohlwill, Förster, Müller und Jorre).

Kaliumchlorat bildet weiße, perlmutterglänzende Krystallblättchen des monoklinen Systems, besitzt einen kühlenden salpeterähnlichen Geschmack, schmilzt bei gelinder Hitze ohne Zersetzung, wird aber bei stärkerer Hitze zerlegt. Das Salz löst sich in eiskaltem Wasser nur mäßig (3,3 g in 100 ccm); die gesättigte Lösung siedet bei 104,8° und enthält 60 g Salz auf 100 g Wasser. Eigenschaften.

Kaliumchlorat ist ein noch kräftigeres Oxydationsmittel wie der Salpeter: detoniert mit großer Gewalt beim Erhitzen mit brennbaren Körpern, wie Kohle, Schwefel, Schwefelantimon, organischen Substanzen; ja derartige Gemenge explodieren sogar häufig schon bei bloßem Stoße oder Schlag. Es wurde diese Eigenschaft der Chlorate bereits bei der Chlorsäure (S. 304 und 307) erörtert und durch Experimente veranschaulicht. Feuerwerksmischungen, in welchen man statt des Salpeters Kaliumchlorat anwendet, explodieren mit größerer Lebhaftigkeit und bei geringerer Veranlassung. Man wendet als Füllmasse für Zündhütchen und Zündspiegel ein Gemenge von Kaliumchlorat mit Knallquecksilber, Schwefel oder Schwefelantimon an. Die Zündmasse der schwedischen Zündhölzchen besteht ebenfalls aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon; dieselbe entzündet sich an der mit amorphem Phosphor bedeckten Reibfläche (S. 343). Erhebliche Mengen von Kaliumchlorat werden auch in der Färberei beim Anilinschwarzprozeß Anwendungen.

als Oxydationsmittel verwendet. Patronen aus Kaliumchlorat, unter Zusatz einer sehr geringen Menge eines brennbaren Stoffes zusammengedrückt, geben bei der Berührung mit einem glimmenden Span eine ruhige, ziemlich langsame Zersetzung und dienen daher zur Sauerstofferzeugung für Intensivglühlicht.

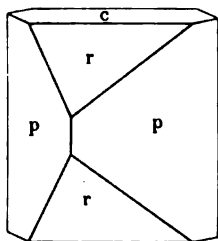
Kaliumperchlorat, Vorkommen.

Kaliumperchlorat KClO_4 (S. 304) ist häufig in dem rohen Chilisalpeter enthalten, dem es für Pflanzen schädliche Eigenschaften verleiht.

Bildung.

Erhitzt man Kaliumchlorat, so lassen sich in der Sauerstoffentwicklung (vgl. S. 91 und 102) deutlich zwei Phasen unterscheiden. Bei 352° beginnt

Fig. 238.

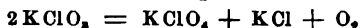


Kaliumperchlorat.

$c = (001)$, $p = (110)$,
 $r = (101)$.

Eigenschaften.

das dünnflüssige, geschmolzene Salz zu schäumen und wird nach einiger Zeit zähflüssig; gleichzeitig hört die Sauerstoffentwicklung auf und der Rest des Sauerstoffs entwickelt sich erst bei viel höherer Temperatur. Unterbricht man die Operation nach der ersten Phase, so zeigt sich, daß bereits sämtliches Kaliumchlorat verschwunden ist, aber neben Chlorkalium enthält dann die Schmelze ein neues, durch Schwerlöslichkeit ausgezeichnetes Salz, das Kaliumperchlorat, dessen Menge ein wenig größer ist als der Gleichung



entspricht.

Kaliumperchlorat bildet wasserhelle, rhombische Säulen (Fig. 238), und ist verhältnismäßig schwer löslich (1 g in 143 g Wasser von 0° und in $8\frac{1}{2}$ g Wasser von 100°). Wegen seiner Verwendbarkeit in der Brisanztechnik wird es fabrikmäßig dargestellt durch Elektrolyse gekühlter Kaliumchloratlösung.

Bromkalium.

Bromkalium KBr gewinnt man technisch aus Brom Eisen (S. 315) mit Kaliumkarbonat; es unterscheidet sich vom Chlorkalium durch sein hohes spezifisches Gewicht (2,41), niedrigeren Schmelzpunkt (715°) und leichtere Löslichkeit (100 g brauchen zur Lösung bei 0° 187 g, bei 100° nur 98 g Wasser).

Jodkalium.

Zur Darstellung des Jodkaliums KJ dient als Ausgangsmaterial entweder Rohjod oder Kupferjodür (vgl. bei Kupfer). Das Rohjod wird mit Wasser und Eisenfeile in Eisenjodür verwandelt, zur filtrierten Lösung so viel Jod noch hinzugefügt, daß sich Eisenjodürjodid bildet und mit Kaliumkarbonat schwarzes, gut filtrierbares Eisenoxyduloxyd fällt; beim Eindampfen des Filtrats kristallisiert das Jodkalium in farblosen Würfeln. Das Kupferjodür wird mit Schwefelwasserstoff zerlegt, der überschüssige Schwefelwasserstoff durch etwas Jod entfernt und die so erhaltene Jodwasserstoffsäure mit Kaliumkarbonat neutralisiert.

Das Jodkalium ist durch ein sehr hohes spezifisches Gewicht (3,05) ausgezeichnet und schmilzt schon bei etwa 625° . Bei 0° lösen 100 g Wasser 127 g, bei 120° aber 220 g Jodkalium. Seine Lösung färbt sich an Luft und Licht allmählich gelb; sehr schnell beim Durchleiten von Ozon. Neben freiem Jod und Kaliumhydroxyd findet sich dann in der Lösung Hypojodit, Jodat und Perjodat (Garzarolli-Thurnlackh).

Oxydiert man Jodkalium in heißer, konzentrierter Lösung mit seinem doppelten Gewicht an Kaliumpermanganat, so krystallisiert aus dem eingengten, mit Essigsäure neutralisierten Filtrat Kaliumjodat KJ_2O_6 (S. 328). Dieses Salz kann nicht nur in der Jodometrie, sondern auch in der Alkalimetrie als Urmaß verwendet werden.

Fluorkalium KF krystallisiert in farblosen, oft säulenförmig verlängerten Würfeln, schmeckt scharf salzig und zerfließt an der Luft rasch. Mit Schwefelsäure übergossen, entwickelt es schon in der Kälte Fluorwasserstoff. Die Lösung in Wasser macht Glas matt. Mit Flußsäure vereinigt sich dieses Salz in verschiedenen Verhältnissen zu sauren Salzen, von denen das beständigeste, HKF_2 oder $H_2K_2F_6$, erst bei Glühhitze zerfällt (S. 334).

Ein Phosphorkalium wird durch Zusammenschmelzen der Komponenten unter Luftabschluß als braune, mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelnde Masse erhalten; auf Umwegen gewann Hugot eine Verbindung P_3K .

Das Dikaliumphosphat K_2HPO_4 ist zerfließlich; Monokaliumphosphat KH_2PO_4 bildet in Wasser leicht lösliche, große, tetragonale Krystalle und ist ein wichtiges Pflanzennährsalz. Auch Kaliummetaphosphat KPO_3 kommt als Intensivnährsalz für Pflanzen in den Handel, und zwar in amorpher Form als gepulvertes Glas, wie man es durch rasche Abkühlung aus dem Schmelzflusse erhält; bei langsamer Abkühlung entglast sich die Schmelze und das Kaliummetaphosphat geht dabei in eine unlösliche Modifikation über.

Kaliumpyroantimoniat (pyroantimonsaures Kalium) wird erhalten, wenn freie Antimonsäure mit einem großen Überschusse von Kaliumhydroxyd geschmolzen, die Masse in Wasser aufgelöst und die Lösung verdunstet wird. Dabei scheidet sich das Salz $K_3Sb_2O_7$ ab, welches aber bei der Behandlung mit Wasser in Kaliumhydroxyd und das Salz $K_4H_2Sb_2O_7 + 6H_2O$ zerlegt wird. Dieses stellt ein körnig krystallinisches Pulver dar, welches sich in Wasser ziemlich schwierig löst, und dessen Lösung als Reagens auf Natriumsalze benutzt wird. In wässriger Lösung geht es allmählich von selbst, rasch beim Kochen, in das Salz KH_2SbO_4 der Orthoantimonsäure über. Die Lösung von Schwefelantimon Sb_2S_3 in Kalilauge ist ein Gemenge von Kaliummetantimonit $KSbO_3$ und Kaliumthioantimonit K_2SbS_3 .

Ein Kaliumkarbid K_2C_2 ist durch Einwirkung von metallischem Kalium auf Acetylen bei mäßiger Wärme erhalten worden. Beim höheren Erhitzen spaltet es sich in seine Bestandteile. Kalium wirkt indessen, in wasserfreiem flüssigem Ammoniak aufgelöst, schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Acetylen ein, unter Bildung des in Blättchen krystallisierenden primären Acetylenkaliums



(Moissan). Mit Kohlenoxyd verbindet sich das Kalium ebenfalls direkt (S. 420 und 493); der entstehende Körper entspricht der Formel $C_6O_4K_6$ und ist ein Benzolderivat.

Als Ausgangsmaterialien für Kaliumkarbonat K_2CO_3 dienen Chlorkalium, Kaliumsulfat oder organische Kaliumsalze. Das Chlorkalium wird durch gleichzeitige Einwirkung von krystallisiertem Magnesiumkarbonat und Kohlendioxyd unter Druck in Kaliummagnesium-

karbonat $\text{KMg}(\text{CO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ übergeführt, welches man durch Erhitzen mit Wasser bei 120° oder durch Digestion mit Magnesiumhydroxyd wieder zersetzt. Das Kaliumsulfat wird mit Kohle bei Gegenwart von Calciumkarbonat reduziert (Leblancprozeß). Die organischen Kaliumsalze gehen beim Glühen an der Luft direkt in Kaliumkarbonat über.

Schlempe,
Woll-
schweiß.

In der Technik geht man nicht von reinen organischen Kaliumsalzen aus, sondern verascht Abfallprodukte verschiedener Art, welche reich an solchen Salzen sind; namentlich kommt die Schlempekohle und die Asche der Wollwaschwässer hier in Betracht. Die Schlempe ist vergorene Melasse und enthält nach dem Abdestillieren des Spiritus noch die sämtlichen Kaliumsalze des Rübensaftes; der Wollschweiß, welcher bis zu 50 Prozent des Gewichtes der rohen Schafwolle ausmacht, ist ebenfalls reich an organischen Kaliumverbindungen, welche seifenartiger Natur sind.

Ob elektrolytisches Kaliumkarbonat, hergestellt durch Einleiten kohlendioxidreicher Gase in elektrolytische Kalilauge, sich diesen Verfahren gegenüber konkurrenzfähig erweisen wird, kann erst die Zukunft lehren.

Holzasche.

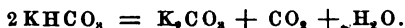
Wird Holzasche mit Wasser ausgelaugt und die Lösung zur Trockne eingedampft, so bleibt als Rückstand eine Salzmasse, welche die rohe Pottasche darstellt. Sie besteht im wesentlichen aus Kaliumkarbonat, enthält aber auch noch andere Salze, so namentlich Kaliumsulfat, Chlorkalium und Natriumsalze, nebst unverbrannten organischen Materien und geringen Mengen von kiesel-saurem Kalium. Die rohe Pottasche wird gewöhnlich geglüht (kalzinert) und so in den Handel gebracht. Der Name „Pottasche“ rührt von der Sitte her, dieses Kalzinieren in Töpfen vorzunehmen. Aus der Pottasche erhält man durch Auflösen derselben in wenig Wasser, wobei die schwerer löslichen Salze zum Teil schon ungelöst zurückbleiben, und Eindampfen der Lösung, bis alle fremden (sämtlich schwerer löslichen) Salze auskrystallisiert sind, ein ziemlich reines Kaliumkarbonat. Durch Eindampfen der Mutterlauge bis zur Trockne erhält man dann die gereinigte Pottasche.

Pottasche.

Die Verarbeitung der Schlempekohle, welche meist auch sehr reich an Natrium und an Schwefelsäure ist, geschieht in der Weise, daß man zunächst Kaliumsulfat, ev. auch noch Chlorkalium und Natriumkarbonat auskrystallisieren läßt und dann ein Doppelsalz $\text{KNaCO}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ gewinnt, welches durch wenig siedendes Wasser zersetzt wird, wobei nur das Kaliumkarbonat in Lösung geht.

Kaliumkarbonat ist in Wasser außerordentlich leicht unter spontaner Erhitzung löslich: 100 g Wasser nehmen bei 0° 83 g, bei 135° gar 205 g Kaliumkarbonat auf. Beim Erkalten einer heiß gesättigten Lösung erhält man glänzende, monokline Krystalle, die 16,35 Proz. Wasser enthalten und die Zusammensetzung $2 \text{K}_2\text{CO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ besitzen. Kaliumkarbonat ist an der Luft zerfließlich; die dabei entstehende ölige Flüssigkeit wurde von den alten Chemikern, welche ihr Kaliumkarbonat (*Alkali vegetabile fixum*) durch Glühen von Weinstein gewannen, als Weinsteinöl (*Oleum tartari*) bezeichnet. Kaliumkarbonat besitzt das spezifische Gewicht 2,3 und schmilzt bei etwa 1045° .

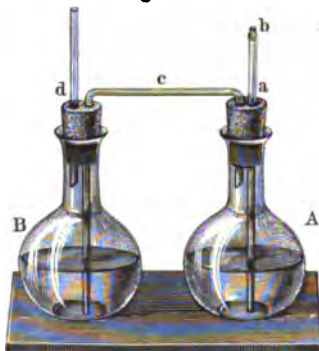
Beim Einleiten von Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von Kaliumkarbonat kristallisiert das schwerer lösliche Kaliumdikarbonat KHC_2O_4 . Es bildet ziemlich große, durchsichtige, farblose, nicht zerfließliche Krystalle des monoklinen Systems, löst sich in etwa 4 Tln. kalten Wassers, reagiert schwach alkalisch und verwandelt sich beim Kochen seiner Lösung in gewöhnliches (normales) Kaliumkarbonat. Die gleiche Umwandlung erleidet das Salz beim Erhitzen:



In Karbonaten kann man das Kohlendioxyd direkt aus der bei der Einwirkung von Schwefelsäure eintretenden Gewichtsabnahme bestimmen, z. B. in dem Apparate von Fresenius und Will (Fig. 239). In den Kolben *A* wägt man die Substanz hinein und gibt Wasser darauf, *B* be-

schickt man mit konzentrierter Schwefelsäure, setzt die Stopfen auf und wägt den ganzen Apparat. Durch Saugen bei *d*, während *b* geschlossen ist, verdünnt man die Luft in *A*, so daß nach dem Wiederöffnen von *d* Schwefelsäure aus *B* durch *e* nach *A* hinübertritt und das Karbonat unter Aufrausen zersetzt. Das entwickelte Kohlendioxyd entweicht durch *d* in trockenem Zustande, da die mitgerissenen Wasserdämpfe durch die Schwefelsäure in *B* zurückgehalten werden und, nachdem man Luft durchgesaugt hat, gibt die Gewichtsabnahme des Apparates direkt die Menge des Kohlendioxyds an.

Fig. 239.



Karbonatanalyse nach Fresenius und Will.

Cyankalium KCN bildet sich beim Erhitzen aller organischen stickstoffhaltigen Substanzen mit metallischem Kalium, beim Zusammenschmelzen von Kaliumnitrit mit Kaliumacetat, sowie durch Überleiten von Ammoniakgas über ein Gemenge von Ätzkali oder auch von Kaliumkarbonat mit Kohle bei hoher Temperatur. Das letztere Verfahren dient seit einiger Zeit zur technischen Gewinnung des Cyankaliums (vgl. auch bei Cyannatrium, Cyanbaryum).

Man erhitze etwas Harnsäure oder irgend eine andere trockene stickstoffhaltige organische Substanz mit einem Stückchen Kaliummetall in einem engen Reagierrohre bis zum Glühen und tauche das noch heiße Rohr in ein Bechergläschen mit kaltem Wasser, so daß es zerspringt und der Rohrinhalt zur Lösung, das überschüssige Kalium zur Zersetzung gelangt. Ferner erhitze man in einem zweiten Reagierrohre ein Gemisch von 1 g Kaliumnitrit mit 1 g frisch geschmolzenem Kaliumacetat und 2 g geglühtem Kaliumkarbonat und bringe die Schmelze in der gleichen Weise zur Lösung. Filtriert man von der ausgeschiedenen Kohle und den Glasscherben ab, so erhält man in beiden Fällen Filtrate, welche beim direkten Ansäuern stark nach Blausäure riechen und beim Versetzen mit etwas Eisenchlorid- und Eisenvitriollösung und nachfolgendem Ansäuern Berlinerblau geben.

Ganz reines Cyankalium erhält man durch Zusammenschmelzen von entwässertem gelbem Blutlaugensalz mit metallischem Kalium unter Luftabschluß:



Technische Darstellung des Cyankaliums.

und glühflüssige Filtration durch porösen Ton, wobei das metallische Eisen zurückbleibt. Das gleiche Verfahren wird auch technisch angewandt, nur daß man an Stelle des Kaliums das wohlfeilere Natrium nimmt. Ein großer Teil des technischen Cyankaliums enthält daher erhebliche Mengen von Cyannatrium, welches aber für die meisten Verwendungen dieses Produktes dieselben Dienste leistet, ja wegen seines niedrigeren Molekulargewichtes noch ausgiebiger ist. Cyankalium krystallisiert regulär und kommt in durchscheinenden krystallinischen Stücken in den Handel, welche einen betäubenden Geruch besitzen, weil schon die Kohlensäure der Luft daraus Blausäure in Freiheit setzt. In Wasser ist es sehr leicht löslich; in trockenem Zustande sehr beständig, zersetzt es sich in wässriger Lösung und ebenso an feuchter Luft rasch unter Ammoniakentwicklung. Es ist ein vorzügliches Reduktionsmittel für pyrochemische Arbeiten und findet eine ausgedehnte technische Anwendung bei der Gewinnung des Goldes aus goldarmen Erzen oder Sanden, in der Galvanoplastik beim Vergolden, Versilbern, Vernickeln, endlich in der Photographie als Lösungsmittel für Silbersalze. Bei der Oxydation, auch durch Elektrolyse (Paternò und Pannain), geht es leicht in Kaliumcyanat $KCNO$ über, welches bei der Cyankaliumdarstellung als Nebenprodukt auftritt und zur Darstellung von Harnstoff (S. 463) und von Dulcin dient. Auch Schwefel wird von Cyankalium sehr leicht aufgenommen unter Bildung von Rhodankalium $KCNS$, einem Salze, welches wir bereits als Ausgangsmaterial zur Darstellung von Kohlenoxydsulfid (S. 466) kennen gelernt haben.

Kalium-
cyanat.

Rhodan-
kalium.

Methylazo-
saurer
Kalium.

Methylazosaures Kalium $CH_3N=NOK + H_2O$ bereitet man durch allmähliches Eintragen von Nitrosomethylurethan in 50prozentige Kalilauge bei 0° . Es scheidet sich in weißen Schüppchen ab (Hantzsch und Lehmann). Gegen Wasser ist das Salz außerordentlich empfindlich; es dient zur Darstellung von Diazomethan (S. 463).

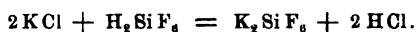
Kalium-
silikat.

Das Siliciumdioxid zersetzt im Schmelzflusse die meisten Kaliumsalze unter Bildung von glasförmigem Kaliumsilikat, welches sich in gepulvertem Zustande in Wasser recht langsam, aber sehr reichlich zu einer dickflüssigen klebrigen Masse auflöst (Kaliwasserglas). Man stellt die Wasserglaslösung nicht durch einfaches Kochen, sondern durch Erhitzen mit Wasser unter Druck her.

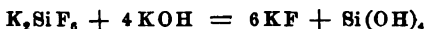
Die Auflösung des Wasserglases, auf Holz oder Papier gestrichen, trocknet zu einem glasartigen Firnis ein, welcher diese Gegenstände weniger leicht feuerfangend macht. Man wendet daher das Wasserglas an, um Holzwerk, Bedachungen, Tapeten, Theaterrequisiten, Ballettkleider, Kulissen u. dergl. vor Feuergefahr zu schützen; auch hat es Anwendung zur Fixierung von Wandgemälden gefunden. Imprägniert man mit Wasserglaslösung Bausteine, so werden dieselben sehr hart und der Verwitterung weniger zugänglich.

Kieselfluor-
kalium.

Die Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiF_6 erzeugt in Kalisalzlösungen einen Niederschlag von Kieselfluorkalium K_2SiF_6 , welcher zwar aus mikroskopischen Kryställchen besteht, aber ein eigentümlich durchscheinendes, gallertartiges Aussehen besitzt. Selbst die Kaliumsalze sehr starker Säuren werden in dieser Weise durch Kieselfluorwasserstoffsäure zersetzt:



Das Kieselfluorkalium ist schwer löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; durch Alkalien wird es nach der Gleichung



so leicht und glatt zersetzt, daß man es mit Alkali unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator titrieren kann.

Das Kalium wurde 1807 von Davy entdeckt und damit der Anstoß zur Entdeckung verschiedener anderer Metalle sowie zur Erkenntnis der Zusammengesetztheit mehrerer für einfach geltender Körper gegeben. H. Davy gewann es aus dem bis dahin für ein Element gehaltenen Ätzkali (Kaliumhydroxyd) mit Hilfe einer starken Volta'schen Säule. — Bis in die Mitte des 19. Jahrhunderts war die Asche pflanzlicher Stoffe (Holz, Rübenzuckerschlempe) das wichtigste Ausgangsmaterial für die Gewinnung von Kalisalzen. Außerdem kamen nur noch tierische Abfallstoffe in Frage (Salpeterplantagen).

Die Entdeckung der Staßfurter Kalisalzlager, denen bis in die letzten Jahre hinein immer neue Aufschlüsse in Mittel- und Norddeutschland folgten, fällt in das Jahr 1852. Anfangs betrachtete man aber die über dem gesuchten Steinsalz liegenden, infolge ihres Gehaltes an Bittererde ungenießbaren Salze als lästige Produkte, welche den Namen Abraumsalze erhielten. Erst allmählich lernte man den hohen Wert dieses Vorkommens für Landwirtschaft und Industrie richtig würdigen, und bezeichnet jetzt diese Salze, die seit dem Jahre 1862 regelrecht abgebaut werden, nach dem Vorgange von Paxmann als Edelsalze. Der Absatz für die Landwirtschaft ist im ständigen Wachsen begriffen, aber in gewissem Maße abhängig von dem Verbrauch an Phosphatdünger. Durch den erhöhten Verbrauch der Landwirtschaft, sowie durch das Zurückgehen der Kalisalpeterfabrikation infolge der Einführung des rauchlosen Pulvers sank der Anteil, den die chemische Industrie von den geförderten Kalisalzen beansprucht und der früher 80 Proz. der Gesamtförderung betrug, im Jahre 1897 bis auf 22 Proz., ist aber jetzt wieder im Wachsen (vgl. S. 492 und 495).

Rubidium, Rb.

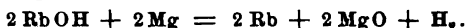
Synonyma: Рубидиѳ (Rubidi, russ.); Rubidio (span.).

Atomgewicht Rb = 84,85. Molekulargewicht Rb = 84,85. Schmelzpunkt 38,5°. Spezifisches Gewicht 1,522 bei 15°. In den meisten Salzen einwertig.

Das Rubidium findet sich weit verbreitet, aber meist nur in geringen Mengen als Begleiter des Kaliums. Als Ausgangsmaterial für die Darstellung von Rubidiumverbindungen dient der Carnallit. Der natürliche Carnallit enthält nach Feit und Kubierschky etwa 0,025 Prozent Rubidium, so daß also bei einer Förderung von 2 Millionen Tonnen jährlich über 400 000 kg Rubidium aus den Kalischächten herausgeholt werden, welche größtenteils mit den Düngesalzen auf den Acker gelangen. Aber bei der technischen Verarbeitung des Carnallits auf Chlorkalium werden aus den Mutterlaugen künstliche Carnallite erhalten, in denen sich das Rubidium so erheblich anreichert, daß sie direkt auf Rubidiumalaun verarbeitet werden können.

Auch einige Lepidolithe und Leucite enthalten nicht unbeträchtlich Rubidium (rund $\frac{1}{2}$ Proz.), welches bei der Verarbeitung des Lepidoliths auf Lithium als Nebenprodukt gewonnen werden kann. Verschiedene Pflanzen, z. B. die Zuckerrübe, der Tabak, Tee, Kaffee nehmen das Rubidium mit Vorliebe auf, so daß man bei der Verarbeitung von Pflanzenaschen im großen häufig nennenswerten Mengen von Rubidiumsalsen begegnet.

Darstellung. Zur Darstellung von metallischem Rubidium erhitzt man Rubidiumhydroxyd mit Magnesium:



20 g frisch geschmolzenes Ätزرubidium werden mit 10 g feinkörniger Magnesiumfeile rasch zu grobem Pulver zerrieben, ohne Verzug in ein im Wasserstoffstrome ausgeglühtes Eisenrohr gefüllt und im trockenen Wasserstoffstrome in einem Verbrennungsofen erhitzt. Das offene Ende des Eisenrohres ist abwärts gebogen und taucht in flüssiges Paraffin, unter welchem das überdestillierende Rubidium (14 g) sich in glänzenden, großen Tropfen wie Quecksilber ansammelt (Erdmann und Köthner).

**Eigen-
schaften.**

Rubidium ist ein silberweißes Metall von hohem Glanze, welches aber nur unter ganz indifferenten Flüssigkeiten (*Paraffinum liquidum* oder reiner absolut trockener Petroleumäther) aufbewahrt werden kann, da es an der Luft und ebenso bei Anwesenheit der geringsten Spur von Feuchtigkeit sich sofort noch viel energischer als das Kalium verändert. Bei Bluttemperatur bereits schmelzend, ist das Rubidium bei Zimmertemperatur und selbst noch bei Winterkälte wachsw weich und läßt sich unter einer schützenden Flüssigkeit leicht schneiden; nimmt man aber ein Stückchen des Metalles aus der Flüssigkeit heraus, so entflammt es bereits, sobald man es durch kräftigen Druck zwischen Filtrierpapier von der anhaftenden Flüssigkeitsschicht befreit. Auch im ganz trockenen Sauerstoffgase entzündet sich das Rubidium ohne äußere Wärmezufuhr spontan unter Bildung von Rubidiumdioxyd, $\text{Rb}_2\text{O}_2 = 116,61$, welches 72,76 Proz. Rubidium und 27,24 Proz. Sauerstoff enthält. Das Rubidiumdioxyd krystallisiert in dunkelbraunen Platten, ist also noch erheblich satter gefärbt als das Kaliumdioxyd; in der Hitze wird es noch dunkler und schmilzt gegen 500° zu einem schwarzen Öl. Mit Wasser liefert es unter Sauerstoffentwicklung Rubidiumhydroxyd und Wasserstoffsperoxyd; Wasserstoffgas wirkt in der Wärme nach der Gleichung:

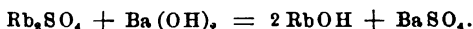
**Rubidium-
dioxyd.**



merkwürdigerweise ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung ein.

**Rubidium-
hydroxyd.**

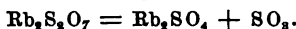
Das Rubidiumhydroxyd, $\text{RbOH} = 101,73$, ist eine noch stärkere Base als das Kaliumhydroxyd; man stellt es aus Rubidiumsulfat mit Baryumhydroxyd her:



**Rubidium-
karbonate.**

Auch das Karbonat besitzt noch sehr ätzende Eigenschaften und ist zerfließlich; das luftbeständige Dikarbonat krystallisiert gut.

Die Rubidiumsalze sind meist den entsprechenden Kaliumsalzen isomorph, unterscheiden sich aber von ihnen durch erheblich höheres spezifisches Gewicht und, soweit die einfachen Salze in Betracht kommen, meist durch bedeutend größere Löslichkeit in Wasser. So ist z. B. das rhombisch krystallisierende Rubidiumsulfat Rb_2SO_4 , welches durch Umsetzung von Rubidiumeisenalaun $RbFe(SO_4)_2 + 12H_2O$ mit Kalkmilch, Ausfällen des gelösten Ätzkalks mit etwas Rubidiumkarbonat und Neutralisieren des Filtrates mit Schwefelsäure erhalten wird, nicht nur in festem Zustande auffallend viel schwerer als Kaliumsulfat, sondern auch seine gesättigte Lösung zeigt ein viel höheres spezifisches Gewicht (1,30 gegen 1,08 bei 10°). Die stärker basische Natur des Rubidiumhydroxyds macht sich ferner durch eine viel größere Beständigkeit der sauren Salze bemerklich: so geht das Rubidiumdisulfat $RbHSO_4$ beim Erhitzen zwar leicht in Rubidiumpyrosulfat $Rb_2S_2O_7$ über, aber erst bei sehr hohem und anhaltendem Erhitzen entweicht Schwefeltrioxyd nach der Gleichung:



Die Halogenverbindungen des Rubidiums sind durch große Flüchtigkeit in der Hitze ausgezeichnet; sie zeigen folgende spezifische Gewichte und Schmelzpunkte ¹⁾:

	Spezifisches Gewicht	Schmelzpunkt
RbCl	2,20	710°
RbBr	2,78	638°
RbJ	3,45	641½°.

Von dem Chlorid lösen sich 83 g in 100 g Wasser von 7°, von dem Bromid 105 g bei 16°, von dem Jodid 140 g bei 15°. Die Löslichkeit des Jodrubidiums wächst mit der Temperatur stärker als diejenige des Jodkaliums.

Bromrubidium RbBr und Jodrubidium RbJ werden technisch dargestellt und finden als Arzneimittel Verwendung. Diese Verbindungen vermögen noch mehrere Atome Halogen zu addieren. Besonders ausgeprägt ist diese Fähigkeit beim Jodrubidium: leitet man z. B. in eine mäßig konzentrierte (2 : 5), kalte Lösung des Salzes Chlorgas bis zur Sättigung ein, so wird es unter starker Erwärmung aufgenommen, und beim Wiedererkalten krystallisiert Jodrubidiumtetrachlorid $RbJCl_4$ in dunkel goldgelben, monoklinen Tafeln, die in Wasser ziemlich leicht, aber in Salzsäure schwer löslich sind.

Dieses Rubidiumsals ist eine der wenigen Verbindungen, in welchen die Jodichlorwasserstoffsäure $HJCl_4$ (S. 330) eine relativ große Beständigkeit besitzt. Immerhin zerfällt auch dieses Salz beim Erhitzen, indem das fünfwertige Jod in dreiwertiges übergeht, so leicht in Chlorrubidium und Jodtrichlorid:



¹⁾ Diese Konstanten sind an sorgfältig gereinigten Präparaten eigener Darstellung bestimmt worden.

daß man das Jodrubidiumtetrachlorid auch als eine Doppelverbindung von Chlorrubidium mit Jodtrichlorid bezeichnet. Die den Doppelverbindungen des Rubidiums entsprechenden Kaliumverbindungen sind, wenn überhaupt existenzfähig, sehr viel leichter löslich und zersetzlich. Dies zeigt sich deutlich bei den Doppelsalzen mit Magnesium (Carnallite, Phosphate; eine Ausnahme macht das Kaliummagnesiumkarbonat), mit dreiwertigem Eisen (Eisenalaune) und vierwertigem Blei, aber auch bei den gewöhnlichen Alaunen und bei den Platindoppelsalzen.

Rubidium-
perchlorat,
-borfluorid,
-silicium-
fluorid.

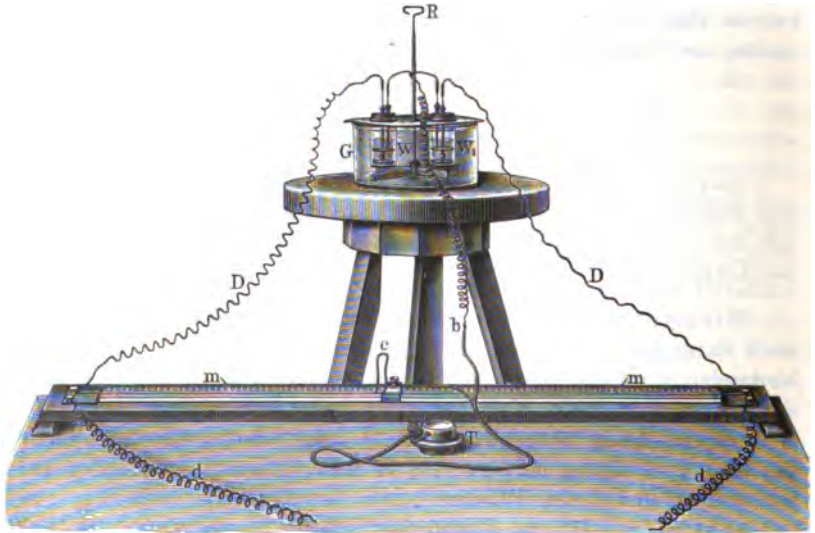
Rubidiumperchlorat RbClO_4 ist in kaltem Wasser fast noch einmal so schwer löslich, als das entsprechende Kaliumsalz. Von schwerlöslichen Doppelverbindungen sind als charakteristisch noch zu nennen das Rubidiumborfluorid RbBF_4 (löslich in 100 Thn. siedenden Wassers) und Rubidiumsiliciumfluorid Rb_2SiF_6 .

Telephonanalyse.

Telephon-
analyse.

Vermittelt der beschriebenen charakteristischen Doppelverbindungen (namentlich Jodrubidiumtetrachlorid) sowie einiger später zu beschreibender Doppelsalze (vgl. bei Magnesium, Aluminium, Eisen)

Fig. 240.



Apparat zur Telephonanalyse.

läßt sich zwar das Rubidium aus kaliumhaltigen Lösungen in reiner Form abscheiden, aber nicht quantitativ vom Kalium trennen. Für die Bestimmung des Rubidiums neben Kalium ist man daher genötigt, einen indirekten Weg zu beschreiten; man bedient sich zweckmäßig der Telephonanalyse. Das nämliche Verfahren dient ganz allgemein zur Bestimmung sehr ähnlicher Grundstoffe nebeneinander (z. B. Brom neben Chlor oder Jod).

Lösen wir gleiche Gewichtsmengen ähnlicher Salze, wie z. B. Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat, Chlorkalium und Bromkalium, Chlorkalium und Jodkalium oder Bromkalium und Jodkalium in gleichen Wassermengen, so sind die Widerstände dieser Lösungen annähernd proportional den Molekulargewichten der gelösten Salze (Gesetz von Bouty). Hierauf gründet sich eine sehr bequeme Methode zur schnellen Gehaltsbestimmung von Gemischen, welche ausschließlich aus zwei solchen analytisch schwer voneinander zu scheidenden Salzen bestehen. Zur Ausführung dieses Verfahrens dient der in Fig. 240 abgebildete Apparat; da bei der Bestimmung der Leitfähigkeiten am einfachsten das Telephon als Indikator verwandt wird, wird die Methode als Telephonanalyse bezeichnet.

Die Drähte dd führen den induzierten Strom eines kleinen, des Geräusches wegen zweckmäßig im Nebenraume aufgestellten Induktionsapparates von 4 cm Rollenlänge zur Wheatstone'schen Brücke. Der Induktionsapparat wird durch ein ebenfalls im Nebenraume aufgestelltes, auf der Figur nicht sichtbares Bunsen- oder Grove-Element unter Einschaltung von 0,6 bis 0,7 Ohm Widerstand gespeist. Der Meßdraht m ist 1 m lang und genau kalibriert. Die Drähte DD führen einen Zweigstrom durch die beiden Arrhenius'schen Widerstandsgefäße W und W_1 , zylindrische Glasgefäße von 9 cm Höhe und 4 cm Durchmesser, in denen mit Platinmohr überzogene Platinscheiben in etwa 2 cm Abstand als Elektroden dienen. Zwischen W und W_1 zweigt der Brückendraht b ab, welcher den Meßdraht m mittels des verschiebbaren Kontaktes c berührt. In den Brückendraht b ist das Bell'sche Telephon T eingeschaltet, welches anspricht, sobald Wechselstrom durch b fließt. Da die Widerstände wässriger Lösungen von der Temperatur außerordentlich stark abhängig sind (die Zunahme der Leitfähigkeit beträgt meist über 2 Proz. für jeden Thermometergrad), so muß das Beobachtungszimmer möglichst gegen Temperaturveränderungen geschützt sein. Die empfindlichsten Teile des Apparates, die beiden Widerstandsgefäße W und W_1 , werden dadurch auf ganz gleichmäßiger Temperatur gehalten, daß man sie in ein bis zum Rande mit Wasser von Zimmertemperatur gefülltes Glasgefäß G einsetzt, welches mit einem Rührer R und (zur Vermeidung von Verdunstungskälte) mit einem Pappdeckel versehen ist.

Um mittels dieses Apparates telephonanalytisch z. B. Kaliumsulfat neben Rubidiumsulfat zu bestimmen, löst man 10,00 g chemisch reines Chlorkalium in reinem destilliertem Wasser von Zimmertemperatur zum Liter. Mit dieser einprozentigen Lösung spült man die Gefäße W und W_1 , sowie die darin befindlichen Platinelektroden ab, füllt in W und W_1 je 50 ccm davon ein, schließt den Stromkreis und stellt den Kontakt c auf Tonminimum ein. Wenn man die Lösungen nicht durch unvorsichtiges Anfassen der Gefäße mit den Fingern zu stark erwärmt hat, ist die Einstellung nach wenigen Minuten konstant und wiederholte Ablesungen differieren bei einiger Übung nicht mehr als höchstens um 0,2 mm. Man nimmt das Mittel aus zwei bis drei Ablesungen.

Indem man nun das mit Kaliumsulfatlösung gefüllte Gefäß W ganz unverändert läßt, entleert man das Gefäß W_1 und beschickt es mit 50 ccm einer einprozentigen Rubidiumsulfatlösung, nachdem man vorher Elektroden und Gefäß mit derselben Lösung abgespült hat. Nachdem auch der dieser Rubidiumsulfatlösung entsprechende Punkt am Meßdraht bestimmt und auf der Skala abgelesen ist, kann man sofort eine ganze Serie von Gehaltsbestimmungen mit beliebigen Mischungen von Kaliumsulfat und Rubidiumsulfat folgen lassen.

Aus jeder Probe von unbekanntem Gehalt braucht man zu diesem Zwecke nur eine genau einprozentige Lösung herzustellen, 50 ccm davon in das vorher mit derselben Lösung ausgespülte Gefäß W_1 zu füllen und auf

Tonminimum einzustellen. Der Gehalt an Rubidiumsulfat ergibt sich dann leicht aus folgender Rechnung.

A sei die auf der von links und rechts kalibrierten Skala von 1000 mm Länge gemachte Ableseung in Millimetern, w und w_1 seien die Widerstände in den Gefäßen W und W_1 . Dann ergibt sich das Verhältnis v dieser Widerstände aus der Gleichung:

$$v = \frac{w}{w_1} = \frac{A}{1000 - A}.$$

Mit steigendem Rubidiumsulfatgehalt des Gemisches nimmt v ab, und zwar ist die Abnahme genau proportional dem Prozentgehalt.

Ganz in derselben Weise läßt sich Chorkalium neben Bromkalium, Bromkalium neben Jodkalium und natürlich auch sehr leicht Chlorkalium neben Jodkalium bestimmen. Die einprozentigen Lösungen der reinen Salze, sowie der zu prüfenden Salzgemische werden am besten in Meßkolben von Jenaer Geräteglas hergestellt und in Gefäßen von gleichem Material abgemessen und aufbewahrt. Die Gefäße müssen vor dem Gebrauch mit destilliertem Wasser ausgekocht werden. Allenfalls kann man auch ordinäres Glas anwenden, wenn man es vorher gut mit strömendem Wasserdampf reinigt.

Cäsium, Cs.

Synonyma: Cæsium (franz.); Cæsiium (engl.); Цезій (Zesi, russ.); Cesio (span.).

Cäsium.

Ein sehr seltenes Element ist das Cäsium, welches als wesentlicher Bestandteil nur in dem Mineral Pollux gefunden worden ist (Cäsiumaluminiumsilikat), außerdem als Begleiter des Rubidiums hier und da in sehr kleiner Menge auftritt, z. B. in den Dürkheimer und den Naubeimer Mutterlaugensalzen. Man isoliert es durch Fällung mit Antimonchlorür als schwer lösliches Doppelsalz, denn es neigt zur Bildung von Doppelverbindungen in noch viel höherem Grade als das Rubidium. Das Cäsiummetall, $Cs = 131,89$, ist zuerst durch Elektrolyse von geschmolzenem Cyancäsium $CsCN$ dargestellt worden. Viel bequemer gewinnt man es durch Destillation von Cäsiumhydroxyd und Magnesiumfeile im Wasserstoffstrome (Erdmann und Menke). Das Cäsium schmilzt schon bei $26,5^\circ$ und siedet auch niedriger als das Rubidium. Menke gibt die Dichte des Cäsiums zu $2,4$ an; Eckardt und Gräfe fanden dagegen das spezifische Gewicht des festen Metalls bei 26° zu $1,886$, das des flüssigen bei 27° zu $1,836$. Von Verbindungen, die in ihrer Zusammensetzung von denjenigen des Kaliums und des Rubidiums abweichen, sei das Penta-jodid CsJ_5 , und das Brom-jodid $CsBr_3J_2$ erwähnt. Im übrigen bildet das Cäsium Verbindungen, welche sich von den isomorphen Rubidiumverbindungen wesentlich nur durch ihr außerordentlich hohes spezifisches Gewicht unterscheiden und, soweit sie einfache Salze sind, noch leichter, soweit sie Doppelsalze sind, noch schwerer löslich sind als die entsprechenden Rubidiumverbindungen. Das aus Chlorcäsiumlösung durch den Strom bei Gegenwart von Quecksilber erhaltene Cäsiumamalgam oxydiert sich an der Luft viel rascher als das Rubidiumamalgam, zersetzt das Wasser sehr leicht und verhält sich gegen Kalium- und selbst gegen Rubidiumamalgam elektropositiv; das Cäsium ist daher das elektropositivste aller Metalle.

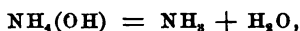
Geschichtliches.

Das Cäsium wurde im Jahre 1860 von Bunsen und Kirchhoff im Laufe ihrer spektralanalytischen Untersuchungen entdeckt; das Metall im freien Zustande darzustellen, gelang erst Setterberg 1881.

Ammonium und ähnliche zusammengesetzte Radikale.

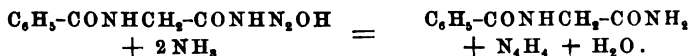
Auf S. 214 wurde bereits bemerkt, daß sich das Ammonium $-NH_4$ Ammonium. genau so wie ein dem Rubidium außerordentlich ähnliches Alkalimetall verhält. Metalle sind die einfachsten Körper, die wir kennen; ihre Moleküle bestehen nur aus einem einzigen Atom (S. 40, 79 und 81), daher kann eine aus mehreren Atomen bestehende Gruppe, wie $-NH_4$, nie in Wirklichkeit ein Metall sein. Ein wesentlicher Teil der metallischen Eigenschaften ist aber offenbar lediglich von dem Vorhandensein freier Valenzen abhängig, denn selbst nichtmetallischen Elementen verleiht der *status nascendi*, in welchem sie in Form einfacher Moleküle mit freien Valenzen auftreten, metallische Eigenschaften, welche unter Umständen festgehalten werden können, wenn man sie mit einem geeigneten Metalle legiert (S. 124). Ganz ähnlich verhält es sich mit den metallischen Eigenschaften des Ammoniums $-NH_4$, sie sind lediglich der freien Valenz des Ammoniums zuzuschreiben, welche es in den Stand setzt, nach Art einwertiger Alkalimetalle sich mit Halogenen und anderen Säureresten zu Salzen zu vereinigen. In wässrigen Lösungen von Ammoniumsalzen befinden sich solche Ammoniumreste $-NH_4$, wenn auch vielleicht nur in relativ geringer Anzahl, in freiem Zustande; durch elektrischen Druck oder durch den Lösungsdruck von Natriumamalgam kann man sie in Quecksilber hineindrücken (vgl. S. 50) und erhält so ein Ammoniumamalgam, welches freilich nur geringe Beständigkeit besitzt.

Die Verbindungen des Ammoniums schließen sich nach ihren kristallographischen Eigenschaften, ihrer Löslichkeit, ihrem chemischen Verhalten so eng an diejenigen des Rubidiums an, daß im folgenden wesentlich nur die Unterschiede beider Reihen hervorgehoben werden sollen. Über die Bildung der Ammoniumverbindungen beim Verwittern der Gesteine und bei Gewitterentladungen, sowie über ihr Vorkommen im Carnallit und ihre Darstellung vgl. S. 210 bis 221. Das Ammoniumhydroxyd unterscheidet sich von dem Rubidiumhydroxyd durch seine Fähigkeit, Wasser abzuspalten: Ammoniumverbindungen.



es ist ganz unbeständig (S. 214). Ersetzt man aber die Wasserstoffatome des Ammoniums sämtlich durch Methyl, Äthyl oder andere organische Reste, so gelangt man zu den Ammoniumbasen, deren Hydroxyde beständig, stark ätzend und dem Rubidiumhydroxyd außerordentlich ähnlich sind. Ammoniumbasen.

Stickstoffammonium N_4H_4 oder NH_4-N_3 wird erhalten durch Sättigen einer alkoholischen Lösung von Diazohippuramid mit NH_3 (Cur-tius und Rissom): Stickstoffammonium.



Man überläßt die Flüssigkeit eine Zeitlang sich selbst, kocht dann am Rückflußkühler, bis kein Ammoniak mehr entweicht, und gewinnt beim Erkalten einen Teil direkt; den Rest aus dem alkoholischen Filtrat durch Fällen mit Äther. Aus alkoholischer Lösung krystallisiert es in farblosen Blättern, die dem Salmiak im Aussehen täuschend ähnlich sind. Es ist explosiv und dient als Ausgangsmaterial für die Darstellung der Stickstoffmetalle und der Stickwasserstoffsäure (S. 206).

Ammoniumnitrit.

Das recht unbeständige Ammoniumnitrit NH_4NO_2 (S. 159) erhält man durch Einwirkung von Silbernitrit auf Salmiaklösung, oder durch Zerlegung von Bleinitrit mit Ammoniumsulfat und Verdunsten des Filtrates im Vakuum bei niedriger Temperatur als zerfließliche Krystallmasse; auch aus Luft mit Ammoniakgas unter der Einwirkung von Platinasbest entstehen dicke Nebel von Ammoniumnitrit. Bei 60 bis 70° zersetzt es sich selbst in verdünnter wässriger Lösung bereits rasch in Stickgas und Wasser (Arndt).

Ammoniumnitrat.

Das Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammonium, *Nitrum flammans*) NH_4NO_3 wird durch Neutralisieren wässrigen Ammoniaks mit Salpetersäure dargestellt und ist dem Kalisalpeter isomorph (Fig. 236, S. 498). Beim Erhitzen nimmt es aber eine rhomboëdrische und dann eine reguläre Form an; es schmilzt bei 160° und zerfällt bei höherer Temperatur in Wasser und Stickoxydul (S. 193). In Wasser löst es sich außerordentlich leicht unter starker Temperaturerniedrigung und dient daher gelegentlich zur Kälteerzeugung.

Anwendung in der Brisanztechnik.

Eine besondere Wichtigkeit hat das Ammoniumnitrat für die Brisanztechnik erlangt. Es ist viel beständiger als die anderen Stickstoffverbindungen des Ammoniaks und entwickelt doch bei der Zersetzung eine beträchtliche Menge von Gasen. Für sich ist es nur äußerst schwierig zur Explosion zu bringen, gewährt daher in der Sprengtechnik eine große Sicherheit. In Mischung mit Kohle oder mit organischen Substanzen brennt es beim Anzünden ruhig ab; es bedarf einer besonders energischen Knallquecksilberexplosionswelle, um derartige Mischungen zum Verpuffen zu bringen, aber dann explodieren sie mit sehr kräftiger Wirkung, an der sich das Ammoniumnitrat auch in seiner Eigenschaft als Oxydationsmittel beteiligt. Das Ammoniumnitrat hat infolge dessen in letzterer Zeit das Kaliumnitrat in der Brisanztechnik mehr und mehr verdrängt, wobei auch der Umstand maßgebend war, daß die Ammoniumnitratmischungen bei der Verpuffung keine Asche hinterlassen und daher im Gegensatz zu dem alten Schießpulver nur eine schwache Rauchentwicklung verursachen.

Rauchschwaches Pulver.

Schwefelammonium.

Schwefelammonium $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ stellt farblose, nadelförmige Krystalle von alkalischer Reaktion dar, welche schon bei gewöhnlicher Temperatur sich zersetzen, indem sie einen Teil ihres Ammoniaks verlieren. Die wässrige Lösung nimmt schon in der Kälte leicht Schwefel auf unter Bildung gelber Polysulfide (gelbes Schwefelammonium).

In Lösung erhält man Schwefelammonium, wenn man wässriges Ammoniak in zwei gleiche Teile teilt, den einen mit Schwefelwasserstoffgas sättigt und dann den anderen hinzufügt. In Krystallen erhält man die Verbindung, wenn man 1 Liter Schwefelwasserstoffgas mit etwas mehr wie 2 Litern Ammoniakgas bei sehr niedriger Temperatur (—18°) vermischt.

Ammoniumsulfhydrat.

Ammoniumhydrosulfid (Ammoniumsulfhydrat) NH_4SH bildet farblose, sehr flüchtige, durchdringend nach Schwefelwasserstoff und

Ammoniak riechende, an der Luft sich rasch gelb färbende Krystalle, in Wasser sehr leicht löslich. Die Lösung ist anfangs farblos, färbt sich aber an der Luft ebenfalls rasch gelb.

Man erhält Ammoniumhydrosulfid in Krystallen durch Vereinigung gleicher Volume Ammoniak- und Schwefelwasserstoffgas bei starker Abkühlung, oder wenn man durch eine Lösung von Ammoniak in wasserfreiem Alkohol trockenes Schwefelwasserstoffgas leitet. In Lösung erhält man diese Verbindung, wenn man wässriges Ammoniak mit Schwefelwasserstoffgas sättigt. Die so erhaltene Lösung ist es, die unter dem Namen Schwefelammonium in der analytischen Chemie eine häufige Anwendung findet, und zur Erkennung und Scheidung der Metalle benutzt wird. Schüttelt man farbloses Schwefelammonium mit Schwefel oder läßt man Luftsauerstoff darauf einwirken, so erhält man eine Polysulfidlösung, das gelbe Schwefelammonium.

Analytische Verwendung.

Gelbes Schwefelammonium.

Digiert man die Sulfide elektronegativer Elemente, wie Arsen, Antimon, Zinn, mit Schwefelammonium, so bilden sich lösliche Thioosalze. In diesen Thioosalzen kann man das elektronegative Sulfid als den sauren, das Schwefelammonium als den basischen Bestandteil ansehen. Eine besondere Lösungskraft, auch für die niederen Sulfide elektronegativer Grundstoffe, besitzt das gelbe Schwefelammonium.

Thioosalze.

Das Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammonium) $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ist isomorph mit Rubidiumsulfat (S. 509), von dem es sich durch seine Zersetzlichkeit beim Erhitzen unterscheidet. Es ist dasjenige Ammoniumsalz, welches als hauptsächliches Ausgangsmaterial für die technische Darstellung der Ammoniumverbindungen dient. Über Löslichkeit und spezifisches Gewicht vgl. die Tabelle auf folgender Seite.

Ammoniumsulfat.

In Pommern wird neuerdings stickstoffreicher Seeschlick speziell zur Gewinnung von Ammoniumsulfat mit überhitztem Wasserdampf trocken destilliert. Schon seit längerer Zeit liefern die Kokereien (S. 212 und 409) große Mengen von rohem Ammoniumsulfat, welches als Düngesalz (S. 158) mit dem Chilisalpeter konkurriert. Für diesen Zweck ist das Salz auf Abwesenheit von Rhodan zu prüfen (vgl. bei Eisen), da die Rhodansalze auf Pflanzen giftig wirken. Die Weltproduktion an Ammoniumsulfat beträgt gegen $\frac{1}{3}$ Million Tonnen im Werte von 105 Millionen Mark; der Konsum Deutschlands 150000 t im Werte von 30 Millionen Mark.

Produktion.

Ammoniumpersulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (S. 270) ist monoklin, also nicht isomorph mit dem triklinen Kaliumpersulfat, wohl aber mit den ebenfalls monoklinen Persulfaten des Rubidiums und des Cäsiums (Marshall).

Ammoniumpersulfat.

Chlorammonium (Salmiak) NH_4Cl stellt entweder ein weißes Krystallpulver oder, durch Sublimation erhalten, runde, durchscheinende, zähe weiße Kuchen von faserig krystallinischem Gefüge dar. Es krystallisiert in Oktaëdern, die gewöhnlich faserig aneinandergereiht sind, wodurch die schwere Pulverisierbarkeit der Salmiakkuchen bedingt ist.

Chlorammonium.

Der Salmiak schmeckt scharf und ist in Wasser weniger leicht löslich als Ammoniumsulfat. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich vollständig, ohne zu schmelzen, und kann daher durch Sublimation gereinigt

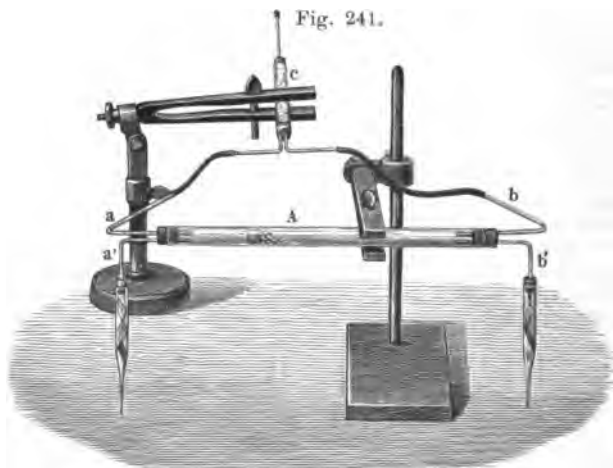
werden; stark erhitzt, zerfällt (dissoziiert) sein Dampf in Salzsäure- und Ammoniakdampf, welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium verbinden. Auch beim Kochen seiner Lösungen entweicht etwas Ammoniak; dabei nimmt die Lösung saure Reaktion an.

Spezifisches Gewicht der Lösungen von Ammoniumsulfat und von Chlorammonium bei 15°.

Prozente	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl	Prozente	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	NH_4Cl
5	1,0287	1,015 80	30	1,1724	In diesen Prozentgehalten nicht mehr löslich.
10	1,0575	1,030 81	35	1,2004	
15	1,0862	1,045 24	40	1,2284	
20	1,1149	1,059 29	45	1,2583	
25	1,1439	1,073 04	50	1,2890	

Dissoziation
des Salmiaks.

Die Dampfdichte des Salmiaks fand Gutmann zu 13,6 bis 16,4. — Da die Salzsäuremoleküle sich langsamer bewegen als die Ammoniakmoleküle, so läßt sich die Dissoziation von Salmiak mittels Diffusion durch einen Asbestpfropfen nachweisen (Fig. 241). Man leitet bei *c* Luft durch den



Dissoziation des Salmiaks.

Apparat, erhitzt den Salmiak in dem weiten Glasrohre bei *A* und konstatiert die Blaufärbung roten Lackmuspapieres bei *a'*, die Rotfärbung blauen Lackmuspapieres bei *b'*.

Ammoniumhypophosphit.

Zur Darstellung des aus Alkohol leicht in weißen Nadeln krystallisierenden unterphosphorigsauren Ammoniums $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_3$, neutralisiert man die freie Säure (S. 352) mit Ammoniumkarbonat.

Ammoniumphosphat.

Diammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ bildet große, klare, monokline Krystalle, in Wasser leicht löslich und in der Hitze sich in

Ammoniak und zurückbleibende Phosphorsäure zersetzend. Setzt man zu einer Lösung des Salzes noch so viel Phosphorsäure, als es bereits enthält, so krystallisiert das normale Monosammoniumphosphat $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in prismatischen Krystallen des tetragonalen Systems. (S. 87, Klasse 13).

Ammoniumkarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bildet eine seidenglänzende, stark ammoniakalisch riechende Krystallmasse, sehr leicht löslich in Wasser, schwierig in Alkohol. Zersetzt sich an der Luft außerordentlich rasch unter reichlicher Ammoniakentwicklung; dabei verlieren die Krystalle ihren Glanz und werden zugleich feucht, wobei sie in Ammoniumssequikarbonat übergehen. Beim gelinden Erhitzen in einem verschlossenen Gefäße schmelzen die Krystalle und liefern ein Sublimat. Ammoniumkarbonat.

Ammoniumssequikarbonat $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{HNEH}_4\text{CO}_3$ bildet eine weiße, durchscheinende, an der Luft leicht verwitternde und undurchsichtig werdende, nach Ammoniak riechende Krystallmasse, schon bei gelinder Wärme sich vollständig und unzersetzt verflüchtigend. Die bei 15° gesättigte wässrige Lösung zeigt ein spezifisches Gewicht von 1,414 und enthält 44,90 Proz. Ammoniumssequikarbonat. In nachfolgender Tabelle bedeutet δ die Abnahme oder Zunahme des spezifischen Gewichtes für je einen Temperaturgrad. Ammoniumssequikarbonat.

Spezifisches Gewicht der Lösungen von gewöhnlichem Ammoniumkarbonat bei 15° .

Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt	δ	Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt	δ
1,010	3,18	0,0002	1,080	23,78	0,0006
1,020	6,04	0,0003	1,090	26,82	0,0007
1,030	8,93	0,0004	1,100	29,93	0,0007
1,040	11,86	0,0004	1,110	33,45	0,0007
1,050	14,83	0,0005	1,120	36,88	0,0007
1,060	17,70	0,0005	1,130	40,34	0,0007
1,070	20,70	0,0005	1,140	44,29	0,0007.

Ammoniumssequikarbonat ist das kohlen saure Ammoniak des Handels und der Pharmazie (*Ammonium carbonicum*), und wurde früher durch trockene Destillation von stickstoffhaltigen Tierstoffen: Horn, Klauen, Hufen, Lederabfällen, gewonnen. Das so gewonnene, durch brenzliche Öle verunreinigte Salz führt in der Pharmazie die Namen *Sal cornu cervi volatile*, Hirschhornsalz oder *Ammonium carbonicum pyro-oleosum*. Das rohe Salz kann auch karbaminsäures Ammonium $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ enthalten, welches sich von den Ammoniumkarbonaten durch seine Löslichkeit in Weingeist unterscheidet. Sal cornu cervi volatile.

Ammoniumdikarbonat (doppeltkohlen saures Ammonium) $\text{H}_2\text{N}_2\text{C}_2\text{O}_4$ krystallisiert in großen, farblosen und fast geruchlosen rhombischen Prismen und bildet sich beim Einleiten von Kohlendioxyd im Überschuß in wässriges Ammoniak. Ammoniumdikarbonat.

Phosphoniumverbindungen.

Phosphonium.

Das Phosphoniumhydroxyd PH_4OH (S. 355) steht zu dem Phosphorwasserstoff PH_3 in demselben Verhältnis, wie das Ammoniumhydroxyd zum Ammoniak, hat aber weit schwächer basische Eigenschaften.

Jodphosphonium.

Am beständigsten ist von den Phosphoniumsalzen das Jodphosphonium PH_4J (S. 345, 361 und 368); es bildet farblose, durchsichtige, diamantglänzende, quadratische Krystalle, ist leicht sublimierbar, siedet bei etwa 80° und zersetzt sich mit Wasser in Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoff, mit Alkalien in Jodalkalien und Phosphorwasserstoff (vgl. S. 355).

Viel zersetzlicher ist das Bromphosphonium PH_4Br (Siedepunkt etwa $+30^\circ$) und das Chlorphosphonium PH_4Cl (Siedepunkt etwa -30°). Alle diese Halogenverbindungen sind bei niedriger Temperatur fest, bei höherer gasförmig, sublimieren sehr leicht und bilden sich durch direkte Vereinigung von Phosphorwasserstoff und Halogenwasserstoff.

Hydroxylaminsalze.

Salze des Hydroxylamins.

Die Salze des Hydroxylamins entstehen aus der Base durch direkte Addition von Säuren ohne Wasseraustritt, sind meist leicht löslich in Wasser, teilweise auch in Alkohol. Seine Salze mit starken Säuren reagieren sauer, weil das Hydroxylamin als eine schwache Base diese Säuren nicht vollständig zu neutralisieren imstande ist.

Salzsaures Hydroxylamin, $\text{NH}_2\text{O}\cdot\text{HCl}$ krystallisiert aus Wasser in Blättern, aus Alkohol in spießigen (monoklinen) Krystallen, ist löslich in Wasser und selbst in absolutem Alkohol (Trennung von Salmiak), schmilzt bei 151° und zersetzt sich, stärker erhitzt, in Stickstoff, Salzsäure, Salmiak und Wasser.

Schwefelsaures Hydroxylamin (NH_2O), H_2SO_4 krystallisiert in großen monoklinen Prismen und ist in Wasser leicht löslich, in Alkohol unlöslich.

Hydroxylaminphosphat.

Zur Darstellung des Hydroxylaminphosphats (NH_2O), H_3PO_4 werden 500 g tertiäres Natriumphosphat (S. 529) in 1000 ccm Wasser gelöst und eine heiße Lösung von 273 g salzsaurem Hydroxylamin in 600 ccm Wasser hinzugegeben. Beim Erkalten scheiden sich 200 g tertiäres Hydroxylaminphosphat ab, eine weitere Menge gewinnt man durch Eindampfen der Mutterlauge. Das Salz dient zur Darstellung des freien Hydroxylamins (S. 222).

Natrium, Na.

Synonyma: Sodium (franz. und engl.); Натрий (natri, russ.); Sodio (span.).

Atomgewicht Na = 22,88. Molekulargewicht (aus der Schmelzpunktniedrigung berechnet) Na = 22,88. Schmelzpunkt 97° . Siedepunkt 742° . Spezifisches Gewicht 0,974. In seinen Salzen meist einwertig.

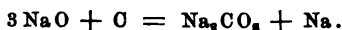
Vorkommen.

Im freien Zustande kommt das Natrium nur in Form ultramikroskopischer Kryställchen im blauen Steinsalz (S. 528) vor, dagegen finden sich in den Gesteinen die Verbindungen des Natriums in fast ebenso

reichlicher Menge als diejenigen des Kaliums (S. 60); das Natrium ersetzt das Kalium in vielen Silikaten (z. B. im Feldspat). Während aber bei der Verwitterung der Gesteine die Kalisalze mit großer Begierde von den Pflanzen aufgenommen werden, geht das Natrium, größtenteils an Chlor gebunden, durch die Flußläufe dem Ozean zu, der sich im Laufe der Jahrtausende mehr und mehr mit Chlornatrium angereichert hat. Während die Aschen der Landpflanzen reich an Kaliumsalzen sind, wiegen daher in der Asche der See- und Strandpflanzen in der Regel die Natriumsalze bedeutend vor. Im Tierreiche ist das Natrium im allgemeinen ebenfalls in reichlicherer Menge vorhanden. Im Blute selbst findet eine Verteilung der Kalium- und Natriumsalze in der Art statt, daß in den Blutzellen die ersteren, im Blutserum die letzteren vorwiegen.

Metallisches Natrium bildet sich aus Chlornatrium bei der Einwirkung von Radiumstrahlen, Kathodenstrahlen und mancherlei elektrischen Vorgängen, ferner bei der Reduktion von Ätznatron NaOH , Natriumkarbonat Na_2CO_3 oder Natriumsuperoxyd NaO mit Kohle, Eisenkarbid FeC_2 , Magnesium oder Aluminium.

Die Einwirkung des Magnesiums auf Natriumhydroxyd ist zu heftig, um als Vorlesungsversuch zu dienen; dagegen läßt sich durch Erhitzen von Natriumhydroxyd mit frisch geglühter und gepulverter Holzkohle sehr leicht die Bildung von Natriummetall demonstrieren: Darstellung im kleinen.



Auch kann man aus einer Lösung von Jodnatrium in wasserfreiem Aceton das Natrium direkt elektrolytisch bei einer Stromdichte von 4 bis 5 Ampère pro Quadratcentimeter auf ein Platinblech niederschlagen (Patten und Mott).

Zur technischen Gewinnung des Natriums elektrolysiert man geschmolzenes Ätznatron. Bei 2,2 Volt Spannung geht das Natrium zur Kathode, zur Anode Hydroxyl, welches sich in Sauerstoffgas und Wasser umsetzt. Das so entstehende Wasser wirkt auf das bereits abgeschiedene Natrium zersetzend ein, so daß die praktische Ausbeute 40 Proz. nicht übersteigt (Le Blanc und Brode). Gewinnung im großen.

Das Natrium ist, wie das Kalium, silberglänzend und bei gewöhnlicher Temperatur wachweich, hat aber ein höheres spezifisches Gewicht, auch einen höheren Schmelzpunkt und Siedepunkt, und entzündet sich auf Wasser geworfen nicht. Es fährt dabei auf dem Wasser herum, indem es mit Heftigkeit Wasserstoff entwickelt, und löst sich endlich als Natriumhydroxyd auf, welches dem Wasser stark alkalische Reaktion erteilt. Man kann übrigens die Entzündung des Natriums bewirken, wenn man auf die Oberfläche des Wassers einen Bogen Filtrierpapier und auf dieses das Natrium legt; bei dieser Versuchsanordnung entzündet sich der entweichende Wasserstoff, dessen Flamme durch das infolge der dabei erzeugten Hitze verdampfende Natrium gelb gefärbt erscheint. Natrium löst sich in wasserfreiem flüssigem Ammoniak mit violetter Farbe; die Lösung läßt beim Verdunsten das Metall zurück. Eigenschaften.

Legierungen.

Die Verbindungen der Metalle miteinander tragen zum großen Teil einen wesentlich anderen Charakter als die Verbindungen der Metalle mit Metalloiden oder die Verbindungen der Metalloide untereinander. Während in den beiden letzteren Fällen die Vereinigung stets von einer ausgeprägten chemischen Aktion, meist auch von starker Wärmeentwicklung, Lichtentwicklung oder sonstiger Energieäußerung begleitet ist, immer nur nach ganz festen Gewichtsverhältnissen erfolgt und zu chemischen Verbindungen führt, deren Eigenschaften von den Ausgangsmaterialien durchaus verschieden sind, lassen sich die Metalle größtenteils in beliebigen Gewichtsverhältnissen zusammenschmelzen, ohne daß in den meisten Fällen eine chemische Reaktion oder auch nur eine erhebliche Wärmeentwicklung dabei stattfindet. Die entstehenden Produkte tragen meist nicht die scharfen Merkmale chemischer Verbindungen (S. 67), sondern weichen in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften nur unbedeutend von den Ausgangsmaterialien ab: sie besitzen durchweg ein metallisches Aussehen, eine Farbe, deren Nuance zwischen den Farben der angewandten Metalle liegt, und einen niedrigeren Schmelzpunkt als die reinen Metalle. Man bezeichnet solche Produkte als Metallegierungen; sie sollen direkt im Anschluß an die reinen Metalle behandelt werden.

Kaliumnatriumlegierung.

Schmilzt man Natrium mit Kalium zusammen, so bilden sich gleichförmige Mischungen vom Aussehen des Quecksilbers, welche bei gewöhnlicher Temperatur flüssig bleiben, wenn sie auf 1 g Natrium 2 bis 10 g Kalium enthalten; nach Joannis ist in diesen Legierungen eine kristallisierbare Verbindung NaK_2 vorhanden. Legierungen, welche nur wenig Kalium enthalten, sind dagegen spröde und fest.

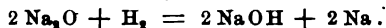
Versand und Verwendung des Natriums.

Natrium kommt in verlöteten Blechbüchsen in den Handel, oder in Stangen von $2\frac{1}{2}$ cm Dicke und 30 cm Länge, welche mit geschmolzenem Paraffin überzogen oder unter Erdöl versandt werden. Es findet wesentlich nach drei Richtungen Verwendung: 1. bei der Goldgewinnung (Darstellung von Cyannatrium [S. 505 und 534], Goldextraktion mit Natriumamalgam); 2. Darstellung des Natriumsuperoxyds (für Bleichereizwecke); 3. zur organischen Synthese (z. B. Darstellung von Acetessigester und Antipyrin).

Natrium mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Natriumoxyd.

Erhitzt man Natriumnitrat oder -nitrit mit metallischem Natrium, so bildet sich unter Stickstoffentwicklung ein weißes Natriumoxyd Na_2O . Dieses Oxyd ist, gleich dem Kaliumoxyd (S. 494), äußerst unbeständig und geht beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Natriumhydroxyd über unter Freiwerden metallischen Natriums (Beketoff):



Natriumsuperoxyd.

Erhitzt man Natrium in trockenem Sauerstoff- oder in trockenem Luftstrom, so bildet sich ein ganz anderes, hellgelbes Oxyd, welches stark oxydierende Eigenschaften besitzt. Dieses Natriumsuperoxyd, $\text{NaO} = 38,76$, wird technisch dargestellt, indem man

metallisches Natrium in flachen Kästen aus Aluminium bei 400° der Einwirkung sauerstoffarmer Luft aussetzt.

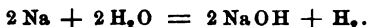
In sauerstoffreicher Luft würde die Verbrennung des Natriums zu heftig vor sich gehen, das Aluminium, welches bei mäßiger Temperatur dem Natriummetall und -superoxyd vorzüglich widersteht, würde schmelzen und in Aluminat verwandelt werden. Man schaltet daher in langen Öfen eine große Zahl solcher Kästen, die zweckmäßig auf Rädern laufen, hintereinander und läßt die von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd sorgfältig befreite Luft nach dem Gegenstromprinzip zuerst über diejenigen Kästen streichen, deren Inhalt bereits nahezu vollständig oxydiert ist. Darstellung.

Natriumsuperoxyd bildet ein hellgelbes, in Wasser unter Aufschäumen mit starker Erhitzung sehr leicht lösliches Pulver, welches beim Eintragen in eiskalte verdünnte Mineralsäuren Wasserstoffsuperoxyd liefert (S. 155) und daher in der Bleicherei eine wichtige Verwendung findet (S. 157). Eigenschaften.

In der analytischen Chemie dient eine Mischung von Natriumsuperoxyd mit seinem halben Gewichte Natriumkarbonat als bequemes Oxydationsmittel für Schmelzprozesse (an Stelle von Salpeter oder Kaliumchlorat). In Würfeln gepreßt unter Zusatz von etwas Nickel- oder Kupfersalz oder auch von Kaliumpermanganat, kommt das Natriumsuperoxyd als Sauerstoffzeuger unter dem Namen Oxyolith in den Handel. Oxyolith liefert beim Zusammenbringen mit Wasser, z. B. im Kipp'schen Apparate, einen gleichmäßigen Sauerstoffstrom. Anwendungen: Oxyolith.

Zur Darstellung von Natriumhydrür NaH erhitzt man Natrium im Wasserstoffstrome bei 400° und löst aus der Reaktionsmasse das unveränderte Metall durch wiederholtes Digerieren mit wasserfreiem flüssigem Ammoniak bei -70° heraus. Das Hydrür hinterbleibt als silberweiße Masse vom spezifischen Gewicht 0,92; es ist sublimierbar und krystallisiert in feinen Nadeln. In geschmolzenem Natriummetall ist es unverändert löslich, durch Wasser wird es sofort zersetzt. Natriumhydrür.

Das Natriumhydroxyd (*Natrium hydricum*, Natronhydrat, Ätznatron, Kaustische Soda; *Soude pure*; *Caustique soda*; Натрѣ), NaOH = 39,76, bildet sich beim Eintragen von Natrium in Wasser oder durch freiwilliges Zerfließenlassen blanken Natriums in feuchter, kohlenensäurefreier Atmosphäre: Natriumhydroxyd.



Das Eintragen von Natriummetall in Wasser muß unter ganz besonderen Vorsichtsmaßregeln geschehen, da sonst sehr heftige Explosionen eintreten können. Diese Explosionen sind Knallgasexplosionen, die zum Teil dadurch veranlaßt werden, daß hinzutretende Luft sich mit dem entwickelten Wasserstoffgase mischt und dann das durch die Reaktionswärme glühend gewordene Natriummetall oder Natriumhydroxyd die Zündung bewirkt. Aber auch bei völligem Luftabschluß kann sich infolge der hohen Reaktionstemperatur Knallgas durch Wasserzersetzung bilden (vgl. S. 149). Nach Hantzsch und Sebaldt genügt es, durch Einleiten eines starken Stromes reinen Wasserstoffs das Wasser in stete Bewegung zu versetzen und die Luft dadurch fernzuhalten. Wohlfeiler ist folgendes Verfahren, bei dessen Ausführung man aber nicht versäume, sich durch eine Schutzbrille gegen etwa verspritzendes glühendes Natrium oder Ätznatron zu schützen. Man stellt eine große Silberschale auf einem Strohkranze in kaltes, fließendes Wasser, bringt 10 ccm Weingeist in die Schale und trägt blankes Natrium ein, bis keine Einwir-

kung mehr stattfindet. Dann wird unter Bewegung der Schale abwechselnd Wasser und Natrium in kleinen Mengen zugegeben; indem so das Metall immer auf eine konzentrierte kalte Ätznatronlösung einwirkt, verläuft die Reaktion gefahrlos. Hat man genug von der dickflüssigen konzentrierten Lauge erhalten, so entwässert man durch Erhitzen bis zur eben beginnenden Rotglut und gießt das Natriumhydroxyd in Formen aus Silber oder aus blankem Eisen.

Natriumhydroxyd besitzt das spezifische Gewicht 2,13, ist in der Kälte weiß und spröde, bei Rotglut wasserhell und dünnflüssig. Es ist nicht so zerfließlich wie Kaliumhydroxyd und verwandelt sich allmählich an der Luft in Natriumkarbonat, ein ebenfalls nicht zerfließliches Salz. Die wässrige Lösung des Natriumhydroxyds führt den Namen Natronlauge oder *Liquor Natri caustici*. Aus sehr konzentrierter Lösung scheiden sich bei niederer Temperatur rhombische Prismen von krystallisiertem wasserhaltigem Natriumhydroxyd $\text{NaOH} + 3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ aus, welche bei $+6^\circ$ schmelzen.

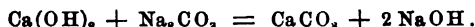
Natron-
lauge.

Spezifisches Gewicht der Natronlauge bei 15°:

Prozente NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH	Spezifisches Gewicht	Prozente NaOH	Spezifisches Gewicht
1	1,010	25	1,277	45	1,488
5	1,055	30	1,332	50	1,540
10	1,111	35	1,384	55	1,591
15	1,170	40	1,437	60	1,643.
20	1,222				

Technisches
Ätznatron.

Das Natriumhydroxyd findet eine sehr vielseitige technische Verwendung, namentlich in der Seifenfabrikation und zur Reinigung des Speisewassers für Dampfkessel, überhaupt zur technischen Wasserreinigung. Das Natriumhydroxyd *ex metallo*, dessen Darstellung wir oben beschrieben haben, ist für diese Zwecke nicht wohlfeil genug. Neuerdings gewinnt man Natriumhydroxyd aus Kochsalzlösung elektrolytisch in derselben Weise, wie man das technische Ätzkali darstellt (S. 495); das Produkt ist sehr rein, aber die Ausbeute freilich infolge des niederen Molekulargewichtes des Natriumhydroxyds dem Gewichte nach kleiner, auf die Stromeinheit berechnet. Außerdem wird daher nach älteren Verfahren immer noch technisches Ätznatron aus Natriumkarbonatlösung mit gelöschem Kalk hergestellt oder direkt als Nebenprodukt der Sodafabrikation gewonnen:



In allen Fällen gewinnt man zunächst nur eine mehr oder weniger verdünnte Natronlauge, welche in eisernen Kesseln verdampft wird. Das hinterbleibende Ätznatron wird glühflüssig in Zylinder aus Eisenblech gegossen, die in verlötetem Zustande zum Versand kommen. Die Prüfung dieses technischen Ätznatrons geschieht in der bei Kaliumhydroxyd angegebenen Weise.

Volumver-
hältnisse.

Die Bildung der Alkalihydroxyde aus den Metallen findet nicht nur ohne Volumvermehrung, sondern sogar mit erheblicher Kontrak-

tion statt. 100 ccm Kaliummetall geben 61,5 ccm Kaliumhydroxyd und 100 ccm Natriummetall 79,5 ccm Natriumhydroxyd.

Ein Hydrat des Natriumsuperoxyds von der Formel $\text{NaO} + 4\text{H}_2\text{O}$ kann in perlmutterglänzenden, luftbeständigen Blättchen erhalten werden, indem man das Superoxyd im vierfachen Gewicht Eiswasser auflöst, mit der Vorsicht, daß die Temperatur 40° nicht überschreitet, und schnell wieder auf 0° abkühlt (Forcrand). Einer noch höheren Oxydationsstufe entspricht die Verbindung NaO-OH , in welcher das Natrium dreiwertig erscheint (Tafel).

Sauerstoffreiche Hydroxyde des Natriums.

Verbindungen des Natriums mit anderen Metalloiden.

Stickstoffnatrium NaN_3 wird durch Neutralisieren von Stickwasserstoffsäure HN_3 mit Soda als eine leicht lösliche, hexagonal kristallisierende Verbindung von salzigem Geschmack erhalten; das trockene Salz verpufft leicht beim Erhitzen unter Entwicklung gelben Natriumlichtes (vgl. S. 497).

Stickstoffnatrium.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung anderer Salze der Stickwasserstoffsäure (S. 206) bereitet man das Stickstoffnatrium aus den Nitrosohydrazinen bzw. den aus diesen durch Wasserabspaltung spontan hervorgehenden Azimiden durch Einwirkung von Alkalimetallen in alkoholischer Lösung nach folgendem Schema (Curtius):

- I. Benzoësäureester + Hydrazinhydrat = Benzoylhydrazin:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO}_2\text{R} + \text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 + \text{ROH} + \text{H}_2\text{O}.$
- II. Benzoylhydrazin + NaNO_2 + Eisessig = Benzoylazoimid:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO} \cdot \text{NHNH}_2 + \text{NO}_2\text{H} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + 2\text{H}_2\text{O}.$
- III. Benzoylazoimid + Natrium + Alkohol = Stickstoffnatrium + Benzoësäureester:
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CON}_3 + \text{NaOC}_6\text{H}_5 = \text{N}_3\text{Na} + \text{C}_6\text{H}_5\text{COOC}_6\text{H}_5.$

Das Stickstoffnatrium kristallisiert aus der erkalteten Lösung und wird durch Äther gefällt.

Natriumamid NaNH_2 gleicht dem Kaliumamid (S. 497) und kann auch als Ausgangsmaterial für Stickstoffnatrium dienen (S. 206).

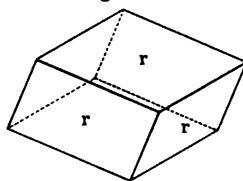
Natriumamid.

Natriumnitrat (Chilisalpeter) NaNO_3 kristallisiert hexagonal (S. 87, Klasse 7) in würfelförmlichen Rhomboëdern (Fig. 242) und hat

Natriumnitrat.

daher auch den Namen kubischer oder Würfelsalpeter erhalten. Das Salz löst sich etwa in dem gleichen Gewichte lauwarmen Wassers; die Lösung zeigt eigenartige Übersättigungserscheinungen, welche zu dem Begriffe der Metastabilität geführt haben. Eine 48 proz. Lösung z. B. ist bei 26° gesättigt, wird aber erst unterhalb 16° labil, so daß sie beim Schütteln, Umrühren oder Stehenlassen spontan kristallisiert. Zwischen 16 und 26° ist die Lösung metastabil, d. h. sie kristallisiert unter keinen Umständen von selbst, bringt aber einen eingehängten Natriumnitratkristall zum Wachsen.

Fig. 242.



Metastabilität.

Würfelsalpeter.

$$r = (10\bar{1}1).$$

Eine 52 proz. Lösung ist von 35 bis 44° metastabil (Miers und Isaac).

Gewinnung
des Chili-
salpeters.

Von den natürlichen Vorkommen des Natriumnitrats (S. 173) wird bis jetzt die südamerikanische Caliche ausgebeutet. Dieses von Salzen durchtränkte Bohmaterial wird nach Abräumung der darauf lagernden Schichten im Tagebau gewonnen und mit siedendem Wasser ausgezogen. Die Lösung läßt man in schmiedeeisernen Krystallisationspfannen abkühlen und den ausgeschiedenen Salpeter auf schrägen eisernen Trockenbühnen abtropfen. Die Jodverbindungen bleiben größtenteils in der Mutterlauge (S. 321). Der

Statistik.

Chilisalpeterelexport von der Westküste Südamerikas betrug in den Jahren

1860	68 500 t
1870	225 000 „
1880	1 025 000 „
1900	1 453 000 „

Deutschland importierte im Jahre 1900 eine halbe Million Tonnen im Werte von 90 Millionen Mark, also mehr als ein Drittel der Gesamtproduktion (Wert 250 Millionen Mark).

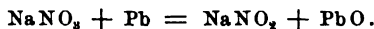
Chilisalpeter ist das wichtigste stickstoffhaltige Düngemittel und dient außerdem als Ausgangsmaterial für Darstellung der Salpetersäure (S. 173 und 198), des Ammoniumnitrats und Kaliumnitrats. Obwohl somit eines der wichtigsten Rohprodukte der Brisanztechnik, wird das Natriumnitrat selbst doch nicht für Sprengstoffe verwandt, da es sehr hygroskopisch ist.

Prüfung des
Chili-
salpeters.

Zur Prüfung des Chilisalpeters ist die Salpetersäure, sowie die Menge des neben Natrium etwa vorhandenen Kaliums zu bestimmen. Außer Jodaten, welche in den Mutterlauge bleiben (S. 321), enthält der Chilisalpeter ferner häufig die für Pflanzen giftige Überchlorsäure, zu deren Bestimmung man nach Selckmann 5 g mit 20 g Bleispänen schmilzt, mit alkalischem Wasser auflöst und die angesäuerte Lösung mit Silbernitrat fällt.

Natrium-
nitrit.

Das Natriumnitrit NaNO_2 wird aus Chilisalpeter in der Weise dargestellt, daß man ihn mit metallischem Blei längere Zeit bei möglichst niedriger Temperatur im Schmelzflusse erhält:



Es bildet schiefe, vierseitige Prismen, ist weniger zerfließlich als das entsprechende Kaliumsalz und findet eine ausgedehnte Anwendung in der Industrie der Azofarbstoffe zum Diazotieren (vgl. S. 190).

Schwefel-
natrium.

Die Schwefelverbindungen des Natriums bieten gegenüber denen des Kaliums (S. 499) wenig Neues. Ein krystallisiertes Schwefelnatrium $\text{Na}_2\text{S} + 9\text{H}_2\text{O}$ dient unter Zusatz von freiem Schwefel zur Darstellung der Vidalfarben aus stickstoffhaltigen organischen Stoffen in der „Schwefelschmelze“.

Natrium-
hydrosulfit.

Natriumhydrosulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet sich beim Überleiten trockenen Schwefeldioxyds über Natriumhydrür: $2\text{NaH} + 2\text{SO}_2 = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 + \text{H}_2$. Praktisch gewinnt man es aus der rohen Hydrosulfidlauge (S. 258) durch Aussalzen mit festem Chlornatrium; im feuchten Zustande ist es sehr zersetzlich, im geschmolzenen dagegen ziemlich beständig. In wässriger Lösung fällt es die meisten Schwermetalle, teils als Sulfide, teils im freien

Zustande. Infolge seiner großen Reduktionskraft findet das Natriumhydro-sulfit technische Verwendung in der Kattundruckerei, weil es Indigblau sehr schnell und glatt in Indigweiß umwandelt.

Beim Einleiten von Schwefeldioxyd in konzentrierte Natronlauge oder Sodalösung bis zur annähernd neutralen Reaktion kristallisiert das sekundäre Natriumsulfit $\text{Na}_2\text{SO}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$ in Form leicht löslicher Prismen, die gegen Lackmus alkalisch reagieren und sich an der Luft schnell zu Natriumsulfat oxydieren. Behandelt man dagegen Krystallsoda unter Zusatz von sehr wenig Wasser mit Schwefeldioxyd bis zur Sättigung, so geht das anfangs ausgeschiedene sekundäre Sulfit wieder in Lösung als primäres Sulfit oder Disulfit NaHSO_3 . Die käufliche 40- bis 50 proz. Lösung von Natriumdisulfit ist ein bequemes Ausgangsmaterial zur Darstellung des Schwefeldioxyds (S. 256); sie dient im großen zur Reindarstellung von Aldehyden (Bittermandelöl), zum Bleichen von Wolle und Seide, sowie auch an Stelle von Antichlor (S. 269 und 290).

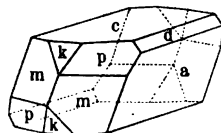
Natrium-sulfit.

Natrium-disulfit.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natrium, Glaubersalz) $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ bildet große, durchsichtige, monokline Krystalle (Fig. 243) von kühlendem, bitterlich salzigem Geschmack. Sie enthalten 55,90 Proz. Krystallwasser und verwitern leicht. Bei 32° schmelzen sie zu einer trüben Flüssigkeit, aus der sich wasserfreies Salz (*Natrium sulfuricum siccum*, Thenardit) abscheidet.

Natrium-sulfat.

Fig. 243.



Glaubersalz.

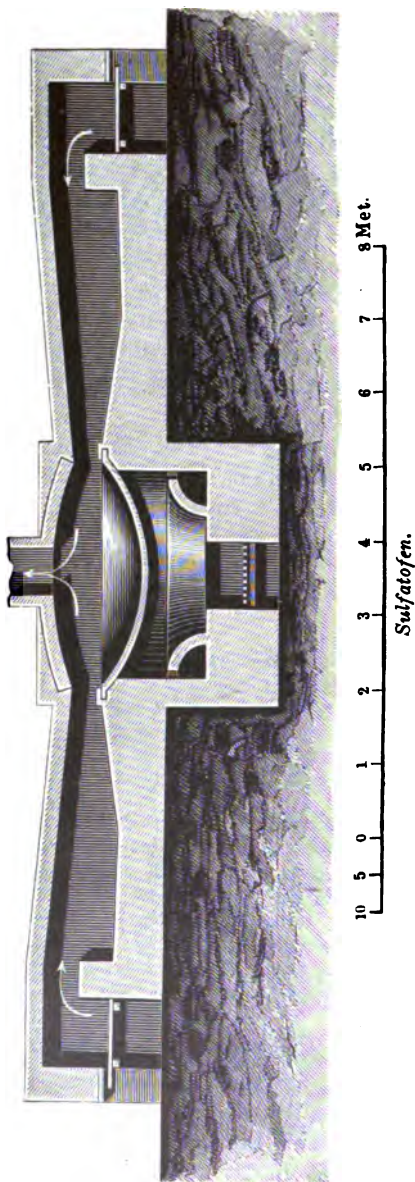
Es wirkt abführend und wurde daher von Glauber als Arzneimittel empfohlen (*sal mirabile*). Die beiden erwähnten Formen des Salzes besitzen sehr verschiedene Löslichkeit. Das Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ braucht bei 0° etwa 20 Teile Wasser zur Lösung, und mit steigender Temperatur nimmt seine Löslichkeit außerordentlich stark zu; der Thenardit ist dagegen in heißem Wasser schwerer löslich als in kaltem. Nur bei 32° besitzen beide Salze die gleiche Löslichkeit. Oberhalb dieser Temperatur gelangt die wasserfreie Form als die schwerer lösliche zur Abscheidung, unterhalb 32° aber das eigentliche Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$. Bei niederen Temperaturen läßt sich aus übersättigten Lösungen auch eine dritte, sehr leicht lösliche Form $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ erhalten.

Das schwefelsaure Natrium ist ein Bestandteil vieler Mineralwässer und Salzsolen; geringe Mengen finden sich auch im Meerwasser und mehreren tierischen Flüssigkeiten, namentlich im Blute. Ganze Gebirgsmassen bildet es mit Gyps, Kochsalz und Bittersalz in Spanien (im Ebrothale bei Madrid), und im Kaukasus. In der Karabugasbai gelangt es aus dem sulfatreichen Wasser des Kaspischen Meeres zur Krystallisation. Die technische Gewinnung gründet sich auf den Umsatz des Magnesiumsulfats mit Chlornatrium (Glaubersalz aus Staßfurter Salzen) oder auf den Umsatz des Kochsalzes mit Schwefelsäure bei hoher Tempe-

ratur (S. 297); zu letzterer Operation bedient man sich des in Fig. 244 abgebildeten Sulfatofens.

Natriumdisulfat, Natriumpyrosulfat.

Fig. 244.



8 Met.

7

6

5

4

3

2

1

0

5

10

Sulfatofen.

Der Sulfatofen liefert die Hauptmengen des namentlich in der Glasindustrie in großen Mengen gebrauchten Natriumsulfats. Die Glaubersalzdarstellung aus Staßfurter Salzen beschränkt sich auf den Winter und liefert, da sie vom Froste abhängig ist, wechselnde Mengen des kristallisierten Salzes, im Durchschnitt etwa 8000 t jährlich.

Wasserfreies schwefelsaures Natrium mit schwefelsaurem Kalium zu gleichen Molekülen zusammengeschnitten gibt eine glasige, amorphe Masse, die, in siedend heißem Wasser gelöst, beim Erkalten unter lebhafter Lichtentwicklung ein kristallisiertes Doppelsalz absetzt.

Das Natriumdisulfat NaHSO_4 ist ein Nebenprodukt der Salpetersäuredarstellung (S. 198) und ein Zwischenprodukt der Natriumsulfatdarstellung. Es kristallisiert in langen, vierseitigen Säulen mit schiefer Endfläche, welche ein Molekül Wasser enthalten, schmeckt und reagiert sehr sauer und dient als Ersatz für Weinstein, z. B. in der Färberei. Beim vorsichtigen Erhitzen im Vakuum auf etwa 300° geht es unter Wasserverlust in Natriumpyrosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$ über, welches bei höherer Temperatur Schwefeltrioxyd abgibt.

Die Reaktion im Sulfatofen zwischen Chlornatrium und Schwefelsäure vollzieht sich in zwei Phasen: bei niedriger Tem-

peratur bildet sich Natriumdisulfat und erst bei höherer Temperatur neutrales Natriumsulfat (S. 297).

Natriumthiosulfat.

Das Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, welches früher auch, ehe die Konstitution der Thioschwefelsäure (S. 255 und 268) bekannt

war, als Natriumhyposulfit oder unterschwefligsaures Natrium bezeichnet wurde, ist ein Nebenprodukt der Leblanc-Sodaindustrie und kommt unter dem Namen Antichlor oder Fixiersalz für die Zwecke der Bleicherei und der Photographie in den Handel (S. 269). Es bildet große, wasserhelle, monokline Säulen, kühlend, hinterher bitter schmeckend und luftbeständig (Fig. 245). Vorsichtig erhitzt, schmilzt das Salz und verliert sein Krystallwasser; stärker erhitzt, zersetzt es sich in Schwefelnatrium und schwefelsaures Natrium.

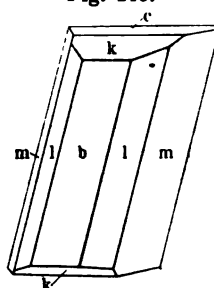
Das Chlornatrium NaCl (Kochsalz) findet sich auf der Erde in großer Menge, und zwar in mächtigen Lagern, meist gemengt mit Gyps und anderen Mineralien, in fester Form als Steinsalz; ferner in Auflösung in den sogenannten Salzsolen, natürlichen Quellen, welche größere Mengen Kochsalz aufgelöst enthalten, mit dem sie sich, in der Tiefe über Steinsalzlager fließend, sättigten; in vielen Mineralquellen und endlich in nicht unbedeutlicher Menge im Meerwasser, welches seinen salzigen Geschmack zum großen Teile diesem Bestandteile verdankt. Die Menge des Kochsalzes beträgt 3,4 bis 3,7 Proz. des Meerwassers. Die Brackwässer (Ostsee, Schwarzes Meer) sind viel salzärmer. Auch in der organischen Natur ist das Kochsalz verbreitet, es ist ein Bestandteil der Asche der Pflanzen, und findet sich in allen Flüssigkeiten des Tierkörpers, namentlich im Blute und Harne.

Das Kochsalz wird im großen gewonnen:

a) bergmännisch als Steinsalz,
 b) durch Abdampfen seiner natürlichen Solen zur Krystallisation. Gewöhnlich sind diese Solen nicht reich genug an Kochsalz, um durch ihren Gehalt den zum Verdampfen nötigen Aufwand an Brennmaterial zu decken. Um letzteren zu vermindern, werden solche Solen zum Teil ohne Anwendung künstlicher Wärme durch Einwirkung der Luft und der Winde verdampft, indem man sie durch Pumpwerke auf die Höhe von eigentümlich konstruierten Gebäuden leitet, die, nur aus Fachwerk bestehend und der herrschenden Windrichtung ausgesetzt, mit dürrem Reisig, sogenannten Dornenwänden, gefüllt sind, durch welche die Sole heruntertropft, wobei sie durch die dabei stattfindende feine Verteilung sehr rasch verdunstet, und einen nicht unbedeutlichen Teil ihrer schwer löslichen fremden Salze an den Dornen absetzt. Diese Operation wird das Gradieren der Sole genannt, und deraartige Gebäude heißen Gradierhäuser.

c) Aus dem Meerwasser, indem man dieses in den sogenannten Salzgärten, sehr ausgedehnten, aber seichten Behältern, durch Sonnenwärme zur Krystallisation verdunsten läßt, eine Methode, deren man sich mit Vorteil in heißen Gegenden bedient; oder indem man das Seewasser gefrieren läßt und die flüssig gebliebene konzentrierte Salzlauge auf dem Feuer eindampft. Das letztere Verfahren findet an den Ufern des Weißen Meeres Anwendung.

Fig. 245.



Natriumthiosulfat.

$$\begin{aligned} b &= (010), m = (110), \\ l &= (120), k = (011), \\ c &= (001). \end{aligned}$$

Chlor-
natrium,
Vorkom-
men.

Gewinnung:
Bergmännisch.
Salinenbetrieb.

Gradierhäuser.
Meersalz.

Eigen-
schaften

Chlornatrium krystallisiert in Würfeln, die, zuweilen zu hohlen Pyramiden vereinigt, treppenartig aneinander gelagert sind; bei Gegenwart gewisser organischer Materien auch in Oktaedern. Es ist farblos, durchscheinend bis durchsichtig, besitzt einen rein salzigen Geschmack und das spezifische Gewicht 2,162 bei 20° (Glücksman).

Blaues
Steinsalz.

Das in der Natur vorkommende blaue Steinsalz löst sich in Wasser unter Wasserstoffentwicklung zu einer alkalisch reagierenden farblosen Flüssigkeit (Elster und Geitel). Es läßt sich künstlich erzeugen, indem man natürliches (nicht geschmolzenes) Steinsalz der Einwirkung von Natriumdampf aussetzt. Die ultramikroskopische Untersuchung zeigt, daß dabei Natriumdampf in die feinen Risse und Spalten des natürlichen Steinsalzes eindringt und sich hier beim Erkalten zu Tröpfchen und Kryställchen verdichtet. Je nach der Größe dieser Kryställchen erhält man verschiedene Farben; unter gewissen Bedingungen herrscht Blau, unter anderen das weniger auffallende Gelb vor (Siedentopf).

Dekrepita-
tions-
wasser.

Werden Kochsalzkrystalle (nicht natürliches Steinsalz) erhitzt, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, indem das in den Hohlräumen eingeschlossene Wasser, dampfförmig werdend, die Krystalle auseinander sprengt. In der Glühhitze schmilzt das Chlornatrium, in noch höheren Temperaturen verflüchtigt es sich. Die Löslichkeit des Chlornatriums beträgt 36 g auf 100 g Wasser und ist merkwürdigerweise von der Temperatur fast völlig unabhängig. Deswegen scheidet sich Chlornatrium aus seiner gesättigten Lösung nicht beim Erkalten, wohl aber sofort beim Einkochen aus. Wegen dieser Darstellungsweise hat es den Namen Kochsalz (Siedesatz) erhalten. Die unveränderte Leichtlöslichkeit des Kochsalzes in eiskaltem Wasser, selbst bei Temperaturen unter 0°, macht es besonders geeignet zum Eisschmelzen und zur Herstellung einer wohlfeilen Kältemischung.

Eine Mischung von 1 kg Kochsalz und 3 kg Schnee gibt beim kräftigen Durchrühren einen gleichförmigen halbflüssigen Brei von $-21,3^{\circ}$. Große Mengen von Chlornatrium dienen auch zur Herstellung von Salzsäure (S. 297), Natriumsulfat (S. 525) und Soda (S. 533).

Natrium-
hypochlorit.

Eine Lösung von Natriumhypochlorit NaClO wird durch Umsetzung von Chlorkalk mit Sodalösung technisch hergestellt. Man verwendet sie als Oxydationsmittel, Bleichmittel, Desinfektionsmittel (S. 302). Außer diesen im Handel befindlichen Lösungen benutzt man in Bleichereien und Papierfabriken auch sehr dünne (höchstens zwei-prozentige) Hypochloritlösungen, die man an Ort und Stelle durch Elektrolyse einer kalten Kochsalzlösung erzeugt.

Die erste Bleichflüssigkeit wurde seit 1792 in Javelle bei Paris durch Einleiten von Chlor in Pottaschelösung dargestellt (Eau de Javelle, wohl auch fälschlich Eau de Javel geschrieben). Das entsprechende Natronpräparat wurde 1820 von Labarraque angegeben.

Natrium-
chlorat.

Das Natriumchlorat NaClO_3 wird in neuerer Zeit ebenfalls technisch gewonnen. Durch seine Leichtlöslichkeit bietet es für manche Zwecke Vorteile vor dem Kaliumchlorat; es dient z. B. zur Darstellung

von Chlorgas (S. 291). Die Krystalle sind optisch aktiv, ihre Lösung aber nicht.

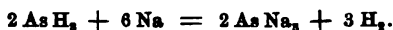
Bromnatrium NaBr und Jodnatrium NaJ sind leichter löslich und flüchtiger als das Chlornatrium. Überjodsaures Natrium $\text{Na}_2\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ erhält man durch Einleiten von Chlorgas in eine mit kohlensaurem Natrium versetzte siedende Auflösung von jodsaurem Kalium. Verbindungen mit Brom und Jod.

Hugot hat auf Umwegen ein Phosphornatrium NaP_3 dargestellt. Von den Phosphaten des Natriums ist das Metaphosphat NaPO_3 in verschiedenen, teils wasserfreien, amorphen, teils mit Wasser krystallisierenden, anscheinend polymeren Formen bekannt (nach Tammann $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_6$, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ und $\text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18}$). Das Pyrophosphat $\text{Na}_2\text{P}_2\text{O}_7$ krystallisiert mit 10 Mol. Wasser in farblosen, nicht verwitternden Krystallen. Von den verschiedenen Natriumsalzen der dreibasischen Phosphorsäure ist das Dinatriumphosphat $\text{HNa}_2\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O} = 355,59$ wichtig, welches, da die anderen Salze sehr unbeständig sind, schlechtweg als Natriumphosphat (*Natrium phosphoricum*, *Sal mirabile perlatum*, phosphorsaures Natrium) bezeichnet wird; es bildet große, klare, leicht verwitternde, monokline Säulen von schwach brotartigem Geschmack, schmilzt bei 38° in seinem Krystallwasser und löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 3 : 100, in heißem Wasser 96 : 100. Die Lösung reagiert neutral auf Phenolphthaleïn, alkalisch auf Lackmus. Seine 12 Mol. Krystallwasser, dem Gewichte nach 60,34 Proz. des Salzes, gehen schon beim Erwärmen bis auf 100° fort. Läßt man das Salz bei $+31^\circ$ krystallisieren, so enthält es nur 7 Mol. Wasser. Es findet sich häufig in tierischen Flüssigkeiten. Phosphornatrium.
Natriumphosphat.

Das tertiäre Natriumphosphat $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$ reagiert äußerst stark alkalisch; es dient zur Fällung und Reindarstellung des Hydroxylamins (S. 221 und 518).

Natriumammoniumphosphat $\text{NH}_4\text{NaHPO}_4$ krystallisiert aus einem Gemische der Lösungen von gewöhnlichem Natriumphosphat und Salmiak mit 4 Mol. Krystallwasser in wohl ausgebildeten, glänzenden, monoklinen Krystallen. Beim Erwärmen verliert es sein sämtliches Krystallwasser, dann sein Ammoniak und Wasser, so daß metaphosphorsaures Natrium zurückbleibt. Es wird in der analytischen Chemie unter dem Namen Phosphorsalz zu Lötrohrversuchen angewendet. Das Phosphorsalz ist zuerst beim Abdampfen gegorener tierischer Flüssigkeiten erhalten worden; die Chemiker des Mittelalters bezeichneten es daher als *Sal microcosmicum*. Es ist auch in den Guanolagern aufgefunden und führt als Mineral den Namen Stercorit. Natriumammoniumphosphat.
Phosphorsalz.

Schmilzt man metallisches Arsen mit Zink zusammen, zersetzt die Verbindung durch verdünnte Schwefelsäure und leitet das getrocknete Gas über metallisches Natrium, so reagiert der Arsenwasserstoff mit dem Alkalimetall, während Wasserstoff entweicht: Arsennatrium.



Das so erhaltene Arsennatrium dient zur Gewinnung von ganz reinem Arsenwasserstoffgas (S. 376).

Pyroantimonisches Natrium.

Das Natriumpyroantimoniat $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Sb}_2\text{O}_7 + 6\text{H}_2\text{O}$ löst sich erst in 350 Th. Wasser und fällt daher beim Versetzen einer neutralen oder alkalischen Natriumsalzlösung mit Kaliumpyroantimoniat als körniger Niederschlag aus.

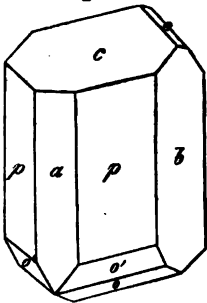
Schlippe'sches Salz.

Sulfantimonsaures Natrium (Antimonsulfid-Schwefelnatrium, Schlippe'sches Salz) $\text{Na}_2\text{SbS}_4 + 9\text{H}_2\text{O}$ erhält man, indem man Grauspießglanzerz mit Natronlauge und Schwefel kocht; aus der filtrierten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz aus. Es bildet blaßgelbe Tetraëder von bitterlich alkalischem Geschmack. Die Krystalle sind in Wasser löslich, und aus der Lösung fallen Säuren Antimonsulfid als schön orangeroten Niederschlag (vgl. Darstellung des Goldschwefels, S. 390).

Borax.

Tetraborosaures Natrium (Borax) $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ bildet farblose, durchsichtige, an der Luft oberflächlich verwitternde, monokline Krystalle (Fig. 246), die beim Erhitzen ihr Krystallwasser verlieren und sich dabei schwammartig unter bedeutender Volumzunahme aufblähen. In noch höherer Temperatur schmelzen sie zu einem klaren Glase. Der Borax schmeckt schwach alkalisch und löst sich in Wasser zu einer alkalisch reagierenden Flüssigkeit auf. Läßt man dieses Salz aus seinen Auflösungen bei einer Temperatur zwischen $+60$ bis 80° krystallisieren, so scheiden sich oktaëderähnliche Krystalle aus, welche aber in Wirklichkeit hexagonal sind (S. 87, Klasse 7) und nur 5 Moleküle Krystallwasser enthalten (Juwelierborax).

Fig. 246.



Boraxkrystall.

$c = (001)$, $a = (100)$,
 $b = (010)$, $p = (110)$,
 $o = (11\bar{1})$, $o' = (2\bar{2}\bar{1})$.

Tinkal.

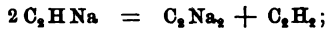
Der Borax ist in einigen Seen Chinas, Tibets und anderer asiatischer Länder in Auflösung enthalten, wird daraus durch Verdunsten des Wassers im rohen Zustande gewonnen und unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Größere Quantitäten des Salzes werden aber aus Fumarolenborssäure (S. 395) oder aus den z. B. in Staßfurt, im Kaukasus, in Italien vorkommenden Bormineralien (S. 393) dargestellt.

Anwendungen.

Man gebraucht Borax zum Löten der Metalle, als Flußmittel bei der Reduktion von Metalloxyden und in der analytischen Chemie zur Darstellung von sogenannten Glasperlen. Das durch Erhitzen von Borax erhaltene Glas besitzt nämlich die Eigenschaft, viele Metalloxyde in der Rotglut mit bestimmter Färbung aufzulösen, was man zur Erkennung kleiner Mengen von Metalloxyden benutzt. Seine Anwendung zum Löten beruht nicht etwa darauf, daß er selbst als Bindemittel, d. h. als Lot, zwischen den zu lötenden Metallen wirkte, sondern er wird dem Lote zugesetzt, um die zu lötenden Metallstücke bei seinem Schmelzen zu reinigen, d. h. von Oxydüberschüssen, welche er auflöst, zu befreien und sie andererseits durch die firnisartige Decke, welche er bildet, vor der Einwirkung der Luft zu schützen. Die Vereinigung metallischer Flächen beim Löten erfolgt nämlich nur dann,

wenn sie vollkommen rein sind. Der Borax wird vorzüglich zum LÖten des Goldes und Silbers angewendet. Zu diesem Zwecke zieht man den hexagonalen Borax vor. Endlich wird der Borax, gemengt mit schwefelsaurem Magnesium, als Flammenschutzmittel leicht feuerfangender Gewebe, die mit der Auflösung der gemengten Salze (4 Tle. Borax, 3 Tle. Bittersalz) getränkt werden, angewendet.

Ein Natriumkarbid C_2Na_2 bildet sich nach Matignon beim Erhitzen von Acetylnatrium C_2HNa auf 210 bis 220°: Kohlenstoffnatrium.



das Acetylnatrium C_2HNa erhält man aus Natriummetall im Acetylgasströme bei 190°. Acetylnatrium.

Von den Karbonaten des Natriums sind drei verschiedene Salze von erheblicher Wichtigkeit: das normale Natriumkarbonat Na_2CO_3 , das im Jahre 1801 von Valentin Rose dem Jüngeren entdeckte Natriumdikarbonat $HNaCO_3$ und das wegen seines reichlichen Vorkommens in der Natur mineralogisch interessante Natriumsesquikarbonat $Na_4H_2(CO_3)_3 + 3 H_2O$. Natriumkarbonate.

Natriumkarbonat (Soda) $Na_2CO_3 + 10 H_2O$ bildet große, farblose, monokline Krystalle, welche 62,92 Proz. Krystallwasser enthalten. Diese Krystallsoda löst sich in kaltem Wasser im Verhältnis 21:100, in warmem 420:100. Aus siedender Lösung krystallisiert ein weniger leicht lösliches, wasserarmes Salz $Na_2CO_3 + H_2O$; bei + 34°, dem Umwandlungspunkt (S. 252) beider Formen, ist daher die Soda am leichtesten in Wasser löslich. Die Lösung schmeckt und reagiert stark alkalisch. Soda.

Bei der Bestimmung des spezifischen Gewichtes der Sodalösungen wird noch sehr vielfach die empirische Bauméspindel angewendet.

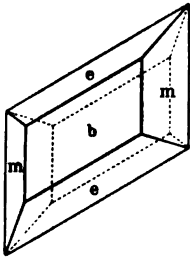
Spezifische Gewichte der Lösungen von kohlensaurem Natrium bei 15°.

Spezifisches Gewicht	Grade Baumé	Gewichtsprocente		1 cbm enthält kg.	
		Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 10 aq.$	Na_2CO_3	$Na_2CO_3 + 10 aq.$
1,014	2	1,33	3,587	13,5	36,4
1,029	4	2,76	7,444	28,4	76,6
1,045	6	4,29	11,570	44,8	120,9
1,060	8	5,71	15,400	60,5	163,2
1,075	10	7,12	19,203	76,5	206,4
1,091	12	8,62	23,248	94,0	253,6
1,108	14	10,19	27,482	112,9	304,5
1,125	16	11,81	31,851	132,9	358,3
1,142	18	13,16	35,493	150,3	405,3.

An der Luft verwittern die Krystalle sehr schnell, indem sie dabei undurchsichtig werden und unter Wasserverlust zu einem weißen Pulver zerfallen. Erwärmt, schmilzt das Salz anfänglich in seinem Krystallwasser,

und wird dann zu wasserfreiem Salze, indem alles Wasser dampfförmig fortgeht (kalzinierte Soda). Bis zur Rotglut erhitzt, schmilzt die wasserfreie Soda zu einer klaren, beim Erkalten krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit.

Fig. 247.

Natrium-
dikarbonat.

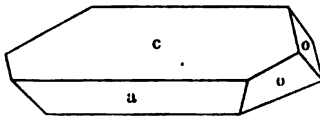
Sodakrystall.

$b = (010)$, $c = (011)$,
 $m = (110)$.

scheidet sich aber mitunter Natriumsesquikarbonat Na_2CO_3 + HNaCO_3 + $2\text{H}_2\text{O}$ als Zwischenprodukt aus. Dieses Salz stellt

Fig. 248.

Trona.



Trona.

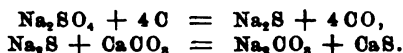
$a = (100)$, $c = (001)$, $o = (\bar{1}11)$.

große, an der Luft nicht verwitternde, gewöhnlich sehr harte monokline Krystalle dar, welche unter den Namen Trona oder Urao in den Natronseen Ägyptens und Mexikos natürlich vorkommen. Die natürliche Trona (der Name ist aus „Natron“ durch Umstellung der Silben gebildet) ist aber meist sehr unrein und undeutlich krystallisiert, sie enthält außer Natriumsesquikarbonat Natriumsulfat und Chlornatrium in wechselnden Mengen.

Geschichte
der Soda-
fabrikation.

Im Altertume war der Alkalibedarf, namentlich zu Reinigungszwecken (Seifenfabrikation), bereits ein sehr erheblicher; man unterschied die Soda oder Trona als mineralisches Alkali von den aus Pflanzenaschen gewonnenen Kalipräparaten. Das Industrieland Ägypten versah das römische Reich mit beiden Sorten Alkali, sowohl im milden als auch im ätzenden Zustande (als Karbonate und als Alkalihydroxyde). Später ging die im Altertume so blühende Industrie von Memphis zurück, die Trona Ägyptens und Armeniens wurde nur noch für das lokale Bedürfnis ausgebeutet, und Europa gewann seine Soda aus der Asche von Strandpflanzen, oder aus Tang-Aschen (Kelp oder Varec); in den Mutterlaugen der so dargestellten Soda wurde das Jod entdeckt (S. 324). Gelegentlich der französischen Revolution, als alle Pottasche zum Zwecke der Pulverfabrikation auf Salpeter verarbeitet werden mußte, machte sich aber in dem von dem Außenverkehr völlig abgeschlossenen Frankreich, dem Lande der schwunghaftesten Seifenindustrie, der Mangel eines Verfahrens zur Umwandlung von Kochsalz in Soda immer empfindlicher fühlbar. Das wichtigste der damals von französischen Chemikern ersonnenen und im Jahre 1794 von einer Regierungskommission geprüften Verfahren zur Gewinnung von Soda aus Kochsalz war dasjenige von Leblanc. Es beruht auf der Reduktion von Natriumsulfat durch Kohle bei Gegenwart von Calciumkarbonat:

Leblanc-
prozeß.

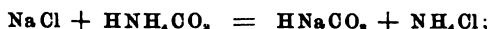


Nach der Wiedereröffnung der Landesgrenzen konnte dieses Verfahren die Konkurrenz mit der spanischen Tang-Aschensoda nicht aushalten; die erste Leblancsodafabrik kam nicht ins Blühen, und der Erfinder endete im Armenspital durch eigene Hand. 1814 begann man bei einem Preise von etwa 1,20 Mark für 1 kg Krystallsoda in England nach Leblanc Natriumkarbonat herzustellen und jetzt wird in Großbritannien jährlich etwa eine halbe Million Tonnen Kochsalz auf Leblancsoda verarbeitet.

Für die übrigen Industrieländer, welche weniger zähe am Althergebrachten hängen, hat das Leblancverfahren fast nur noch historisches Interesse. Der Sulfatofen (S. 526) hat uns lange Zeit billige Salzsäure als Nebenprodukt geliefert, welche man namentlich für Chlorkalk brauchte, und mit dem Sinken der Sodapreise schien eine Zeitlang die Salzsäure zum Hauptprodukt des Leblancverfahrens zu werden, die Soda aber zu einem Nebenprodukt, welches man nur in dem Maße darstellte, als sich das Sulfat nicht direkt (z. B. für Glasfabrikation) verwerten ließ. Aber jetzt haben sich die Verhältnisse wieder ganz wesentlich geändert; Chlorgas für Chlorkalk wird in großen Massen bei der Elektrolyse von Chloriden in wässriger Lösung (Chloralkalien, Chlorzink) gewonnen und der sonstige Bedarf an Salzsäure kann leicht aus dem bis jetzt fast wertlosen Chlormagnesium der Kaliindustrie gedeckt werden. Eine immer steigende Wichtigkeit hat aber bei sinkenden Sodapreisen die Verarbeitung der schwefelhaltigen Rückstände des Leblancverfahrens erlangt, die zum kleineren Teile auf Calciumsulfat und auf Thiosulfate (S. 269, 527), zum größeren auf freien Schwefel oder auch auf Schwefelsäure verarbeitet werden. Die Regenerierung des Schwefels im freien Zustande kann z. B. in der Weise erfolgen, daß man Sodarückstände an der Luft genügend verwittern läßt, sie dann auslaugt und die Lösung mit einem billigen sauren Material (rohe Salzsäure oder technisches Natriumdisulfat) zersetzt.

Soda-
rückstände.

Die Ursache des starken Sinkens der Sodapreise¹⁾ in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts war die Einführung des Ammoniaksoverfahrens, welches auf der unter Druck erfolgenden Umsetzung des Chlornatriums mit Ammoniumdickarbonat beruht:

Ammoniak-
sodaprosess.

so erhält man Natriumdickarbonat, welches beim Kalzinieren in gewöhnliches Natriumkarbonat übergeht. Dieses Verfahren ist in seinen Grundzügen schon im Jahre 1838 vorgeschlagen worden, aber erst in den 60er Jahren von Solvay mit Erfolg praktisch durchgeführt. Gegenwärtig wird in Deutschland die Hauptmenge der Soda nach dem Solvayverfahren gewonnen; ob die neuerdings in Angriff genommene Darstellung elektrolytischer Soda mit dem Ammoniakverfahren wird konkurrieren können, bleibt abzuwarten. Das Ammoniakverfahren erinnert insofern an die Schwefelsäurefabrikation, als in beiden Fällen teure Materialien (Ammoniak bzw. Salpetersäure) verwendet werden, um sehr wohlfeile Produkte (Soda bzw. Schwefelsäure) darzustellen. Das Ammoniak muß natürlich aus den Laugen des Solvayprozesses wiedergewonnen werden, was mit Hilfe von Ätzkalk geschieht. In gut geleiteten Fabriken gehen trotz der Flüchtigkeit des Ammoniaks kaum 5 kg Ammoniak bei der Darstellung von je 1000 kg Soda verloren.

¹⁾ Im Jahre 1866 betrug der Sodapreis 25 Mark für 100 kg; unter dem Einfluß der Konkurrenz des Solvayverfahrens sank er und zwar in den ersten 10 Jahren nur langsam (auf 20 Mark), in weiteren 10 Jahren dagegen sehr schnell (auf 8 Mark).

Kleinere Mengen von Soda werden als Nebenprodukt bei der Darstellung der Tonerde aus Kryolith gewonnen; auch die Verarbeitung der natürlichen Trona ist in Nordamerika wieder in großem Maßstabe in Angriff genommen worden.

Verwendung der
Karbonate
des
Natriums.

Praktische Verwendung findet das Natriumkarbonat zu häuslichen Reinigungszwecken, sowie zu einer großen Zahl technischer Operationen, während das Natriumdikarbonat als ungemein mildes, nicht gerade unangenehm schmeckendes Alkali besonders zu medizinischen oder hygienischen Zwecken (Bullrichs Salz), sowie für Nahrungsmittel und Genußmittel Verwendung findet (Brausepulver, Backpulver); es ist ein Bestandteil vieler Mineralwässer und namentlich die „alkalischen Säuerlinge“ verdanken ihre Wirkungen wesentlich dem Natriumdikarbonat.

Natrium-
acetat.

Das Natriumacetat $\text{CH}_3\text{-COONa} + 3\text{H}_2\text{O}$ (essigsäures Natrium) krystallisiert in monoklinen Säulen und bedarf zur Lösung kaum ein vierfaches Gewicht kalten Wassers; bei 48° ist es schon in 1,7 Th. Wasser löslich; solche konzentrierten Lösungen haben einen hohen Wärmeinhalt (S. 24) und dienen daher in Form von Thermophoren (S. 146) z. B. zum Heizen der französischen Eisenbahnwagen.

Cyan-
natrium.

Das sehr leicht lösliche Cyannatrium NaCN ist ein Bestandteil des technischen Cyankaliums (S. 506). Reines Cyannatrium wird im großen dargestellt durch Einwirkung von Ammoniakgas auf ein Gemisch metallischen Natriums mit Kohle. Sein Löslichkeitsmaximum liegt bei 33° ; aus den bei dieser Temperatur gesättigten Lösungen scheidet es sich beim Erhitzen wasserfrei ab, beim Abkühlen dagegen mit 1 bis 2 Mol. Krystallwasser.

Knallsaures
Natrium.

Knallsaures Natrium oder Natriumfulminat wird aus Knallquecksilber mit Natrium unter Alkohol in durchsichtigen Nadeln gewonnen, ist sehr explosiv und zeigt nach der Gefrierpunkterniedrigung seiner Lösung das einfache Molekulargewicht CNO_2Na (L. Wöhler).

Natrium-
silikat.

Natriumsilikat ist ein Bestandteil vieler Mineralien und des Glases. Die wässrige Auflösung des durch Zusammenschmelzen von kohlensaurem Natrium mit Kieselsäure erhaltenen kieselsauren Natriums führt den Namen Natronwasserglas; es wird wie das Kaliwasserglas angewendet (S. 506).

Natron-
wasserglas.

Lithium, Li.

Atomgewicht $\text{Li} = 6,98$. Molekulargewicht (aus der Schmelzpunkterniedrigung berechnet) $\text{Li} = 6,98$. Schmelzpunkt 186° . Spezifisches Gewicht 0,59. In den meisten Salzen einwertig.

Vor-
kommen.

Als Silikat findet sich das Lithium (von *λίθος*, *lithos*, der Stein) im Petalit (Kastor), Lepidolith, Triphan (Spodumen) und Turmalin, als Phosphat im Triphylin und Amblygonit. Besonders reich an Lepidolith, Turmalin, Amblygonit und Spodumen ist Kalifornien; Grönland liefert Kryolithionit $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Al}_2\text{F}_{12}$. Außerdem kommt Lithium in zahlreichen Mineralwässern vor, in auffallend reichlicher Menge in einer englischen Mineralquelle bei Bedrouth in Cornwall, welche innerhalb 24 Stunden 400 kg Chlorlithium liefern soll.

Im Meerwasser, in der Asche von Seetangen, im Orthoklas des Odenwälder Granits, in den Dolomiten des Frankenjura, in den Muschelkalken der Würzburger Gegenden, in Meteoriten, in vielen Pflanzenaschen, so namentlich in der Tabaksasche, aber auch in der Asche von Milch und Blut ist es in geringer Menge gefunden.

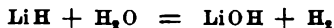
Man erhält das Metall aus dem Chlorlithium durch Elektrolyse. Darstellung.

Man löst reines wasserfreies Chlorlithium in frisch über Ätzkali destilliertem Pyridin, in Aceton oder in Butylalkohol und elektrolysiert unter Anwendung einer Kathode aus Platin, Eisen, Aluminium oder Kupfer (Patten und Mott).

Das Lithium ist ein silberweißes, sehr glänzendes Metall, läuft Eigen- aber auf frischen Schnittflächen an der Luft etwas gelblich an. Es ist schaften. zähe, läßt sich zu Draht ausziehen, läßt sich schweißen, ist viel härter wie Kalium und Natrium, aber weicher als Blei. Bei 186° schmilzt es (Kahlbaum), ist aber in der Rotglühhitze nicht flüchtig, läßt sich also nicht destillieren. Das Lithium ist das leichteste aller bekannten Metalle und schwimmt sogar auf Petroläther. Im allgemeinen weniger leicht oxydierbar wie Kalium und Natrium, verbrennt das Lithium, an der Luft erhitzt, mit weißem, intensivem Lichte, aber erst, wenn es bis über 180° erhitzt wird. Das Wasser zersetzt es, so wie Natrium, schon bei gewöhnlicher Temperatur unter heftiger Entwicklung von Wasserstoffgas, ohne sich zu entzünden und ohne zu schmelzen. In Chlorgas, Brom- und Joddampf, in Stickgas (vgl. S. 161 und 230), sowie in Sauerstoffgas verbrennt es mit glänzendem Lichte.

Durch längeres Glühen von Lithiumkarbonat im Wasserstoff- Lithium- strome erhält man ein ziemlich beständiges, weißes Lithiumoxyd Li_2O , oxyd. welches mit Luftsauerstoff und selbst mit Wasser nicht so heftig reagiert wie die entsprechenden Verbindungen des Kaliums und Natriums.

Lithiumhydrür LiH ist interessant als derjenige Körper, welcher Lithium- von allen bekannten Substanzen bei der Zersetzung durch Wasser die größte hydrür. Wasserstoffmenge in Freiheit setzt, denn nach der Gleichung:



bilden sich aus 1 kg Lithiumhydrür 250 g oder rund 2,8 cbm Wasserstoff, die Lithium- also im Luftballon gegen 3 kg zu tragen imstande sein würden. — Lithium- hydroxyd. hydroxyd LiOH ist weniger hygroskopisch als Natriumhydroxyd.

Das Lithium zeichnet sich durch eine besonders starke Affinität zum Lithium- Stickstoff aus, wovon wir bei der Darstellung des Argons (S. 230) Nutzen nitrid und gezogen haben; erhitztes Lithium verbrennt im Stickgase mit Lebhaftigkeit -nitrat. (S. 161), und auch in der Kälte verwandelt sich das Metall allmählich vollständig in das Nitrid Li_3N . Das Lithiumnitrat LiNO_3 ist noch viel zerfiellicher als das Natriumnitrat und kann mit 3 Mol. Krystallwasser in langen Prismen erhalten werden. Das Lithiumsulfat $\text{Li}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ bildet glänzende, rhombische Säulen, die in heißem Wasser etwas schwerer löslich sind (29 : 100), als in eiskaltem (35 : 100).

Chlorlithium LiCl krystallisiert in Würfeln vom spezifischen Ge- Chlor- wicht 2,0, ist leicht schmelzbar, schmeckt salzig wie Kochsalz und zerfließt lithium. an der Luft. In offenen Gefäßen erhitzt, verliert es etwas Salzsäure und

Cäsium, als das elektropositivste Metall, seiner Isolierung einen hartnäckigen Widerstand entgegensetzte, der erst 1881 von Setterberg überwunden wurde.

Geschichte
der Kali-
lager.

Als man im Jahre 1851 bei Staßfurt zwei Schächte abteufte, erreichte man in fünf Jahren das gesuchte Steinsalzlager, welches sich als außerordentlich mächtig erwies, aber mit einer ansehnlichen Schicht von Kali- und Magnesiumsalzen überdeckt war. Diese mürben und zerfließlichen, zu Genusszwecken untauglichen Salze betrachtete man anfangs als lästige Zugabe (Abraumsalze). Doch schon im Jahre 1857 begannen die ersten Versuche zur technischen Verwertung der neuen Produkte, auf der heute eine große und blühende deutsche Industrie beruht (vgl. die Statistik S. 492). An ein Versiegen dieses einzig in der Welt dastehenden Bergbaues ist nicht zu denken, da die neueren Bohrungen in Hannover, Braunschweig, bei Wettin, Eisleben sowie an verschiedenen Orten Thüringens gezeigt haben, daß das Vorkommen ein viel ausgedehnteres ist, als man früher annahm. Die Bezeichnung des Hauptkalimineral als Carnallit (S. 492) knüpft an den Namen des Berghauptmanns R. v. Carnall (1804 bis 1874) an.

II. Gruppe:

Alkalierdmetalle.

Die Alkalierdmetalle (Щелочно-земельные металлы) Calcium, Strontium, Baryum sind luftbeständiger, härter und schwerer (spezifisches Gewicht 1,6 bis 3,6) als die Alkalimetalle, zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam unter Bildung ziemlich schwerlöslicher Hydroxyde und sind, wie das Lithium, durch die Unlöslichkeit ihrer normalen Phosphate und Karbonate, durch die Löslichkeit ihrer Dikarbonate ausgezeichnet. Besonders charakteristisch ist ferner für die alkalischen Erden, daß sie mit Schwefelsäure, Chromsäure, Borsäure, Flußsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure unlösliche Verbindungen liefern.

Calcium, Ca.

Synonyma: Кальций (*Kalzi, russ.*); *Calcio (span.)*.

Atomgewicht Ca = 39,74. Schmelzpunkt 800°. Spezifisches Gewicht 1,6. In seinen Salzen zweiwertig.

Vor-
kommen.

Die Verbindungen des Calciums sind außerordentlich verbreitet; nächst dem Aluminium und Eisen ist es dasjenige Metall, welches in der größten Menge in der Erdrinde vorkommt (S. 61). Namentlich Calciumkarbonat und Calciumsulfat bilden in ihren verschiedenen mineralogischen Formen ganze Gebirge bzw. Lager. Calciumsalze sind ferner ein Bestandteil der Asche von pflanzlichen und tierischen Substanzen und finden sich in den Schalen der Schalthiere, den Muscheln, den Eierschalen, den Knochen in reichlicher Menge.

Bildung.

Calcium bildet sich in Dampfform bei der Temperatur des elektrischen Ofens durch Einwirkung von Kohle oder Calciumkarbid auf überschüssiges geschmolzenes Calciumoxyd. In fester Form erhält man es durch Einwirkung von Natrium auf Jodcalcium bei hoher Temperatur und in geschlossenen

Gefäßen; beim Erkalten kommen aus dem überschüssigen Natrium kleine kompakte Krystalle von Calcium, die mit Hilfe von Alkohol isoliert werden (Moissan).

Zur Darstellung schmilzt man 1 kg wasserfreies Chlorcalcium unter Zusatz von 170 g Fluorcalcium in einem starkwandigen Eisengefäße auf einem Gasofen zusammen und elektrolysiert bei einer Stromstärke von 40 Ampère zwischen einer Kohlenenode und einer eisernen Kathode. Die Temperatur soll 670 bis 680°, die Stromdichte an der Kathode 50 bis 250 Ampère auf den Quadratcentimeter betragen und während des Versuches nicht abnehmen, sondern zunehmen (P. Wöhler). Man erreicht dies, indem man die Kathode fortlaufend emporzieht in dem Maße, als sich das Metall daran ansetzt (Rathenau). So dargestelltes Calcium kommt in Stäben von 20 bis 30 cm Länge und rauher Oberfläche in den Handel, welche beim Abdrehen einen schönen Glanz annehmen. Darstellung.

Reines Calcium ist silberweiß, hart und zäh. Nach Lengyel hat das Metall bei 18° die Dichte 1,554. Es läßt sich zu dünnen Platten aushämmern, zu Drähten ausziehen, schneiden und feilen. Das fein verteilte Metall ist an der Luft sehr unbeständig und wirkt auf Eisenoxyd, z. B. beim Hämmern auf rostigem Ambos, schon durch kräftigen Schlag mit explosionsartigem Knall. Auch das kompakte Metall bewahrt man am besten unter Petroläther auf; es hält sich zwar in trockener Luft lange Zeit unverändert, in feuchter bedeckt es sich aber schnell mit einer Oxydschicht. Es zersetzt das Wasser bereits bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt in der Rotglut und oxydiert sich, an der Luft erhitzt, mit lebhafter Feuererscheinung. Auch im Chlor-, Brom-, Jod- und Phosphordampf verbrennt es. Von verdünnten Mineralsäuren wird es leicht gelöst, von konzentrierter Salpetersäure aber nicht angegriffen; mit Quecksilber in einer Kohlendioxydatmosphäre zusammengerieben, liefert es ein krystallinisches Amalgam. Eigen-
schaften.

Das Atomgewicht des Calciums ist noch nicht mit äußerster Genauigkeit bekannt; während die älteren Bestimmungen von Erdmann und Marchand gleich den noch früheren von Berzelius, sowie von Dumas und von Marignac höhere Werte ergeben hatten, berechnet Herzfeld aus seinen neuen Versuchen (1897) das Atomgewicht Ca = 39,67, Hinrichsen (1901) aber 39,84. Das Mittel ist 39,74. Atom-
gewicht des
Calciums.

Verbindungen des Calciums mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

Beim Verbrennen von Calcium im reinen Sauerstoff bildet sich Calciumoxyd $\text{CaO} = 55,62$. Im elektrischen Ofen wird es bei 2500° krystallinisch, schmilzt bei etwa 3000° zu einer beweglichen Flüssigkeit und verdampft erst bei noch höherer Temperatur. Das Calciumoxyd ist also ein hervorragend glühbeständiger Körper. Man stellt es durch Glühen von reinem Calciumkarbonat dar. Es bedarf eines hohen und anhaltenden Erhitzens, um auf diese Art ein ganz karbonatfreies Calciumoxyd zu gewinnen; die Umwandlung wird aber außerordentlich erleichtert und beschleunigt durch die Anwesenheit von Reduktionsmitteln. Calcium-
oxyd.

Technisch gewinnt man daher das Calciumoxyd durch Erhitzen von Calciumkarbonat (Kalkstein, Marmor, Muschelkalk, Austernschalen) bei Gegenwart brennender Kohle. In dem heißesten Teile der Kalköfen wird dabei das durch Dissoziation entstehende Kohlendioxyd sofort zu Kohlenoxyd

reduziert, welches in dem oberen Teile des Ofens wieder zu Kohlendioxyd verbrennt und dabei zur Vorwärmung des Gemisches von Kalkstein und Kohle dient.

Gebraannter Kalk.

Der so erhaltene gebrannte Kalk oder gebrannte Marmor ist eine weiße, erdige, im Gebläsefeuer unschmelzbare Masse von kaustischem Geschmack und alkalischer Reaktion; er zieht aus der Luft Kohlensäure und Wasser an, wobei kompakte Stücke zu einem feinen Pulver zerfallen. Ein bei sehr hoher Temperatur gebrannter Kalk löscht sich nicht mehr, was man im allgemeinen auf schmelzbare Verunreinigungen zurückführt. Nach Herzfeld wird aber auch reiner kieselsäurefreier Kalk schon gegen 1650° durch Zusammensintern porzellanartig und damit gegen Luft und Wasser ziemlich widerstandsfähig. Im elektrischen Ofen schmilzt er ohne chemische Veränderung zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit (Moissan).

Totgebrannter Kalk.

Ein Calciumsuperoxyd CaO_2 von sehr geringer Beständigkeit kann durch Entwässern seines Hydrats bei 130° oder durch längeres Erhitzen von Calciumkarbonat im Sauerstoffstrom bei etwa 600° erhalten werden.

Calciumhydrat.

Erhitzt man Calcium in einem Nickelschiffchen in einem Strome reinen Wasserstoffs, so entzündet es sich bei beginnender Rotglut. Das entstehende Calciumhydrat CaH_2 ist weiß, hat die Dichte 1,7 und zeigt nach dem Schmelzen und Wiedererstarren einen krystallinischen Bruch. Es dissoziiert bei 600°.

Calciumhydroxyd.

Gebraannter Kalk erhitzt sich sehr heftig, wenn er mit Wasser übergossen wird, indem er sich mit dem Wasser zu Calciumhydroxyd (Kalkhydrat) vereinigt, und dabei zu einem zarten weißen Pulver zerfällt. Das so erhaltene Calciumhydroxyd $\text{Ca(OH)}_2 = 73,50$ schmeckt kaustisch, reagiert alkalisch und verliert Wasser erst in der Glühhitze. In Wasser ist das Kalkhydrat in geringer Menge löslich. Die wässrige

Kalkwasser.

Auflösung, die den Namen Kalkwasser führt, schmeckt und reagiert alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an, wobei sich der darin aufgelöst gewesene Kalk als unlösliches kohlen-saures Calcium niederschlägt und reines Wasser zurückbleibt. Das Kalkwasser muß daher in wohlverschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. Wird bei der Bereitung des Kalkhydrats mehr Wasser zugegossen, als zur Bildung des Hydroxyds erforderlich ist, so entsteht ein weißer Brei, die Kalk-

Kalkmilch.

milch; in der Ruhe setzt sich daraus ungelöstes Calciumhydroxyd ab und die darüber stehende Flüssigkeit ist Kalkwasser. Das Kalkhydrat ist ein wesentlicher Bestandteil des Mörtels und wird daher im großen dargestellt. Diese Darstellung wird das Löschen des Kalkes, und das so gewonnene Kalkhydrat gelöschter Kalk genannt. Kalkmilch dient als eine der billigsten basischen Substanzen zu außerordentlich mannigfaltigen Zwecken der chemischen Technik, so z. B. zur Wasserreinigung (S. 140), sowie zur Isolierung organischer Säurefarbstoffe aus ihren schwefelsauren Lösungen. Durch Neutralisation mit Kalkmilch fällt aus solchen Lösungen die Schwefelsäure in Form von Gyps (S. 542) heraus, während die organischen Farbstoffe als Kalksalze in Lösung bleiben.

Kalklöschchen.

Calciumsuperoxydhydrat.

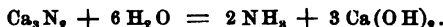
Das Calciumsuperoxydhydrat $\text{Ca(OH)}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wird aus Wasserstoffsuperoxyd oder Natriumsuperoxydhydrat mit Kalkhydrat erhalten (Jaubert).

Gehalt der Kalkmilch an Ätzkalk.

Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g	Grad Baumé	Gewicht von 1 Liter g	CaO im Liter g
1	1007	7,5	20	1162	206
5	1037	46	25	1210	268
10	1075	94	30	1263	339
15	1116	148			

Verbindungen des Calciums mit den übrigen Metalloiden.

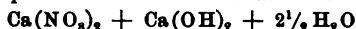
Calciumspäne, mit flüssigem Stickstoff gemischt, verbrennen bei Zündung durch eine Goldschmidt'sche Kirsche (S. 589) unter Funkensprühen (H. Erdmann). Das Metall verbindet sich bei Rotglut sehr lebhaft mit Stickgas unter Bildung eines hellbraunen Calciumnitrids Ca_3N_2 , vom spezifischen Gewicht 2,63, welches sich mit Wasser in Ammoniak und Calciumhydroxyd zersetzt:



Mit diesem Calciumnitrid Ca_3N_2 darf nicht das Stickstoffcalcium CaN_2 verwechselt werden, welches durch Neutralisation von Stickwasserstoffsäure mit Calciumcarbonat erhalten wird.

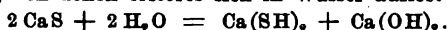
Das Calciumnitrat $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ haben wir bereits als Trockenmittel für Stickoxyde kennen gelernt (S. 189). Es ist äußerst hygroskopisch und zerfließlich, in Wasser und in Alkohol sehr leicht löslich; aus der sehr stark eingeeengten wässrigen Lösung kristallisiert es in der Kälte monoklin mit 4 Mol. Krystallwasser.

Seit Mai 1905 wird in Notodden (Norwegen) technisches Calciumnitrat (780 kg wasserfreies Salz pro Jahrkilowatt) gewonnen aus den roten Dämpfen, welche beim Verbrennen von Luftstickstoff durch Wechselströme von 5000 Volt (vgl. S. 173) im magnetischen Felde entstehen (Birkeland und Eyde). Falls das Verfahren sich bewährt, soll für landwirtschaftliche Zwecke (S. 158) das weniger hygroskopische basische Calciumnitrat



in den Handel kommen.

Schwefelcalcium CaS erhält man durch Glühen von schwefelsaurem Calcium mit Kohle, oder durch Glühen von Kalk in Schwefelwasserstoffgas als eine gelblichweiße, erdige Masse von hepatischem Geschmack, welche in Wasser als solche nicht löslich ist, sondern sich, damit behandelt, in der Art umsetzt, daß Calciumhydrosulfid $\text{Ca}(\text{SH})_2$ und Calciumhydroxyd gebildet werden, von denen ersteres sich in Wasser auflöst:



Das Schwefelcalcium leuchtet im Dunkeln, wenn es einige Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt war (vgl. S. 561); im elektrischen Ofen ist es schmelzbar und kristallisiert aus dem Schmelzflusse im regulären System. Die Dichte der Krystalle beträgt 2,8.

Calciumhydrosulfid (Calciumsulfhydrat) erhält man auch durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalkmilch. Die Lösung desselben besitzt die merkwürdige Eigenschaft, die Haare derart anzugreifen, daß sie leicht von der Haut abgestrichen werden können. Diese Verbindung ist neben Schwefelarsen der wirksame Bestandteil des sogenannten Rhusma, einer

Calciumnitrid.

Stickstoffcalcium.

Calciumnitrat.

Darstellung aus Luftstickstoff.

Basisches Calciumnitrat.

Schwefelcalcium.

Calciumhydrosulfid.

Rhusma.

salbenartige Masse, welche bei den Orientalen zur Entfernung von Bart- und Kopfhhaaren ohne Anwendung des Messers gebraucht wird.

Fünffach-Schwefelcalcium.

Fünffach-Schwefelcalcium CaS_5 wird neben Calciumthiosulfat beim Kochen von Calciumhydroxyd und überschüssigem Schwefel mit Wasser erhalten. Die gelbrote Lösung dient zur Bereitung des Wasserstoffpersulfids (S. 280).

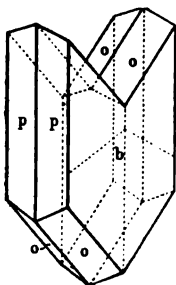
Calcium-sulfat.

Calciumsulfat CaSO_4 ist ein unlösliches Salz, welches mit 2 Mol. Wasser krystallisiert; seine Lösung in schwefliger Säure, das Calciumdisulfid $\text{CaH}_2(\text{SO}_3)_2$, findet technische Verwendung als Antiseptikum, z. B. in der Stärkefabrikation.

Calcium-sulfat.

Calciumsulfat CaSO_4 findet sich in der Natur namentlich in Begleitung des Steinsalzes in rhombischen Krystallen oder derben Massen als Anhydrit, der auch durch Zusammenschmelzen von 100 g Kaliumsulfat mit 500 g wasserfreiem Chlorcalcium künstlich erhalten werden kann. Die gewöhnliche Form, in der man das Calciumsulfat durch doppelte Umsetzung erhält, ist aber diejenige, welche in der Natur als Gyps (Gypspat, Selenit, Lapis specularis, Marienglas, Fraueneis, Fasergyps, Alabaster, Gypsstein) in großen monoklinen Krystallen vorkommt, die häufig Zwillingsbildung zeigen (Fig. 249) und die Zusammensetzung $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ besitzen.

Fig. 249.



Gypszwilling.

$$b = (010), o = (111), \\ p = (110).$$

Der Gyps bildet sich, sobald lösliche Kalksalze mit löslichen Sulfaten oder mit freier Schwefelsäure zusammenkommen, und entsteht als nahezu wertloses Nebenprodukt bei vielen chemischen Prozessen in der Industrie (z. B. in der Farbentechnik beim Neutralisieren von Sulfurierungsmassen mit Kalkmitch). 1 kg Wasser löst bei 0° und ebenso bei 100° kaum 2 g Gyps, bei 35° aber gegen $2\frac{1}{2}$ g, so daß bei dieser Temperatur ein Löslichkeitsmaximum besteht. Die Löslichkeit natürlicher Gypskristalle ist in verschiedenen Richtungen eine abweichende. Klinopinakoidale, kreisrund geschnittene Spaltblättchen nehmen daher beim Einlegen in verdünnte Salzsäure eine oblonge Form an. Beim Erhitzen über 107° (Umwandlungstemperatur) verliert der Gyps langsam $1\frac{1}{2}$ Mol. Krystallwasser und geht in den Körper $2\text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ über, welcher durch Erhitzen von Gyps mit Wasser unter Druck bei etwa 150° bald in seidenglänzenden feinen Nadeln erhalten werden kann (Hoppe-Seyler) und daher häufig im Kesselstein der Dampfkessel vorkommt. Dies wasserarme Hydrat ist weniger beständig als Anhydrit und findet sich daher in der Natur, wo mit genügend langen Zeiträumen gerechnet werden kann, nicht vor (Weigert).

Der durch nicht zu starkes Erhitzen des natürlichen Gypssteines erhaltene gebrannte Gyps nimmt in fein gepulvertem Zustande in der Kälte unter spontaner Erwärmung ziemlich rasch wieder Wasser auf und geht in harte Gypsmassen über. Er findet daher vielfache technische Verwendung zu Abgüssen und Stuckarbeiten, die aber der dauernden Einwirkung von Wasser nicht widerstehen, wenn sie nicht mit Paraffin oder ähnlichen wasserunlöslichen Substanzen getränkt werden.

Gebrannter Gyps.

Die Technik der Stuckaturarbeiten ist im allgemeinen die, daß man die Vorlage mit einer elastisch erstarrenden warmen Leimmasse umgießt. Nach

Stuckaturarbeiten.

dem Erkalten wird die Leimmasse zerschnitten, auseinander gebogen, die Vorlage herausgenommen und die so entstandene Hohlform mit frisch angerührtem Gypsbrei gefüllt.

Erhitzt man den Gyps beim Brennen zu hoch, so geht das so ent- Tot-
gebrannter
Gyps.
standene ganz wasserfreie Calciumsulfat mit Wasser nur sehr langsam wieder in Gyps über und ist daher zu Stuckaturarbeiten untauglich (totgebrannter Gyps).

Anhydrit ist viel leichter in Wasser löslich als Gyps. Aus solchen Theorie des
Erhärtns.
Lösungen kristallisiert also, wenn Krystalle wasserhaltigen Calciumsulfats bereits anwesend sind, der Gyps unter Wärmeentwicklung in Form einer verfilzten Krystallmasse heraus, und die dadurch verarmte Lösung vermag sofort weitere Mengen von Anhydrit aufzunehmen, bis dieser verbraucht und die Umwandlung beendet ist. Daraus erklärt sich, daß gebrannter Gyps unter Wasserbindung krystallinisch erstarrt, während der totgebrannte beim Anrühren mit Wasser mangels anregender Gypsteilchen nicht zur Krystallisation kommt.

Calciumsulfat bildet mit Kaliumsulfat und namentlich mit Rubidium- Doppelsalze
des Cal-
ciumsulfats.
Hart-
marmor.
sulfat sehr beständige, schwer lösliche Doppelsalze. Ähnliche Doppelsalze spielen bei der Herstellung des Hartmarmors eine Rolle. Dieser Kunststein wird gewonnen, indem man Gypsteinblöcke in bearbeitetem Zustande brennt und dann in einer Lösung von Kaliumdisulfat KHSO_3 liegen läßt, wodurch sie eine große Härte und Politurfähigkeit gewinnen.

Chlorcalcium erhält man durch Auflösen von kohlensaurem Cal- Chlor-
calcium.
cium in Salzsäure als Rückstand bei der Bereitung des Kohlendioxyds (S. 412).

Von der bei der Kohlendioxydentwicklung aus Marmor und roher Salz- säure hinterbleibenden Lauge, welche mit überschüssigem Marmor nicht mehr reagiert, wird 1 Liter erwärmt, mit Kalkmilch aus 35 g Ätzkalk in einem 2 Liter fassenden eisernen Topfe gefällt und nach dem Aufkochen der stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit filtriert. Das Filtrat versetzt man mit Salz- säure bis zur stark sauren Reaktion und verdampft es unter Nachgießen in einer nur $\frac{1}{2}$ Liter fassenden Porzellanschale auf dem Gasofen. Sobald sich eine Salzhaut bildet, macht man die Flammen kleiner, gibt etwas rauchende Salzsäure zu und läßt ohne Umrühren ruhig stehen, so daß die Masse erst im Laufe von vier bis fünf Stunden völlig trocken wird. Nun löst man mit Hilfe eines Messers das poröse Chlorcalcium vorsichtig von der Schale los, zerschlägt die großen Stücke noch heiß in einer angewärmten Reibschale, sortiert die Stückchen möglichst rasch nach ihrer Korngröße mittels einiger Siebe von 1 bis 5 mm Maschenweite und füllt sie sofort in gut schließende Präparatenfläschchen ein.

Das so erhaltene wasserfreie Chlorcalcium bildet eine weiße poröse Masse von bitterlich-scharfem Geschmack, welche bei 780° schmilzt, dann durchscheinend wird und beim Glühen an der Luft etwas Salzsäure verliert, so daß dann die Lösung alkalisch reagiert. Das Chlorcalcium zieht sehr rasch Feuchtigkeit aus der Luft an und zerfließt. Wegen dieser wasserentziehenden Kraft wird es zum Trocknen von Gasen und zum Entwässern von Flüssigkeiten angewendet.

Bei dem Auflösen des Chlorcalciums in Wasser findet beträcht- liche Erhitzung statt. Dampft man die Lösung vorsichtig ab, so kristallisiert $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ in hexagonalen, oft gestreiften, sechs-

seitigen Säulen. Diese Krystalle lösen sich unter starker Kälte-erzeugung in Wasser; 1 kg gibt beim Vermischen mit 0,7 kg Schnee eine Temperatur von -55° . Die Gefrierpunktserniedrigung, welche das Wasser durch Lösen von Chlorcalcium erfährt, ist nicht proportional der Menge des zugegebenen wasserfreien Salzes, sondern bei konzentrierten Lösungen unverhältnismäßig viel größer. Dagegen stimmen die Versuchsergebnisse mit der Annahme, daß sich in den Lösungen das krystallisierte Salz $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ befindet. Die molekulare Gefrierpunktserniedrigung (S. 76) sinkt beim Verdünnen der Lösung und erreicht bei etwa $\frac{3}{4}$ Proz. CaCl_2 ein Minimum. Bei äußerst verdünnten Lösungen steigt sie wieder an, vielleicht infolge von Ionenspaltung (S. 39). Beim Erhitzen verlieren die Krystalle des Chlorcalciums ihr Krystallwasser vollständig.

Calcium-
oxychlorid.

Ein Calciumoxychlorid $\text{Cl-Ca-O-Ca-OH} + 7\text{H}_2\text{O}$ scheidet sich beim Erkalten der alkalischen Lauge von der Chlorcalciumdarstellung mitunter in langen, durchsichtigen, nicht luftbeständigen Prismen ab.

Calcium-
hypochlorit.

Das Calciumhypochlorit $\text{Ca(OCl)}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ wird durch starkes Abkühlen einer konzentrierten wässrigen Chlorkalklösung in federförmigen Krystallen erhalten. Es bildet den wirksamen Bestandteil

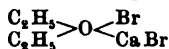
Chlorkalk.

des Chlorkalkes oder Bleichkalkes, welcher eine ausgedehnte technische Anwendung zur Desinfektion, als Oxydationsmittel, zur Bleicherei, zur Darstellung von Sauerstoff (S. 103), von Chlorgas (S. 291), von unterchloriger Säure (S. 302), von Stickgas (durch Erwärmen mit Ammoniak) findet. Mit einer Beimengung von Calciumhydroxyd versehen, dient er auch zur Reinigung des technischen Acetylgases (S. 443).

Chlorkalk wird dargestellt durch Sättigen von Calciumhydroxyd mit Chlorgas in besonderen hölzernen, mit Blei ausgekleideten Kammern (Chlorkalkkammern). Seine Prüfung geschieht durch Bestimmung des daraus erhältlichen Chlor- oder Sauerstoffgases; auch die handelsübliche Bewertung des Chlorkalkes beruht auf der Angabe der Chlormenge, gemessen in Litern, die aus 1 kg zu erhalten ist (französische oder Gay-Lussacgrade). Guter Chlorkalk soll eine Stärke von 110 bis 120° , also einen Gehalt von 35 bis 38 Proz. wirksamem Chlor aufweisen. Neben basischem Hypochlorit HO-Ca-OCl nimmt man im Chlorkalk die Verbindung Cl-Ca-OCl an; ferner ist im technischen Chlorkalk stets auch freier Ätzkalk, Chlorcalcium und meist auch Calciumoxychlorid enthalten. Chlorkalk läßt sich nur in geschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren, da er durch die Kohlensäure der Luft bereits gespalten wird (vgl. S. 302).

Calcium mit
Brom und
Jod.

Bromcalcium CaBr_2 und Jodcalcium CaJ_2 sind noch zerfließlicher als Chlorcalcium. Die Oxoniumverbindung (S. 113)

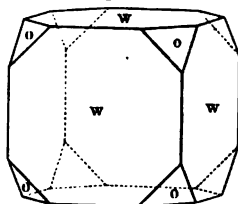


erhält man aus metallischem Calcium mit Brom in absolut ätherischer Lösung (Ahrens u. Stapler). Calciumtetrajodid CaJ_4 , durch Zusammenschmelzen von trockenem Jodcalcium mit Jod bei 70 bis 80° erhalten, bildet grünlänzende Krystalle, die sich in Wasser ohne Jodabscheidung lösen (J. Meyer).

Fluorcalcium CaF_2 findet sich in der Natur als Flußspat in wohlausgebildeten Krystallen des regulären Systems (Fig. 250) oder in dichten Massen, selten farblos, meist gefärbt (grün, violett, blau, gelb, rot), manche Krystalle deutlich fluoreszierend. Fluorcalcium findet sich auch als Bestandteil der Knochen und des Zahnschmelzes, auch in gewissen Mineralwässern, wie z. B. im Karlsbader, hat man geringe Mengen davon nachgewiesen.

Fluorcalcium.

Fig. 250.



Flußspat:

$w = (100)$, $o = (111)$.

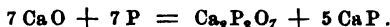
Verhalten d. Flußspatkrystalle beim Anätzen; Konstitution.

Die Lösungsgeschwindigkeit für Salzsäure ist am stärksten auf der Dodekaëderfläche, am schwächsten auf der Würfelfläche. Bei der Ätzung mit Sodälösung verhalten sich die Krystalle umgekehrt. Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung hat man die Annahme gemacht, daß in den Molekülen des krystallisierten Flußspats die Calciumatome den Dodekaëderflächen, die Fluoratome hingegen den Flächen des Würfels zugewandt sind (Becke).

Künstlich erhält man Fluorcalcium durch Fällung eines löslichen Calciumsalzes mit einem löslichen Fluormetall, oder durch Behandlung von kohlensaurem Calcium mit wässriger Flußsäure als weißes körniges Pulver. Fluorcalcium dient als Ausgangspunkt für die Darstellung aller übrigen Fluorverbindungen und als Flußmittel bei der Verhüttung von Erzen. Die Effektkohlen des Bremerlichtes enthalten mindestens 5 Proz. Fluorcalcium.

Phosphorcalcium CaP befindet sich in dem dunkeln, harten, regenbogenfarbig schillernden Produkte, welches man beim Glühen von Ätzkalk im Phosphordampf erhält; es dient zur Darstellung von flüssigem Phosphorwasserstoff (S. 353). Den Bildungsvorgang gibt Thénard durch folgende Gleichung wieder:

Phosphorcalcium.



Die fünfbasische Orthophosphorsäure $\text{P}(\text{OH})_5$ (S. 344) bildet keine normalen Salze; wohl aber ist ein Calciumsalz bekannt, welches sich von der um ein halbes Molekül Wasser ärmeren achtbasischen Phosphorsäure $(\text{HO})_4\text{P}-\text{O}-\text{P}(\text{OH})_4$ ableitet, deren Analogon die krystallisierte Arsensäure $(\text{HO})_4\text{As}-\text{O}-\text{As}(\text{OH})_4$ ist (S. 375). Dieses achtbasische Calciumphosphat $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$ krystallisiert aus dem Schmelzflusse sehr schön und bildet den Hauptbestandteil der Thomasschlacke (S. 347), welche in feingemahlenem Zustande ein wertvolles Düngemittel ist. Das Tricalciumphosphat $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ fällt beim Versetzen einer ammoniakalischen Chlorcalciumlösung mit Natriumphosphat; es bildet den Hauptbestandteil der Osteolithe, Koprolithe, Phosphorite und der Knochenasche; letztere besteht aus 80 Proz. Tricalciumphosphat und 20 Proz. Calciumcarbonat. Das Dicalciumphosphat CaHPO_4 wird durch Chlorcalcium aus einer Lösung von Dinatriumphosphat am besten bei Gegenwart von etwas Essigsäure als in Wasser unlöslicher, in Ammoniumcitratlösung leicht löslicher krystallinischer Niederschlag

Calciumphosphate.

Tetra-calciumphosphat.

Tricalciumphosphat.

Dicalciumphosphat.

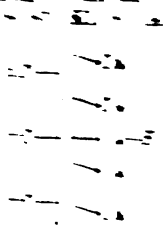
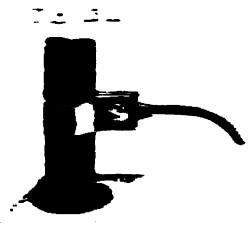
THE RESEARCHER'S OBJECTIVE WAS TO DETERMINE THE EFFECT OF VIBRATION ON THE STABILITY OF A STRUCTURE UNDER LOAD.



The first part of the experiment was to determine the natural frequency of the structure. This was done by measuring the period of oscillation of the beam when it was displaced from its equilibrium position. The results showed that the natural frequency was approximately 1.5 Hz.

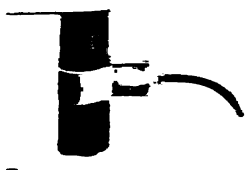
The second part of the experiment was to determine the effect of vibration on the stability of the structure. This was done by applying a sinusoidal vibration to the base of the column and measuring the deflection of the beam. The results showed that the deflection increased as the amplitude of the vibration increased.

THE RESULTS OF THE EXPERIMENT SHOWED THAT THE STABILITY OF THE STRUCTURE DECREASED AS THE AMPLITUDE OF THE VIBRATION INCREASED.



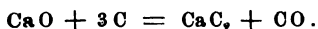
The results of the experiment showed that the stability of the structure decreased as the amplitude of the vibration increased. This was due to the fact that the vibration caused the structure to oscillate, which in turn caused the beam to deflect. The deflection was greater for larger amplitudes of vibration.

The experiment also showed that the natural frequency of the structure was approximately 1.5 Hz. This frequency was determined by measuring the period of oscillation of the beam when it was displaced from its equilibrium position.



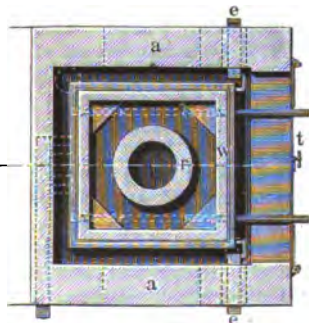
THE CONCLUSION OF THE EXPERIMENT WAS THAT VIBRATION SIGNIFICANTLY AFFECTS THE STABILITY OF THE STRUCTURE.

(S. 551). Man gewinnt es durch Zusammenschmelzen von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen:



Im kleinen läßt sich die Bildung von Calciumkarbid mittels folgender einfachen Vorrichtung (Fig. 252) leicht zeigen. Der Boden einer Holzbüchse, wie man sie zum Versenden von Fläschchen als Muster ohne Wert gebraucht, wird so weit

Fig. 253.

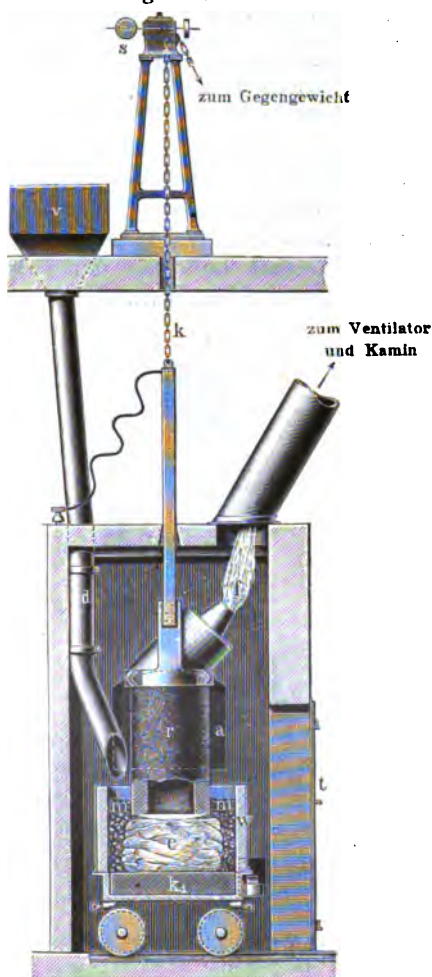


Karbidofen, Grundriß.

Horizontalschnitt durch den Karbidofen. r oberes Elektrodenrohr, aa Arbeitsöffnungen, w Schamottewand des fahrbaren Tiegels, ee Stromsuleitungen zum Tiegelfuß, t Tür zum Ein- und Ausfahren des Tiegels.

ausgebohrt, daß man eine Bogenlichtkohle hindurchstecken kann. Der Zwischenraum zwischen Kohle und Holz wird mit grobem Holzkohlenpulver ausgefüllt; das obere Ende der Kohle befindet sich 40 bis 50 mm unterhalb der Öffnung der Büchse. In diese senkt man eine zweite Kohle ein, bis sie die erste fast berührt, füllt den noch verbleibenden Raum mit dem Kalk-Kohlegemisch und schließt den Strom durch kurzes Niederdrücken der oberen Kohle. Bei einer Spannung von 40 Volt und

Fig. 254.



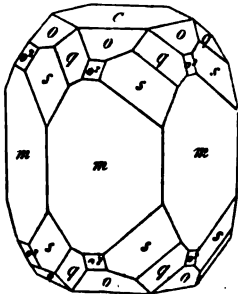
Karbidofen, Durchschnitt.

Karbidofen mit hohler Elektrode für Wechselstrom. r Kohlenrohr, aufgehängt an Kette k, reguliert durch das automatische Stellwerk s. Aus der auf dem Kohlenboden k₁ ruhenden Kalkmischung m baut sich der 250 bis 300 kg schwere Karbidblock c auf bis zur Höhe von 40 bis 50 cm. Durch die Arbeitsöffnung a verteilt man mit der Hand die aus dem Vorratsraum v durch Öffnung der Drosselklappe d zuströmende Mischung in und deckt damit etwa vorguellende Stichflammen. Das Kohlenoxyd brennt bei f seitlich heraus.

von wechselndem Wassergehalt erhalten, der sich beim Kochen mit Wasser in Tricalciumphosphat verwandelt, indem das weniger schwer lösliche Monocalciumphosphat $\text{CaH}_2(\text{PO}_4)_2$ in Lösung geht. Monocalciumphosphat wird im großen zu Düngezwecken sowie zur Phosphorbereitung (S. 339) aus den natürlichen Calciumphosphaten durch Aufschließen mit Schwefelsäure gewonnen, meist aber in ganz roher Form zusammen mit dem bei der Reaktion sich bildenden Calciumsulfat als Superphosphat in den Handel gebracht. Doppelsuperphosphat ist ein reineres, von der Hauptmasse des Gypses getrenntes Monocalciumphosphat. Reines Monocalciumphosphat krystallisiert aus Wasser in Blättchen, die stark sauer reagieren.

Monocalciumphosphat.

Fig. 251.



Apatit:

$c = (0001)$, $m = (10\bar{1}0)$,
 $o = (10\bar{1}1)$, $o^s = (2021)$,
 $q = (11\bar{2}1)$, $s = (21\bar{3}1)$.

Apatit.

Calciumphosphat tritt in der Natur mit Fluorcalcium und mit Chlorcalcium in den Phosphoriten gesteinsbildend auf; für Landwirtschaft und Industrie haben namentlich die Floridaphosphate große Bedeutung erlangt. Die wichtigste dieser Verbindungen ist der hexagonale (S. 87, Kl. 8) Apatit (Fig. 251):

Fig. 252.



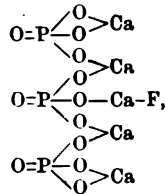
Karbidbildung im kleinen.

Arsen-calcium,

Arsensaures Calcium.

Borsaures Calcium.

Calciumkarbid.



in welchem häufig ein Teil des Fluors durch Chlor ersetzt wird.

Ein Arsencalcium Ca_3As_2 bildet sich beim Zusammenschmelzen von Calciumarseniat mit Kohle im elektrischen Ofen und dient zur Darstellung von Arsenwasserstoff, da es bereits durch Wasser leicht zersetzt wird (S. 376). Calciumarseniat kommt als Pharmakolith $\text{HCaAsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ und als Haidingerit $\text{HCaAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ in der Natur vor.

Von Calciumboraten (S. 393) wird Colemanit $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 5\text{H}_2\text{O}$ bei Daggett (Kalifornien) in Mengen von 2500 t monatlich gewonnen. Borocalcit ist $\text{CaB}_4\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$, Boronatrocalcit enthält Calciumborat neben Natriumborat.

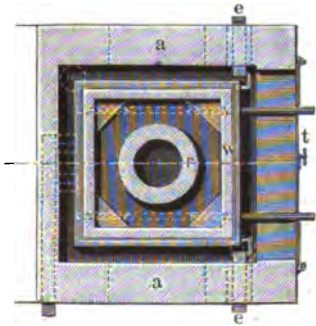
Calciumkarbid CaC_2 dient zur Darstellung des als Intensivleuchtgas benutzten Acetylens (S. 437) sowie des Kalkstickstoffs

(S. 551). Man gewinnt es durch Zusammenschmelzen von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen:



Im kleinen läßt sich die Bildung von Calciumkarbid mittels folgender einfachen Vorrichtung (Fig. 252) leicht zeigen. Der Boden einer Holzbüchse, wie man sie zum Versenden von Fläschchen als Muster ohne Wert gebraucht, wird so weit

Fig. 253.

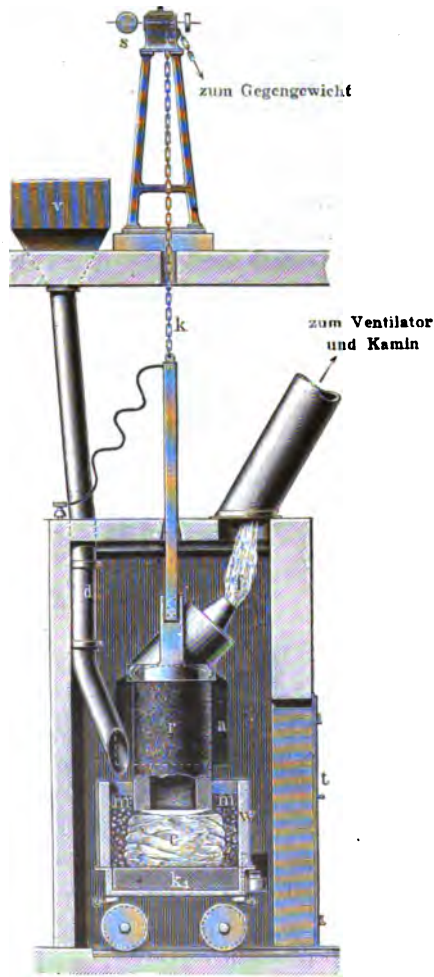


Karbidofen, Grundriß.

Horizontalschnitt durch den Karbidofen. r oberes Elektrodenrohr, aa Arbeitsöffnungen, w Schamottewand des fahrbaren Tiegels, ee Stromsuleitungen zum Tiegelboden, t Tür zum Ein- und Ausfahren des Tiegels.

ausgebohrt, daß man eine Bogenlichtkohle hindurchstecken kann. Der Zwischenraum zwischen Kohle und Holz wird mit grobem Holzkohlenpulver ausgefüllt; das obere Ende der Kohle befindet sich 40 bis 50 mm unterhalb der Öffnung der Büchse. In diese senkt man eine zweite Kohle ein, bis sie die erste fast berührt, füllt den noch verbleibenden Raum mit dem Kalkkohlegemisch und schließt den Strom durch kurzes Niederdrücken der oberen Kohle. Bei einer Spannung von 40 Volt und

Fig. 254.



Karbidofen, Durchschnitt.

Karbidofen mit hohler Elektrode für Wechselstrom. r Kohlenrohr, aufgehängt an Kette k, reguliert durch das automatische Stellwerk s. Aus der auf dem Kohlenboden k₁ ruhenden Kalkmischung m baut sich der 250 bis 300 kg schwere Karbidblock o auf bis zur Höhe von 40 bis 50 cm. Durch die Arbeitsöffnung a verteilt man mit der Hand die aus dem Vorratsraum v durch Öffnung der Drosselklappe d zuströmende Mischung m und deckt damit etwa vorquellende Stichflammen. Das Kohlenoxyd brennt bei f seitlich heraus.

einer Stromstärke von 30 Ampère hat sich nach ein paar Minuten etwa 1 g Karbid gebildet, das an dem Kopf der unteren Kohle festgeschmolzen ist. Der obere Teil der Holzbüchse geht hierbei in Flammen auf, was aber die Entstehung des Karbids nicht hindert. Will man den Versuch etwas länger fortsetzen, so ist es zweckmäßig, die Büchse mit starker Asbestpappe zu umwickeln, die man mit Eisendraht festbindet.

Ganz reines Calciumkarbid ist farblos und durchsichtig wie Steinsalz (Moissan); auch das technische Produkt besitzt meist kristallinische Struktur, zeigt aber bunte Oberflächenfarben und bildet harte, undurchsichtige Stücke vom spezifischen Gewicht 2,3. Während es durch feuchte Luft und durch Wasser sofort zersetzt wird, greift konzentrierte Schwefelsäure das Produkt nicht an.

Fig. 255.



Verfahren von Erdmann und Unruh zur Wertbestimmung von Karbiden.

Die Fabrikation von Calciumkarbid ist nur da lohnend, wo außer den Rohmaterialien starke Wasserkräfte (von mindestens etwa 1000 PS) zur billigen Erzeugung elektrischer Energie zur Verfügung stehen. Auf 100 kg gebrannten Kalk verwendet man 65 kg Koks; die Öfen brauchen bei etwa 55 Volt Spannung mehrere tausend Ampère. Bei der außerordentlichen Strengflüssigkeit des Calciumkarbids haben sich die von Willson eingeführten Öfen mit kontinuierlicher Materialzuführung und Abstichöffnung nicht sonderlich bewährt und man ist daher meist zur Erzeugung von Blockkarbid übergegangen. Einen hierfür geeigneten Ofen zeigt Fig. 253 und 254 (a. v. S.).

Gehaltsbestimmung des Calciumkarbids.

Zur Wertbestimmung des technischen Calciumkarbids dient der in Fig. 255 dargestellte Apparat, welcher bei *w* mit 30 ccm Wasser, bei *n* mit Natronkalk und bei *c* mit 6,36 g des zu untersuchenden Calciumkarbids beschickt wird. Nachdem der Apparat gewogen worden ist, läßt man die Karbidstückchen durch die aus ganz dünner Gummihaut bestehende Verbindung *g* allmählich in das Wasser einfallen (Fig. 256), wobei eine Erhitzung durch äußere Kühlung mit Wasser vermieden wird. Das Acetylgas entweicht, nachdem es die Karbidschicht *c* und schließlich noch die Natronkalkschicht *n* durchstrichen hat, in völlig trockenem Zustande bei *a*; das Gewicht des Gases wird durch Zurückwägung des Apparates bestimmt (Erdmann und Unruh). Der in *w* zurückbleibende Kalkschlamm wird unter Anwendung von Phenolphthalein als Indikator mit Salzsäure titriert, wobei sich aus dem Überschuß an Alkalität die Menge des in dem technischen Karbid nie fehlenden freien Calciumoxyds berechnet. Nach vollendeter Titration saugt man den ungelösten Rückstand (Graphit, Sand, Silicium, Tonerde) ab und bringt ihn ebenfalls zur Wägung. Die Summe der

Gewichte an Reinkarbid, Ätzkalk und Rückstand ergibt 100 Proz. Enthält das technische Karbid Chlorcalcium, welches im Karbidofen mitunter als Flußmittel zugesetzt wird, so muß dessen Menge besonders bestimmt und den drei genannten Werten zugefügt werden, um auf 100 Proz. zu kommen.

Wöhler gewann 1862 Calciumkarbid aus Zinkcalcium mit Kohle und stellte daraus „Klumegas“ dar (S. 437, 440), an eine technische Verwertung war aber nicht zu denken, so lange man vom metallischen Calcium ausging. Leichter zugänglich wurden die Karbide durch die Arbeiten von Borchers, Maquenne, Moissan und Travers aus den Jahren 1891 bis 1893. Die technische Darstellung des Calciumkarbides aus Kalk und Kohle im elek-

Geschichte
des Calcium-
karbids.

Fig. 256.



Verfahren von Erdmann und Unruh zur Wertbestimmung von Karbiden.

trischen Ofen wurde zuerst 1891 von Böhm in einem amerikanischen Patente beschrieben. Böhm wollte das Karbid nur als elektrischen Leiter verwenden; Willson bildete die gleiche Methode 1892 unabhängig aus und erkannte richtig ihre technische Bedeutung: 1894 suchte er in Gemeinschaft mit Dickerson die Acetylenbeleuchtung einzuführen. Die Weiterentwicklung dieser Industrie ist namentlich der deutschen Apparatentechnik zu danken.

Die Gesamtproduktion an Karbid betrug im Jahre 1905 etwa 100 000 t, der Konsum in Deutschland 24 000 t bei einem Durchschnittswerte von 220 Mark pro Tonne; ein Drittel davon wurde im Inlande hergestellt. Gelingt es, die Anwendung des Karbids ebenso einfach zu gestalten wie diejenige des Erdöls, so ist sein Konsum noch einer außerordentlichen Steigerung fähig. Denn 24 000 t Karbid entsprechen in der Lichtausbeute 60 000 cbm Petroleum, während der Gesamtbedarf Deutschlands an Erdöl 1 100 000 cbm beträgt.

Produktion.

Calciumkarbonat.

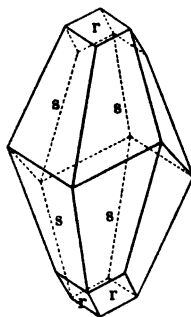
Calciumkarbonat CaCO_3 ist in der Natur außerordentlich verbreitet und krystallisiert hexagonal (S. 87, Kl. 7) als Kalkspat (Fig. 257), dessen klare Varietäten wegen der starken Doppelbrechung auch Doppelspat genannt werden, oder rhombisch als Aragonit (Fig. 258). Gepulverter Aragonit gibt beim Kochen mit verdünnter Kobaltnitratlösung einen lila roten Niederschlag: Kalkspat liefert diese Reaktion nicht. Gesteinsbildend tritt das Calciumkarbonat auf als Marmor, Kalkstein, Kreide, Tropfstein (in Tropfsteinhöhlen die sogenannten Stalaktiten und Stalagniten bildend), Kalksinter und Bergmilch. Alle diese Modifikationen besitzen entweder deutliche krystallinische Struktur oder sind dicht bzw. erdig (Kreide).

Unterscheidung von Kalkspat und Aragonit.

Calciumkarbonat in Pflanzen und Tierstoffen.

Calciumkarbonat findet sich stets in der Asche der Pflanzen, ist aber häufig erst aus der Verbrennung organischer Calciumsalze durch

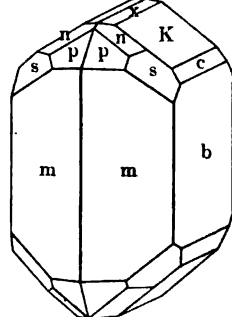
Fig. 257.



Kalkspatkrystall:

$$r = (10\bar{1}1), \quad s = (2\bar{1}31).$$

Fig. 258.



Aragonitkrystall:

$$\begin{aligned} b &= (010), & c &= (021), \\ k &= (011), & m &= (110), \\ n &= (122), & p &= (111), \\ s &= (121), & x &= (012). \end{aligned}$$

den Prozeß der Einäscherung entstanden. Es ist der vorwiegende Bestandteil der Muschel-, Auster-, Eierschalen, der Perlen, Korallen, ferner des Skelettes der wirbellosen Tiere.

Darstellung.

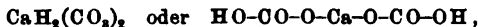
Reines Calciumkarbonat erhält man künstlich durch Fällen von Chlorcalciumlösung mit Ammoniumkarbonat unter Zusatz von Ammoniak als krystallinisches Pulver, welches im spezifischen Gewichte (2,72) mit dem Kalkspat übereinstimmt, während künstlicher Aragonit vom spezifischen Gewichte 2,95 sich beim Kochen von Calciumdickarbonatlösungen ausscheidet. Ein wasserhaltiges, sehr leicht verwitterndes Calciumkarbonat $\text{CaCO}_3 + 5\text{aq}$ erhält man beim Stehen von Calciumdickarbonatlösungen in der Kälte. Aragonit entsteht bei gewöhnlicher Temperatur nie (Vater).

Dissoziationsspannung des Calciumkarbonats.

In der Hitze verliert das Calciumkarbonat Kohlendioxyd und geht in Calciumoxyd über (S. 539). Die Dissoziationsspannung d (in nachfolgender Tabelle in Millimetern Quecksilber gemessen) ist lediglich abhängig von der Ofentemperatur t , unabhängig von der Menge des bereits gebildeten Calciumoxyds (Le Chatelier).

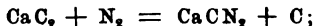
t	d	t	d	t	d
547	27 mm	740	255 mm	812	753 mm
810	46 "	745	289 "	865	1333 "
825	56 "	810	678 "		

Calciumkarbonat ist nahezu unlöslich in Wasser (1 Liter Wasser nimmt kaum 20 mg auf), aber löslich in kohlensäurehaltigem Wasser. Ein Liter Wasser löst bei 10°, wenn es unter gewöhnlichem Druck mit Kohlendioxyd gesättigt wird, 0,88 g, unter erhöhtem Druck bis zu 3 g Calciumkarbonat; solche Lösungen enthalten Calciumdickarbonat:



ein Salz, welches fast in jedem Quellwasser vorhanden ist und diesem seinen angenehm erfrischenden Geschmack verleiht. Der Gaylussit ist das Natriumdoppelsalz $\text{CaNa}_2(\text{CO}_3)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

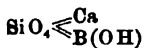
Calciumcyanamid CaN-CN bildet sich beim Überleiten von Stickgas über weißglühendes Calciumcarbid:



bei Gegenwart von etwas Chlorcalcium verläuft der Prozeß wesentlich leichter. Das Rohprodukt kommt als Kalkstickstoff oder Stickstoffkalk (zum Preise von 1,15 Mark für 1 kg Stickstoff) zu Düngezwecken in den Handel, da die darin gebundenen 12 bis 22 Proz. Stickstoff im Boden allmählich nahezu vollständig in Ammoniak und in Nitrate übergehen. Kocht man Kalkstickstoff mit Wasser aus, so krystallisiert aus der Lösung Dicyandiamid $\text{C}_2\text{N}_4\text{H}_4$.

Silicium und Calciumoxyd, im elektrischen Ofen zusammengeschmolzen, ergeben ein krystallisiertes Calciumsilicid CaSi_2 (Moissan und Dilthey). Es zersetzt sich mit Wasser nur langsam, schnell mit verdünnter Salzsäure; dabei entsteht keine dem Acetylen analoge Siliciumverbindung.

Von natürlichen Silikaten des Calciums ist in erster Linie der Wollastonit CaSiO_3 zu erwähnen; wasserhaltige Silikate des Calciums sind der Xonotlit und Okenit; Fluor, Kalium und Ammonium enthält außerdem der Apophyllit (S. 211); ein Calciumborsilikat kommt als Datolith



vor. Außerdem spielen Calciumsilikate eine wesentliche Rolle in der Zusammensetzung des Glases.

Theorie und Technik der Glasfabrikation.

Siliciumdioxyd (S. 472) sowie die sauerstoffreichen Oxyde einiger anderen Metalloide (Borsesquioxyd, Phosphorpentoxyd, Arsenpentoxyd) geben beim Erkalten glasartig erstarrende Schmelzen, namentlich wenn man in der Glühhitze Metalloxyde (Kali, Natron, Kalk, Baryt, Bleioxyd, Zinkoxyd) in ihnen auflöst. Diese Lösung erfolgt innerhalb gewisser Grenzen nicht nach konstanten, sondern nach veränderlichen Verhältnissen. Für die Kieselsäure ist die Grenze auf der einen Seite gegeben durch die Zusammen-

Calciumdickarbonat.

Calciumcyanamid.

Calciumsilicid.

Calciumsilikat.

Glas.

Theorie der Borat-, Phosphat- und Silikatgläser.

setzung der Orthosilikate, z. B. Ca_2SiO_4 und Na_2SiO_3 ; auf der anderen Seite geht sie über die Metasilikate CaSiO_3 und Na_2SiO_3 hinaus, da die sich von Polykieselsäuren (S. 475) ableitenden Metallverbindungen noch erheblich reicher an Siliciumdioxid sein können. Innerhalb solcher Grenzen kann die Menge des zum Silikat löslichen basischen Oxyds beliebig gewählt werden; immer erhält man eine ganz gleichförmige, mehr oder minder strengflüssige Schmelze. Beim Abkühlen werden solche Schmelzen erst zähflüssig, dann hart und spröde; trotz dieser Sprödigkeit besitzt aber auch das völlig erkaltete Glas noch eine gewisse Plastizität, es läßt sich z. B., wenn es mit dem Diamanten angeschnitten ist, durch Druck wieder allmählich verschweißen (Piccard). Wir fassen daher die Gläser als Flüssigkeiten von extrem hoher Schwerbeweglichkeit auf. Diese Flüssigkeiten büßen nun bei dem Erkalten ihre Lösungsfähigkeit für Fremdstoffe nicht völlig ein und das technische Glas wird daher meist kein chemisch reiner Körper, sondern eine feste Lösung sein.

Plastizität
des Glases.

Feste Lö-
sungen.

Verschie-
dene Arten
des Glases.

Die wichtigsten Glassorten sind das Fensterglas (Calcium-Natrium-silikat), das Kaliglas, Spiegelglas, Krystallglas, Flint- und Crownglas, der Straß, das Email und die farbigen Gläser. Das schwer schmelzbare böhmische Glas besteht vorzugsweise aus Kalium- und Calciumsilikat; das Krystallglas aus Kalium- und Bleisilikat; das zu optischen Zwecken (Linsen u. dgl.) verwendete Flintglas ebenfalls aus Kalium- und Bleisilikat, während das Crownglas, ein ebenfalls zu optischen Zwecken verwendetes Glas, bleifrei ist und vorwiegend Kaliumsilikat enthält. Thalliumflintglas enthält statt des Kaliums eine äquivalente Menge Thallium und ist durch ein außerordentliches Dispersionsvermögen ausgezeichnet. Gleichzeitig ist es schwerer und härter, wie das gewöhnliche Flintglas. Straß ist ein zur Darstellung künstlicher Edelsteine dienendes Glas, welches im wesentlichen aus Kieselsäure, Borsäure, Blei, Kalium und Natrium besteht und, falls gefärbte Edelsteine nachgeahmt werden sollen, noch einen Zusatz von anderen Metalloxyden erhält. Email ist ein leichtflüssiges, bleihaltiges Glas. Bei dem sogenannten undurchsichtigen Email wird die Undurchsichtigkeit durch einen Zusatz von Zinnoxid bewerkstelligt. Auch das Milchglas ist ein in ähnlicher Weise durch Knochenasche undurchsichtig gemachtes Glas. Von den farbigen Gläsern, deren Zusammensetzung im allgemeinen die des gewöhnlichen Glases ist, wird das rote gewöhnlich durch einen Zusatz von Eisenoxyd, Kupferoxydul oder Gold, das gelbe durch Antimon- oder Uranoxyd, das grüne durch Kupferoxyd oder Chromoxyd, das blaue und violette durch Kobaltoxydul und Braunstein (Mangansuperoxyd) erzeugt.

Straß.

Email.

Farbige
Gläser.

Man unterscheidet zwischen leicht und schwer schmelzbarem Glase. Die bleihaltigen Gläser sind die am leichtesten schmelzbaren; deshalb und weil dieselben das Licht sehr stark brechen, finden diese Gläser vorzugsweise in der Optik Anwendung. Von den gewöhnlichen weißen Gläsern ist das sogenannte Natronglas leicht schmelzbar, das böhmische Kaliglas dagegen nächst dem reinen Kieselglas (S. 474) das am schwierigsten schmelzbare, und es ist daher letzteres dem Chemiker, wo es sich um die Anwendung von Glasröhren, Retorten und dergleichen handelt, die längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt werden sollen, ganz besonders unentbehrlich. Auch durch Verwendung von Baryum- und von Zinksilikat sind neuerdings Fortschritte in der Herstellung von schwer löslichen Gebrauchsgläsern gemacht worden. Borsäurehaltige Gläser (S. 398) sind sehr widerstandsfähig gegen Temperaturschwankungen (Jenaer Geräteglas); das durch ein Borglasprisma erzeugte Sonnenspektrum zeigt blau gegen rot verkürzt. Umgekehrt wie die Borsäure wirkt Fluor, Kalium, Natrium auf die optischen Eigenschaften des Glases (achromatische Linsenkombinationen).

Die gewöhnlichen Materialien zur Glasfabrikation sind Quarz oder Sand (Kieselerde), Pottasche, Soda oder Glaubersalz — und Marmor, Kreide oder Kalkstein (Kalk). Bei der Verfertigung des Bleiglasses wird dem Glassatze Bleioxyd zugesetzt. Diese Substanzen werden in bestimmten, je nach der Natur des zu erzielenden Glases wechselnden Verhältnissen innig gemengt und als sogenannter Glassatz in den Glashäfen (Fig. 259 bis 261) auf den Glashütten zusammengeschmolzen. Es entsteht eine flüssige Masse, welche beim Erkalten alle Grade der Weichheit durchläuft, so daß sie sich gießen oder durch Blasen in jede beliebige Form bringen läßt. Bei der Fabrikation des weißen Glases wird dem Glassatze ein Oxydationsmittel, etwas Mangansuperoxyd, Salpeter oder Arsenik zugesetzt, um das grün färbende Eisenoxydsilikat in helleres Eisenoxydsilikat zu verwandeln.

Im Altertum war Ägypten, später Byzanz der Hauptsitz der hochentwickelten Glasindustrie. Im Jahre 1289 wurden auf Murano (Venedig) noch heute bestehende Glashütten gegründet, welche im 16. und 17. Jahrhundert die höchste Blüte ihrer Kunst erreichten. Um dieselbe Zeit begann allenthalben die Massenproduktion von Fensterglas. Die böhmische Spezialindustrie spielte schon seit dem 15. Jahrhundert eine Rolle.

Geschichte
des Glases.

Fig. 259.



Offener Glashafen.

Fig. 260.



Fig. 261.



Geschlossene Glashäfen.

Auf der amorphen Struktur beruhen die wertvollen Eigenschaften des Glases. Krystallisieren aus einem Glasflusse, z. B. infolge sehr langsamen Abkühlens oder nachträglichen längeren Erhitzens auf mäßige Glühtemperatur, bestimmte Silikate aus, so ist das Glas sofort undurchsichtig, brüchig und wertlos (Entglasung). Auch die glühflüssigen Laven sind Silikatmischungen, welche unter Umständen glasartig zu festen Lösungen (S. 552) erstarren können, bei denen aber die Bedingungen zur Entglasung durch sehr langsame Abkühlung meist besonders günstig liegen. Bei der geologischen Bildung der vulkanischen Gesteine haben diese Verhältnisse eine große Rolle gespielt.

Entglasung.

Theorie der
vulkanischen
Gesteine.

Strontium, Sr.

Synonyma: Стронцій (*Stronzi, russ.*); *Estroncio (span.)*.

Atomgewicht Sr = 86,95. Spezifisches Gewicht 2,5.

Das Strontium ist viel seltener als das Calcium und das Baryum. Als Karbonat begleitet es das Calcium (im Aragonit, Kalkspat, Emonit) und kommt auch als selbständiges Mineral (Strontianit) vor. Sein Sulfat führt den mineralogischen Namen Cölestin, begleitet auch

Vor-
kommen.

in isomorpher Mischung den Schwerspat (Barytocölestin). Auch die aus Calciumsulfat bestehenden Mineralien enthalten nicht selten Spuren von Strontium.

Strontiumoxyde, -hydrür, -hydroxyde. Strontiumoxyd SrO kann in Würfeln vom spezifischen Gewicht 4,75 krystallisiert erhalten werden; mit Wasser geht es sofort in Strontiumhydroxyd $\text{Sr(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ über, von welchem sich 42 g bei 100° in 100 g Wasser lösen, aber nur 1 g bei 0° . Strontiumhydrür SrH_2 entsteht, wenn man Wasserstoffgas auf eine Legierung des Strontiums mit Kadmium oder mit Quecksilber einwirken läßt; es beginnt erst bei 900° zu dissoziieren. Strontiumsuperoxydhydrat Sr(OH)_4 krystallisiert wie die entsprechende Calciumverbindung mit 6 Mol. Wasser und kann analog in ein wasserfreies Superoxyd SrO_2 übergeführt werden, welches kaum in Wasser löslich ist.

Strontiumnitrat. Strontiumnitrat $\text{Sr(NO}_3)_2$ bildet große, farblose, durchsichtige, in Wasser leicht lösliche reguläre Krystalle, die Kombination der beiden Tetraëder darbietend (S. 87, Kl. 4); bei niederer Temperatur aus Auflösungen sich ausscheidend, krystallisiert es in anderer Form mit 4 Mol. Krystallwasser. Durch Zusatz von Salpetersäure wird es aus seiner wässrigen Lösung gefällt.

Cölestin. Strontiumsulfat SrSO_4 bildet das unter dem Namen Cölestin bekannte Mineral, welches in ausgezeichnet schönen rhombischen Säulen in Sizilien, aber auch anderwärts vorkommt. Beim Versetzen von Strontiumnitratlösungen mit Schwefelsäure, mit Gypswasser oder anderen Sulfatlösungen fällt es je nach der Konzentration mehr oder weniger schnell. Es löst sich in 6900 Teilen kalten, 9640 Teilen heißen Wassers, schwerer in Schwefelsäure, viel leichter in Salpetersäure oder Salzsäure.

Chlorstrontium. Chlorstrontium SrCl_2 ist sehr leicht löslich und krystallisiert in zerfließlichen Prismen mit 6 Mol. Krystallwasser.

Strontianit. Strontiumkarbonat SrCO_3 findet sich in rhombischen Prismen oder krystallinischen Massen von strahliger Textur als Strontianit vorzugsweise bei Strontian in der Grafschaft Argyleshire (Schottland) und fällt aus Strontiumsalzlösungen durch gleichzeitigen Zusatz von Ammoniak und Ammoniumkarbonat als weißes Pulver.

Anwendungen. Die Hauptverwendung der Strontiumsalze findet in der Zuckerindustrie statt, da das Strontiumhydroxyd sich mit Rohrzucker zu schwerlöslichen, krystallisierenden Verbindungen vereinigt, welche zur Abscheidung des Zuckers aus nicht mehr krystallisierbaren Melassen dienen und durch Kohlensäure wieder zersetzt werden. Wegen ihrer Eigenschaft, die Flamme brennender Körper purpurrot zu färben, werden die Strontiumsalze, namentlich Strontiumnitrat, auch in der Feuerwerkerei angewandt. Das sogenannte rote bengalische Feuer ist meist ein Gemenge von 56 g Strontiumnitrat, 24 g Schwefelblumen (oder Schellack) und 20 g Kaliumchlorat.

Baryum, Ba.

Synonyma: Plutonium; Metall des Schwerspats (Terra ponderosa);
Баритъ (bari, russ.); Bario (span.).

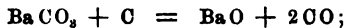
Atomgewicht Ba = 136,99. Molekulargewicht Ba = 136,99. Schmelzpunkt 850° . Spezifisches Gewicht 3,8. In seinen Salzen zweiwertig.

Die wesentlichsten Mineralien, in denen das Baryum vorkommt Vor- und aus denen die Barytverbindungen gewonnen werden, sind der kommen. Schwerspat und der Witherit. Mit Mangan verbunden findet es sich im Psilomelan, als Silikat im Harmotom. Pflanzen und Tiere nehmen Barytverbindungen nur ungenügend auf; Spuren davon hat man in Schalen von See- und in Pflanzenaschen aufgefunden.

Baryummetall bildet sich bei der Elektrolyse von geschmolzenem Chlorbaryum; man stellt es aber bequemer durch Destillation von Baryumamalgam im Wasserstoffstrom dar, wobei das erst bei 950° flüchtige weiße Baryummetall im Rückstande verbleibt. Das Baryumamalgam erhält man, indem man in eine heiß gesättigte Chlorbaryumlösung bei 93° Natriumamalgam einträgt und das Produkt nach dem Abgießen der Salzlösung durch Kneten mit kaltem Wasser von Natrium befreit. Darstellung.

Baryum mit Sauerstoff und mit Wasserstoff.

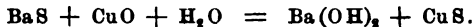
Das Baryum bildet zwei verschiedene Verbindungen mit Sauerstoff, Baryum- die wir bereits gelegentlich eines technischen Verfahrens zur Dar- oxyd. stellung von Sauerstoff kennen gelernt haben (S. 104). Das Baryumoxyd $\text{BaO} = 152,27$ entsteht beim Glühen von Baryumnitrat und bei der Reduktion von Baryumkarbonat (auch von Schwerspat, S. 556) mit Kohle:



es bildet eine gesinterte Masse, welche sich mit Wasser unter heftiger Erhitzung sofort vereinigt und daher eines der wirksamsten Trockenmittel ist. Das Baryumoxyd läßt sich auch aus dem Schmelzfluß (S. 556) in Würfeln krystallisiert erhalten und zeigt dann das spezifische Gewicht 5,7. Baryumsuperoxyd wird durch gelindes Glühen von Baryumoxyd oder von Baryumhydroxyd im Luftstrom dargestellt; Baryum- es ist weiß und luftbeständig, unlöslich in Wasser und dient zur Dar- superoxyd. stellung von Wasserstoffsperoxyd (S. 155).

Baryumhydrür BaH_2 bildet sich bei hoher Temperatur aus Baryumamalgam im Wasserstoffstrom; es schmilzt bei 1200° und verflüchtigt sich unter teilweiser Zersetzung erst bei 1400°. Im porösen Zustande absorbiert es noch erhebliche Mengen freien Wasserstoffgases. Baryum- hydrür.

Das Baryumhydroxyd oder Barythydrat, $\text{Ba(OH)}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ Baryum- $= 313,18$, wird durch Kochen von Schwefelbaryumlösung mit Kupfer- hydroxyd. oxyd dargestellt:



Beim Erkalten der heiß filtrierten Lösung scheiden sich große Prismen aus, denn das wasserhaltige Barythydrat ist schon in 3 Tln. siedenden Wassers, aber erst in 20 Tln. kalten Wassers löslich.

Aus konzentrierten Barytsalzlösungen krystallisiert es auf Zusatz von Ätzalkalien, aber nicht auf Zugabe von Ammoniak. Beim Erhitzen schmelzen die Krystalle, und beim Abkühlen der bei 108 $\frac{1}{2}$ ° siedenden Schmelze krystallisiert $\text{Ba(OH)}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ in rhombischen Säulen (Bauer). Das beim stärkeren Erhitzen hinterbleibende krystallwasserfreie Baryumhydroxyd

$Ba(OH)_2$ schmilzt in gelinder Glühhitze, aber verliert bei Luftabschluß auch bei starkem Glühen sein Konstitutionswasser nicht.

Baryt-
wasser.

Die Auflösung des Baryumhydroxyds in Wasser führt den Namen Barytwasser. Sie reagiert und schmeckt alkalisch und überzieht sich an der Luft mit einem weißen Häutchen von Baryumkarbonat, indem sie aus der Luft Kohlensäure anzieht. Auf diese Weise wird durch bloßes Stehen an der Luft aus der Lösung allmählich alles Baryum niedergeschlagen.

Baryum-
superoxyd-
hydrat.

Zur Darstellung des Baryumsuperoxydhydrats $Ba(OH)_2 + 6H_2O$ reibt man technisches Baryumsuperoxyd (33 g) mit etwas Wasser an, trägt den Brei in 50 ccm auf 0° abgekühlte verdünnte Salzsäure ein, filtriert die noch schwach saure Lösung und läßt sie in 500 ccm auf 0° abgekühltes, kalt gesättigtes Barytwasser einfließen. Der abgeschiedene, aus flimmernden Krystallblättchen bestehende Niederschlag wird abgesaugt, mit etwas Eiswasser ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

Verbindungen des Baryums mit den übrigen Metalloiden.

Baryum-
nitrat.

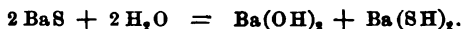
Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$ erhält man durch Neutralisation von Schwefelbaryumlösung mit verdünnter Salpetersäure oder Umsatz von Chlorbaryum mit Chilisalpeter. Das Baryumnitrat bildet glänzende, mit Strontiumnitrat isomorphe Krystalle, die sich im dreifachen Gewichte heißen und im zwölffachen Gewichte kalten Wassers auflösen. In Säuren und säurehaltigem Wasser ist es viel weniger löslich, in Salpetersäure beinahe ganz unlöslich. Aus der wässerigen Lösung wird es daher durch Zusatz von Salpetersäure als krystallinisches Pulver gefällt.

Baryum-
nitrit.

Baryumnitrit $Ba(NO_2)_2 + H_2O$ entsteht durch doppelte Umsetzung aus Chlorbaryum mit überschüssigem Natriumnitrit in der Siedehitze. Es bildet große prismatische Krystalle, die sich schon in einem Drittel ihres Gewichtes heißen Wassers und im gleichen Gewicht kalten Wassers lösen. Bei 115° beginnt das Salz schon Stickoxyd abzuspalten.

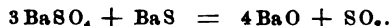
Schwefel-
baryum.

Schwefelbaryum BaS erhält man durch Reduktion von Baryumsulfat mit Kohle als grauweiße, krystallinisch-körnige Masse, die mit Wasser in Baryumhydroxyd und Baryumhydrosulfid zerfällt:

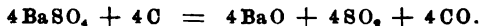


Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung des Ätzbaryts, des Baryumnitrats und des Chlorbaryums.

Schwefelbaryum wirkt bei der Hitze des elektrischen Ofens auf Baryumsulfat ein unter Entwicklung von Schwefeldioxyd:



Daher ist es mit den Kräften des Niagara möglich geworden, zur technischen Ätzbarytdarstellung aus Schwerspat mit Koks direkt Baryumsulfat zu erschmelzen (Jacobs):



Baryum-
sulfat,
Schwerspat.

Baryumsulfat findet sich als Schwerspat in gewöhnlich sehr großen, wohl ausgebildeten Krystallen des rhombischen Systems (Fig. 262 und 263). Künstlich durch Fällung eines löslichen Baryum-

salzes mit Schwefelsäure dargestellt, bildet es ein weißes, erdiges, sehr schweres, geschmack- und geruchloses Pulver, beinahe vollkommen unlöslich in Wasser (bei 0° 1 : 600 000, bei Zimmertemperatur 1 : 400 000)

Fig. 262.

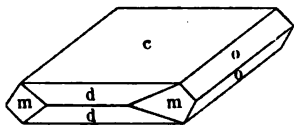
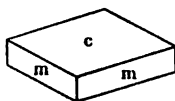


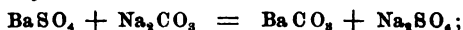
Fig. 263.



Schwerspat.

$$c = (001), d = (102), m = (110), o = (011).$$

und in Säuren. Durch Glühen mit kohlensauren Alkalien geht es in kohlensaures Baryum über:



weniger vollständig erfolgt diese Umsetzung durch Kochen mit den Lösungen kohlensaurer Alkalien.

Baryumsulfat wird als weiße Farbe unter dem Namen Permanentweiß oder „blanc fixe“ in der Papier- und Kartonfabrikation verwendet.

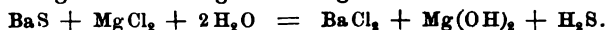
Permanent-
weiß.

Baryumpersulfat $\text{Ba}(\text{SO}_4)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, aus Ammoniumpersulfat mit Barythydrat erhalten, ist sehr leicht in Wasser löslich; die Lösung zersetzt sich bald unter Sauerstoffentwicklung und Abscheidung von Baryumsulfat.

Baryum-
persulfat.

Chlorbaryum BaCl_2 gewinnt man durch Umsatz von Schwefelbaryumlösung mit Chlormagnesiumlauge:

Chlor-
baryum.



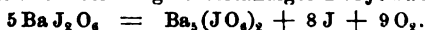
Wasserfrei stellt es eine weiße, in starker Rotglühhitze schmelzende, in Wasser lösliche Masse dar. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert beim Abdampfen wasserhaltiges Chlorbaryum $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ in wasserhellen, luftbeständigen monoklinen Tafeln vom spezifischen Gewicht 3,05.

100 g Wasser lösen bei 10° 33,4 g kristallisiertes Chlorbaryum, bei Siedehitze (104°) dagegen 60 g. — Außer zu chemischen Zwecken findet das Salz, mit Mehl und Meerzwiebeln gemischt, vielfach Verwendung als Rattengift. Dieser Gebrauch muß deswegen als besonders zweckmäßig bezeichnet werden, weil das verstreute Salz seine Giftigkeit nicht dauernd beibehält, sondern in Berührung mit Gyps oder anderen Sulfaten in das unlösliche und daher ungiftige Baryumsulfat übergeht.

Ver-
wendung.

Das Baryumchlorat $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$ wird aus Kaliumchlorat in der Weise dargestellt, daß man das Kalium durch Schwefelsäure und Aluminiumsulfat unter Alkoholzusatz zur Abscheidung bringt und die entstehende Chlorsäurelösung mit Barythydrat neutralisiert. Es bildet wasserhelle, säulenförmige Krystalle von herbem und stechem Geschmack, ist in Wasser leicht löslich, erteilt den Flammen eine schöne grüne Farbe und verpufft mit brennbaren Körpern sehr heftig. — Baryumjodat $\text{Ba}_2\text{J}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O}$ ist sehr schwer löslich. Beim Erhitzen liefert es unter Freiwerden von Jod und Sauerstoff ein noch bei Rotglut beständiges Perjodat $\text{Ba}_3(\text{J}_2\text{O}_8)_2$:

Baryum-
chlorat,
-jodat,
-perjodat.

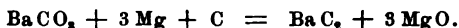


Baryum-
phosphat.

Um das normale Baryumphosphat $Ba_3(PO_4)_2$ zu erhalten, muß man Barytsalze bei Gegenwart von freiem Ammoniak mit Alkaliphosphaten versetzen; es fällt amorph. Das Phosphat $BaHPO_4$ erhält man durch Fällung eines löslichen Baryumsalzes mit phosphorsaurem Natrium als weißen, schweren, krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in Salz- und Salpetersäure aber löslichen Niederschlag.

Baryum-
karbid

Baryumkarbid BaC_2 wird in kompakten krystallinischen Stücken durch Zusammenschmelzen von Baryumkarbonat mit Kohle im elektrischen Ofen gewonnen. Auch bildet es sich neben Magnesia als graues, amorphes, poröses Produkt beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit Baryumkarbonat und Kohle:



und

Cyan-
baryum.

Baryumkarbid addiert in der Hitze noch leichter Stickgas als Calciumkarbid (S. 551). Es bildet sich dabei eine Mischung von Cyanbaryum mit Baryumcyanamid, welche eine Zeitlang als Ausgangsmaterial für Alkalicyanide diente (Caro und Frank).

Baryum-
karbonat.

Baryumkarbonat $BaCO_3$ bildet als Witherit glänzende rhombische Krystalle und fällt als weißes Pulver beim Eingießen einer Chlorbaryumlösung in überschüssiges Ammoniumkarbonat. Man reinigt den Niederschlag durch Auskochen mit Wasser. Es schmilzt erst bei starker Weißglut und gibt nur sehr langsam Kohlendioxyd ab.

Baryum-
silikate.

Baryumorthosilikat Ba_2SiO_4 wird durch Wasser zerlegt; Baryummetasilikat $BaSiO_3$ nimmt nur Krystallwasser auf: beim Anrühren in der Kälte 6 Mol. unter Erhitzen (Le Chatelier), beim Kochen 1 Mol. (Jordis). Aus Barytwasser scheidet sich beim Aufbewahren in kieselsäurehaltigen Gefäßen häufig ein sehr basisches Salz mit nur 3 Proz. SiO_2 in Krystallen ab.

Kieselfluor-
baryum.

Kieselfluorbaryum $BaSiF_6$ fällt aus Barytsalzlösungen bei Zugabe von Kieselfluorwasserstoffsäure als krystallinisches Pulver (Unterschied von Strontium- und Calciumsalzen), welches beim Glühen Fluorsilicium abgibt und in das ebenfalls schwer lösliche Fluorbaryum BaF_2 übergeht.

Anwen-
dung.

Die Baryumsalze dienen namentlich zur Herstellung von organischen Farblacken, sowie von Erdfarben, z. B. Permanentweiß (S. 557) und Lithopon (vgl. bei Zink).

Radium, Ra.

Atomgewicht Ra = 223,3a.

Vorkom-
men, Ge-
winnung.

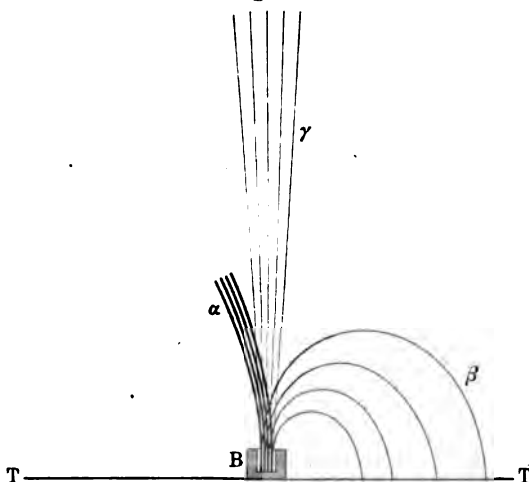
Das Uranpecherz enthält in äußerst geringer Menge einen seltenen Grundstoff, der bei der fabrikmäßigen Aufarbeitung dieses Erzes zugleich mit Baryum in Form seines unlöslichen Sulfats abgeschieden und durch fraktionierte Krystallisation des Bromids vom Baryum getrennt wird. Schon den Rohmaterialien, in weit höherem Maße aber den reinen Verbindungen dieses seltenen Grundstoffes kommen höchst merkwürdige Strahlungserscheinungen (Becquerelstrahlung, Radioaktivität) zu, auf Grund deren er den Namen Radium erhalten hat. Diese Strahlen sind nur schwach leuchtend, bringen aber viele andere Körper (Zinkblende, Baryumplatincyannür, Flußspat, Kalkspat,

Diamant) zu starker Lichtemission. Sie wirken auf die photographische Platte, nicht aber auf gelbes Arsen (S. 370); Sauerstoff verwandeln sie in Ozon und machen die Luft leitend für elektrische Entladungen. Quarz und Glas färben sie bei längerer Einwirkung schwarzviolett. Man unterscheidet drei Arten von Radiumstrahlen.

Die Eigenschaften der drei verschiedenen vom Radium ausgehenden Strahlenarten lassen sich am besten schematisch erläutern (Fig. 284). Der zylindrische kleine Bleitrog *B* enthält auf seinem Boden ein starkes Radiumpräparat, welches infolge der Undurchlässigkeit des Bleies nur senkrecht nach oben ein Strahlenbündel entsenden kann. Erzeugt man nun aber in der Umgebung des Bleitroges senkrecht zur Zeichnungsebene ein von vorn nach hinten gerichtetes, starkes magnetisches Feld, so können wir drei verschiedene Strahlengruppen unterscheiden. Das intensivste Bündel, die α -Strahlen, werden ein wenig nach links abgelenkt; sie setzen ihren Weg nicht weit

Radiumstrahlen.

Fig. 284.



Radiumstrahlung.

TT Tischplatte; B Bleitrog, auf dessen Boden das Radiumpräparat liegt; α , β , γ Wege, welche die drei Arten von Radiumstrahlen unter dem Einfluß eines magnetischen Feldes zurücklegen.

fort, da sie in der Luft ziemlich schnell absorbiert werden. Ein weniger intensives zweites Strahlenbündel, die β -Strahlen, widerstehen materiellen Hindernissen schon besser, werden aber im magnetischen Felde wie Kathodenstrahlen außerordentlich stark nach rechts abgelenkt und fallen daher kurzer Hand auf die Tischplatte *TT*. Ein drittes, an sich sehr schwaches, aber mit ausgezeichneter Durchgängigkeit durch Luft, Glas und selbst durch dünne Metallplatten begabtes Bündel, die γ -Strahlen, setzen allein, unbeirrt durch das magnetische Feld, ihren geradlinigen Weg nach oben fort.

Reines Radiummetall ist noch nicht dargestellt worden; wohl aber erhält man ein verhältnismäßig radiumreiches Amalgam, wenn man radiumhaltige Chlorbaryumlösung mit Natriumamalgam behandelt (Marckwald).

Radiummetall.

Radiumchlorid RaCl_2 unterscheidet sich vom Chlorbaryum durch größere Unlöslichkeit in Weingeist, sowie in Salzsäure. Radiumbromid

Radiumchlorid, -bromid.

$RaBr_2 + 2H_2O$ krystallisiert monoklin und ist dem Brombaryum $BaBr_2 + 2H_2O$, sowie auch dem analog zusammengesetzten krystallisierten Chlorbaryum (S. 557) krystallographisch nahe verwandt (Rinne). In Wasser löst sich das Radiumbromid unter Knallgasentwicklung (vgl. S. 91); das Gasgemisch pfllegt auch etwas Helium (S. 224) zu enthalten.

Veränderung beim Aufbewahren.

Auch beim bloßen Aufbewahren verändern sich die Radiumsalze allmählich, indem sie dabei im Laufe der Zeit eine erstaunlich große Energiemenge ausstrahlen (Runge und Precht). Während 1g Wasserstoff bei der Verbrennung zu Wasserdampf überhaupt nur 28,8 Kal entwickelt (S. 455), würde ein Grammatom (223 g) Radium stündlich 22,3 Kal entwickeln, und zwar auf eine fast unbegrenzte Zahl von Jahren (nach Braun 1100 bis 2500 Jahre) hinaus (Curie und Laborde). Aus diesem höchst merkwürdigen Befunde hat man den kühnen Schluß gezogen, daß das Radium ein zersetzlicher Grundstoff sei, im Laufe von vielen Jahrtausenden aus dem Uran gebildet, selbst aber verhältnismäßig schnell zerfallend unter Bildung einer gasförmigen Heliumverbindung, der Emanation (S. 224, 227). Aus 1g Radium soll aber nur 1 cbmm Emanation entstehen (Rutherford und Brooks).

Spinthariskop.

Die ständige Ausstrahlung chemischer Energie läßt sich bereits mit einer sehr geringen Menge unreinen Radiumsalzes im Spinthariskop demonstrieren. Dieses kleine Instrument besteht aus einer Lupe, in deren Gesichtsfeld sich ein mit künstlicher Zinkblende präpariertes Stückchen Papier befindet und vor diesem „Sidot'schen Schirm“ in etwa 1 mm Entfernung ein Körnchen radiumhaltiges Salz, an der Spitze eines kleinen Metallzeigers beweglich angebracht. Man sieht die einzelnen Lichtblitze, die auf dem empfindlichen Schirm durch die anprallenden Teilchen der Emanation an ständig wechselnden Stellen ausgelöst werden und in ihrer Gesamtheit den Eindruck eines leuchtenden stürmischen Meeres hervorrufen (Crookes).

Experimente mit Radium.

Ist man im Besitz von etwa 10 mg Radiumbromid, so lassen sich damit folgende Versuche anstellen. Ein Thermometer, neben das Präparat in ein Weinhold'sches Gefäß gebracht, zeigt bald um mehrere Grade über die Zimmertemperatur. Das in eine Messingfassung mit Glimmerfenstern gebrachte Radiumbromid leuchtet schwach; aber das an die Dunkelheit gewöhnte Auge vermag den Lichtschein auch dann wahrzunehmen, wenn man die Lider schließt und das Präparat an die Schläfe hält, so daß die Strahlung durch den Schädelknochen hindurch auf den Sehnerv wirkt. Entfernt man die Kugeln eines Induktionsapparates so weit voneinander, daß die Entladung eben nicht mehr vor sich geht, so treten prasselnde Funken auf, sobald man das Radiumpräparat nähert, und zwar findet diese Wirkung auch durch die Haut und durch dickes Glas hindurch statt, auch ist eine gewisse Nachwirkung zu beobachten. Eine mit schwarzem Papier umhüllte photographische Platte, mit dem Radiumpräparat beschrieben, zeigt nach dem Entwickeln die Schriftzüge. Ein Zinksulfidschirm leuchtet weiß mit Nachwirkung, ein Baryumplatincyanschirm grün ohne Nachwirkung. Am glänzendsten sind aber die Versuche mit Krystallen von Flußpat und Kalkspat, welche man einige Wochen neben Radium aufbewahrt hat. Diese Krystalle leuchten dann im Dunkeln schon bei gewöhnlicher Temperatur; aber wenn man sie im völlig verdunkelten Raume auf eine 100 bis 200° warme Metallplatte bringt, wird diese Lichtausstrahlung sehr intensiv. Die Kalkspate leuchten dann für einige Minuten wie gelbglühende Kohlen, die Flußpate dagegen schön grün. Wenn das grüne Licht aufhört, zeigt sich noch ein dunkles Violett. Kieselglas (S. 474), welches durch längere Berührung mit Radiumbromid violett geworden ist, strahlt beim Erhitzen im Bunsenbrenner kurze Zeit gelbgrün, wie Uranglas; nach dem Erkalten ist es dann wieder farblos (Erdmann).

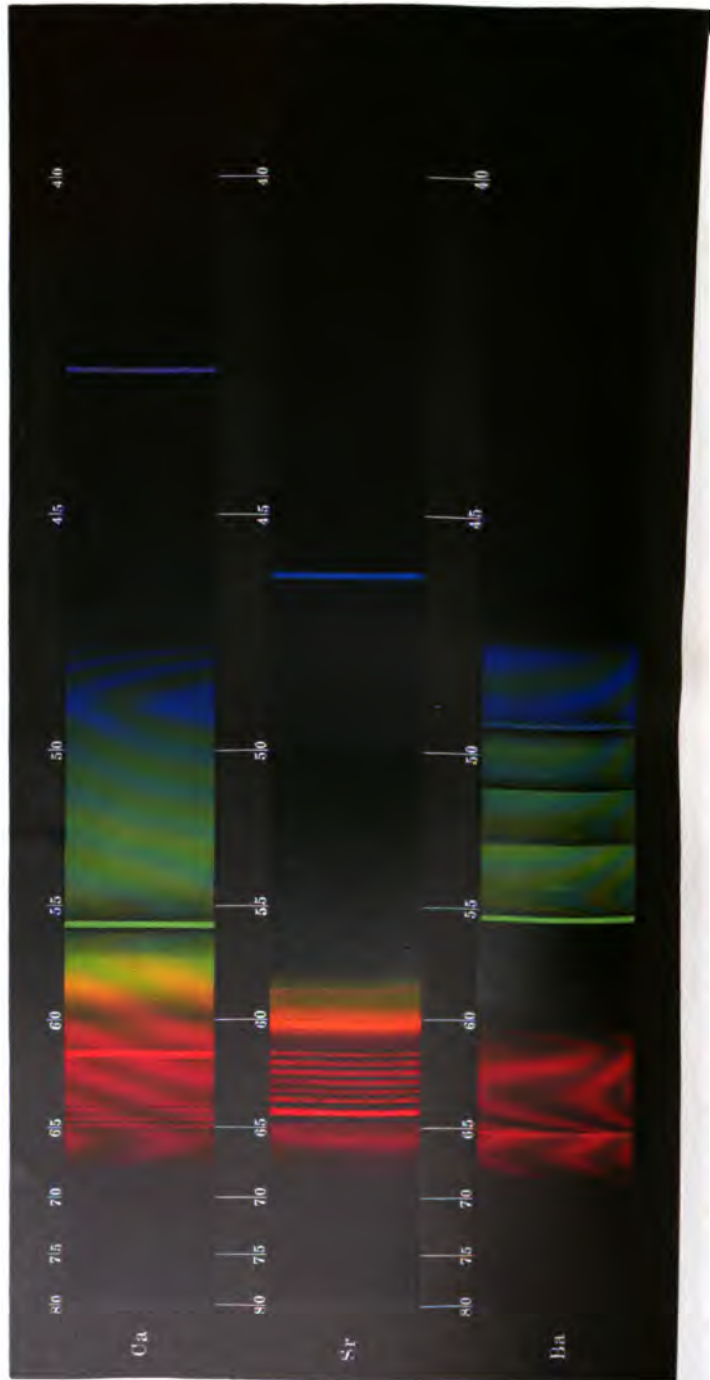


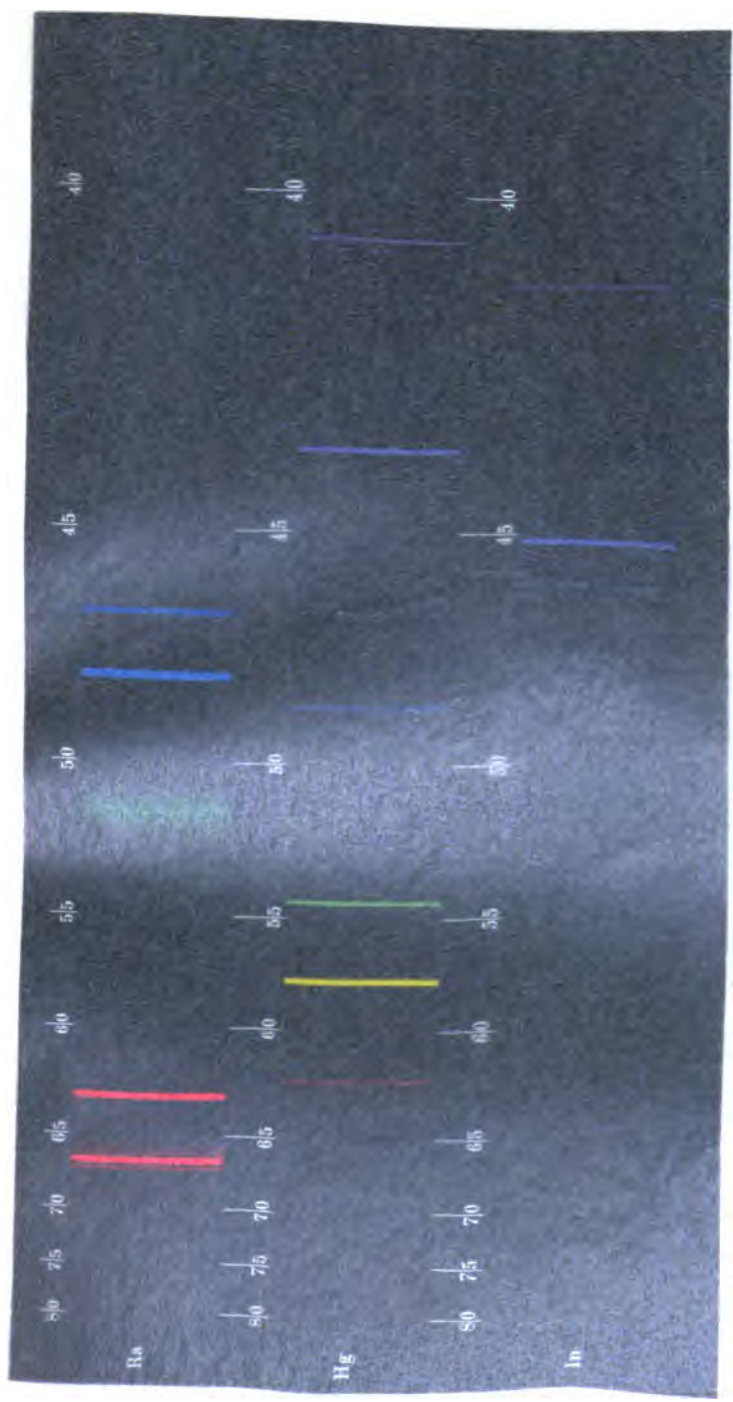
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Spectra der Erdalkalien.

Zu Seite 561 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

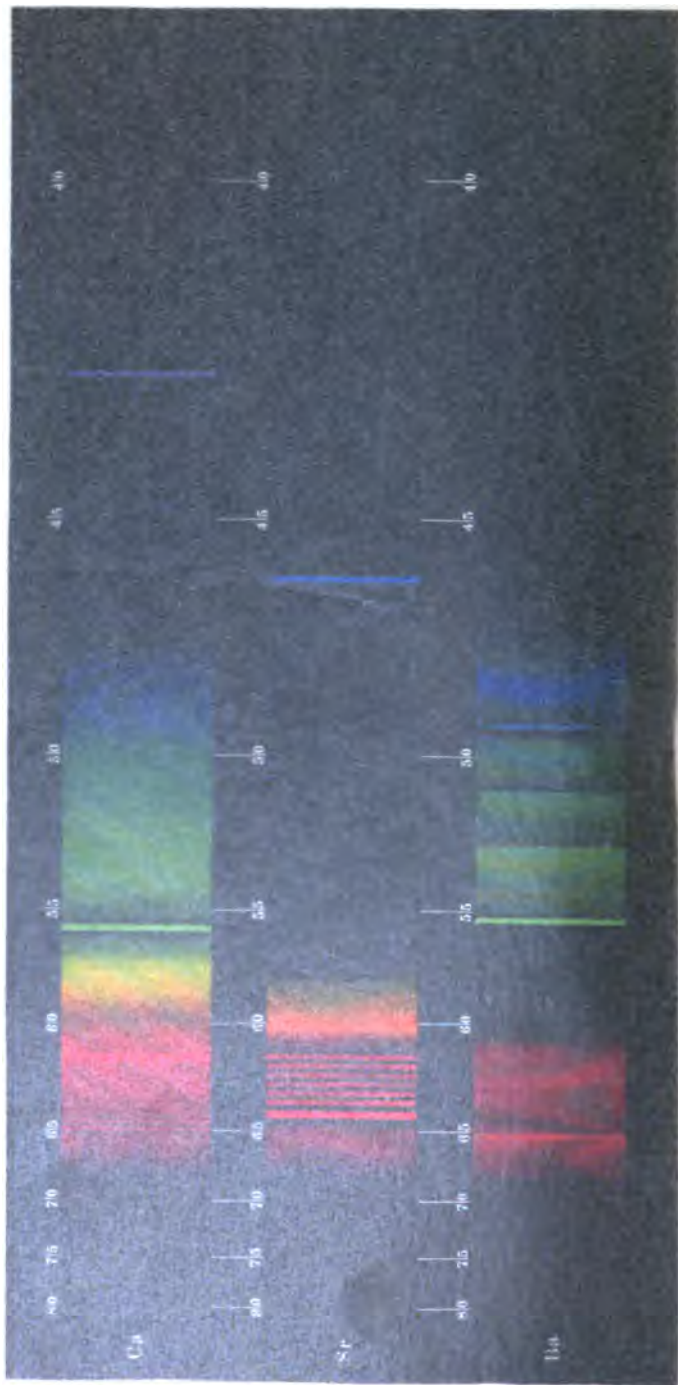




Spectra der Erdalkalien.

Zu Seite 561 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.







Mit auch nur einigermaßen erheblichen Radiummengen darf nur mit allergrößter Vorsicht experimentiert werden, da das Radium zu den giftigsten aller Grundstoffe gehört. Schon die bloße Nähe eines Radiumpräparates verursacht durch seine Strahlung in kurzer Zeit starke Kopfschmerzen und bei längerer Einwirkung schwere nervöse Störungen. Pflanzensamen verlieren durch Radiumstrahlung ihre Keimkraft, Bakterien sterben ab. Dadurch scheint sich auch ein Teil der Heilwirkungen solcher Naturstoffe zu erklären, die wie manche Moorbäder und Schlammorten (Fango), sowie viele Mineralquellen (z. B. Gasteiner Wasser) radioaktiv sind.

Physiologische Wirkungen.

Die Schwefelverbindungen des Calciums, Strontiums, Baryums haben die Eigenschaft, nach Belichtung im Dunkeln einige Zeit farbig nachzuleuchten, wenn sie geringe Mengen von Fremdstoffen wie Uran, Thor, Wismut, Blei, namentlich aber wenn sie Spuren von Radium enthalten. Darauf beruht die Erzeugung der Bologneser Leuchtsteine, die am Anfang des 17. Jahrhunderts von V. Casciorolus entdeckt wurden, als er den Schwerspat des Monte Paderno mit Eiweiß und Kohle reduzierte. Die meist aus Thiosulfaten (Vanino und Gans) hergestellten modernen Leuchtfarben dienen zu selbstleuchtenden Anstrichen für Zifferblätter, Streichholzständer u. a. m. — Das Radium wurde 1898 von Frau Curie entdeckt, nachdem sie gefunden hatte, daß Pechblende die Becquerelstrahlung stärker gibt, als das darin enthaltene Uran.

Leuchtsteine und Leuchtfarben.

Historisches.

Schlußbemerkungen über die alkalischen Erden.

Ein wichtiges Hilfsmittel für die Erkennung und Unterscheidung der Alkalierdmetalle ist ihr Verhalten in der Bunsenflamme, wobei sie charakteristische, schon mit bloßem Auge leicht unterscheidbare Farbenreaktionen liefern. Liegen die alkalischen Erden in Gestalt ihrer unlöslichen und sehr schwer flüchtigen Sulfate vor, so befeuchtet man die Probe vor der Prüfung mit Salzsäure. Calcium gibt eine gelbrote, Strontium eine hochrote, Baryum eine grüne, Radium eine karminrote Flamme. Im Spektralapparate erhält man die auf beistehender Tafel IV wiedergegebenen Bilder; den alkalischen Erden ist hier noch das Spektralbild des Quecksilbers und des Indiums zugesellt.

Spektra der Erdalkalien.

Die alkalischen Erden sind dadurch gekennzeichnet, daß ihre Salze nicht durch Ammoniak, wohl aber durch Ammoniumkarbonat bei Gegenwart von Ammoniak niedergeschlagen werden, in Form unlöslicher Carbonate. Sie werden als Sulfate zur Wägung gebracht; die Unlöslichkeit des Baryumsulfats gestattet, wenn man in verdünnter Lösung arbeitet, die Trennung des Baryums von dem Calcium sehr wohl; will man aber auch auf das seltene Strontium Rücksicht nehmen und alle drei alkalischen Erden nebeneinander bestimmen und erkennen, so führt man sie am besten in die Carbonate über, löst diese in Essigsäure und fällt durch Kaliumdichromat das in Wasser und Essigsäure ganz unlösliche gelbe Baryumchromat, welches direkt gewogen werden kann. Aus dem Filtrat fällt Schwefelsäure beim längeren Stehen Strontiumsulfat, welches an seiner hochroten Flammenreaktion leicht erkannt wird; Gyps bleibt in Lösung, falls die Menge des vorhandenen Calciums nicht gar zu groß und die Lösung gar zu konzentriert war. Schließlich fällt man den Kalk durch Ammoniumoxalat und bringt ihn nach starkem Glühen als Oxyd zur Wägung. Behandelt man die Chloride, dann die Nitrate mit Weingeist, so bleibt das Strontium in der Mittelfraktion und kann durch die Krystallform des leicht in Essigsäure, aber sehr schwer in Wasser löslichen Strontiumchromats erkannt werden (Autenrieth).

Erkennung und Scheidung der alkalischen Erden.

bares, dünnes Oxydhütchen, welches das Metall schützt. Zerstört man dieses Hütchen, indem man Magnesiumfeile (10 g) unter Erhitzen in einem langhalsigen Rundkolben (150 ccm) allmählich in kleinen Portionen mit Jod (5 g) versetzt, so wirkt das so erhaltene aktivierte Magnesium sehr heftig auf Wasser und namentlich auf Methylalkohol ein (Baeyer). Auch das Magnesiumamalgam reagiert lebhaft, z. B. mit Weingeist (Meunier).

Verwendung.

Das Magnesium findet in Form von Magnesiumpulver und Magnesiumband eine beschränkte Anwendung in der Feuerwerkerei und Photographie; der jährliche Konsum für diese Zwecke beträgt etwa 12 000 kg beim Preise von 15 bis 20 Mark. Über den Gebrauch für Legierungen vgl. bei Aluminium (Magnalium). Im Laboratorium wird das Magnesium sehr vielfach als Reduktionsmittel (vgl. S. 393, 414, 423, 480, 508, 512) angewandt; ebenso als Absorptionsmittel für Stickgas (S. 228).

Geschichtliches.

Davy stellte die ersten Versuche zur Isolierung des Magnesiums an; rein wurde es aber erst von Liebig und Bussy erhalten. Bunsen ermittelte die Bedingungen seiner Reindarstellung auf elektrolytischem Wege (1852).

Verbindungen des Magnesiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Oxyde des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, $MgO = 40,06$, kommt in der Natur als seltenes Mineral, Periklas, in Oktaedern von der Härte 6 und dem spezifischen Gewicht 3,67 vor, wird aber in viel größeren und schöneren Krystallen als Nebenprodukt der Salzsäureherstellung aus Chlormagnesium in Neu-Staßfurt erhalten. Es ist beinahe vollkommen unlöslich in Wasser und schmilzt erst bei den Temperaturen des elektrischen Ofens unter teilweiser Verflüchtigung. Technische Verwendung findet die durch Glühen von Magnesiumhydroxyd oder von Magnesiumkarbonat erhaltene *Magnesia usta*, ein feines, weißes, voluminöses Magnesiumoxyd. Es reagiert schwach alkalisch und zieht aus der Luft Kohlensäure an. Dieses Monoxyd MgO ist die einzige wohlcharakterisierte Sauerstoffverbindung des Magnesiums.

Magnesia.

Feuerfeste Magnesiasteine.

Durch Kohle wird die Magnesia selbst bei höchster Temperatur nicht reduziert und dient deshalb als Baumaterial für elektrische Öfen (Moissan). Auch sonst finden feuerfeste Magnesiasteine in neuerer Zeit vielfach Anwendung.

Magnesiumhydroxyd.

Magnesiumhydroxyd $Mg(OH)_2 = 57,94$ findet sich als Brucit in rhomboëdrischen Krystallen, sowie in asbestartiger Form als Nematolith und wird künstlich durch Fällen von Magnesiumsalzlösungen mit überschüssiger Natronlauge dargestellt, löst sich etwa in 50 000 Tln. Wasser, zeigt aber trotz dieser geringen Löslichkeit alkalische Reaktion. Bei Gegenwart von Salzen, namentlich Ammoniumsalzen, ist es viel leichter löslich.

Magnesiumsuperoxydhydrat.

Magnesiumsuperoxydhydrat bildet sich beim Eintragen eines Gemenges von Natriumsuperoxyd mit Bittersalz in Wasser (Prudhomme), verliert aber schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch Sauerstoff und geht in Magnesiumhydroxyd über (Ruff und Geisel).

Verbindungen des Magnesiums mit den übrigen Metalloiden.

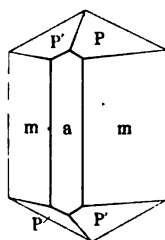
Durch Einwirkung von Stickstoffgas auf Magnesium in der Rotglut bildet sich Magnesiumnitrid Mg_3N_2 , eine grünlichgelbe, amorphe Masse, welche in feuchter Luft in Magnesiumoxyd und Ammoniak zerfällt und mit Wasser dieselbe Zersetzung unter sehr starker Wärmeentwicklung erleidet. Mit verdünnten Säuren liefert es Magnesium- und Ammoniumsälze. Durch ein Gemisch von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd wird es in Magnesiumoxyd und Cyan verwandelt.

Salpetersaures Magnesium (Magnesiumnitrat, Salpetersaure Magnesia) $Mg(NO_3)_2 + 6H_2O$ krystallisiert nur aus sehr konzentrierten Lösungen in rhombischen Säulen und Nadeln von scharf bitterem Geschmack. Die Krystalle schmelzen bei 90° und verlieren beim Erhitzen nicht nur Krystallwasser, sondern auch Salpetersäure. 100 g seiner bei 18° gesättigten wässerigen Lösung enthalten $42\frac{1}{3}$ g wasserfreies Salz (Funk).

Beim Erhitzen von Magnesium mit Schwefel, von Chlormagnesium mit Zinnsulfür oder von Magnesiumnitrid im Schwefelwasserstoffstrom bildet sich fleischrotes oder gelbgraues, im elektrischen Ofen schmelzbares Magnesiumsulfid MgS , welches sich mit Wasser unter Schwefelwasserstoffentwicklung zersetzt. Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Magnesiumhydroxyd mit Wasser, so bildet sich eine Lösung, welche Magnesiumsulfhydrat $Mg(SH)_2$ enthält, aber bereits beim Kochen allen Schwefelwasserstoff wieder verliert. Daher entwickeln die Schwefelverbindungen des Baryums, Strontiums, Calciums beim Kochen mit Chlormagnesium Schwefelwasserstoff, indem Magnesiumhydroxyd ausfällt, wovon man bei der technischen Darstellung des Chlorbaryums Nutzen zieht.

Magnesiumsulfat kommt in der Natur namentlich als Kieserit $MgSO_4 + H_2O$ in monoklinen Krystallen vor, die in Chlornatriumlösungen ganz unlöslich sind. Durch diese Eigenschaft lassen sich die Kieseritkrystalle von den Kalisalzen scheiden, während sie von dem begleitenden Steinsalz mechanisch getrennt werden können. Der durch Schlämmen gereinigte Krystallbrei wird in Ziegel geformt, die nach dem Trocknen in den Handel kommen. Durch stundenlanges Kochen mit Wasser kann der Kieserit aufgeschlossen werden. Die so erhaltene Lösung, welche einen bitteren Geschmack besitzt, hat vollkommen andere Eigenschaften als das Ausgangsmaterial; erst bei starker Konzentration krystallisiert daraus ein leicht lösliches, rhombisches (S. 87, Kl. 17) Salz von der Zusammensetzung $MgSO_4 + 7H_2O$, das Bittersalz (Fig. 265), welches wegen seiner purgierenden Wirkung namentlich in England in großen Massen genossen wird und auch zu Appreturzwecken Verwendung findet. Beim Erhitzen auf 150° verliert das Salz 6 Mol. Krystallwasser, den Rest aber erst

Fig. 265.



Bittersalz.

$$a = (100), m = (110), \\ P = (111), P' = (\bar{1}\bar{1}1).$$

bei einer Temperatur von 200°. Läßt man schwefelsaures Magnesium aus wässriger Lösung bei + 30° krystallisieren, so krystallisiert es mit nur 6 Mol. Krystallwasser in anderer Krystallform.

Bitterwasser.

Magnesiumsulfat ist ein Bestandteil der sogenannten Bitterwasser. Die bekanntesten derartigen Mineralquellen sind die von Epsom in England, Saidschütz, Sedlitz und Pöllna in Böhmen. Es findet sich ferner im Meerwasser, in der Mutterlauge der Salzsolen und wittert endlich aus manchen Mauern und Gesteinen als sogenanntes Haarsalz aus. Die Mutterlauge mancher Salzsolen ist so reich an schwefelsaurem Magnesium, daß sie als künstliches Bitterwasser in den Handel gebracht und ärztlich angewendet wird. Derartige künstliche Bitterwasser sind das Friedrichshaller und das Kissinger.

Kaliummagnesiumsulfat.

Ein Kaliummagnesiumsulfat $K_2SO_4 + MgSO_4 + 6H_2O$ kommt in der Natur monoklin als Schönit vor und bildet das wichtige Ausgangsmaterial für die Darstellung des Kaliumsulfats (S. 500). Da aber die natürlich vorkommenden Schönitmengen für diese Fabrikation bei weitem nicht ausreichen, so stellt man den Schönit, welcher bereits beim Abdampfen der Mutterlaugen von Meerwasser und von Salzsolen (in Lüneburg, Schönebeck, Kissingen) wiederholt beobachtet worden war, künstlich aus Kainit dar. Der Kainit $K_2SO_4 + MgSO_4 + MgCl_2 + 6H_2O$ ist ein Umwandlungsprodukt des Carnallits $KMgCl_2 + 6H_2O$, welches seine Entstehung der Einwirkung sulfathaltiger Sickerwässer verdankt; er wird in ziemlich großen Massen aus unseren Kalisalzlagern gefördert und zum größten Teile direkt zu landwirtschaftlichen Zwecken verwendet. Ein erheblicher Teil wird aber auf Kaliumsulfat verarbeitet, zu welchem Zwecke man den Kainit zuerst in Schönit umwandelt. Dies kann z. B. nach Precht in der Weise geschehen, daß man den Kainit in einem rotierenden Siebzylinder bei etwa drei Atmosphären Druck mit Magnesiumsulfatlauge aufschließt: es bilden sich kleine Kryställchen eines neuen Doppelsalzes, des neuerdings auch bergmännisch gewonnenen regulären (S. 87, Kl. 4) Langbeinitis $K_2SO_4 + 2MgSO_4$, welche leicht mechanisch isoliert werden können und beim Anrühren mit Wasser in Schönit übergehen, indem sich andererseits eine Bittersalzlauge bildet, welche wieder zum Aufschließen von Kainit Verwendung findet. Der Schönit besitzt die Konstitution

Langbeinit.



und krystallisiert in großen, durchsichtigen, harten, monoklinen Krystallen, welche bei 132° alles Krystallwasser verlieren. Astrakanit $Na_2Mg(SO_4)_2 + 4H_2O$ bildet sich oberhalb 22° unter Wasserabspaltung aus Bittersalz mit Glaubersalz, während unterhalb von 22° der umgekehrte Vorgang stattfindet. Durch weitergehende Wasserabspaltung geht der Astrakanit in Löweit $Na_2Mg(SO_4)_2 + 2\frac{1}{2}H_2O$ und bei Anwesenheit überschüssigen Natriumsulfats in Vanthoffit $Na_4Mg(SO_4)_4$ über. Drei Sulfate nebeneinander enthält der Polyhalit $K_2MgCa_2(SO_4)_4 + 2H_2O$ (vom griechischen *πολύς*, *polys*, viel und *ἅλς*, *hals*, das Salz).

Chlormagnesium.

Zur Darstellung wasserfreien Chlormagnesiums $MgCl_2$ erhitzt man sorgfältig entwässerten Magnesiumammoniumcarnallit zum Glühen:



oder bequemer erhitzt man Magnesiummetall im trockenen Chlorstrome oder Chlorwasserstoffstrome.

Eigenschaften.

Das wasserfreie Chlormagnesium bildet in der Hitze eine wasserhelle, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit, welche an der Luft wie

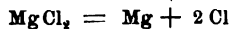
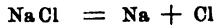
Phosphorchlorür qualmt und sich mit Spuren von Feuchtigkeit sofort unter Bildung von Salzsäuregas und Magnesiumoxyd (Periklas) zersetzt. Beim Erkalten erstarrt das Chlormagnesium zu einer blätterigen Krystallmasse vom Aussehen des wasserfreien Natriumacetats, welche in Wasser sich unter heftiger Erhitzung auflöst.

Ganz andere Eigenschaften besitzt das wasserhaltige Chlormagnesium, welches beim starken Eindampfen von Chlormagnesiumlauge in säulenförmigen Krystallen $MgCl_2 + 6H_2O$ anschießt. Die Krystalle sind zerfließlich, schmecken bitter und scharf, verlieren beim Erhitzen Salzsäure und Wasser und verwandeln sich in ein Gemenge von Magnesiumoxyd und Chlormagnesium. Die Verbindung dient daher zur technischen Darstellung der Salzsäure (S. 297), wobei als Nebenprodukt auch Chlorgas gewonnen wird (S. 287). Außerdem kommen eingedampfte Chlormagnesiumlauge als weiße, krystallinische Massen von 45 bis 46 Proz. $MgCl_2$ in Mengen von etwa 15 000 bis 20 000 Tonnen jährlich von Staßfurt-Leopoldshall aus in den Handel und dienen namentlich in den Baumwollspinnereien als Ersatz für Öl, denn konzentrierte Chlormagnesiumlösungen haben eine ölige Beschaffenheit und machen den Baumwollfaden geschmeidig. Hinsichtlich ihres Gefrierpunktes verhalten sich die Chlormagnesiumlösungen analog den Chlorcalciumlösungen (S. 544).

Wasserhaltiges Chlormagnesium.

Wässrige Salzlösungen zeigen bezüglich ihres osmotischen Druckes (S. 39), ihres Gefrierpunktes (S. 77) und Siedepunktes (S. 79) ein anomales Verhalten. Die sehr starken Abweichungen von den berechneten Werten hat man ausschließlich der elektrolytischen Dissoziation zuschreiben wollen (Arrhenius), die z. B. nach den Gleichungen

Anomales Verhalten der Lösungen



erfolgt. Diese Erklärungsweise reicht aber nicht aus. Freilich ergibt sich bei der Schmelzpunkts- und Siedepunktsbestimmung von Kochsalzlösungen eine etwas größere Störung der Eigenschaften des Wassers, als sich aus dem Molekulargewicht des Chlornatriums berechnen würde, und bei sehr verdünnten Lösungen nähert sich die Zahl dem Doppelten des berechneten Wertes. Beim Chlorcalcium (S. 544), Chlorstrontium, Chlorbaryum, Chlormagnesium werden dagegen gerade in konzentrierten Lösungen Gefrierpunkts-erniedrigungen erhalten, die viel größer sind, als sie nach Arrhenius bei vollständiger Dissoziation sein sollten (Jones und Chambers). Beim Chlorkadmium nimmt die molekulare Gefrierpunkts-erniedrigung bis zu den größten Verdünnungen ständig ab, während sie nach Arrhenius mit der durch Verdünnung gesteigerten Dissoziation zunehmen sollte. Diese Verhältnisse sind noch nicht genügend erforscht, um eine einheitliche Erklärung zuzulassen. Die wässrige Lösung selbst der allereinfachsten Salze scheint ein kompliziertes Gemisch zu sein, welches sowohl Moleküle des unveränderten Salzes und Wassers, als auch eine ganze Reihe von elektrolytischen und hydrolytischen Umwandlungsprodukten enthält.

des Chlornatriums. Chlorcalcium, Chlormagnesium, Chlorkadmium.

Chlormagnesium ist ein Bestandteil des Meerwassers, der Salzsolen und vieler Mineralquellen. Es kommt mit Chlorkalium verbunden als Carnallit $KMgCl_2 + 6H_2O$ (S. 492 und 500), mit Chlorcalcium als Tachhydrit $CaMg_2Cl_6 + 12H_2O$, endlich mit Magnesiumborat als Boracit oder Staßfurtit in den Staßfurter Salzlagern vor. Eine noch größere Verwandtschaft

Doppelsalze des Chlormagnesiums: Carnallit, Tachhydrit, Staßfurtit.

Rubidium-carnallit.

zum Chlormagnesium als das Chlorkalium besitzt das Chlorammonium und namentlich das Chlorrubidium, welches unter lebhafter Erhitzung mit Chlormagnesiumlösungen unter Bildung von Rubidiumcarnallit $\text{RbMgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ reagiert. Rubidiumcarnallit und Ammoniumcarnallit sind Begleiter des gewöhnlichen Carnallits und reichern sich in dem bei Darstellung von Chlorkalium (S. 500) aus den Mutterlaugen gewonnenen künstlichen Carnallit an. Alle diese Doppelsalze sind schwerer löslich als das Chlormagnesium selbst.

Löslichkeit.

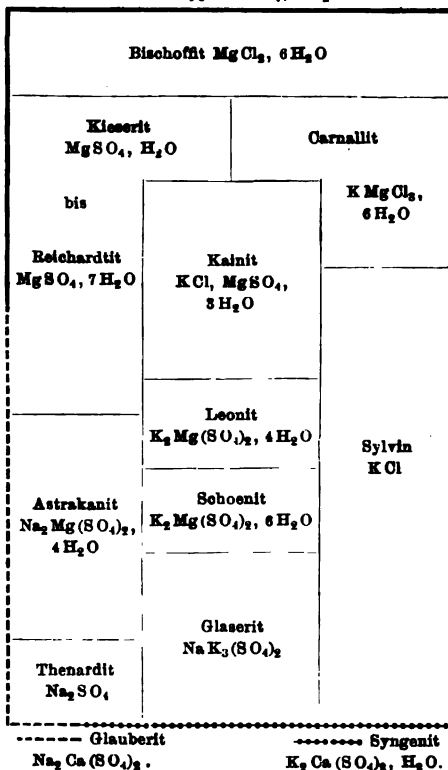
Die Ursache für die außerordentliche Wasserlöslichkeit des Chlormagnesiums, Chlorcalciums und ähnlicher Salze ist noch vollkommen rätselhaft. Die Löslichkeit der Salze ist keineswegs ihrer Fähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation proportional, wie es der Fall sein müßte, wenn die Salze nur in Form von Ionen in Lösung gingen. Baryumsulfat ist schwerer löslich

Fig. 266.

Gyps $\text{CaSO}_4, 2\text{H}_2\text{O}$.

als Calciumsulfat, die Chloride des Silbers, Bleies, Natriums, Kaliums schwerer als ihre Acetate, obwohl Baryumsalze eine höhere molekulare Leitfähigkeit besitzen als Calciumsalze, und Chloride besser leiten als Acetate.

Auswaszen.



Krystallfolge nach van 't Hoff.

liche Betrachtungen lassen sich auch z. B. die großen Mengen von Salmiak rechtfertigen, die erfahrungsgemäß bei der Abscheidung des Magnesiumammoniumphosphats und -arseniats, des Manganammoniumphosphats und ähnlicher Doppelsalze zugesetzt werden müssen. Aus der guten Leitfähigkeit der Salmiaklösungen kann man nämlich schließen, daß sie relativ

viele Ionen NH_4^+ enthalten, was bei dem wässrigen Ammoniak nicht der Fall ist.

Auskrystallisieren komplexer Salzlösungen. Die Bildungsweise der natürlichen Salzvorkommnisse wird durch eine Regel beherrscht, welche sich graphisch darstellen läßt (Fig. 266). Nur diejenigen Salze, deren Felder eine Grenzlinie gemeinsam haben, können nebeneinander vorkommen (van 't Hoff). Die Löslichkeitsbestimmungen, welche zu diesem Schlusse führten, beziehen sich auf eine Temperatur von 25°.

Bildungsweise der Abraum-salze.

Brommagnesium ist ein Bestandteil der Carnallit-Endlaugen (S. 312), Jodmagnesium kommt in Salzsolen und Mineralwässern sowie im Meerwasser vor (S. 320). Jodchlorwasserstoffsäures (S. 330) Magnesium $\text{MgJ}_2\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ bildet zerfließliche gelbe Nadeln.

Magnesium mit Brom und Jod.

Die Phosphate des Magnesiums ähneln in ihren Eigenschaften denjenigen des Calciums, welche sie in der Natur begleiten. Charakteristisch ist das Ammoniummagnesiumphosphat $\text{NH}_4\text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches aus chlorammoniumhaltigen, ammoniakalischen Magnesiumsalzlösungen durch Ammoniumphosphat oder Natriumphosphat als schwer lösliches Krystallpulver gefällt wird und als Struvit im Guano in rhombischen Krystallen (S. 87, Kl. 16) natürlich vorkommt, welche das spezifische Gewicht 1,7 und annähernd die Härte 2 zeigen.

Magnesium-phosphate.

Zur Fällung der Phosphorsäure aus ammoniakalischer Lösung bedient man sich in der qualitativen und quantitativen Analyse einer Magnesiamixtur, welche erhalten wird, indem man 110 g krystallisiertes Chlormagnesium und 140 g Chlorammonium in 1300 g Wasser auflöst und 700 g Ammoniakflüssigkeit (spez. Gew. 0,96) zuzüglt.

Magnesia-mixtur.

Dem Ammoniummagnesiumphosphat entspricht ein Rubidiummagnesiumphosphat $\text{RbMgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ vollkommen (Erdmann und Köthner). Phosphorsäure kann daher nicht durch Magnesiamixtur von Rubidium geschieden werden (v. Berg).

Rubidium-magnesium-phosphat.

Erhitzt man ein Gemenge von fein gepulvertem Antimon und Magnesium (1:2) in eisernen Schiffchen im Wasserstoffstrom unter Vermeidung des Zusammenschmelzens, so erhält man ein zur Darstellung von Antimonwasserstoff (S. 388) sehr geeignetes poröses braunes Antimonmagnesium.

Antimon-magnesium.

Magnesiumkarbonat MgCO_3 kommt als Magnesit in derben Massen oder als Magnesitpat (isomorph dem Kalkspat) natürlich vor.

Magnesit.

Durch Fällung von Magnesiumsulfat mit Natrium- oder Kaliumkarbonat erhält man einen weißen Niederschlag, der nach dem Trocknen die *Magnesia alba*, ein Gemenge von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd, darstellt. Ein Dikarbonat scheint nur bei großem Kohlensäureüberschuß in wässriger Lösung zu existieren. Wird die *Magnesia alba* in Wasser suspendiert und Kohlendioxydgas durchgeleitet, so scheidet sich beim Stehen der abfiltrierten Lösung das normale Salz $\text{MgCO}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ in Prismen aus. Dieses großkrystallinische, wasserhaltige Magnesiumkarbonat, welches in trockenem Zustande leicht verwittert, aber als Paste monatelang haltbar ist, besitzt die Eigenschaft, Chlorkaliumlösungen bei Gegenwart überschüssiger Kohlensäure unter Druck zu zersetzen, und dient daher zur Darstellung des für die Pottaschefabrikation (S. 504) wichtigen Kaliummagnesiumkarbonats $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot \text{Mg} \cdot \text{CO}_3 \cdot \text{H} + 4\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz bildet trikline, in Wasser

Magnesia alba.

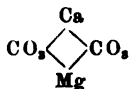
Krystallisiertes Magnesiumkarbonat.

Magnesiumkaliumkarbonat.

und selbst in verdünnten Säuren schwer lösliche Krystalle; Ammonium und Rubidium bilden merkwürdigerweise nicht so beständige Magnesiumkarbonatdoppelsalze.

Calcium-
magnesium-
karbonat

Calciummagnesiumkarbonat $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ von der Konstitution



findet sich in der Natur als Dolomit sehr verbreitet vor.

Diese nach ihrem Entdecker Dolomieu (1750 bis 1801) benannte Gesteinsart bildet z. B. in Tirol (Dolomiten) ganze Gebirgszüge. Wohl ausgebildete Dolomitkrystalle sehen dem Kalkspat oder Magnesitpat außerordentlich ähnlich, besitzen aber nicht hemiedrische, sondern nur tetartoëdrische Symmetrie (S. 87, Kl. 10). Ätzt man die Spaltungsflächen mit Salzsäure, so erkennt man an den Ätzfiguren den niedrigeren Grad von Symmetrie (Tschemak).

Silicium-
magnesium.

Siliciummagnesium SiMg_2 bildet sich direkt aus den Komponenten (Moissan) sowie beim Erhitzen von Quarzsand mit überschüssigem Magnesium. Es dient zur Darstellung von gasförmigem und flüssigem Siliciumwasserstoff (S. 476).

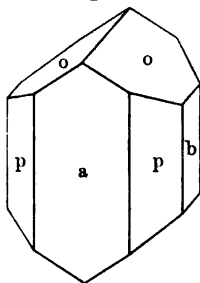
Kieselsaures
Magnesium.

Kieselsaures Magnesium bildet mehrere wichtige Mineralien. Von diesen sind zu nennen: Olivin Mg_2SiO_4 ; Serpentin $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$; ferner Meerschaum, Talkschiefer, Topfstein, Speckstein. Letzterer findet mannigfache Anwendung als Putz- und Polierpulver, sowie zur Verfertigung von Gasbrennern.

Magnesia-
Doppel-
silikate.

Magnesium-Doppelsilikate finden sich im Mineralreiche ziemlich häufig. Kieselsaures Calcium-Magnesium ist in verschie-

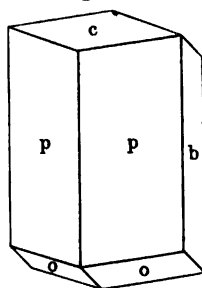
Fig. 267.



Augit.

a = (100), p = (110),
b = (010), o = (122).

Fig. 268.



Hornblende.

p = (110), b = (010),
c = (001), o = (111).

denen Verhältnissen ein wesentlicher Bestandteil der Augite (Fig. 267) und Hornblendens (Fig. 268), deren dunkelgrün bis schwarz gefärbte Varietäten auch Aluminium enthalten. Beide krystallisieren monoklin (S. 87, Kl. 18). Auch der Asbest gehört hierher; er schmilzt je nach seiner Zusammensetzung bei 1200 bis 1600° (van der Bellen).

Die Verwendungen des Asbests sind sehr mannigfache. Niederschläge sammelt man im Laboratorium häufig auf Asbestfiltern; Asbestschnur und Asbestpappe sind auch in der Maschinenindustrie als hitzebeständige Dichtungsmaterialien beliebt. Asbestmörtel ist eine schalldichte Wandverkleidung; ganze Asbesthäuser haben sich schon im Feuer bewährt.

Verwendung des Asbests.

Zink, Zn.

Synonyma: *Zincum* (lat.); *Spelter* (engl.); *Цинкъ* (Zink, russ.); *Zinc* (franz., engl., span.).

Atomgewicht Zn = 64,91. Molekulargewicht Zn = 64,91. Schmelzpunkt 419°, Siedepunkt 918°. Spezifisches Gewicht 6,9 bis 7,2. Dampfdichte 67,86 ($H_2 = 2$); 2,36 (Luft = 1).

Die wichtigsten Zinkerze sind Galmei und Zinkblende, sie kommen besonders reichlich in Oberschlesien, auf der pyrenäischen Halbinsel und in den Vereinigten Staaten (Neu-Jersey) vor; außerdem begleitet das Zink das Eisen, z. B. in den westfälischen Kiesen.

Vorkommen.

Das Zink ist im Gegensatz zum Magnesium sehr flüchtig und sein Oxyd bei Luftabschluß durch Kohle reduzierbar. Der Zinkhüttenbetrieb besteht daher in einer Destillation seiner oxydhaltigen Erze (Galmei und geröstete Zinkblende) mit Kohle aus liegenden tönernen Retorten (Zinkmuffeln). Das so gewonnene Zink hat aber nur einen geringen Grad der Reinheit und enthält z. B. stets Arsen als lästige Beimengung. Zur Darstellung chemisch reinen Zinks ist man auf den elektrolytischen Weg angewiesen. Aus den abgerösteten westfälischen Kiesen z. B. läßt sich das Zinkoxyd nach verschiedenen Methoden extrahieren und so als Nebenprodukt eine reine Chlorzinklösung darstellen, die nach Abscheidung aller übrigen Metalle (z. B. Thallium) elektrolysiert wird (S. 287). Damit das Zink nicht schwammig, sondern als dichte Metallmasse ausfällt, bedient man sich rotierender zylindrischer Kathoden, auf denen das Zink während der Ausfüllung festgewalzt werden kann (Höpfners Prozeß). Organische Verunreinigungen, wie sie z. B. den aus den Rückständen der Benzidinfabrikation gewonnenen Zinklaugen anhaften, verhindern selbst in kleinen Mengen die elektrolytische Ausfüllung des Zinks.

Gewinnung.

Das Zink kristallisiert hexagonal; es besitzt eine bläulichweiße Farbe und vollkommenen Metallglanz, hat ein großblättriges Gefüge und ist in gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde; wird es über 100° erhitzt, so wird es völlig geschmeidig, so daß es sich zu Blechen auswalzen und zu Drähten ausziehen läßt. Bei 200° aber wird es wieder so spröde, daß es sich pulvern läßt. Im vollkommenen Vakuum destilliert es schon bei 545° (Krafft). An der Luft verliert es seinen Metallglanz und wird grau, indem es sich oberflächlich oxydiert. Unter Zutritt der Luft bis zum Sieden erhitzt, verbrennt es mit weißem Lichte zu Zinkoxyd. Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es das Wasser nicht, wohl aber in höherer; sehr leicht bei Gegenwart von Säuren, in denen es sich auflöst.

Eigenschaften.

Reines Zink löst sich in reiner verdünnter Schwefelsäure kaum. Die Lösung des unreinen Zinks beruht auf der Bildung von elektrischen Lokalströmen, die von Stellen geringerer Reinheit durch die Flüssigkeit zu Stellen

größerer Reinheit gehen. Zusatz von Platinchlorid, Eisenchlorid und vielen anderen Schwermetallsalzen fördert die Auflösung, da Platin bzw. Eisen niedergeschlagen werden und mit dem Zink kurzgeschlossene galvanische Elemente bilden. Der Wasserstoff entwickelt sich dann nicht am Zink, sondern an dem fremden Metall. Auch in heißer Kalilauge ist das Zink unter Wasserstoffgasentwicklung löslich, namentlich bei Gegenwart von Eisen.

Atomgewicht.

Das Atomgewicht des Zinks bestimmten Morse und Arbuckl 1898 zu 64,98; als Mittelwert aller vertrauenswürdigen Bestimmungen nehmen wir $Zn = 64,91$.

Verwendung.

Das Zink findet als Zinkblech eine ausgedehnte und vielseitige Verwendung, auch als Schiffsbeschlag; ferner dient es für den Kunstguß, zur Bleientsilberung nach Parkes, für elektrische Batterien und zur Herstellung von Legierungen (Messing, Muntzmetall, Rotguß, Kupfermünzlegierung). Der bei der Destillation des Zinks abfallende Zinkstaub dient als Anstrichfarbe (namentlich zum Schutze des Eisens) und als energisches Reduktionsmittel (Darstellung von Benzidin, Indigoküpe). Man bestimmt seinen Gehalt durch Titration mit Jodlösung in wässriger Suspension.

Geschichtliches.

Nachdem fast drei Jahrhunderte lang der oberschlesische Galmei direkt zur Messingfabrikation verwendet und hierzu größtenteils nach Schweden ausgeführt worden war, ohne daß man Zink hüttenmännisch produzierte, erfind Ruberg in den letzten Jahren des 18. Jahrhunderts in Wessola die Zinkfabrikation aus Ofenbruch und Galmei. Die Produktion an metallischem Zink auf der ganzen Erde im Jahre 1900 betrug 500 000 t bei einem Durchschnittspreis von 40 M., 1904 dagegen 625 000 t bei einem Preise von 45 M. für 100 kg. Von Elektrolytzink werden in Northwich (England) rund 1000 t im Jahre dargestellt.

Zinklegierungen.

Zink legiert sich mit den meisten anderen Metallen innerhalb weiter Gewichtsgrenzen. Beim Zusammenschmelzen von Zink mit Antimon erhält man zwei ausgeprägte Verbindungen von der Zusammensetzung Zn_3Sb_2 und Zn_2Sb_3 (Cooke), entsprechend dem Antimonwasserstoffgas H_2Sb und einem dem Hydrazin (S. 208) analogen hypothetischen Antimonwasserstoff $H_2Sb-SbH_2$.

Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd, $ZnO = 80,79$, ist der Hauptbestandteil des Rotzinkerzes und findet sich zuweilen im Mauerwerk der Hochofen in blaßgelben, glänzenden Krystallen. Man stellt es durch Erhitzen des Metalles an der Luft dar. Das durch Verbrennen des Zinks auf diese Weise erhaltene Oxyd hieß früher *Lana philosophica*, seiner wolligen Beschaffenheit wegen; in der Pharmazie wird es *Flores Zinci* genannt. Es bildet ein neutrales, in der Kälte weißes, in der Hitze gelbes, in Wasser unlösliches Pulver, welches als Zinkweiß zu Ölfarbenanstrichen verwendet wird. Das Zinkoxyd ist durch Kohle, nicht aber durch Wasserstoff reduzierbar; es löst sich leicht in verdünnten Säuren. Das Zinkhydroxyd $Zn(OH)_2$ erhält man durch Fällung eines Zinksalzes durch wenig Kalilauge als gallertartigen weißen Niederschlag, der sich in überschüssiger Kalilauge wieder löst; das entstehende Zinkat verhält sich analog dem Kaliumaluminat (vgl. bei Tonerde).

Zinkhydroxyd.

Schwefelzink.
Zinkblende.

Das Schwefelzink findet sich in der Natur als Zinkblende. Dieses Mineral findet sich meist auf Erzgängen und Lagerstätten in älteren Gebirgsmassen, von Eisenkies, Kupferkies, Bleiglanz, Quarz und Kalkspat begleitet, in wohlausgebildeten regulären Krystallen (S. 87,

Kl. 2), die von blaßgelber Farbe und durchsichtig, meist aber braun bis schwarz gefärbt sind, oder in derben Massen. Auch ein in hexagonalen Krystallen auftretendes Schwefelzink wurde als Mineral aufgefunden und Würtzit genannt. Aus neutralen, essigsäuren oder ammoniakalischen Zinksalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium das Schwefelzink als weißen, in Mineralsäuren unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslichen Niederschlag; aus einer schwach salzsauren Lösung kann aber das Schwefelzink bei Gegenwart überschüssigen Schwefelwasserstoffs durch Ammoniumsulfat vollständig ausgesalzen werden (Treadwell).

Ein Krystallpulver von Würtzit läßt sich künstlich darstellen durch starkes Erhitzen von Zinkoxyd im Schwefeldampf oder von gefälltem Schwefelzink im Schwefelwasserstoffstrom. Die so gewonnene Sidot'sche Blende dient als Anstrich für Schirme zur Erkennung der Radiumstrahlen (S. 560). Ein Gemenge von Schwefelzink und Baryumsulfat wird technisch durch Fällen von Schwefelbaryumlösungen mit Zinksulfat dargestellt und hat unter dem Namen Lithopon als ungiftige und nicht vergilbende weiße Anstrichfarbe eine große Bedeutung erlangt. Auch Lithopon muß unter Luftabschluß gegläht werden, damit das Schwefelzink die nötige Deckkraft gewinnt. Allein die deutschen Fabriken erzeugen jährlich etwa 20000 t Lithopon, von dem die Hälfte exportiert wird.

Sidot'sche Blende.

Lithopon.

Zinkhydrosulfid befindet sich in den rohen Hydrosulfidtaugen (S. 246) und kann daraus mittels festen Chlorzinks in Form eines Natriumdoppelsalzes $\text{Na}_2\text{Zn}(\text{S}_2\text{O}_4)_2$ ausgesalzen werden. Bezüglich seiner Verwendung vgl. bei Natriumhydrosulfid (S. 524).

Zinknatriumhydrosulfid.

Das Zinksulfat $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, technisch aus Zinkblende durch Rösten und Auslaugen erhalten, bildet große, durchsichtige, glasglänzende Krystalle, die dem Bittersalz (S. 565) isomorph sind und sich auch beim Erhitzen diesem sehr ähnlich verhalten. Der Zinkvitriol verliert schon wenig über 100° 6 Mol. Wasser, bei höherer Temperatur auch das letzte. Beim raschen Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser. In heißem Wasser ist es sehr leicht löslich; läßt man es bei $+30^\circ$ krystallisieren, so bindet es nicht 7, sondern nur 6 Mol. Krystallwasser. Mit Alkalisulfaten bildet es gut krystallisierende Doppelsalze, die dem Schönit (S. 566) analog zusammengesetzt sind.

Zinksulfat.

Das Chlorzink ZnCl_2 bildet in wasserfreiem Zustande eine weiße, zerfließliche, bei 250° schmelzende Masse; es ist in starker Glühhitze flüchtig und siedet bei 730° . Die wässrige Lösung schmeckt brennend und ekelerregend, und wirkt im konzentrierten Zustande ätzend. Auch

Chlorzink.

Spezifisches Gewicht von Chlorzinklösungen.

Prozent ZnCl_2	Spezifisches Gewicht	Prozent ZnCl_2	Spezifisches Gewicht
10	1,091	40	1,420
20	1,186	50	1,586
30	1,291	60	1,740

in Alkohol ist es löslich. Aus der wässerigen Lösung krystallisiert es nur schwierig bei niedriger Temperatur mit 1 bis 3 Mol. Krystallwasser.

Chlorzink findet zum Imprägnieren von Holzschwellen sowie zum Läutern von Öl Anwendung und dient im Laboratorium als wirksames Kondensationsmittel bei der organischen Synthese. Es löst unter Bildung basischer Salze große Mengen von Zinkoxyd und von anderen Metalloxyden auf und wird daher wie der Borax (S. 398, 530) als Reinigungsmittel zum Löten der Metalle benutzt.

Chlorzink-
ammoniak.

Chlorzink absorbiert unter Erhitzung große Massen von Ammoniakgas; das so entstehende Chlorzinkammoniak dient als Ammoniaküberträger, z. B. bei der Darstellung des Auramins.

Bromzink.
Jodzink.

Bromzink $ZnBr_2$ und Jodzink ZnJ_2 haben dieselbe Löslichkeit wie Chlorzink: 100 g einer bei Zimmertemperatur gesättigten Lösung enthalten rund 80 g Salz (Dietz).

Galmei.

Zinkkarbonat $ZnCO_3$ bildet eines der wichtigsten Zinkerze: den Zinkspat oder Galmei. Dieses Mineral kommt entweder derb, oder in glasglänzenden, weißen, oder weißgrauen Rhomboëdern krystallisiert vor. Durch Fällung eines Zinksalzes mit kohlensaurem Natrium erhält man einen weißen Niederschlag, der aber kein reines neutrales kohlensaures Zink, sondern basisch kohlensaures Zink ist, von wechselnder Zusammensetzung. Ein basisches Zinkkarbonat der Formel $ZnCO_3, 2Zn(OH)_2$ kommt als Mineral unter dem Namen Zinkblüte vor.

Basisch-
kohlen-
sures Zink.

Zinkglas.

Kieselsaures Zink kommt im Mineralreiche als Zinkglas oder Kieselzinkspat, außerdem als Willemit vor (vgl. a. S. 552).

Physiolo-
gische Wir-
kung der
Zinksalze.

Zinksalze besitzen eine eiweißfällende Wirkung und werden daher in der Medizin als gelindes Ätzmittel angewandt. Innerlich gegeben wirken sie als schwache Gifte.

Kadmium, Cd.

Synonyma: КАДМИЙ (Kadmi, russ.); Cadmio (span.).

Atomgewicht Cd = 111,60. Molekulargewicht Cd = 111,60. Schmelzpunkt 321°. Siedepunkt 778°. Spezifisches Gewicht 8,6. Dampfdichte 111,30 ($H_2 = 2$); 3,94 (Luft = 1).

Vorkom-
men und
Gewinnung.

Kadmium (von Cadmea, Galmei) ist ein seltenes Metall, welches sich in Form seines Oxydes, als Begleiter der Zinkerze (Schlesien, Derbyshire), ferner als Schwefelkadmium in vielen Zinkblenden, aber auch als selbständiges Mineral vorfindet. Das metallische Kadmium wird als Nebenprodukt bei dem Zinkhüttenbetriebe gewonnen; man erhält es aus den schlesischen Zinkblumen durch Destillation mit Kohle, oder gewinnt es aus den ersten Portionen des fraktioniert destillierten Zinks; auch aus den metallischen Rückständen der Lithoponfabrikation (S. 573). Die Glühprozesse gestalten sich meist verlustreich wegen der Flüchtigkeit des Kadmiums.

Eigen-
schaften.

Die Eigenschaften des Kadmiums sind denen des Zinks so ähnlich, daß es genügen wird, nur die unterscheidenden Merkmale hervorzuheben. Das Kadmium ist schwerer als Zink, reiner weiß, auch in der

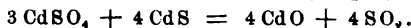
Kälte vollkommen geschmeidig, leichter schmelzbar und destillierbar als Zink. Es verdampft im Gasstrome bereits bei 510° und kondensiert sich wieder bei 490° (Unger). Im vollkommenen Vakuum siedet das Metall bei 440°. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Oxyd. Ohne Erwärmung oxydiert es sich an der Luft nicht merklich.

Das Kadmium wurde 1817 gleichzeitig von Stromeyer und Hermann entdeckt; es findet Verwendung als Lösungselektrode in den jetzt zu Aichzwecken gewöhnlich benutzten Weston-Elementen; ferner zu Legierungen (vgl. bei Quecksilber, Aluminium, Zinn). Normal-Elemente.

Kadmiumoxyd CdO ist ein braunes, unschmelzbares und feuerbeständiges Pulver, welches durch Wasserstoff schon bei 450° leicht zu geschmolzenem Kadmium reduziert wird. Kadmiumhydroxyd Cd(OH)₂ ist weiß, in Säuren leicht löslich. Kadmiumoxyd.

Schwefelkadmium CdS kommt im Mineralreiche als Greenockit vor, ein sehr seltenes Mineral, welches hexagonale, durchscheinende, diamantglänzende, gelbe bis orangerote Krystalle bildet. Seine Hauptfundorte sind Bishoptown und Kilpatrik in Schottland. Künstlich erhält man Greenockit in hexagonalen Prismen (S. 87, Kl. 6) durch Zusammenschmelzen eines Gemenges gleicher Teile von schwefelsaurem Kadmium, Flußspat und Schwefelbaryum. Durch Fällung einer Kadmiumsaulösung mit Schwefelwasserstoff und Trocknen des erhaltenen Niederschlages dargestellt, stellt es eine sattgelbe, in der Malerei angewendete sehr haltbare Farbe dar. Im Stickstoffstrom verflüchtigt es sich schon bei 350°. Schwefelkadmium. Greenockit.

Das in der Augenheilkunde angewandte Kadmiumsulfat 3 CdSO₄ + 8 H₂O ist wesentlich anders zusammengesetzt als Bittersalz und Zinkvitriol und krystallisiert leicht in großen Krystallen. Es ist isomorph mit dem Didym- und Yttriumsulfat. Kadmiumsulfat wird durch Schwefelzink oberhalb 500° in Schwefelkadmium umgewandelt. Kadmiumsulfat und Schwefelkadmium wirken erst bei 650° aufeinander ein (Unger): Kadmiumsulfat.



Kadmiumchlorid CdCl₂ + 2 H₂O ist sehr leicht löslich in Wasser, wird aber aus dieser Lösung durch überschüssiges Chlorrubidium quantitativ ausgesalzen in Form des Doppelsalzes Rb₂CdCl₆ (Rimbach). Eine konzentrierte Chlorkadmiumlösung gibt mit 90 proz. Wasserstoff-superoxyd eine in Blättchen krystallisierende Verbindung. Kadmiumchlorid.

Quecksilber, Hg.

Synonyma: *Χυτὸς ἄργυρος* (*chylos argyros, griech.*); *Argentum vivum, Hydrargyrum* (*lat.*); *Vif-argent, Mercure* (*franz.*); *Quicksilver, Mercury* (*engl.*); *Ртуть* (*rtutj, russ.*); *Mercurio* (*span.*).

Atomgewicht Hg = 198,50. Molekulargewicht Hg = 198,50. Schmelzpunkt - 39,4°, Siedepunkt + 357°. Spezifisches Gewicht 13,595 bei 0°. Dampfdichte 6,98.

Gediegenes Quecksilber kommt in der Natur als sogenanntes Jungfernequecksilber nur spärlich vor, gewöhnlich in Tropfen und eingesprengt, auch in Drusenräumen anderer Quecksilbererze, im Ton- Vor- kommen.

schiefer und Kohlendstein. Quecksilberhaltige Fahlerze sind ziemlich verbreitet. Quecksilberchlorür und Quecksilberoxychlorid werden in Texas abgebaut; aber das wichtigste Quecksilbererz ist der Zinner. Zinnererzführende Gänge in geschichteten Gesteinen sind in Moschellandsberg in der Rheinpfalz (nur bis Ende des 18. Jahrhunderts im Betriebe), in Kalifornien und in Ungarn erschlossen worden; das schon den Römern bekannte Vorkommen bei Almaden in Spanien sowie das seit dem Jahre 1886 ausgebeutete bei Nikitowka in Südrussland

zeigt Zinnerausscheidungen innerhalb von silurischen und karbonischen Sedimentgesteinen. Bei Idria in Krain herrschen bituminöse Quecksilbererze vor, wie Quecksilberlebererz, Korallenerz. Auch Italien besitzt ausgedehnte, wenn auch nicht sehr reiche Zinnererzorkommen, die neuerdings ausgebeutet werden.

Zur Ausbringung des Quecksilbers werden die zinnerhaltigen Erze in Schachtröstöfen (Nowak), Schüttröstöfen (Gerstenhöfer) oder Flammöfen erhitzt, die mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung sind. Der Schwefel des Zinnererzes verbrennt dabei zu Schwefeldioxyd; das Quecksilber verdichtet sich in den Kammern. Das so gewonnene Quecksilber enthält noch geringe Mengen fremder Metalle, namentlich Blei, Zinn und Wismut. Vollkommen reines Quecksilber erhält man durch Destillation von chemisch reinem Schwefelquecksilber und Eisenfeilspänen; das käufliche reinigt man, indem man es durch Leder preßt und hierauf destilliert, oder indem man es aus dem Hahngefäße *B* in dem Glasrohr *A* durch eine etwa 1 m hohe Säule von Eisenchloridlösung, von Merkuronitrat oder von verdünnter Salpetersäure tropfen läßt (Palmaer), wobei sich die fremden Metalle oxydieren und auflösen (Fig. 269). Auch durch Schütteln mit konzentrierter Schwefelsäure bei Gegenwart von etwas Merkursulfat läßt sich Quecksilber reinigen.

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall (vgl. S. 313). Es ist sehr beweglich, silberweiß, besitzt einen ausgezeichneten Metallglanz und ist $13\frac{1}{2}$ mal schwerer als Wasser.

Außer der in Wasser ganz unlöslichen metallischen Form des Quecksilbers existiert anscheinend noch eine kolloidale, nichtmetallische Form (Lottermoser); diese ist fest, amorph, in Wasser mit tiefbrauner Farbe löslich. Eine solche Lösung läßt sich durch elektrische Zerstäubung amalgamierten Zinks gewinnen (Billitzer).

Fig. 269.



Gewinnung.

Reinigung.

Physikalische Eigenschaften.

Reinigung des Quecksilbers.

Kolloidales Quecksilber.

Das metallische Quecksilber verdunstet an der Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, noch rascher mit Wasserdämpfen, obwohl seine Tension bei 0° nur 0,0004 mm beträgt und auch bei 100° noch nicht 0,3 mm erreicht. Wird es erhitzt, so verwandelt es sich in ein farbloses Gas. Es läßt sich demnach destillieren. Das Studium der Dampfdruckverminderung, welche Quecksilber durch Beimengung anderer Metalle erleidet (S. 79), hat wesentlich zur Erkenntnis der Natur des metallischen Zustandes (S. 81) beigetragen. Es ist für den Arzt ganz besonders wichtig, zu wissen, daß Quecksilber sich schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich verflüchtigt, da die Quecksilberdämpfe für die Gesundheit sehr nachteilig sind und sich hieraus die Vergiftungserscheinungen bei Arbeitern erklären, die den Quecksilberdämpfen ausgesetzt sind. Bei starker Abkühlung gefriert das Quecksilber und stellt dann ein dehnbares, geschmeidiges, mit dem Hammer leicht platt zu schlagendes Metall dar. Es krystallisiert regulär (Fig. 190, S. 427).

Flüchtig-
keit.

Reines Quecksilber hält sich an der Luft unverändert, wird es aber in Berührung damit längere Zeit erhitzt, so bedeckt es sich allmählich mit roten Krystallen von Quecksilberoxyd. Von Salpetersäure wird es auch schon in der Kälte, indem es sich oxydiert, gelöst, ebenso von heißer Schwefelsäure; von Chlorwasserstoffsäure aber und von verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen.

Chemische
Eigen-
schaften.

Wegen der Gleichförmigkeit seiner Ausdehnung beim Erwärmen wird das Quecksilber zu Thermometern gebraucht (S. 29). Ebenso dient es bei vielen anderen physikalischen Instrumenten (Barometer, Quecksilberluftpumpe), und es ist daher wichtig, seine physikalischen Eigenschaften mit großer Genauigkeit zu kennen. Die Ausdehnung des Quecksilbers von 0 bis 100° beträgt nach Thiesen, Scheel und Sell 0,018 245 seines Volumens und der Gang dieser Ausdehnung zwischen 0 und 100° wird wiedergegeben durch die Formel:

Anwendung
zu Thermo-
metern.

$$0,018\ 161 \frac{\tau}{100} + 0,000\ 078 \left(\frac{\tau}{100}\right)^2,$$

in welcher τ die Temperatur, gemessen an einem Wasserstoffthermometer, bedeutet. Ein Überdruck von einer Atmosphäre drückt das Quecksilber um 0,000 0032 seines Volumens zusammen. Der Widerstand, welchen ein Quecksilberfaden von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt dem Durchgange des Stromes entgegengesetzt, wurde früher als elektrische Maßeinheit (Siemens'sche Widerstandseinheit) benutzt; bei 0° gemessen, deckt sie sich annähernd mit der jetzt üblichen Einheit, dem Ohm (1 Ohm = 1,063 Siemens-Einheiten). Beim Abkühlen nimmt nach Dewar und Fleming der Leitungswiderstand des Quecksilbers sehr stark ab; beim absoluten Nullpunkte wird derselbe wahrscheinlich verschwinden. Beim Übergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand nimmt die Leitfähigkeit stark zu.

Wird Quecksilber in irgend einer Form vom Körper resorbiert, so ruft es schwere Vergiftungserscheinungen hervor, welche sich durch Speichelfluß und einen metallischen Geschmack im Munde anzukündigen pflegen, worauf Erkrankungen des Zahnfleisches und der Knochen, aber auch solche der Lunge, Leber, Niere und des Nervensystems folgen können.

Physiologi-
sche Eigen-
schaften.

Wird Quecksilber stark und anhaltend mit Wasser geschüttelt, oder wird es innig mit Fett verrieben, so wird es in ein feines, graues Pulver

Medizinische Verwendung des Quecksilbermetalles.

verwandelt. Eine solche Fettsalbe (*Unguentum cinereum*) findet ausgedehnte medizinische Verwendung gegen tierische Hautparasiten und als Spezifikum gegen Lues. Kolloidales Quecksilber ist ebenfalls zu medizinischen Zwecken als Hyrgol im Handel.

Quecksilber als Industrie- gift.

Das metallische Quecksilber ist verhältnismäßig harmlos, verglichen mit den löslichen Quecksilberverbindungen, weil es nur sehr schwer resorbiert wird, falls es sich nicht in sehr feiner Verteilung befindet; infolgedessen können sehr große Mengen flüssigen Quecksilbers ohne erheblichen Schaden eingenommen werden. Sehr gefährlich sind aber bereits die Dämpfe des Quecksilbers, und mit Recht hat man daher die Darstellung der Quecksilberspiegel durch sanitäre Vorschriften derartig erschwert, daß diese Industrie in Deutschland so gut wie vollständig verschwunden ist. Die Empfindlichkeit gegen Quecksilber ist übrigens individuell außerordentlich verschieden, was bei der sehr vielseitigen medizinischen Verwendung der Quecksilberpräparate wohl zu beachten ist.

Quecksilberspektrum.

Das Quecksilber liefert selbst bei sehr großer Verdünnung ein lichtstarkes, charakteristisches Spektrum (Tafel IV, S. 561). Konzentrierterer Quecksilberdampf leitet den elektrischen Strom sehr gut und gibt dabei ein etwas fahles, aber helles und an chemisch wirksamen Strahlen reiches Licht.

Quecksilberlampen.

Quecksilberlampen werden daher, namentlich zu photographischen Zwecken, neuerdings viel angewendet. Aus Hanauer Glas (S. 474) hergestellt, geben diese Lampen ein Licht, welches, ohne im ersten Augenblicke unangenehm empfunden zu werden, nachträglich sehr heftige Augenentzündungen verursacht. Gewöhnliches Glas genügt, um die schädlichen Strahlen, die zugleich die chemisch wirksamsten sind, abzuhalten. Mit einer Quecksilberlampe aus Hanauer Glas kann man photographisches Papier in wenigen Sekunden schwärzen, während eine durch einen Glasstreifen bedeckte Stelle des Papiers weiß bleibt.

Statistisches.

Die jährliche Weltproduktion an Quecksilber beträgt rund 3500 t bei einem Preise von 520 M. für 100 kg. Die Hauptproduktionsstätten sind Spanien und Nordamerika.

Amalgame.

Das Quecksilber legiert sich sehr leicht mit den meisten Metallen; man nennt die Quecksilberlegierungen Amalgame.

Natriumamalgam.

Das Natrium verbindet sich mit Quecksilber (mit größerer Heftigkeit als das Kalium) unter Feuererscheinung zu einem Amalgam, welches bereits bei 1 Proz. Natrium dickflüssig, bei 2 Proz. Natriumgehalt hart und fest ist. Verbindungen der Zusammensetzung Hg_2Na und $HgNa_2$ sind kristallisiert erhalten worden. Ersteren Körper erhält man leicht, wenn man Kochsalzlösung unter Anwendung einer Quecksilberkathode elektrolysiert. Man verwendet das Natriumamalgam in den Goldwäschereien als Zusatz zum Quecksilber und in der organischen Chemie als kräftiges Reduktionsmittel. Für letztere Verwendung bereitet man zweckmäßig ein 10prozentiges Amalgam, wie man es durch Eintragen von Natrium (300 g) in zum Sieden erhitztes Quecksilber (3 kg) im eisernen Deckelgefäß als ziemlich strengflüssige, nach dem Ausgießen auf ein Eisenblech sofort zu sehr harten Stücken erstarrende Legierung erhält.

Kadmiumamalgam.

Mit Säure frisch gereinigtes Zink amalgamiert sich sehr leicht beim Auftragen von Quecksilber mit der Bürste (S. 576). Eine Legierung von Cadmium mit Quecksilber hat in der Zahnheilkunde zum Plombieren der Zähne Anwendung gefunden; über weitere Amalgame vgl. bei Zinn, Kupfer, Silber.

Quecksilberoxydul.

Quecksilberoxydul Hg_2O erhält man durch Fällung eines Merkursalzes mit Kalilauge, Auswaschen und Trocknen des erhaltenen Nieder-

schlages, bei möglichst abgehaltenem Lichte. Es bildet ein schwarzes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches am Lichte sich rasch verändert, indem es in metallisches Quecksilber und Quecksilberoxyd zerfällt:



Auch durch gelindes Erwärmen, oder durch Reiben in einem Mörser erfolgt diese Zerlegung.

Quecksilberoxyd $\text{HgO} = 214,4$ wird durch längeres Erhitzen des Quecksilbers bei Luftzutritt erhalten (*Mercurius praecipitatus per se*); die günstigste Temperatur zur Vereinigung von Quecksilber mit Sauerstoff liegt oberhalb seines Siedepunktes, bei 450° . Auch durch Erhitzen von Merkuronitrat erhält man das rote Oxyd. Durch Fällung aus einem Quecksilberoxydsalz dargestellt, ist das Quecksilberoxyd dagegen ein gelbes Pulver. Beim Erhitzen wird es dunkelrot und zerfällt beim Glühen geradeauf in Sauerstoff und metallisches Quecksilber. Hierauf gründet sich seine Anwendung zur Darstellung reinen Sauerstoffgases. Auch durch das Sonnenlicht wird es teilweise zersetzt, indem es sich dabei schwarz färbt. Viele reduzierende Agenzien entziehen dem Quecksilberoxyd seinen Sauerstoff ganz oder zum Teil, zuweilen unter Explosion. In der älteren Medizin fand es unter dem Namen *Mercurius praecipitatus ruber* Anwendung.

Quecksilberoxyd.

Eine amalgamartige Verbindung des Quecksilbers mit Wasserstoff ist noch sehr ungenügend untersucht; Hydroxyde des Quecksilbers sind bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig. Bei -40° hat man aus alkoholischer Merkuronitratlösung mit alkoholischem Kali einen gelben Niederschlag erhalten, der vermutlich Quecksilberhydroxydul HgOH ist.

Quecksilber und Wasserstoff.

Ein Quecksilbernitrid Hg_2N_2 erhält man als sehr explosives rotbraunes Pulver beim Erhitzen von Quecksilberoxyd im Ammoniakgasstrome auf 100° . Das Merkursalz der Stickwasserstoffsäure HgN_2 ist ein kalomelartiges (S. 580), schwer lösliches, weißes Salz. Das Merkursalz der isountersalpetrigen Säure ist ganz unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren (S. 196); es fällt durch Merkurinitrat aus den Lösungen der freien Säure als schleimiger Niederschlag, der sich beim Trocknen gelb färbt und beim Reiben verpufft.

Stickstoffquecksilber.

Mit Salpetersäure bildet das metallische Quecksilber zunächst Salze des einwertigen Quecksilbers, Merkuronitrit HgNO_2 und Merkuronitrat HgNO_3 ; erst bei der Einwirkung überschüssiger konzentrierter Salpetersäure oxydieren sich diese zu Merkurinitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

Merkuronitrit HgNO_2 erhält man nach RAY durch mehrtägiges Digerieren von Salpetersäure (spezifisches Gewicht 1,041) mit Quecksilber bei Zimmertemperatur. Es ist schwer löslich und in feuchtem Zustande sehr zersetzlich, läßt sich aber aus viel heißem Wasser umkrystallisieren.

Merkuronitrit.

Merkuronitrat (salpetersaures Quecksilberoxydul) $2\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ bildet große, wasserhelle, rhombische Tafeln, in Wasser löslich; da es sich leicht oxydiert, bewahrt man die Lösung über metallischem Quecksilber auf.

Merkuronitrat.

Merkurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd) $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ wird durch Auflösen von Quecksilber in überschüssiger kon-

Merkurinitrat.

zentrierter Salpetersäure und Abkühlen der konzentrierten Lösung auf -15° in großen farblosen, rhombischen Krystallen erhalten; es geht sehr leicht in schwer lösliche basische Salze über.

Schwefel-
quecksilber.

Das Quecksilber bildet nur ein Sulfid, das Merkurisulfid HgS , welches in einer schwarzen und in einer roten krystallisierten Modifikation erhalten werden kann.

*Aethiops
mineralis.*

In der schwarzen amorphen Modifikation erhält man es durch Zusammenreiben oder Erhitzen von Schwefel mit Quecksilber (*Aethiops mineralis*), ferner durch Fällung einer Quecksilberoxydlösung mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas.

Zinnober.

In der roten Modifikation bildet es den Zinnober. Der Zinnober ist das wichtigste und am häufigsten vorkommende Quecksilbererz. Er bildet derbe, körnige, schwere Massen von dunkelroter Farbe, oder diamantglänzende hexagonale Krystalle, welche derselben Klasse angehören wie der Quarz (S. 473) und auch in der Richtung der Hauptachse Zirkularpolarisation zeigen. In Ätzalkalien ist gefälltes Schwefelquecksilber bei Gegenwart von Schwefelalkali löslich und scheidet sich aus dieser Lösung beim Stehen in der Wärme unter Luftzutritt krystallinisch ab. Der so dargestellte künstliche Zinnober bildet dunkelrote Massen, die zerrieben ein prächtig rotes Pulver geben. Tetraëdrisches Schwefelquecksilber findet sich in Kalifornien als Metacinnabarit.

Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt das Quecksilbersulfid mit blauer Flamme, indem Schwefeldioxyd entweicht und das frei werdende Quecksilber sich verflüchtigt. Durch Wasserstoff, Kohle und viele Metalle, wie Eisen, wird es zersetzt; von Säuren wird es nicht angegriffen, von Königswasser dagegen leicht aufgelöst.

Selen-
quecksilber.

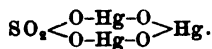
Selenquecksilber $HgSe$ findet sich in der Natur tetraëdrisch krystallisiert als Tiemannit (Harz, Kalifornien, Utah) sowie in isomorpher Mischung mit Quecksilbersulfid als Onofrit.

Merkuro-
sulfat und
Merkuri-
sulfat.

Mit der Schwefelsäure bildet das Quecksilber Salze, welche sich von den übrigen Quecksilberverbindungen durch eine verhältnismäßig hohe Glühbeständigkeit unterscheiden; das Merkurosulfat Hg_2SO_4 bildet sich unter Entwicklung von Schwefeldioxyd beim Lösen von metallischem Quecksilber in heißer, konzentrierter Schwefelsäure, das Merkurisulfat $HgSO_4$ beim Abrauchen dieser Lösung.

*Turpethum
minerals.*

Ein basisches, in der Pharmazie unter dem Namen *Turpethum minerals* bekanntes, früher als Heilmittel angewandtes, schwefelsaures Salz wird durch Behandlung des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit viel Wasser als lebhaft zitronengelbes, in Wasser unlösliches Pulver erhalten. Dieselbe Verbindung erhält man durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd mit schwefelsaurem Natrium in der Hitze. Ihre empirische Formel ist Hg_2SO_6 ; sie kann betrachtet werden als die Verbindung:



Queck-
silber-
chlorür.

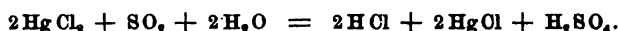
Das Quecksilberchlorür (Merkurochlorid, Kalomel, *Hydrargyrum muriaticum mite*) $HgCl = 233,7$ kommt als seltenes Mineral, Quecksilberhornerz, in der Natur vor.

Quecksilberchlorür kann auf verschiedene Weise bereitet werden. In der Pharmazie unterscheidet man die Darstellung desselben auf nassem und auf trockenem Wege. a) Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Auflösung von Merkuronitrat mit Kochsalzlösung und gutes Auswaschen des erhaltenen Niederschlages, der getrocknet ein schweres, sehr feines, gelblichweißes Pulver darstellt:



Das auf diesem Wege dargestellte Präparat übt erfahrungsgemäß eine viel heftigere arzneiliche Wirkung aus, wie das auf trockenem Wege bereitete, wovon der Grund in seiner feinen Verteilung und der dadurch bedingten rascheren und reichlicheren Umwandlung in Quecksilberchlorid zu suchen sein dürfte. b) Auf trockenem Wege erhält man Kalomel durch Sublimation eines innigen Gemisches von Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber und sorgfältiges Auswaschen des fein gepulverten Chlorürs mit Wasser, um sämtliches etwa noch beigemengte Quecksilberchlorid zu entfernen. Das auf dem Wege der Sublimation bereitete wirkt milder als das auf nassem Wege hergestellte.

Auch auf nassem Wege kann man Kalomel krystallisiert erhalten, indem man durch eine Auflösung von Quecksilberchlorid, die auf + 50 bis 60° erwärmt ist, Schwefeldioxydgas leitet:



Quecksilberchlorür bildet entweder (durch Sublimation dargestellt) eine schwere, glänzend weiße, faserig-krystallinische, durchscheinende Masse, Krystalle des tetragonalen Systems, oder (durch Fällung erhalten) ein schweres, gelblichweißes Pulver, in Wasser so gut wie unlöslich, geschmack- und geruchlos, etwas lichtempfindlich. Das Quecksilberchlorür ist in der Hitze ohne Zersetzung flüchtig; das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel HgCl (Fileti).

Eigen-
schaften.

Diese Dampfdichte des Kalomels ist der sicherste Beweis für eine einfache Konstitution der Merkursalze und gegen die öfter gehörte Anschauung, daß die Formeln dieser Salze verdoppelt werden müßten. Daran ändert auch die Tatsache nichts, daß das freie Merkurion Hg^+ in wässriger Lösung unbeständig ist und sich zu dem Ion Hg^+-Hg^+ polymerisiert (Ogg).

Konstitu-
tion der
Merku-
rsalze.

Beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure zerfällt Kalomel in Quecksilberchlorid und metallisches Quecksilber. Auch Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorammonium wirken in wässriger Lösung auf Quecksilberchlorür derart ein, daß Quecksilberchlorid entsteht, welches sich mit den angewendeten Chlorometallen zu löslichen Doppelchloriden vereinigt, ein Umstand, der in ärztlicher Beziehung von Wichtigkeit ist, da das Quecksilberchlorid und seine Verbindungen sehr heftige Gifte sind, und daher neben Kalomel niemals eines der genannten Chlormetalle und namentlich nicht Salmiak verordnet werden sollte. Zwar ist die Einwirkung der Chlormetalle der Alkalien auf Kalomel bei gewöhnlicher Temperatur eine höchst geringfügige, aber innerhalb des Organismus sind Bedingungen gegeben, welche die Umsetzung des Quecksilberchlorürs in Chlorid beschleunigen.

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid, Sublimat, *Hydrargyrum muriatricum corrosivum*) $\text{HgCl}_2 = 268,9$ wird durch Sublimation von

Queck-
silber-
chlorid.

Merkurisulfat mit Chlornatrium dargestellt. 100 g Wasser lösen bei 100° 54 g, bei 20° 7,4 g; auch in Alkohol (3 Tle.), Äther (4 Tle.), sowie in ätherischen Ölen ist das Quecksilberchlorid löslich. Die wässerigen Lösungen zeichnen sich durch ein außerordentlich geringes elektrisches Leitvermögen aus (molares Leitvermögen einer fünfprozentigen Lösung 2,2, gegenüber 142,5 beim Chlorzink und 99,1 beim Chlorkalium). Es krystallisiert aus Wasser in langen, weißen, glänzenden Prismen des rhombischen Systems, schmilzt in der Hitze und verflüchtigt sich schon bei etwa 300° unzersetzt. Das Volumgewicht seines Dampfes entspricht der Formel HgCl_2 . Die wässrige Lösung rötet Lackmus und schmeckt scharf, ätzend, metallisch. Viele Metalle und andere reduzierende Agentien entziehen dem Quecksilberchloride Chlor und verwandeln es in Chlorür, dann in metallisches Quecksilber. Mit metallischem Quecksilber zusammengerieben, wird es unmittelbar in Quecksilberchlorür verwandelt.

Anwendung.

Das Sublimat ist das sicherste und zuverlässigste Antiseptikum und findet daher trotz seiner giftigen und ätzenden Eigenschaften und trotz des unangenehmen Umstandes, daß es auf die Hornsubstanz der Fingernägel einwirkt und sie rissig macht, eine sehr ausgedehnte Anwendung zur Sterilisierung der Hände und Instrumente vor Operationen und auch zur Desinfektion von Wundflächen und Körperhöhlen. Außerdem wird es gebraucht, um anatomische Präparate, ausgestopfte Tiere und dergleichen in naturwissenschaftlichen Sammlungen vor der Fäulnis zu schützen, was dadurch geschieht, daß man diese Gegenstände mit Sublimatlösung befeuchtet oder Sublimatlösung einspritzt. Anwendung hat es ferner zum Konservieren des Bauholzes, namentlich der Eisenbahnschwellen, gefunden.

Verbindungen des Quecksilberchlorids.

Quecksilberchlorid geht mit Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Phosphorquecksilber, Jodquecksilber und mit Chlormetallen chemische Verbindungen in verschiedenen Verhältnissen ein, so namentlich mit Chlornatrium, Chlorkalium und Chlorammonium. Kaustisches Ammoniak fällt aus seiner Auflösung einen weißen Niederschlag: $\text{N Hg H}_2\text{Cl}$, der dieser Formel zufolge als Chlorammonium betrachtet werden kann, in welchem 2 Atome H durch 1 Atom Hg vertreten sind (unschmelzbares weißes Präzipitat). Beim Erhitzen zerfällt es, ohne zu schmelzen, in Kalomel, Stickgas und Ammoniakgas. Bei Gegenwart von viel Salmiak entsteht dagegen das schmelzbare Präzipitat $\text{Hg}(\text{NH}_2\text{Cl})_2$ (Hofmann und Marburg).

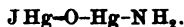
Bromquecksilber.

Beim Schütteln von Quecksilber mit Bromwasser bildet sich leicht Quecksilberbromür HgBr in Form weißer unlöslicher Kryställchen, die mit überschüssigem Brom in der Wärme bei Lichtabschluß allmählich in das lösliche Quecksilberbromid HgBr_2 übergehen. Aus den Verbindungen mit Quecksilber kann das Brom selbst durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure nicht ausgetrieben werden, wohl aber durch Chlorwasser.

Quecksilberjodür.

Das Quecksilberjodür HgJ , durch Fällen eines Merkursalzes mit Jodkalium oder Jodnatrium dargestellt, bildet ein schweres, schmutziggroünes Pulver, welches in Wasser und in Weingeist unlöslich ist, sich am Lichte schwärzt und sich beim Erhitzen in Quecksilberjodid und metallisches Quecksilber zersetzt.

Quecksilberjodid HgJ_2 findet sich in Mexiko in dunkelroten, spitzen Bipyramiden des tetragonalen Systems (S. 87, Kl. 12); in derselben Form erhält man es durch Zusammenreiben von Quecksilber mit der berechneten Menge Jod. Fällt man dagegen eine Sublimatlösung mit Jodkalium oder krystallisiert man Quecksilberjodid aus heißem Naphtalin um, so erhält man zunächst gelbe Krystalle des rhombischen Systems (S. 87, Kl. 15). Auch beim trockenen Erhitzen schmilzt das rote Quecksilberjodid zu einer gelben Flüssigkeit und sublimiert in der gelben Form. Unterhalb der Umwandlungstemperatur (S. 252), die bei 127° liegt, geht die gelbe Modifikation bei der geringsten Erschütterung sehr rasch in die rote über; dies läßt sich am besten bei dem auf S. 332, Fig. 152 beschriebenen Versuche beobachten. Quecksilberjodid ist in Wasser wenig, in kochendem starkem Weingeist leicht löslich. Auch in Quecksilberchlorid- und Jodkaliumlösungen ist es in reichlicher Menge löslich, indem es mit diesen Verbindungen lösliche Doppelsalze bildet. Zur Darstellung einer solchen Lösung werden 2 g Jodkalium in 5 cem Wasser gelöst, Quecksilberjodid so lange zugegeben, bis auch bei gelindem Erwärmen ein Teil des schweren roten Pulvers ungelöst bleibt, und nach dem Erkalten mit 20 cem Wasser verdünnt. Nach einiger Zeit filtriert man und gibt zu 20 cem Filtrat 30 cem konzentrierte Kalilauge (1:2). Dieses Nessler'sche Reagens gibt mit Ammoniak oder Ammoniumsalzen schon in den verdünntesten Lösungen einen rötlichbraunen Niederschlag von der Zusammensetzung:



Andere Quecksilbersalze geben mit freiem Ammoniak ebenfalls in sehr verdünnter Lösung Fällungen: Sublimat einen weißen, Mercurnitrat einen schwarzen Niederschlag.

Das Quecksilbersalz der Knallsäure $Hg(CNO)_2$ (S. 463) erhält man aus einer Lösung von Quecksilber in konzentrierter Salpetersäure durch Eingießen in Weingeist. Es tritt eine stürmische Reaktion ein, die man durch Zusatz von viel kaltem Weingeist mäßigt. Das Salz krystallisiert beim Erkalten direkt oder auf Wasserzusatz in weißen Krystallen von metallisch süßlichem Geschmack. In trockenem Zustande explodiert es mit größter Heftigkeit beim Erhitzen auf 187° , durch Stoß und Schlag, durch brennenden Zunder oder durch den elektrischen Funken. Es führt den Namen Knallquecksilber.

Das Knallquecksilber ist von größter Wichtigkeit für die Brisanztechnik, weil seine Explosionswelle imstande ist, nicht nur Pikrinsäure und Nitroglycerin oder Dynamit, sondern die noch sehr viel schwieriger explodierenden ammoniumnitratfreien Sprengstoffe (Roborit) zur spontanen Zersetzung anzuregen. Es dient daher ganz allgemein als Zünder für Sprengstoffe; zu diesem Zwecke knetet man das feuchte Knallquecksilber mit Leimlösung und Kaliumchlorat zusammen und körnt es, indem man die feuchte Masse durch ein feinnaschiges Sieb hindurchdrückt. Nach dem Trocknen wird der Staub mit Handsieben abgeseiht und das körnige Pulver in Glasflaschen mit Gummikappen bis zur Verwendung für Zündhütchen aufbewahrt. Diese Operationen gehören freilich zu den gefährlichsten der gesamte Brisanztechnik.

Der Zinnober wurde schon von den Alten als Farbe angewendet, das Metall findet sich zuerst bei Aristoteles erwähnt. Von den übrigen Verbindungen des Quecksilbers sind Sublimat und Kalomel die am längsten gekannten. Paracelsus (1493 bis 1541) machte sehr

kühne Kuren mit Quecksilberpräparaten und führte diese so dauernd in den Arzneischatz ein. Braune in Petersburg brachte das Metall zuerst durch Kältemischungen im Jahre 1759 zum Erstarren.

Beryllium, Be.

Synonyma: Glycium, Glycinium (lat.); Glucinium (franz.);
Глиций (glizi, russ.); Berilio (span.).

Atomgewicht Be = 9,01. Schmelzpunkt gegen 1000°. Spezifisches Gewicht 1,6.

Vor-
kommen.

Beryllium kommt in der Natur nur in Verbindung mit Sauerstoff in einigen selteneren Mineralien vor, so im Phenakit, Beryll, Euklas, Chrysoberyll, Helvin.

Eigen-
schaften.

Durch Elektrolysieren von Beryllerde oder Chrysoberyll bei Weißglut (Liebmann) oder durch Reduktion des Oxyds mit Magnesiumpulver gewinnt man metallisches Beryllium als zinkweißes, hämmerbares, duktiles Metall; es schmilzt etwas leichter als Silber, ist an der Luft unveränderlich, oxydiert sich auch in Glühhitze nur oberflächlich, zersetzt das Wasser nicht bei gewöhnlicher und nicht bei höherer Temperatur, verbrennt beim Erhitzen im Chlorgase zu Chlorberyllium. Salzsäure löst das Beryllium leicht auf, ebenso Schwefelsäure; Salpetersäure dagegen greift es wenig an. Von Kalilauge wird es leicht unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst. Silicium gibt damit eine spröde Legierung.

Beryllerde.

Das Berylliumoxyd BeO (Beryllerde) ist äußerlich der Magnesia ähnlich, besitzt aber viel schwächer basische und dafür nebenbei auch ganz schwach saure Eigenschaften, die sich dadurch dokumentieren, daß die Beryllerde beim Schmelzen mit Ätzalkalien eine wasserlösliche Verbindung liefert. Diese Verbindung ist aber äußerst unbeständig; kocht man die mit kaltem Wasser erhaltene Lösung, so fällt Berylliumhydroxyd $\text{Be}(\text{OH})_2$. Auch in siedender konzentrierter Schwefelsäure ist das Berylliumoxyd löslich: das Berylliumsulfat BeSO_4 kann, wie das Bittersalz, 7 Mol. Krystallwasser binden, erscheint aber in der Regel nach der Formel $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Es neigt zur Bildung basischer Salze und bildet mit den Alkalisulfaten eine Reihe von meist leicht löslichen Doppelsalzen.

Beryllium-
sulfat.

Chlor-
beryllium.

Chlorberyllium BeCl_2 , sublimierbare, farblose, glänzende Nadeln, an der Luft zerfließlich, bildet sich durch direkte Vereinigung von Chlor mit Beryllium, wird aber zweckmäßig wie Aluminiumchlorid (vgl. S. 594) dargestellt.

Beryllium
und Kohlen-
stoff.

Berylliumkarbonat gibt bei der Einwirkung überschüssiger Fettsäuren (Ameisensäure, Essigsäure) höchst merkwürdige sublimierbare Verbindungen von unbekannter Konstitution (Lacombe); sie enthalten vier Atome Beryllium neben sechs Säureresten im Molekül und sind unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

Natürliche
Silikate des
Berylliums.

Das Beryllium bildet stark lichtbrechende Silikate und Doppelsilikate, welche als Edelsteine geschätzt werden. Der im reinen Zustande brillantähnliche wasserhelle Phenakit ist das reine Orthosilikat Be_2SiO_4 ; Euklas, Beryll und Smaragd enthalten außerdem Aluminiumsilikat, während der Chrysoberyll ein Berylliumaluminat ist (vgl. S. 592).

Die Beryllerde wurde 1797 von Vauquelin entdeckt, Berylliummetall wurde von Wöhler und Bussy 1828 isoliert, 1854 aber von Debray in größerem Maßstabe dargestellt. Geschichtliches.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Magnesiumgruppe.

Die Metalle der Magnesiumgruppe sind in erster Linie durch das verschiedene Verhalten ihrer Sulfide voneinander zu unterscheiden. Während das Magnesium und das Beryllium mit Schwefel nur äußerst unbeständige Verbindungen liefern, lassen sich Zink, Kadmium und Quecksilber in Form unlöslicher Sulfide ZnS , CdS , HgS aus ihrer wässrigen Lösung niederschlagen, und das weiße Zinksulfid ist mit dem hochgelben Kadmiumsulfid, dieses wieder mit dem schwarzen Quecksilbersulfid nicht zu verwechseln. Auch für die Scheidung dieser drei chemisch so nahe verwandten Elemente bieten die Sulfide einen sehr willkommenen Ausgangspunkt. Denn das Schwefelzink ist schon in ganz verdünnten Mineralsäuren so leicht löslich, daß es aus mit Salzsäure angesauerter Lösung durch Schwefelwasserstoff überhaupt nicht herausfällt, so daß man unter solchen Umständen nur das Kadmium und das Quecksilber als Sulfide erhält. Von diesen löst sich das Schwefelkadmium in konzentrierter Salzsäure leicht auf, während das Schwefelquecksilber, einmal gefällt, selbst ganz konzentrierten Mineralsäuren (mit Ausnahme des Königswassers) widersteht, aus schwefelalkalischer Lösung (S. 580) aber durch Chlorammonium quantitativ fällbar ist. Von der Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs und der Reduzierbarkeit der Merkurverbindungen zieht man in der Analyse Nutzen, indem man zur Erkennung von Quecksilberverbindungen das Zinnchlorür, zu ihrer quantitativen Bestimmung dagegen phosphorige oder unterphosphorige Säure (S. 351, 352) als Reduktionsmittel verwendet. Für die Magnesiumsalze pflegt man sich zur Abscheidung und Erkennung des gut krystallisierenden Ammoniummagnesiumphosphats $NH_4MgPO_4 + 6H_2O$ zu bedienen, welches man zur Gewichtsbestimmung durch Glühen in Magnesiumpyrophosphat $Mg_2P_2O_7$ überführt. Indessen kann man aus nicht zu verdünnter Lösung und das Magnesium auch sehr gut mit Natronlauge als Hydroxyd fällen, welches beim Glühen in Oxyd übergeht und als solches gewogen wird. Eine Verwechslung des seltenen Berylliumoxyds mit der Magnesia wird sich dabei leicht vermeiden lassen, wenn man berücksichtigt, daß die Beryllerde nicht, wie die Magnesia, alkalisch reagiert, im geglühten Zustande sich in verdünnten Säuren kaum auflöst, dagegen aber durch Schmelzen mit Ätzalkalien in lösliche Form übergeht. Auch sind die Magnesiumsalze durch bitteren, die Berylliumsalze dagegen durch süßen Geschmack ausgezeichnet (daher die Namen „Bittererde“ und „Glycinium“). Analytisches.
Scheidung des Zinks, Kadmiums, Quecksilbers.
Abscheidung des Magnesiums
und
Berylliums.

IV. Gruppe.

Erdmetalle.**Aluminium, Al.**

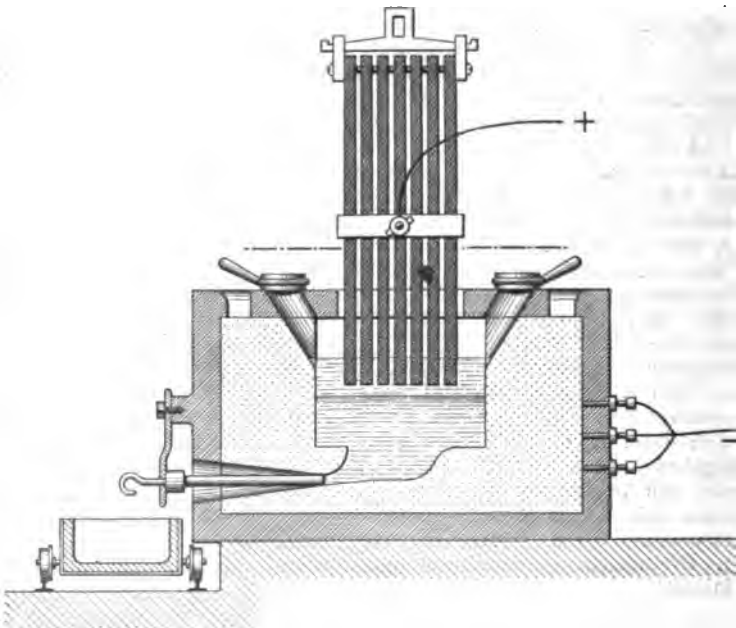
Synonyma: Tonsilber; Глини́й (glini, russ.); Aluminio (span.).

Atomgewicht Al = 26,91. Schmelzpunkt gegen 660°. Spezifisches Gewicht 2,6 bis 2,7. Dreiwertig.

Vorkommen
und Gewinnung.

Obwohl das Aluminium das häufigste von allen Metallen ist und infolge seines regelmäßigen reichlichen Vorkommens in allen älteren Felsarten (vgl. S. 596) und deren Zersetzungsprodukten (Ton, Ton-

Fig. 270.



Aluminiumdarstellung (Aufriß).

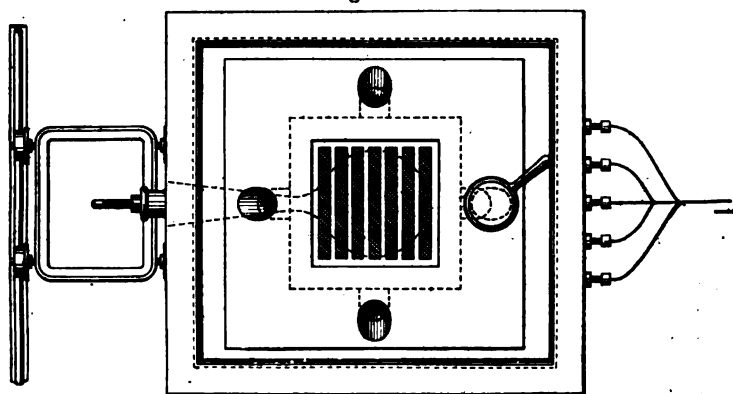
schiefer, Mergel) nicht weniger als 7,81 Proz. der festen Erdkruste ausmacht (S. 61), so ist doch das Metall, welches der Reduktion aus seinen Verbindungen einen sehr großen Widerstand entgegensetzt, verhältnismäßig spät bekannt geworden, und erst in neuerer Zeit wird es im größeren Maßstabe auf elektrolytischem Wege dargestellt.

Dies ist freilich nur bei Benutzung billigster Energiequellen (großer Wasserkräfte) in lukrativer Weise durchführbar, da mit einer elektrischen Pferdekraftstunde (S. 20) nur 25 g Aluminium gewonnen werden. Bei Überwindung der chemischen Energie, die 1 kg Aluminium an Fluor oder an Sauerstoff kettet, wird also eine Arbeit geleistet, welche vergleichbar ist der von 40 Pferden in einer Stunde geleisteten Arbeit.

Als Ausgangsmaterialien dienen Kryolith, den man durch Zugabe von Chlornatrium noch leichter schmelzbar machen kann, und reine Tonerde, die in das geschmolzene Kryolithbad in dem Maße eingetragen wird, als dieses durch die an der Kathode stattfindende Metallabscheidung ärmer an Aluminium wird. Darstellung.

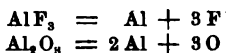
Einen elektrischen Ofen für Aluminiumdarstellung nach Heroult zeigt Fig. 270 und 271. Die Graphitfütterung des Ofens bildet die Kathode, während die Anode von einem Bündel von Kohlenstäben bzw. Kohlenplatten gebildet wird, denen durch einen massiven Kupferkontakt der Strom zugeführt wird, der, um rationell zu arbeiten, eine Intensität von mindestens 4000 Ampère besitzen muß. Während sich an der Sohle des Ofens das

Fig. 271.



Aluminiumdarstellung (Grundriß).

Metall ansammelt, welches von Zeit zu Zeit abgestochen werden kann, tritt an der Kohlenanode nach den Gleichungen



Fluor und Sauerstoff auf, welche sich aber nicht im freien Zustande entwickeln. Der Sauerstoff bildet mit dem Anodenmaterial Kohlenoxyd, das Fluor Fluorkohlenstoff CF_4 (S. 468).

Das Aluminium ist ein silberweißes, mitunter in Oktaedern (Rinne) Eigen- kristallisierendes Metall mit etwas bläulichem Scheine, von starkem schaften. Metallglanze und schönem Silberklange. Es ist duktil und hämmerbar, seine Dehnbarkeit steht jener des Goldes und Silbers am nächsten; es läßt sich zu den feinsten Drähten ausziehen, zu den dünnsten Blechen und Blättern (Blattaluminium) aushämmern und walzen. Das Aluminium besitzt etwa die Härte des reinen Silbers, läßt sich feilen

und wird durch Hämmern elastischer. Sein spezifisches Gewicht ist in ziemlich hohem Grade von dem Drucke abhängig, dem man das Metall ausgesetzt hat; bei 22° zeigt das gegossene Aluminium das spezifische Gewicht 2,64, das gehämmerte 2,68 und das zu Draht ausgezogene 2,70. Sein Atomgewicht ist vielleicht noch etwas niedriger, als gegenwärtig angenommen wird; Thomsen fand neuerdings bei direkter Bestimmung des Gewichtsverhältnisses von Wasserstoff zu Aluminium: Al = 26,77.

Atom-
gewicht.

Elektrisches
Verhalten.

Aluminium ist nicht magnetisch und leitet den elektrischen Strom drei- bis viermal besser als Eisen vom gleichen Querschnitt; nach Gewicht berechnet besitzt das Aluminium von allen Gebrauchsmetallen überhaupt den geringsten Widerstand, so daß man es zu Zeiten hoher Kupferpreise bereits für Starkstromleitungen verwendet hat. Dabei darf kein fremdes Metall zum Löten benutzt werden, da Lötstellen infolge des elektromotorischen Verhaltens des Aluminiums gegen das Lot schnell zerstört werden. Die Anwendung eines Lötmetalls ist aber auch nicht notwendig, da das Aluminium sich sehr vollkommen schweißen läßt (Heräus).

Fig. 272.



Aluminiumdreifuß.

($\frac{1}{3}$ der natürl. Größe.)

Wärmeleit-
vermögen.

Entsprechend der guten Leitfähigkeit für den elektrischen Strom besitzt das Metall auch eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit, welche seiner Verwendung im Laboratorium sehr zu statten kommt. Zum Kalzinieren von Zinksulfat, Kupfersulfat, Mangansulfat zwecks analytischer Wägung und zu vielen anderen Zwecken dient vorteilhaft ein Aluminiumdreieck mit abwärts gebogenen Ecken (Fig. 272), welches auf einen Dessauer Kocher (Fig. 216, S. 457) aufgesetzt wird. Die obere Fläche wird sehr gleichmäßig heiß, und in den aufgesetzten Platin- oder Porzellangefäßen erfolgt daher das Abdampfen und Trocknen des Inhaltes ruhig und verlustlos.

Chemische
Eigen-
schaften.

Das Aluminium unterscheidet sich von den bisher abgehandelten Leichtmetallen durch eine gewisse Beständigkeit. Es oxydiert sich in kompaktem Zustande an der Luft weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Glühen, ja selbst im Sauerstoffgase oxydiert es sich dann nur oberflächlich. In der Form von Blattaluminium dagegen verbrennt es im Sauerstoffgase mit blendender Lichterscheinung, und feiner Aluminiumdraht verbrennt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Aluminiumoxyd und Aluminiumnitrid. Auch im Wasserdampf brennt entzündetes Aluminium mit glänzender Lichterscheinung unter Bildung von Wasserstoffgas (Matignon). Konzentrierte wie verdünnte Salpetersäure sind ohne Einwirkung auf das Metall, welches sich dagegen in Salzsäure sowie in Ätzalkalilaugen leicht unter Wasserstoffentwicklung auflöst. Reines Aluminium ist auch sehr beständig gegen verdünnte organische Säuren, während ein Natriumgehalt des Metalles, der bei den älteren technischen Produkten nicht selten 0,1 bis 0,3 Proz. betrug, natürlich sehr ungünstig auf seine Beständigkeit einwirkt.

Die Eigenschaften des Aluminiumatoms sind wesentlich andere, als man nach diesen Erscheinungen, die bei dem kompakten Metalle beobachtet werden, annehmen sollte. Eine ungeheure Energie schlummert in dem metallischen Aluminium (vgl. oben bei Gewinnung des Aluminiums) und kommt für gewöhnlich nur durch den mehr zufälligen Umstand nicht zur Geltung, daß sich das Metall an der Luft sofort mit einem äußerst dünnen, durchsichtigen und unsichtbaren, aber doch ungemein widerstandsfähigen Oxydhäutchen bedeckt, das sich auch bei der Bearbeitung des Metalles auf den frischen blanken Flächen sofort wieder herstellt und das Metall gegen die Einwirkung der Luft und des Wassers passiv macht.

Passivität
des Ge-
brauchsalu-
miniums.

Sobald dieses Oxydhäutchen zerrissen wird, was z. B. durch Anätzen des Aluminiums mit Quecksilberchloridlösung geschehen kann, so zeigt das Metall eine ganz außerordentliche Reaktionsfähigkeit, zersetzt das Wasser spontan in stürmischer Reaktion unter starker Wärmeentwicklung und entzündet sich an feuchter Luft. Amalgamierte Aluminiumspäne dienen daher als Trockenmittel für Alkohol und Äther sowie als neutrales Reduktionsmittel in der organischen Chemie.

Aktives
Aluminium.

Entölte Aluminiumspäne werden mit Natronlauge angeätzt, mit Wasser abgespült und zweimal je zwei Minuten mit $\frac{1}{2}$ prozentiger Quecksilberchloridlösung behandelt. Dann wäscht man wieder mit kaltem Wasser und trocknet, sobald die nun reaktionsfähig gewordenen Späne das Wasser zu zersetzen anfangen, durch Waschen mit Alkohol, Äther und Petroläther. Man bewahrt das amalgamierte Aluminium unter Petroläther auf.

Darstellung
amalgamier-
ten Alumi-
niums.

Feines Aluminiumpulver gibt mit Ammoniumnitrat eine sehr brisante Mischung (Aluminiumsprengstoffe). Auch wirkt geschmolzenes Aluminium außerordentlich energisch auf die meisten Oxyde ein, in ähnlicher Weise, wie dies beim Magnesium der Fall ist; ja das Aluminiummetall reduziert sogar viele Metalloxyde, die sonst nur im elektrischen Ofen zu reduzieren sind. Ein Gemisch von Aluminiumgries (feinkörnigem Bohaluminium) mit Eisenoxyd (Thermit) kann durch einen brennenden Magnesiumdraht oder durch eine aus Baryumsuperoxyd und Magnesiumpulver bestehende Zündkirsche in Reaktion gebracht werden und setzt sich dann so lebhaft um, daß die Temperatur auf hellste Weißglut (etwa 3000°) steigt. Der pyrometrische Effekt ist hier viel höher als bei dem Schnellfluß (S. 499); nicht nur das durch die Reduktion entstehende Eisen schmilzt sofort zum Regulus zusammen, sondern auch das gebildete Aluminiumoxyd wird bei der außerordentlich hohen Temperatur zur leichtflüssigen, auf dem Metall schwimmenden Schlacke, welche beim Abkühlen zu Kristallen von Korund erstarrt. Auf diese Reaktion gründet sich das Goldschmidt'sche Schweißverfahren.

Spreng-
wirkung.

Gold-
schmidt's
thermo-
chemische
Methoden.

Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt, hierauf von ihm 1845 in kompaktem Zustande erhalten. In größerem Maßstabe erhielt es 1854 H. Sainte-Claire Deville; zur gleichen Zeit wurde es von Bunsen auf elektrolytischem Wege abgeschieden. 1855 stellte es H. Rose aus Kryolith dar. Seitdem ist der Preis des Aluminiums zuerst durch die auf Veranlassung Napoleons III. von Deville angestellten Bemühungen wesentlich gesunken; Devilles Bestrebungen liefen darauf hinaus, metallisches Natrium und Aluminiumchlorid möglichst wohlfeil zu beschaffen und diese Substanzen im großen miteinander umzusetzen. Dieses Verfahren leidet aber an dem prinzipiellen Fehler, daß die Ausbeute an Aluminium zu gering ist; theoretisch können im günstigsten Falle bei Anwendung von 69 kg Natrium nur 27 kg Aluminium erhalten werden. Ein weiterer erheblicher Preissturz, der die Einführung des Aluminiums als Gebrauchsmetall ermöglichte, fand erst nach der Ausarbeitung und Einführung des elektrolytischen Verfahrens im letzten Jahrzehnt des verflorenen Jahrhunderts statt.

Geschicht-
liches.

Statistisches.

Jahr	Produktion in Tonnen.	Preis pro Kilogramm Mark
1855	—	2400
1856	—	300
1889	92 $\frac{1}{2}$	50
1899	8 948	2
1900	11 500	1,8
1905	—	2,5.

Der Preis des Aluminiums ist also jetzt wenig höher als der Marktpreis des Kupfers, bei welchem infolge seines hohen spezifischen Gewichtes doch viel größere Mengen zur Herstellung der Geräte erforderlich sind. Auf das Volumen berechnet stellt sich das Aluminium jetzt kaum teurer als das Zink. Minet berechnet die Selbstkosten für die Darstellung von Aluminium unter günstigsten Verhältnissen zu 35 Pfennigen pro Kilogramm.

Verwendung.

Das Aluminium eignet sich wegen seiner Leichtigkeit, Zähigkeit, seiner ziemlich guten Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und chemische Einflüsse nach vielen Richtungen als Gebrauchsmetall; man stellt daraus Kochgeschirre aller Art, Feldflaschen, Boote und mannigfaltige kleine Gebrauchsgegenstände her. Das Blattaluminium hat im Buchdruck und für Papier- und Glasdekoration das an der Luft sich schwärzende Blattsilber völlig verdrängt. Bei elektrischen Einflüssen zeigt Aluminium eine Widerstandsfähigkeit, die diejenige des Platins vielleicht noch übertrifft (Verwendung zu Poldrähnen in Plückeröhren). Für den Haus- und Küchengebrauch empfiehlt es sich auch gegenüber dem Kupfer und namentlich gegenüber dem sehr giftigen Nickel durch seine physiologische Harmlosigkeit, und für große Kochgeschirre durch seine Leichtigkeit, verbunden mit guter Leitfähigkeit für die Wärme (S. 588). In vielen Fällen (für Buchereinbände, Dekorationen, Schachtelfabrikation) ist vielleicht der Karton mit Vorteil durch das nicht feuergefährliche Aluminium zu ersetzen. — Ein erheblicher Teil des gegenwärtig produzierten Aluminiums wird auch in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Güsse, sowie für Aluminiumlegierungen verbraucht.

Magnalium.

Legierungen von Aluminium mit 10 bis 25 Proz. Magnesium sind noch leichter als Reinaluminium und dabei viel weniger weich (Mach); man hat sie versuchsweise als Magnalium in den Handel gebracht. Magnesiumreiches Magnalium dient als Spiegelmetall (vgl. bei Silber), wegen seiner außerordentlichen Härte und Polierbarkeit. Sehr zäh ist dagegen die Legierung des Aluminiums mit 5 Proz. Kadmium, die für militärische Zwecke Verwendung finden könnte, wenn Kadmium in genügender Menge zu beschaffen wäre.

Legierung
mit
Kadmium.

Verbindungen des Aluminiums mit Sauerstoff und Wasserstoff.

Das Aluminiumsesquioxyd, $\text{Al}_2\text{O}_3 = 101,46$, bildet im kristallisierten Zustande den Korund, dessen Varietäten Saphir (blau) und Rubin (rot) kostbare Edelsteine sind. Er kristallisiert hexagonal (S. 87, Kl. 7).

Aluminium-
sesquioxyd.
Saphir.
Rubin.

Der gemeine Korund ist durch Eisenoxyd undurchsichtig, der Schmirgel enthält außer Eisenoxyd auch noch Quarz beigemischt. Korund läßt sich künstlich darstellen durch Einwirkung von Borsäure auf Fluoraluminium in sehr hohen Hitzegraden; Rubin und Saphir in ähnlicher Weise, indem man obiger Mischung etwas Fluorchrom zusetzt. Auch bei den Goldschmidt'schen thermochemischen Prozessen (S. 589) bildet sich als Nebenprodukt kristallisierte Tonerde.

Korund.

Amorphe Tonerde wird in großen Massen künstlich durch Glühen von Tonerdehydrat $\text{Al}(\text{OH})_3$ dargestellt. Sie ist ein weißes, geschmack- und geruchloses Pulver, welches Wasser begierig aufsaugt, ohne sich darin zu lösen. Ihre Löslichkeit in Säuren ist abhängig von der Darstellungstemperatur; stark gegläht löst sie sich selbst in Mineralsäuren nicht mehr auf. Sie absorbiert Gerbstoffe aus ihrer wässerigen Lösung (H. Wislicenus).

Amorphe
Tonerde.

Durch Zusammenschmelzen mit ätzenden Alkalien, oder mit saurem schwefelsaurem Kalium wird die unlösliche Modifikation in lösliche Verbindungen übergeführt (aufgeschlossen). Vor dem Knallgasgebläse, noch leichter im elektrischen Ofen, schmilzt die Tonerde zu einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten kristallinisch erstarrt und undurchsichtig wird. Das spezifische Gewicht der Tonerde beträgt, je nach der Art ihrer Bildung, 3,7 bis 4,2; ihre Härte nähert sich im kristallisierten Zustande derjenigen des Diamants.

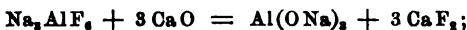
Die schöngefärbten, natürlich vorkommenden Varietäten der kristallisierten Tonerde finden als Edelsteine Anwendung, Korund und Schmirgel zum Schleifen und Polieren von Glas, Metallen und Edelsteinen. Die reine amorphe Tonerde wird wesentlich zur Darstellung von Aluminiummetall benutzt.

Anwen-
dung.

Das Aluminiumhydroxyd (Tonerdehydrat), $\text{Al}(\text{OH})_3 = 77,55$, findet sich als Hydrargillit, das wasserärmere Hydroxyd $\text{O}=\text{Al}-\text{OH}$ kommt als Diaspor vor. Ein unreines, Eisenoxyd, mitunter auch Titan (S. 607) enthaltendes Aluminiumhydroxyd ist der Bauxit.

Aluminium-
hydroxyd.

Zur Reinigung des Bauxits schmilzt man ihn mit Soda, wobei unter Kohlendioxydentwicklung ein Natriumaluminat entsteht, dessen wässrige Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd reines Tonerdehydrat fallen läßt. Auch aus dem Kryolith Na_3AlF_6 stellt man zu gleichem Zwecke Natriumaluminat her, indem man ihn mit Calciumkarbonat oder mit Ätzkalk aufschließt:



das beim Auslaugen der Fritte in Lösung gehende Natriumaluminat läßt beim Einleiten von Kohlendioxyd Tonerdehydrat fallen; beim Eindampfen der Lauge erhält man Soda (vgl. S. 584).

Aus amalgamiertem Aluminium erhält man durch Einwirkung von wasserhaltigem Äther Tonerdehydrat als poröses, trockenes Pulver, durch Fällen eines Aluminiumsalzes mit Ammoniak dagegen als gallert-

Eigen-
schaften des
Tonerde-
hydrats.

artige, durchscheinende Masse, die gummiartig eintrocknet, ohne durch die Löslichkeit in Säuren zu verlieren. In Wasser ist es unter gewöhnlichen Bedingungen unlöslich, löst sich aber in kautischer Kalium- und Natronlauge in bedeutender Menge auf und wird aus dieser Lösung durch Chlorammonium wieder gefällt. In Ammoniak ist es nicht löslich. löslich dagegen in Chloraluminium und in essigsäurem Aluminium. Werden diese Lösungen der Dialyse durch Pergamentpapier unterworfen, so dialysiert Chloraluminium oder das essigsäure Salz, und es bleibt Aluminiumhydroxyd, in Wasser gelöst, auf dem Dialysator zurück (lösliche Tonerde). Die so gelöste Tonerde wird aber durch die verschiedensten Einwirkungen unlöslich und erstarrt sehr bald von selbst zu einer Gallerte.

Anwendung für
Eisenfarbstoffe.

Für organische Farbstoffe hat das Aluminiumhydroxyd eine eigentümliche Anziehung, es wird daher einerseits zum Entfärben gefärbter organischer Flüssigkeiten, und andererseits zur Darstellung von dauerhaft gefärbten Geweben und von Farblacken angewendet. Es verbindet sich nämlich mit den Farbstoffen zu unlöslichen und gleichzeitig sich auf pflanzlichen Geweben, wie Leinen oder Baumwolle, dauernd fixierenden Verbindungen. Außerdem dient das Tonerdehydrat zur Darstellung von Aluminiumsulfat und Alaun, sowie zur Gewinnung reiner Tonerde für Aluminiummetall.

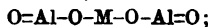
Aluminate.

Sowohl das Tonerdehydrat $\text{Al}(\text{OH})_3$, als auch das wasserärmere Hydrat $\text{O}=\text{Al}-\text{OH}$ bildet leicht Verbindungen, in denen der Hydroxylwasserstoff durch Metall ersetzt ist, die Aluminate. Die Aufarbeitung des Bauxits und Kryoliths sowie das Verhalten des Tonerdehydrats gegen Natronlauge und Salmiaklösung (vgl. oben) beruht auf dieser amphoteren Natur des Aluminiumhydroxyds, welches sich gegen starke Säuren basisch oder elektropositiv, gegen starke Basen aber wie eine Säure, d. h. elektronegativer verhält.

Während die Alkalialuminate leicht löslich und zersetzlich sind, bilden die zweiwertigen Metalle der Magnesiumgruppe beständige, unlösliche Aluminate, welche alle in regulären Oktaedern kristallisieren. Als edle Mineralien kommen so in der Natur vor:

Spinell	MgAl_2O_4 ,
Gahnit	ZnAl_2O_4 ,
Pleonast	FeAl_2O_4 ,
Chrysoberyll	BeAl_2O_4 .

Die allgemeine Formel dieser Aluminate, wenn wir mit M ein zweiwertiges Metall (Mg, Zn, Fe, Be) bezeichnen, ist:



sie lassen sich auch künstlich aus den entsprechenden Fluoriden erhalten. Ein Hydrat des Magnesiumaluminats von der Zusammensetzung



kommt in Staßfurt als Mineral vor (Precht).

Verbindungen des Aluminiums mit den übrigen Metalloiden.

Schwefelaluminium.

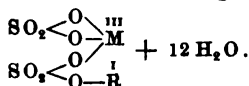
Schwefelaluminium Al_2S_3 entsteht durch Glühen von Aluminiumhydroxyd im Schwefelkohlenstoffdampfe. Es bildet eine hellgelbe, schwer

schmelzbare, aus dem Schmelzflusse krystallisierende Masse und zersetzt sich an feuchter Luft in Schwefelwasserstoff und Aluminiumhydroxyd. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu Aluminiumoxyd und Schwefeldioxyd.

Das Aluminiumsulfat $Al_2(SO_4)_3 + 18H_2O$ findet sich natürlich als Haarsalz, Federalaun; es wird im großen durch Erhitzen reiner Tonerde oder von eisenfreiem Ton mit Schwefelsäure fabrikmäßig dargestellt. Es krystallisiert in dünnen, perlmutterglänzenden, weichen Nadeln oder Blättchen, ist luftbeständig, löst sich in Wasser leicht auf und verliert beim Erhitzen sein Krystallwasser unter starkem Aufblähen. Ein basisches Sulfat $(AlO)_2SO_4 + 9H_2O$ ist der Aluminit oder Websterit.

Aluminiumsulfat dient in der Färberei namentlich für Alizarin als Beize und in den Papierfabriken zum „Leimen“ des Papiers, ein Prozeß, welcher darin besteht, daß durch doppelte Umsetzung von Harzseife mit Aluminiumsulfat in der Papierfaser ein Niederschlag von harzsaurer Tonerde erzeugt wird. Überhaupt dient das Aluminiumsulfat in allen den Fällen, wo man früher Alaun anwandte, und verdrängt infolge seines höheren Tonerdegehaltes dieses Doppelsalz, welches die ältere Technik allein benutzte, als die Darstellung des schwer krystallisierenden Aluminiumsulfats noch eine zu schwierige Operation war.

Das Aluminiumsulfat ist, wie die Formel $Al_2(SO_4)_3$ ergibt, ein ziemlich komplexes Salz (vgl. S. 181), welches im Molekül 3 Schwefelsäurereste und 2 Atome Aluminium enthält; es besitzt das Bestreben, in einfachere Salze mit nur einem Atom Aluminium und nur zwei Schwefelsäureresten überzugehen. Dies ist möglich, wenn das vierte Wasserstoffatom der beiden Schwefelsäurereste durch ein einwertiges Metall ersetzt wird. So entstehen die regulär krystallisierenden, mehr oder minder schwer löslichen Alaune von der allgemeinen Formel $AlR(SO_4)_2 + 12H_2O$, worin R Kalium, Rubidium, Cäsium oder ein anderes einwertiges Metall bedeutet. Wie wir später sehen werden, kann in den Alaunen auch das Aluminium durch andere dreiwertige Metalle (z. B. Eisen, Chrom, Thallium, Vanadin) ersetzt werden, ohne daß der allgemeine Charakter der Verbindung, die reguläre Krystallform und die Eigenschaft, 12 Mol. Wasser zu binden, dadurch geändert wird. Die allgemeine Strukturformel sämtlicher Alaune, wenn wir mit M ein dreiwertiges, und mit R ein einwertiges Metall bezeichnen, ist:

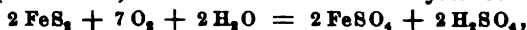


Man stellt die Alaune durch Vermischung von Aluminiumsulfatlösung mit der Lösung eines einwertigen Metallsalzes dar; wendet man konzentrierte Lösungen an, so krystallisiert der Alaun meist direkt heraus:



Früher laugte man zur Gewinnung des Kalialauns die bei Tolfa in der Nähe von Rom vorkommende alauhaltige vulkanische Erde mit Wasser aus (römischer Alaun), oder man benutzte den an sehr verschiedenen Stellen vorkommenden Alaunschiefer, einen mit Braunkohle und Schwefeleisen

gemengten Ton, indem man denselben der freiwilligen Verwitterung überlies oder röstete, wobei sich das darin enthaltene Zweifach-Schwefeleisen zu Ferrosulfat (Eisenvitriol) und freier Schwefelsäure oxydierte:



welche letztere mit dem Aluminium sich zu schwefelsaurem Aluminium vereinigte. Die geröstete oder verwitterte Masse wurde mit Wasser ausgelaugt, die Salzlauge konzentriert, wobei Eisenvitriol sich ausschied, und die Mutterlauge, mit schwefelsaurem Kalium versetzt, zur Krystallisation gebracht.

Den schwer löslichen Rubidiumalaun kann man direkt aus rubidiumreichem Carnallit mit Aluminiumsulfat ausfällen, wobei außer Chlormagnesium auch Chloraluminium in der Lösung bleibt.

Eigen-
schafter.

Die Alaune zeichnen sich durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen aus und sind in kaltem Wasser sehr viel schwerer löslich als in heißem. Beim Erwärmen schmelzen sie in ihrem Krystallwasser; in der Löslichkeit und im Schmelzpunkte sind die Alaune wesentlich voneinander verschieden:

	100 g Wasser	Schmelzpunkt
	von 16° lösen	Grad
	g	
Natriumalaun, $\text{AlNa}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$. . .	51	66
Kaliumalaun, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$	15	92 $\frac{1}{2}$
Ammoniumalaun, $\text{AlNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$.	12	94 $\frac{1}{2}$
Rubidiumalaun, $\text{AlRb}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$. .	2,2	105
Cäsiumalaun, $\text{AlCs}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$	0,6	120 $\frac{1}{2}$.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt verlieren die Alaune zunächst Wasser (gebrannter Alaun), bei sehr hoher Temperatur auch Schwefelsäure. Der Ammoniumalaun hinterläßt beim starken Glühen reine Tonerde.

Chlor-
aluminium.

Das Chloraluminium, $\text{AlCl}_3 = 132,45$, wurde früher zur Gewinnung des Aluminiums fabrikmäßig durch Glühen eines Gemenges von Tonerde und Kohle im Chlorstrom dargestellt, wobei man es aber meist in sehr unreinem Zustande erhält. Gegenwärtig ist es daher viel zweckmäßiger, umgekehrt das Chloraluminium aus Aluminiummetall darzustellen, indem man dieses im Salzsäurestrom erhitzt. Das Chlorid ist sehr flüchtig und sublimiert in farblosen, hexagonalen Tafeln, oder es bildet dichte, blätterige Krystallmassen, die nur bei schnellem Erhitzen oder unter erhöhtem Druck geschmolzen werden können, ohne sich vorher zu verflüchtigen. Die Dampfdichte entspricht zwischen 700 und 1300° der Formel AlCl_3 (Nilson und Pettersson); ältere Versuche, welche bei 440° die doppelte Dampfdichte ergeben hatten, haben sich als falsch herausgestellt, und die Schreibweise Al_2Cl_6 für das Aluminiumchlorid entbehrt daher jeder Begründung.

Diese leider vielfach übliche unrichtige Formulierung ist schon deswegen ganz verwerflich, weil sie das Aluminium als ein vierwertiges Metall erscheinen läßt, wofür jeder Anhaltspunkt fehlt. Das Aluminium ist gerade

eines der wenigen Elemente mit konstanter Valenz und muß entschieden als dreiwertig bezeichnet werden.

Aluminiumchlorid raucht an der Luft, zersetzt sich mit der Luftfeuchtigkeit sofort in Tonerde und Salzsäuregas und löst sich in Wasser unter Zischen und starker Erhitzung, also unter ähnlichen Erscheinungen wie das Phosphorpentachlorid (S. 358). Was für chemische Vorgänge sich dabei abspielen, wissen wir nicht. Beim Erkalten oder beim Eindampfen im Vakuum erhält man säulenförmige Krystalle von unbekannter Konstitution, welche die empirische Zusammensetzung $\text{AlCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ besitzen, aber beim Erwärmen nicht etwa in Wasser und Chloraluminium zerfallen, sondern sich in Salzsäure, Wasser und Tonerde spalten. In geringerem Grade haben wir diese merkwürdigen Verhältnisse bereits beim Chlormagnesium kennen gelernt; sie kehren bei vielen anderen Chloriden, z. B. beim Eisenchlorid, wieder.

Eigenschaft.

Wasserfreies Chloraluminium ist eine überaus reaktionsfähige Substanz, die mit Chloralkalien, mit Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Schwefeldioxyd, den Chloriden und Oxychloriden des Phosphors, Stickstoffs und Schwefels, sowie mit vielen Kohlenwasserstoffen Verbindungen eingeht. Es dient als energisches Kondensationsmittel bei der organischen Synthese.

Verwendung.

Das Aluminiumbromid AlBr_3 schmilzt bei 93° , siedet bei 265° und zeigt das spezifische Gewicht 2,54; das Aluminiumjodid AlJ_3 hinterbleibt beim Digerieren einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff mit Aluminiumspänen nach dem Abdestillieren des Schwefelkohlenstoffs als farblose Krystallmasse vom spezifischen Gewicht 2,63; es schmilzt bei 185° und siedet bei 350° .

Aluminiumbromid, -jodid.

Tonerdehydrat löst sich leicht in wässriger Flußsäure. Die Lösung läßt sich in verdünntem Zustande unverändert aufbewahren und findet Verwendung zur Fixierung von Beizenfarbstoffen (vgl. S. 592); in konzentriertem Zustande zersetzt sie sich aber rasch, indem das lösliche Aluminiumfluorid AlF_3 in eine unlösliche, sich abscheidende Modifikation übergeht. Dieses unlösliche Fluoraluminium AlF_3 läßt sich durch Sublimation im Wasserstoffstrome bei Weißglut in annähernd würfelförmigen Rhomboëdern erhalten. Mit überschüssiger Flußsäure bildet die Tonerde die Aluminiumfluorwasserstoffsäure H_3AlF_6 , deren Natriumsalz Na_3AlF_6 als Kryolith in Grönland in beträchtlichen Massen vorkommt und zur Darstellung von Soda und von reiner Tonerde dient (S. 591).

Aluminiumfluorid.

Kryolith.

Phosphoraluminium AlP entsteht durch vorsichtiges Eintragen einer Mischung von rotem Phosphor mit Aluminiumgries in einen erhitzten Tiegel; es bildet eine leicht zerreibliche gelbe krystallinische Masse, welche sich mit Wasser zersetzt unter Entwicklung von Phosphorwasserstoffgas (S. 354). Löst man in Aluminium etwas Phosphoraluminium auf, so wird die Zähigkeit, Dichte und Festigkeit des Metalles dadurch erhöht (Rübel).

Phosphoraluminium.

Aluminiumphosphat findet sich in der Natur als Gibbsit $\text{AlPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Das durch Fällung eines Aluminiumsalzes mit phosphorsaurem Natrium dargestellte Phosphat ist ein weißer gallertartiger Niederschlag von

Aluminiumphosphat.

Wavellit und Kalait. nicht immer konstanter Zusammensetzung, löslich in Säuren und kaustischem Kali. Wavellit $(Al-OH)_2(PO_4)_2 + 5 H_2O$ enthält nicht selten etwas Fluor. Ein basisches Aluminiumphosphat ist der Kalait, dessen schön gefärbte Varietäten als Türkis einen vielfach zu Schmuckgegenständen verarbeiteten Edelstein darstellen.

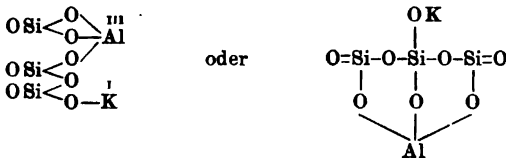
Antimonaluminium. Mit Antimon bildet das Aluminium eine Verbindung $AlSb$, welche trotz ihres metallischen Aussehens durchaus nicht als Legierung aufgefaßt werden darf. Sie schmilzt nämlich bei 1080° , also viel höher als Antimon und als Aluminium; das spezifische Gewicht beträgt 4,22 (Aubel).

Boraluminium. Ein Boraluminium AlB_2 ist in kupferroten, metallglänzenden, monoklinen Tafeln erhalten worden; Boraluminiumbronze ist fester, dauerhafter und leichter schmelzbar, als die lediglich aus Aluminium mit viel Kupfer hergestellte „Stahlbronze“.

Aluminiumkarbid. Das Aluminiumkarbid Al_4C_3 ist ein Nebenprodukt der elektrolytischen Darstellung des Aluminiummetalles und dient zur Bereitung von Methan (S. 431). Ein Aluminiumkarbonat ist nur bei sehr niedriger Temperatur beständig; bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich sofort in Tonerde und Kohlendioxyd; Karbonate fallen daher aus Aluminiumsalzlösungen unter Aufschäumen Aluminiumhydroxyd.

Aluminiumsilikat. Ein reines Aluminiumsilikat der Formel Al_2SiO_5 oder $O-Al-SiO_3-Al-O$ ist der Disthen; wasserhaltige Aluminiumsilikate entstehen in großen Massen als Verwitterungsprodukte des Feldspats und bilden einen wesentlichen Bestandteil der als Ton, Kaolin oder Porzellanerde (quarzhaltig) und Mergel (kalkhaltig) bekannten mächtigen Ablagerungen.

Tonerdedoppelsilikate. Analcim $NaAlSi_3O_8 + H_2O$ und Leucit $KAlSi_3O_8$ leiten sich von der Leucitsäure (S. 475) ab, durch Erhitzen mit Chlorammonium auf 350° gehen sie in das Salz $NH_4AlSi_3O_8$ über (Clarke und Steiger). Ein komplexeres Kalialuminiumsilikat $KAlSi_3O_8$, von der Konstitution:

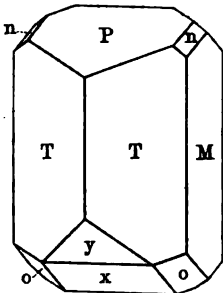


findet sich monoklin kristallisierend im Orthoklas oder gemeinen Feldspat (Fig. 273), triklin in dem dem Orthoklas in der Form sehr ähnlichen Mikroklin (blaugrüne Varietät: Amazonenstein).

Im Natronfeldspat oder Albit, welcher dem triklinen System (Fig. 274) angehört, ist das Kalium durch Natrium vertreten, der Kalkfeldspat oder Anorthit $CaAl_2Si_2O_8$ ist dem Albit isomorph. Albit und Anorthit sowie ihre isomorphen Mischungen (Oligoklas, Labradorit) bilden die Gruppe der Plagioklase. Die Feldspate sind Hauptgemengteile des Granits, Syenits, Porphyrs, Diorits, Basalts und anderer Gebirgsarten. Der monokline Kaliglimmer (Muskovit), ein Kalium-Aluminiumorthosilikat, ist ein Gemengteil des Granits, Gneises und des Glimmerschiefers. Kieselsaures Lithium-Aluminium ist der Hauptbestandteil des Petalits. Außer-

dem bildet kiesel-saures Aluminium mit Calcium, Magnesium, Eisen, Mangan und Baryum zahlreiche Doppelsilikate, wozu unter anderen Biotit, Granat (Fig. 275) und manche Zeolithe gehören. Granat krystallisiert regulär (Kl. 1, S. 87) und ist nach der allgemeinen Formel $R_2R_3(SiO_4)_3$ zusammengesetzt, worin das dreiwertige Element R Aluminium, Eisen oder Chrom, das zweiwertige R Calcium, Magnesium, Eisen oder Mangan sein kann:

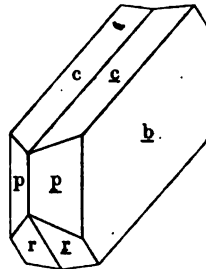
Fig. 273.



Orthoklas.

T = (110), M = (010), P = (001),
 n = (021), o = (11 $\bar{1}$), x = (10 $\bar{1}$),
 y = (20 $\bar{1}$).

Fig. 274.



Albit, Zwillling nach (010).

b = (010), o = (001),
 p = (1 $\bar{1}$ 0), r = (10 $\bar{1}$).

Der Topas krystallisiert rhombisch-bipyramidal (S. 87, Kl. 15) und stellt ein basisches Aluminiumsilikat dar, in welchem freies Hydroxyl teilweise durch Fluor ersetzt ist entsprechend der Formel

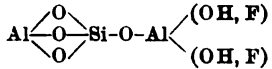
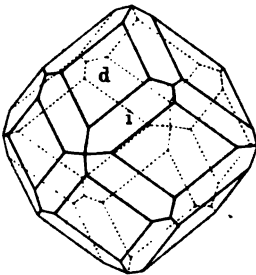


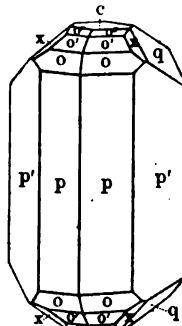
Fig. 275.



Granat.

d = (101), i = (211).

Fig. 276.



Topas.

p = (110), p' = (120), o = (111), o' = (112),
 o'' = (113), c = (001), q = (011), x = (123).

Der Lasurstein (*Lapis lazuli*) enthält als Hauptbestandteile Ultramarin. Aluminium und Silicium, außerdem aber Natrium, Calcium und Schwefel.

Gepulvert bildet er als Ultramarin einen der schönsten anorganischen Farbstoffe und wird im großen künstlich gewonnen.

Geschichte
des Ultra-
marina.

W. Göthe beobachtete im Jahre 1787 die zufällige Bildung lasursteinartiger Massen in den Kalköfen von Palermo; Gmelin lehrte dann 1828 die künstliche Bereitung des Ultramarins, und Köttig führte 1829 dessen Fabrikation in der Porzellanmanufaktur zu Meissen ein. Einen grünen Ultramarin gewinnt man durch Erhitzen von Ton mit schwefelsaurem Natrium und Kohle, den blauen, indem man den grünen unter Luftzutritt mit Schwefel erhitzt. Er scheint die Konstitution eines Disulfids zu besitzen (Heumann).

Industrie der Tonerde.

Schamotte.

Aluminiumsilikat, welches beim Glühen wasserhaltigen Tones zurückbleibt, ist außerordentlich feuerbeständig und findet zur Herstellung feuerfester Öfen und Tiegel (hessische Tiegel) teils als Schamotte, teils als Roh-ton eine ausgedehnte industrielle Verwendung. Reines Aluminiumsilikat kommt aber in der Natur nicht vor; stets ist das Aluminiumsilikat mehr oder weniger mit Quarz und zum Nachteil oft auch mit Feldspat und Kalk verunreinigt; von letzteren beiden Körpern ist die größere oder geringere Feuerbeständigkeit abhängig. Zu feuerfesten Fabrikaten sind solche feldspat- und kalkhaltigen Tone unbrauchbar.

Feinkera-
mik.

Feldspat und besonders Kalk veranlassen beim Brennen ein Zusammen-sintern und Fritten der Tone, welches bei höherem Gehalte bis zu völligem Schmelzen fortschreiten kann. In der Feinkeramik, besonders der Steingut- und Porzellanindustrie, zieht man von dieser Eigenschaft in der Weise Nutzen, daß man den Ton vor dem Formen mit solchen leichter schmelzbaren Substanzen (Feldspat, Kalk) versetzt, und die aus solcher Masse geformten Gegenstände brennt. Nach diesem Brande werden sie dann mit Glasuren aus Feldspat, Quarz, Borsäure, Borax, Kalk, Soda, Salpeter, Bleioxyd, Pottasche, Tonerdesilikat, welche in sehr wechselnden Verhältnissen gemengt sind, oberflächlich überzogen und wiederum gebrannt, wodurch ein glasiger Überzug, die Glasur, erzeugt wird. Diese Glasur kann durch Metall-oxyle gefärbt werden.

Fayence.

Das ordinärste derartige Fabrikat ist die sogenannte Fayence, welche aus einem einfachen roten Tonscherben besteht, der mit einer durch Zinnoxid opak gemachten Bleiglasur belegt ist.

Steingut.

Steingut steht technisch erheblich höher als solche Fayence und hat stets einen weißen Scherben aus einer besonders hergestellten Masse. Porzellan wird im allgemeinen aus denselben Materialien wie Steingut hergestellt, wird aber so hoch gebrannt, daß der Scherben mehr oder weniger durchscheinend wird.

Glasuren.

Die Steingutglasur, welche leider fast immer bleihaltig ist, ist völlig durchsichtig und soll mindestens ein Zweieinhalbsilikat, besser ein Trisilikat sein, damit sie möglichst schwer von Säuren angreifbar ist und daher keine Vergiftungen verursacht. Porzellan-glasuren sind dagegen sehr selten transparent, sie werden vielmehr fast stets durch einen Porzellanscherbenzusatz absichtlich opakisiert, wodurch die Weiße des Scherbens und die Gleichmäßigkeit der Oberfläche erhöht wird.

Porzellan.

Zur Fabrikation des Porzellans, und beim Steingut auch neben dem plastischen Ton, wird Kaolin, wie er sich als Verwitterungsprodukt des Granits, Porphyrs und ähnlicher Gesteine in Böhmen, der bayerischen Oberpfalz und Rheinpfalz, der preussischen Provinz Sachsen, im Königreich Sachsen, in Frankreich, England, China, Japan, Nordamerika, überhaupt an vielen Orten der Erde vorfindet, verwendet. Dieses Tonerdesilikat ist stets

durch das Urgestein, durch Quarz und Feldspat, die den Verwitterungsprozeß überstanden haben, verunreinigt, und häufig macht der Kaolin nur einen geringen Prozentsatz des Rohkaolins aus, dessen Beimengungen zwischen feinstem Korn bis zu großen Gesteinsknollen schwanken.

Durch Schlämmen wird der Kaolin so weit als möglich von den Gesteinstrümmern getrennt, niemals aber völlig davon befreit.

Zur Massebereitung wird der geschlämmte Kaolin mit gemahlenem Quarz und Feldspat auf Rührwerken naß innig gemischt.

Die geformten Stücke erhalten beim ersten Glühbrände nur so viel Festigkeit, daß sie durch die Glasur gezogen werden können, ohne zu zerbrechen. Diese Glasur besteht aus einem Gemisch von Feldspat, Quarz, Gyps oder Kalkspat, Kaolin und Porzellanscherben, welche auf der Mühle gut zusammengemahlen werden und zum Glasieren durch Umrühren in Wasser suspendiert erhalten werden. Beim Eintauchen der verglühten Porzellangegenstände in diesen Glasurschlamm wird das Wasser von dem sehr porösen Scherben begierig aufgesogen und das Glasurgemenge bleibt in gleichmäßiger Schicht auf dem Scherben zurück. Nach dem Trocknen wird die sehr schwer schmelzbare hochsilicierte Glasur bei einer Temperatur, welche Goldschmelzhitze weit übersteigt, auf den Scherben aufgeschmolzen, wobei letzterer zu einem mehr oder weniger durchscheinenden Körper zusammentritt.

Solches Hart- oder Feldspatporzellan, dessen Gehalt an Tonerdesilikat zwischen 40 und 80 Proz. schwankt, ist wohl zu unterscheiden von dem Weich- oder Knochenporzellan, dem *pâte tendre*, welches als Flußmittel Knochenasche enthält, sonst aber ebenfalls aus Tonerdesilikat und Quarz besteht und mit einer bleiischen Glasur belegt wird.

Hart- und
Weichpor-
zellan.

Der gebrannte Kalk (S. 540) ist einer der wichtigsten Stoffe der chemischen Großindustrie. Er wird zur Herstellung von Mörtel, einem Gemenge von gelöschtem Kalk mit Sand, verwendet; aus dem zum Brennen verwendeten Kalkstein herrührende Beimengungen von Tonerdesilikat, Ton und Magnesia verlangsamten, je nach der Menge, das Löschen des Kalkes oder verhindern es gänzlich; solcher Kalk heißt magerer bzw. totgebrannter Kalk (S. 540) und ist als Bindemittel für Bausteine und zum Verputz nicht brauchbar. Höchst wertvoll sind aber diese Beimengungen des Kalkes für die Anwendung zu Bindemitteln, die auch im Wasser erhärten; während nämlich die bindende Wirkung des ersterwähnten sogenannten Luftmörtels auf Kohlendioxydaufnahme aus der Luft und Übergehen in den harten Marmor beruht, gewinnen die Wassermörtel oder Zemente ihre Härte durch chemische Bindung von Wasser an die Silikate der Tonerde und des Kalkes. Natürliche Zemente kommen in Italien als Puzzolane vor (vulkanische Tuffe, durch Zertrümmerung von Laven entstanden); dann als Duck- oder Tuffstein (gepulvert Trass genannt) am Rhein, in der Eifel und in Bayern; als Santorinerde von der griechischen Insel Santorin sowie als Bimstein. Nach ihrer Zusammensetzung und der künstlichen Darstellung unterscheidet man Puzzolanzemente, welche nur wenig Kalk enthalten (bis 8 Proz. CaO), Romanzemente, schwach gebrannte Zemente mit überschüssigem freiem Ätzkalk (etwa 50 Proz. CaO) und den bei weitem wichtigsten Portlandzement; dieser wurde bereits 1824 in England künstlich dargestellt durch Brennen der Mischungen von Kalkstein und Ton, in Deutschland erst seit 1852. Die chemische Zusammensetzung des Portlandzements kann zwischen ziemlich weiten Grenzen schwanken; ein wesentliches Erfordernis desselben ist aber, daß fast aller Kalk in chemischer Verbindung in ihm enthalten ist. Er wird im großen dargestellt durch Brennen einer innigen Mischung von Kalk und Mergel (als wesentlichste Bestandteile) bis zur Sinterung und darauf folgender Zerkleinerung bis zur Mehlfeinheit; dieses feine, grünlichgraue Pulver vom spezifischen Gewicht 3,05 bis 3,2, welches,

Mörtel-
materialien.

Tot-
gebrannter
Kalk.

Portland-
zement.

mit Wasser zu einem dicken Brei angerührt, in wenigen Stunden unter kaum fühlbarer Erwärmung „abbindet“ oder „anzieht“, wird dadurch fest und erhärtet nach Wochen und Monaten zu Stein, ohne sein Volumen zu verändern. Im Jahre 1890 wurden in Deutschland wenig über 20 000 Tonnen, im Jahre 1900 schon fast 40 000 Tonnen Portlandzement erzeugt; der Preis schwankte zwischen 30 und 40 Mark für die metrische Tonne.

Prüfung des
Zementa.

Die Zusammensetzung von Portlandzement ist etwa folgende:

CaO	54	bis	62	Proz.	Alkali	0,6	bis	3	Proz.
MgO	0,6	„	2,4	„	SO ₂	0,3	„	1	„
SiO ₂	21	„	24	„	CO ₂	0,8	„	4	„
Al ₂ O ₃	7	„	11	„	Wasser	0,5	„	2	„
Fe ₂ O ₃	3	„	6	„					

Fig. 277.

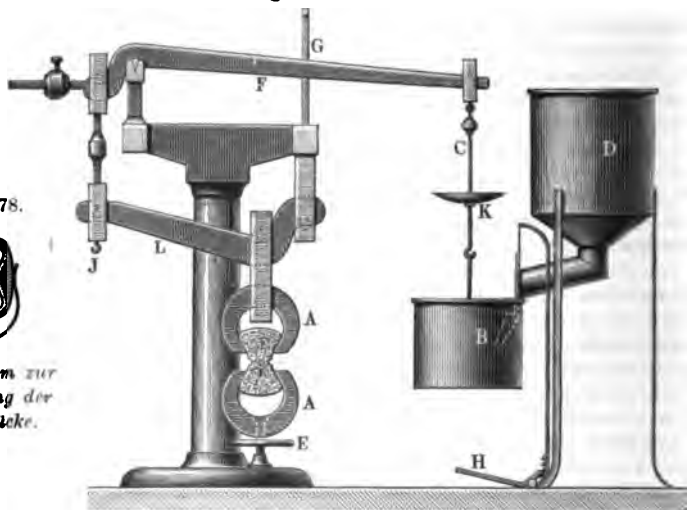


Fig. 278.



Zementform zur
Herstellung der
Probestücke.

Prüfung des Zementes auf Zugfestigkeit.

Die Prüfung des Zementes besteht wesentlich in der Bestimmung seiner Festigkeit, die an dem mit drei Teilen grobem Quarzsand vermischten Zement durch zwei verschiedene Proben ermittelt wird. Die Zugfestigkeit wird an lemniscatenförmigen Stücken (Fig. 277) festgestellt, die nach der Herstellung (Fig. 278) einen Tag an der Luft und 27 Tage unter Wasser gelegen haben. Aus *D* fließt feines Schrot in den Eimer *B*; wenn infolge dieser Belastung das zwischen die Bügel *AA* eingeschaltete Zementstück zerreißt, so hört der Zulauf von Schrot selbsttätig auf und *B* kann gewogen werden. Zur Feststellung der Druckfestigkeit belastet man in sehr kräftigen Stahlapparaten würfelförmige Zementstücke, bis sie zermalmt werden. Man verlangt mindestens eine Zugfestigkeit von 16 kg und eine Druckfestigkeit von 160 kg für 1 qcm. Das spezifische Gewicht ermittelt man aus der beim Eintragen einer gewogenen Menge (30 g) Zement in Weingeist entstehenden Volumzunahme.

Gallium, Ga.

Synonyma: Ekaaluminium; Galio (span.).

Atomgewicht Ga = 69,50. Schmelzpunkt 30,15°. Spezifisches Gewicht 5,94 bei 24,5°.

Gallium ist von Lecoq de Boisbaudran 1875 in der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen) mit Hilfe des Spektroskops aufgefunden worden; man hat es später auch in anderen Blenden gefunden, wenn auch immer nur in sehr geringen Mengen.

Das Gallium bietet ein hohes theoretisches Interesse, weil es eines derjenigen Metalle ist, deren Existenz Mendelejeff bereits 1869 vorausgesagt hatte. Gallium ist von den hypothetischen Elementen Mendelejeffs zuerst wirklich gefunden worden; eine ganze Reihe von Eigenschaften des Mendelejeff'schen Ekaaluminiums und seiner Verbindungen stimmen gut mit denen des Galliums und seiner Verbindungen überein. So z. B. gab Mendelejeff das Atomgewicht des Ekaaluminiums zu etwa 68 an, Gallium hat das Atomgewicht 69,5; das spezifische Gewicht sollte nach Mendelejeff 6,0 sein, man fand 5,96 (bei 24,5°). Ferner fanden sich folgende Eigenschaften des Ekaaluminiums beim Gallium wieder: die dem Aluminium entsprechende beständige Oxydform Ga_2O_3 , die Flüchtigkeit der Chlorverbindungen des Galliums, die im Vergleich zum Aluminiumsulfid größere Beständigkeit des Galliumsulfids Ga_2S_3 gegen Wasser, sowie seine Fällbarkeit durch Schwefelammonium (allerdings nur bei Gegenwart anderer Metallsalze).

Die Untersuchung des Galliums wird durch sein außerordentlich geringes Vorkommen sehr erschwert; so lieferten 4000 kg einer schwarzen Blende von Bensberg am Rhein nur 50 g des Metalles.

Das freie Metall, erhalten durch Elektrolyse einer konzentrierten alkalischen Lösung seines basischen Sulfats, ist bläulichweiß und hart; das einmal geschmolzene Metall, welches bei 24,7° das spezifische Gewicht 6,05 zeigt, bleibt leicht, selbst bei Winterkälte, in überschmolzenem Zustande. In Salzsäure und in Alkalien löst sich Gallium leicht unter Wasserstoffentwicklung auf, von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen.

Galliumoxyd Ga_2O_3 , durch Glühen des Nitrats erhalten, bildet eine weiße Masse, die, im Wasserstoffstrome erhitzt, sublimiert. Das Hydroxyd $\text{Ga}(\text{OH})_3$ fällt aus den Lösungen der Salze durch Alkalien als ein weißer, flockiger, im Überschuss des Fällungsmittels löslicher Niederschlag.

Galliumdichlorid GaCl_2 , erhalten durch Erhitzen von Galliumtrichlorid mit Metall, bildet weiße Krystalle, die bei 164° schmelzen und bei etwa 535° sieden; sie zeigen, ähnlich dem Metall, starke Überschmelzung.

Galliumtrichlorid GaCl_3 entsteht beim Erhitzen von Gallium in Chlorgas; es schmilzt bei 75,5° und erstarrt dann zu großen, weißen, an der Luft rauchenden hygroskopischen Krystallen, die bei 215 bis 220° sieden. Die Dampfdichte entspricht bei 440° der obigen Formel GaCl_3 . Außerdem scheint noch eine sehr flüchtige, durch bloße Handwärme sublimierbare Modifikation des Galliumtrichlorids zu existieren.

Galliumnitrat $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ und Galliumsulfat $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$ sind weiße, sehr zerfließliche Körper. Die verdünnte Sulfatlösung scheidet beim Erhitzen ein basisch schwefelsaures Salz ab, das zur Darstellung des Metalles dient (vgl. oben). Mit Ammoniumsulfat entsteht ein Alaun, der in seinen Eigenschaften durchaus dem gewöhnlichen Ammoniakalaun gleicht.

Galliumsulfid Ga_2S_3 wird aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff oder (bei Gegenwart anderer Metallsalze) aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium gefällt (vgl. Zink).

Zum Nachweis des Galliums und zur Prüfung auf seine Reinheit dient das Funkenspektrum (zwei violette Linien).

Indium, In.

Atomgewicht In = 114,05. Schmelzpunkt 155° . Spezifisches Gewicht 7,12 bei 13° .

Das Indium kommt, wie das Gallium, nur in sehr geringen Mengen in der Natur vor, nämlich in einigen Zinkblenden zu Freiberg und am Harz. In einer Freiburger Zinkblende wurde es 1863 von Reich und Richter mittels des Flammenspektrums gefunden; es ist durch eine blaue und eine violette Linie ausgezeichnet (Tafel IV, S. 561). Durch Elektrolyse gewonnen, krystallisiert das Metall regulär (Sachs) und erweist sich auch in seinen übrigen Eigenschaften durchaus als ein Analogon des Aluminiums und Galliums.

Das Metall ist silberweiß, weich und zähe und verflüchtigt sich erst bei Weißglut. In Salzsäure und Schwefelsäure ist es nur schwierig unter Wasserstoffentwicklung löslich, sehr leicht dagegen in Salpetersäure; gegen siedendes Wasser ist es beständig; an der Luft zur Rotglut erhitzt, verbrennt es mit blauvioletter Flamme zu hellgelbem Oxyd In_2O_3 . Dieses Oxyd ist bei Weißglut noch unschmelzbar und hat das spezifische Gewicht 7,18.

Das Indiumhydroxyd $\text{In}(\text{OH})_3$ gleicht in seiner Darstellung und seinen Eigenschaften dem Aluminium- und Galliumhydroxyd.

Indiumtrichlorid InCl_3 entsteht wie AlCl_3 und GaCl_3 durch Erhitzen des Metalles oder eines Gemenges von Oxyd und Kohle im Chlorstrom; es sublimiert, ohne vorher zu schmelzen, in weißen, sehr hygroskopischen Krystallen bei etwa 500° ; der Dampf hat bei Hellrotglut das spezifische Gewicht 7,6 und entspricht der obigen Formel InCl_3 . Ein Dichlorid des Indiums InCl_2 ist durch Erhitzen des Metalles im Chlorwasserstoffstrom erhalten worden; es ist eine bernsteingelbe Flüssigkeit, die zu einer weißen Krystallmasse erstarrt und schon durch Wasser zu Trichlorid und metallischem Indium zersetzt wird; es ist aber in der Wärme sehr beständig. Das dem Galliumdichlorid in Darstellung und Eigenschaften entsprechende Indiumsalz ist aber nicht das Dichlorid, sondern das Monochlorid InCl .

Indiumnitrat $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ und Indiumsulfat $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$ sind den entsprechenden Gallium- bzw. Aluminiumverbindungen ganz ähnlich; auch bildet das Sulfat mit Ammoniumsulfat einen Alaun vom Schmelzpunkt $+36^\circ$. Gegen Schwefelwasserstoff verhalten sich Indiumlösungen einerseits dem folgenden Analogon des Aluminiums, dem Thallium, andererseits den in horizontaler Reihe benachbarten (vgl. Schlusskapitel) Elementen Kadmium und Zinn ähnlich; Indiumsulfid In_2S_3 ist scharlachrot, aber aus den Lösungen der Salze fällt durch Schwefelwasserstoff das gelbe Sulfhydrat, welches durch Schwefelammonium nur wenig gelöst, größtenteils aber in eine voluminöse weiße Masse verwandelt wird. Außerdem existiert ein Sulfür In_2S (Thiel).

Thallium, Tl.

Atomgewicht Tl = 202,61. Schmelzpunkt 302°. Spezifisches Gewicht 11,8 bis 11,9.

Thallium bildet den Hauptbestandteil des Lorandits $TlAsS_3$, Vor-
von Alchar (Mazedonien) und auch, neben Selen und Kupfer, einen kommen.
wesentlichen Bestandteil (über 17 Proz.) des schwedischen Minerals Crookesit. Kleinere Mengen Thallium sind im Lithionglimmer, im Staßfurter Carnallit und in der Nauheimer Sole, namentlich aber in vielen Pyriten enthalten, besonders in den kupferhaltigen. Aus diesen Kiesen gelangt es in den daraus hergestellten Rohschwefel und in den Bleikammerschlamm (S. 263).

Zur Bereitung von Thalliumverbindungen geht man am besten von Darstellung.
thalliumhaltigen Zinklaugen (vgl. S. 571) aus. Zinkblech fällt aus solchen Laugen metallisches Thallium neben Kupfer und Kadmium; durch verdünnte Schwefelsäure geht das Thallium leicht wieder in Lösung und wird durch Jodnatrium als Jodür TlJ niedergeschlagen, während Kadmium dadurch nicht gefällt wird. Das Jodür wird durch Abdampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt und dieses elektrolysiert.

Das Thallium ist ein äußerlich dem Blei sehr ähnliches Metall; Eigen-
es besitzt auf frischen Schnittflächen vollkommenen Metallglanz, aber schaften.
nicht den bläulichen Schein des Bleies, sondern eine mehr silberweiße Farbe; an der Luft läuft es an, oxydiert sich an feuchter Luft sehr rasch und löst sich bei Zutritt von Luft in Wasser als Hydroxyd und kohlen-saures Salz auf. Man bewahrt es daher zweckmäßig unter Glycerin oder Petroläther auf. Es ist sehr weich, etwa wie Natrium, färbt auf Papier ab, schmilzt bei 290° und verflüchtigt sich in der Rotglut. Beim Abkühlen erstarrt das geschmolzene Metall zu einer Masse von krystallinischem Gefüge. Beim Schmelzen oxydiert sich ein beträchtlicher Teil des Metalles.

Thallium löst sich leicht in Schwefelsäure und Salpetersäure, schwieriger in Salzsäure. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, wohl aber bei Gegenwart von Säuren. Mit Chlor verbindet es sich beim Erwärmen unter Feuererscheinung.

Besonders charakteristisch für Thalliumverbindungen ist ihr Flammenspektrum. Dasselbe zeigt nämlich eine einzige hellgrüne Linie von großer Intensität (Wellenlänge 535, vgl. die Spektraltafel S. 488). Dies Verhalten hat zur Entdeckung des Thalliums geführt, auch sein Name rührt von der grünen Linie des Spektrums her (*θαλλος*, *thallos*, grüner Zweig).

Thalliumoxydul Tl_2O entsteht bei der Oxydation des Thalliums an Thallium-
der Luft und beim Erhitzen des Hydroxyduls auf 100° als schwarzes Pulver, oxydul.
welches aus der Luft Feuchtigkeit anzieht und sich in Wasser zu Hydroxydul auflöst, gegen 300° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt.

Thalliumsesquioxyd Tl_2O_3 entsteht beim Erhitzen des Thalliums Thallium-
im Sauerstoffgas als schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich oxyd.
geglüht in Thalliumoxydul und Sauerstoff zersetzt. Es ist eine schwache Base, in Säuren zu den sogenannten Thalliumoxydsalzen löslich.

Thallium-
hydroxydul.

Thalliumhydroxydul $TlOH + H_2O$ bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft, wird aber rein erhalten durch Fällung eines Thalliumoxydulsalzes mit Ätzbaryt. Gelbe, rhombische Prismen, in Wasser und Alkohol löslich; reagiert stark alkalisch und ist eine starke Base. Zerfällt beim Erhitzen in Oxydul und Wasser.

Thallium-
nitrate.

Thalliumhydroxyd $TlO-OH$, ein braunes Pulver, zerfällt beim Erwärmen in Oxyd und Wasser, bei stärkerem Erhitzen in Oxydul und Sauerstoff.

Das Thallonitrat $TlNO_3$ kristallisiert in großen, rhombischen Säulen vom spezifischen Gewicht 5,6, die bei etwa 205° , bei Zugabe anderer Salze aber bereits bei viel niedrigerer Temperatur schmelzen (über die praktische Verwendung dieser Eigenschaft vgl. bei Silbersalpeter). Der Thalliumsalpeter löst sich unter Temperaturerniedrigung leicht in Wasser: 100 g bedürfen zur Lösung etwa 1 Liter Wasser von Zimmertemperatur, 230 g Wasser von 58° , bei 107° aber nur 17 g Wasser. Die Lösung reagiert neutral; in Alkohol ist das Salz unlöslich. Thallinitrat $Tl(NO_3)_3$ kristallisiert mit 3 bis 4 Mol. Wasser, ist zerfließlich und leicht zersetzlich.

Thallium
und
Schwefel.

Aus alkalischen oder schwach sauren Lösungen des Thalliumhydroxyduls oder der Thalloalze fällt Schwefelwasserstoff Thalliumsulfür (Thallosulfid) Tl_2S als amorphem oder kristallinischen Niederschlag (mikroskopische Tetraeder) von fast schwarzer (dunkelbrauner) Farbe, leicht löslich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure, schwerer in Salzsäure oder in organischen Säuren. Thalliumsulfid oder Thallisulfid Tl_2S_3 ist eine schwarze, weiche Masse; es vereinigt sich mit Alkalisulfiden zu Thiosalzen. Thalliosulfat Tl_2SO_4 kristallisiert in rhombischen Prismen und ist mit Kaliumsulfat isomorph. Es gibt mit Aluminiumsulfat einen Thalliumalaun $AlTi(SO_4)_3 + 12H_2O$, der dem Kaliumalaun ganz ähnlich ist. Das wenig beständige Thallisulfat $Tl_2(SO_4)_3 + 7H_2O$ bildet eine andere Reihe von Alaunen, in denen das Aluminium der gewöhnlichen Alaune durch dreiwertiges Thallium ersetzt ist.

Thallium-
chlorür.

Thalliumchlorür $TlCl$ wird aus den Lösungen der Oxydulsalze durch Salzsäure als körniger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag abgeschieden. Trotz seiner Schwerlöslichkeit in Wasser (1:400) fällt aus den Laugen mit Platinchlorid ein dem Kaliumplatinchlorid entsprechendes Doppelsalz Tl_2PtCl_6 (Löslichkeit 1:15600).

Das Thalliumbromür $TlBr$ und Thalliumjodür TlJ gleichen in hohem Grade dem Bromsilber und Jodsilber, nur ist das Thalliumjodür frisch gefällt etwas dunkler gelb als das Jodsilber. Sie sind noch viel schwerer in Wasser löslich als Thalliumchlorür; 1 g Thalliumjodür bedarf zur Lösung etwa 10 Liter kaltes, aber nur 800 ccm siedendes Wasser.

Thalliumfluorür TlF ist dagegen außerordentlich leicht löslich in kaltem Wasser (1 g in $1\frac{1}{4}$ ccm) und fällt beim Erwärmen der Lösung heraus; es kristallisiert in farblosen Oktaedern.

Thallium-
chlorid.

Thalliumchlorid $TlCl$ entsteht bei der Einwirkung von Chlor auf das Chlorür in der Kälte, zerfällt aber wieder bereits bei 100° . Es ist in Wasser leicht löslich, bindet 4 Mol. Krystallwasser und vereinigt sich mit Chlorwasserstoff zu einer Thallchlorwasserstoffsäure $HTlCl_4$ (Thomas).

Thallchlor-
wasserstoff-
säure.Thallium-
und Kohlen-
stoff.

Thallokarbonat Tl_2CO_3 bildet sich bei der Oxydation des Thalliums an feuchter Luft und beim Sättigen des Hydroxyduls mit Kohlensäure, kristallisiert in prismatischen Nadeln und löst sich in 20 Teilen Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit. Thallidimethylhydroxyd $Tl(OH)_2OH$ verhält sich ganz analog dem Thalliumhydroxydul (Meyer und Bertheim).

Thallium-
glas.

Thallosilikat (S. 552) kann die Stelle von Alkalisilikat im Glase vertreten; ein mit Thalliumkarbonat aus Mennige und Quarzsand hergestelltes

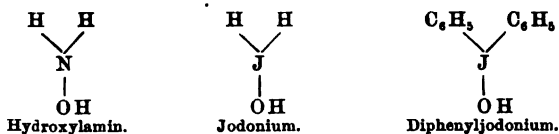
Flintglas ist leicht schmelzbar, härter, schwerer (spezifisches Gewicht 5,6) und von höherem Brechungsindex (bis 1,97) als das gewöhnliche Flintglas: man hat solches Thalliumglas zu optischen Zwecken empfohlen (Lamy).

Auch die schwer löslichen Thalliumsalze werden, innerlich gegeben, resorbiert; man hat versucht, Thalliumverbindungen an Stelle des Quecksilbers medikamentös zu verwenden. Sie wirken giftig (Ernährungsstörungen, Speichelfluß, wie bei Quecksilber; Herzaaffektionen, wie bei Kalium).

Physiologische Wirkung.

Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf organische Jodosverbindungen (z. B. Jodosonaphtalin, $C_{10}H_7 \cdot JO$) entstehen starke Basen, welche sich von einem dem Hydroxylamin analogen hypothetischen Jodonium ableiten:

Jodoniumverbindungen.



Die Jodoniumderivate haben große Ähnlichkeit mit den Thalliumverbindungen; ihre Salze sind ebenfalls giftig.

Das Thallium wurde 1861 von Crookes mit Hilfe der Spektralanalyse im Selen Schlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkeroode am Harz entdeckt. Seine genauere Untersuchung und die Feststellung der metallischen Natur des Thalliums unternahm Lamy 1862.

Geschichtliches.

Die Entdeckung des merkwürdigen Metalles, welches durchaus nicht in die elektromotorische Spannungsreihe von Berzelius hineinpassen wollte, war von außerordentlicher theoretischer Bedeutung. In seinem Hydroxydul und Karbonat den Alkalien täuschend ähnlich, in den Halogenverbindungen dem Silber und dem Golde analog, in dem Aussehen des Metalles und des Sulfürs sehr an das Blei erinnernd, bildete das Thallium plötzlich eine Brücke zwischen zwei Gruppen von Metallen, deren Eigenschaften scheinbar in diametralem Gegensatze zueinander standen.

Scandium, Sc; Yttrium, Y; Lanthan, La; Ytterbium, Yb.

Atomgewichte: Sc = 43,78; Y = 88,34; La = 137,85; Yb = 171,74.

Während die bisher behandelten dreiwertigen Erdmetalle sich direkt an das Aluminium anschließen und nur das letzte Glied der Reihe, das Thallium, in seinem Verhalten eine gewisse Unsicherheit zeigt, die durch sein ungewöhnlich hohes Atomgewicht bedingt ist, gibt es noch eine Nebenreihe von Erdmetallen, welche ebenfalls dreiwertig sind wie das Aluminium, aber in ihrem Verhalten mehr an das Bor (S. 393) erinnern. Das erste Element dieser Reihe ist das Scandium oder Ekabor.

Das Scandium findet sich im Euxenit, Gadolinit, Ytrotitanit (Keilshaut). Es ist im freien Zustande noch nicht isoliert worden; das Scandiumsesquioxyd Sc_2O_3 erhält man durch Glühen seines Hydroxyds oder Nitrats als ein weißes, lockeres, unschmelzbares Pulver vom spezifischen Gewicht 3,86, das beim Kochen in konzentrierter Salzsäure und Salpetersäure löslich ist. Das Hydrat $Sc(OH)_3$ fällt als gelatinöser Niederschlag aus den Salzlösungen durch Alkalien und ist im Überschuß derselben nicht löslich. Das Nitrat

Scandium.

krystallisiert in kleinen Prismen und wird beim Erhitzen leicht zersetzt. Das Sulfat $Sc_2(SO_4)_3 + 6H_2O$ bildet mit Kaliumsulfat ein Kaliumscandiumsulfat $Sc_2(SO_4)_3 + 3K_2SO_4$, das sich in warmem Wasser, nicht aber in Kaliumsulfatlösung auflöst. Das Funkenspektrum des Scandiumchlorids zeigt eine große Anzahl sehr heller Linien.

Geschichtliches.

Mendelejeff hatte bereits im Jahre 1869 die Existenz einer ganzen Reihe dreiwertiger Elemente vorausgesagt, welche sich in ihren Eigenschaften an das Bor anschließen sollten. Das erste dieser Elemente nannte er Ekabor und berechnete, daß es ein Atomgewicht 44 und ein Oxyd vom spezifischen Gewicht $3\frac{1}{2}$ besitzen müsse. Nilson und Cleve entdeckten 1879 das Ekabor in den genannten skandinavischen Mineralien und gaben ihm daher den Namen Scandium.

Yttrium.

Das Yttrium findet sich im Gadolinit, Yttrialit, Kainosit, Arrhenit, Ytrotitanit (Keilhaut), Fergusonit, Ytrotantalit, Polykras, Euxenit, Xenotim. Es läßt sich durch die Löslichkeit seines Kaliumdoppelsulfats in konzentrierter Kaliumsulfatlösung leicht von Ceriterden trennen. Es wurde von Cleve untersucht; das Metall ist ein graues, politurfähiges Pulver, das mit glänzendem Lichte zu glutbeständigem Sesquioxyd Y_2O_3 verbrennt. Die Yttererde findet Anwendung bei der Herstellung von Nernstlampen (vgl. S. 612). Die Salze der Yttererde sind gut krystallisierende Verbindungen. Das gallertartige Oxydhydrat absorbiert Kohlensäure. Yttriumkarbid C_2Y vom spezifischen Gewicht 4,13 entwickelt mit Wasser 72 Proz. Acetylen.

Geschichtliches.

Gadolin fand 1794 im Gadolinit von Yterby eine besondere Erde, welche Ekeberg 1797 als Yttererde bezeichnete. Diese Erde war aber noch ein Gemenge von sehr vielen schwer trennbaren Metalloxyden; erst Mosander zeigte 1843 Methoden, aus diesem Gemische das reine Oxyd des Yttriums mit dem verhältnismäßig niedrigen Atomgewicht 88 abzuschneiden.

Lanthan.

Das Lanthan findet sich namentlich im Cerit; die daraus dargestellten Oxyde (Ceriterden) geben eine lanthanreiche Lösung, wenn man sie mit ganz unzureichenden Mengen von verdünnter Salpetersäure in der Hitze behandelt. Man verwandelt die Lösung in trockenes Sulfat, löst dieses in Eiswasser und erwärmt auf 25 bis 40°, wobei Lanthansulfat ausfällt, welches durch häufige Wiederholung dieses Verfahrens rein erhalten wird. Lanthanmetall hat das spezifische Gewicht 6,15. Lanthankarbid LaC_2 bildet hellgelbe Krystalle vom spezifischen Gewichte 5,0 und entwickelt mit Wasser Acetylen. Das Lanthan hat seinen Namen daher erhalten, daß es bei der Untersuchung der Ceriterden zunächst sich der Wahrnehmung entzog (vom griechischen *λανθάνειν*, *lanthanein*, sich verbergen).

Geschichtliches.

Ytterbium.

Ytterbium trennt man vom Scandium, mit dem es gemeinsam im Euxenit vorkommt, durch Erhitzen der gemischten Nitrate: dabei zersetzt sich zunächst Scandiumnitrat, und Scandiumoxyd bleibt als schwer löslich zurück. Die Trennung ist außerdem möglich durch das unlösliche Kaliumdoppelsalz des Scandiums. Ytterbium wurde von Nilson untersucht. Ytterbiumoxyd Yb_2O_3 bildet ein weißes, glutbeständiges Pulver vom spezifischen Gewicht 9,175. Das Oxyd bildet süß schmeckende, krystallisierende Salze. Das Oxydhydrat, welches durch Ammoniak gelatinös abgeschieden wird, zieht so wie Yttriumhydroxyd an der Luft Kohlensäure an.

Titan, Ti; Zirkon, Zr.

Atomgewichte: Ti = 47,74; Zr = 89,85.

Eine Reihe vierwertiger Erdmetalle schließt sich an Kohlenstoff und Silicium an; sie zeigen untereinander eine sehr große Ähnlichkeit im Verhalten.

Das Titan ist sehr verbreitet, aber nirgends in reichlicher Menge vor- Titan.
handen. In dampfförmigem Zustande ist es in der Sonnenatmosphäre ent-
halten; auch findet man es als Cyanstickstofftitan in Hochöfensublimaten.
Die wichtigeren Mineralien, in welchen Titan enthalten ist, sind: Anatas,
Rutil, Brookit, Sphen oder Titanit CaSiTiO_6 , Perowskit CaTiO_3 ,
Äsehnit (Titansäure, Niobsäure, Cer- und Lanthanoxyde enthaltend) und
endlich Titaneisen (titansaures Eisenoxydul). Im Saphir findet sich Titan,
welches vermutlich seine blaue, beim oxydierenden Erhitzen verschwindende
Färbung veranlaßt (Gintl). Der Bauxit von Les Baux und von Arkansas
enthält nach Brauner 3 bis $3\frac{1}{2}$ Proz. Titan. Durch die Verwitterung der
Gesteinsarten, in denen titanhaltige Mineralien vorkommen, gelangt das
Titan in den Boden und von hier in kleinen Mengen in den Pflanzen- und
Tierkörper.

Das metallische Titan wird durch Schmelzen von Fluortitankalium mit Titanmetall.
Natrium und Zink unter einer Decke von Kochsalz als graues, mit großem
Glanze verbrennendes Metallpulver erhalten. Seine Sauerstoffverbindungen
liegen zwischen dem Monoxyd TiO und dem orangegelben Trioxyd TiO_3 .

Titandioxyd TiO_2 ist als Rutil dem Zinnstein isomorph. Als Anatas Titan-
dioxyd.
bildet es ebenfalls quadratische Krystalle, welche sich aber nicht auf die des
Rutils zurückführen lassen; als Brookit endlich krystallisiert es im rhom-
bischen Systeme; es ist demnach trimorph.

Künstlich dargestellt ist es entweder ein weißes Pulver, welches beim
Glühen gelb und braun wird, aber nicht schmilzt, oder es stellt Krystalle
dar, welche mit denen des natürlich vorkommenden Rutils übereinstimmen;
in letzterer Form erhält man es durch Glühen der amorphen Titansäure in
einem Strome von Chlorwasserstoffgas, oder noch vollkommener dem Rutil
gleichend, durch Zersetzung des titansauren Zinnoxiduls durch Kieselerde in
der Glühhitze. Im Wasserstoffstrome geglüht, verwandelt sich das Dioxyd
in das alaubildende Sesquioxyd Ti_2O_3 . Die Titansäure (Titansäure- Titan-
säure.
hydrat), durch Behandlung des Dioxyds mit konzentrierter Schwefelsäure
in der Hitze und Fällung der mit Wasser verdünnten Lösung mit Kalilauge
dargestellt, ist ein flockiger Niederschlag, leicht löslich in verdünnten Säuren.
Ihre Zusammensetzung soll der Formel $\text{Ti}(\text{OH})_4$ (analog der Kiesel-
und Zinnsäure) entsprechen, aber beim Kochen zersetzt sie sich und läßt Meta-
titansäure $\text{TiO}(\text{OH})_2$ zurück. Die titansauren Salze werden künstlich
durch Zusammenschmelzen oder auch auf nassem Wege erhalten. In Wasser
sind sie meistens unlöslich. Ähnlich der Kieselsäure bildet auch die Titan-
säure Polysäuren. Ihre Lösungen geben Orangefärbung mit Wasserstoff-
superoxyd und Reduktion zu dreiwertigem Titan (Rotviolettffärbung) mit
hydroschwefliger Säure; besonders charakteristisch ist die tiefrote Reaktion
mit Chromotropsäure.

Das Titan hat eine außerordentlich große Neigung zur Vereinigung mit Stickstoff-
Stickstoff-
titan.
titan und bildet damit eine Reihe verschiedener krystallisierter Verbindungen;
der beim Erhitzen des Titanmetalles im Stickgase bei 800° ent-
stehende Körper besitzt die einfache Zusammensetzung TiN .

Durch Glühen von Rutilpulver mit Kohle im trockenen Chlorgase er- Titan-
hält man Titan-tetrachlorid TiCl_4 als farblose Flüssigkeit vom spezifischen chloride.

Gewicht 1,76, welche bei 136° siedet, bei -23° erstarrt, in ihren Eigenschaften außerordentlich an das Chlorsilicium (S. 477) und an das Germaniumtetrachlorid (S. 484) erinnert und mit Wasser sich sofort in Titansäure und Salzsäure zersetzt. Durch Reduktion der salzsauren Lösung mit Zinn oder Zink, auch auf elektrolytischem Wege erhält man das in dunkelvioioletten Krystallen anschließende Titantrichlorid $TiCl_3$, welches als starkes Reduktionsmittel in der Maßanalyse Anwendung findet (Knecht). In alkalischer Flüssigkeit reduziert es sogar Sulfit zu Hydrosulfit, während in saurer die umgekehrte Reaktion stattfindet (vgl. oben). Läßt man auf wasserfreies Titan-tetrachlorid Natriumamalgam bei gewöhnlicher Temperatur einwirken, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Titanchlorür $TiCl_2$ (Pfordten). Titanfluorid TiF_4 siedet bei 284° (Ruff und Plato) und ist bei gewöhnlicher Temperatur fest. Titanfluorkalium $K_2TiF_6 + H_2O$ krystallisiert in monoklinen Blättern, welche bei 0° 177 Teile Wasser zur Lösung erfordern, aber in heißem Wasser leicht löslich sind.

Ein Titankarbid TiC kommt in stahlgrauen kleinen Würfeln im Gußeisen vor; Cyanstickstofftitan $Ti_3C_2N_2$ bildet kupferrote, glänzende Würfel, die sich in Hochofenschlacken vorfinden. Titansilicium ist hart wie Diamant (Moissan).

Cyanstickstofftitan.

Geschichtliches.

Das Titan wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt. Klaproth wies es bald darauf im Rutil nach und studierte seine chemischen Verhältnisse näher. Gerbsaures Titan kann in der Baumwollfärberei und im Anilinschwarzdruck als Beize, in der Aquarellmalerei als lichtechte Goldfarbe Verwendung finden (Barnes).

Zirkon.

Zirkonium kommt in einigen seltenen Mineralien, so als Silikat $ZrSiO_4$ im Zirkon (Hyacinth) vor (Nordkarolina, Ural). Das Metall erhält man durch Zusammenschmelzen von Kohle mit überschüssiger Zirkonerde im elektrischen Ofen als antimonartigen krystallinischen Regulus vom spezifischen Gewicht 4,25 (Moissan); es verbrennt im Chlorstrome bei Rotglut leicht zum Tetrachlorid. Von den Säuren wirkt nur die Flußsäure leicht auf Zirkonium ein.

Zirkonoxydhydrat $Zr(OH)_2$, ein weißer, voluminöser, in Säuren löslicher Niederschlag, geht beim Erhitzen unter Erglühen in das sehr harte, unsmelzbare, weiße Zirkondioxyd ZrO_2 über. Zirkondioxyd oder Zirkonerde gibt, im Knallgasgebläse erhitzt, ein blendendweißes Licht (Zirkonlicht, S. 137); Zirkonerde findet daher Verwendung für Glühkörper, speziell für Nernstlicht (vgl. unten). Mit Ätzkali geschmolzen, geht das Oxydhydrat in zirkonsaures Kalium über (ähnlich wie Silicium). Andererseits liefert die Zirkonerde beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure ein Zirkonsulfat $Zr(SO_4)_2$, welches sich in Eiswasser leicht auflöst. Erwärmt man aber die mit dem 15fachen Gewichte kalten Wassers hergestellte Lösung zwei Tage lang im Thermostaten auf 40° , so scheidet sich das basische Salz $4ZrO_2 + 3SO_3 + 14H_2O$ in feinen weißen Nadeln ab (Hauser). Das basische Salz ist durch seine Unlöslichkeit in Wasser ausgezeichnet und daher zur Reindarstellung von Zirkonpräparaten ganz besonders geeignet. Durch längeres Kochen verliert die Zirkonsulfatlösung die Fähigkeit zur Bildung dieses charakteristischen Salzes; sie läßt sich dann zum Gummi eintrocknen, der erst beim Kalzinieren wieder in gewöhnliches, in kaltem Wasser lösliches Zirkonsulfat $Zr(SO_4)_2$ übergeht. Bei Gegenwart von Weinsäure bleiben Zirkonsalzlösungen auch auf Zugabe von Ammoniak klar; überschüssiges 10 proz. Wasserstoffsupperoxyd fällt aus solchen ammoniakalischen Lösungen fast alles Zirkon in Form eines weißen flockigen Niederschlages, der der

Oxydstufe Zr_2O_3 bis ZrO_2 entspricht. — Im Verhalten gegen Chlor, Fluor, Kohlenstoff, Silicium ähnelt das Zirkon sehr dem Titan.

Cer, Ce (Praseodym, Pr; Neodym, Nd; Samarium, Sa).

Atomgewichte: Ce = 139,20; Pr = 139,41; Nd = 142,52; Sa = 149,15.

Das Cer ist ein zwar nicht sehr häufig, aber doch in nicht un- Vor-
beträchtlichen Mengen vorkommendes Element. Der Cerit enthält etwa kommen.
60 Proz. Cer; außerdem wurde das Cer noch in zahlreichen schwedischen, grönländischen, finnischen und amerikanischen Mineralien gefunden.

Ausgangsmaterial für die Darstellung des Cers und der es begleitenden Darstellung.
selteneren Ceritmetalle ist außer dem Cerit neuerdings namentlich der Monazitsand geworden, von dem in Brasilien (Bahia, Espirito Santo) und in Nordkarolina große Lager aufgefunden worden sind, welche ihres Thor- gebaltes wegen ausgebeutet werden. Man schmilzt den Monazitsand mit Atzkali, um die sauren Bestandteile, namentlich auch die Hauptmasse der Phosphorsäure, zu beseitigen, zieht erst mit Wasser, dann mit wässriger schwefliger Säure aus, schließt den Rückstand durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure auf und trägt die Masse in kleinen Portionen unter gutem Umrühren in ein Gemisch von Wasser und Eis ein. Aus der Lösung wird das Cer durch Wasserstoffsperoxyd unter Zusatz von Magnesiumacetat gefällt (Meyer und Koss); auch Ammoniumpersulfat ist ein geeignetes Reagens zur Scheidung der Ceriterden (Witt und Theel). In der Technik fällt man die mit Salzsäure hergestellte Lösung des rohen Karbonats durch eine unzureichende Menge alkalischer Chlorkalklösung, behandelt den tiefgelben Niederschlag mit heißer Oxalsäurelösung unter Zusatz von etwas Salzsäure und schließt das entstandene unlösliche Oxalat mit Sodalösung auf (Drossbach).

Das freie Cer wird durch Elektrolyse des Chlorids als ein eisen- Cermetall.
graues, sehr dehnbares Metall vom spezifischen Gewicht 7,04 erhalten. Das Metall verbrennt an der Luft sehr leicht unter heller Lichterscheinung zu Cerdioxid CeO_2 . Der Cerwasserstoff CeH_2 wird durch Einwirkung von Wasserstoffgas auf ein Gemenge von Cerdioxid und Magnesium als braunrote, mit Flamme brennbare Masse erhalten.

Von den Oxyden des Cers, dem Ceresquioxid Ce_2O_3 , dem Cerdioxid CeO_2 und dem orangebraunen Certrioxyd Ce_2O_3 ist nur das Dioxid glühbeständig; die Mehrzahl der charakteristischen Salze leitet sich aber von dem dreiwertigen Cer ab; wichtig für die Abscheidung ist das in großen Tafeln krystallisierende Ceroammoniumnitrat $2Ce(NO_3)_3 + 8NH_4NO_3 + 10H_2O$. Cerosulfat $Ce_2(SO_4)_3$ liefert mit Natriumsulfat ein in Wasser schwer lösliches, in konzentrierter Glaubersalzlösung fast ganz unlösliches Doppelsalz (100 ccm einer solchen Lösung enthalten nur 5 mg Cer). Die Salze des vierwertigen Cers sind orange gelb, besonders schön krystallisiert das Ceriammoniumnitrat $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$. Das Cerisulfat $Ce(SO_4)_2 + 4H_2O$ geht leicht in basische Sulfate über. Cerkarbid CeC_2 stellt durchsichtige, rötlichgelbe Krystalle vom spezifischen Gewichte 5,23 dar und entwickelt mit Wasser Acetylen.

Das Cer hat ein nur um 1,35 Einheiten höheres Atomgewicht als das Lanthan, und mit diesem Umstande hängt offenbar die merkwürdige Erscheinung zusammen, daß das Cer, ein im Grunde vierwertiges Ele-

ment, in den Salzen mit Vorliebe dreiwertig auftritt wie das Lanthan, und diesem sich dann außerordentlich ähnlich verhält. Die Elemente mit nächst höherem Atomgewicht (vgl. S. 69), das Praseodym und das Neodym, sind ebenfalls dem Lanthan und Cer außerordentlich ähnlich, erinnern aber auch an Wismut. Das Praseodym hat das spezifische Gewicht 6,48, und seine der Lanthanstufe entsprechenden Salze gleichen in der Farbe etwa denen des Nickels, die des Neodyms (spez. Gew. 6,96) dagegen den Kobaltsalzen. Das rohe Cerdioxyd verdankt seine Braunfärbung einem Gehalte an Praseodympentoxyd Pr_2O_5 .

Praseodym,
Neodym.

Scheidung
des
Praseodym
und Neo-
dym.

Nach der Abscheidung des Cers, des Thors und der Hauptmenge des Lanthans (S. 606) stellt man die Nitrate her, welche unter Zusatz von Magnesiumnitrat sehr häufig umkristallisiert werden (Drossbach). $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 3 \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 24 \text{H}_2\text{O}$ erhält man aus der schwerer löslichen Fraktion in grasgrünen rhombischen Krystallen, das analog zusammengesetzte Neodymdoppelsalz aus den (häufig samariumhaltigen) Mutterlauge. Früher benutzte man zur Scheidung die Ammoniumdoppelsalze, dieser Weg war aber äußerst langwierig. Neodymammoniumnitrat $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ ist nämlich selbst in konzentrierter Salpetersäure leicht löslich, während Praseodymammoniumnitrat $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 + 2 \text{NH}_4\text{NO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ etwas schwerer löslich ist, wengleich noch nicht so schwer löslich, wie das entsprechende Lanthansalz.

Samarium.

An die Elemente Lanthan, Cer, Neodym, Praseodym schließt sich noch das Samarium (spez. Gew. 7,8) an, ein Element, dessen Stellung im periodischen System (vgl. Schluß) noch ziemlich unsicher ist. Es findet sich im Orthit und Monazit; sein Oxyd Sa_2O_3 ist ein weißes Pulver, das sich in Säuren mit gelber Farbe löst; das weiße Hydrat ist dem Aluminiumhydroxyd ähnlich, aber in Alkalien unlöslich; die Salze schmecken süß adstringierend; ein Peroxyd Sa_4O_9 (?) wird aus den Salzlösungen durch Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak erhalten als gelatinöser Niederschlag, der leicht Sauerstoff abgibt. Chlorsamarium SaCl , kristallisiert wie Chloryttrium und Chlorytterbium mit 6 Mol. Wasser, von denen es bei 110° 5, bei 180° auch das letzte verliert. Das wasserfreie Chlorsamarium reagiert mit Wasser heftig unter Zischen.

Geschicht-
liches.

Das Cer wurde 1803 gleichzeitig von Klaproth sowie von Berzelius und Hisinger entdeckt; seinen Namen hat das Metall, wie auch das Mineral Cerit, aus dem es dargestellt wurde, von dem damals entdeckten Planeten Ceres. Mosander glaubte 1840 aus dem Cerit das einheitliche Oxyd eines neuen Metalles abgeschieden zu haben, welches er als den Zwilingsbruder des Lanthans ansah und daher mit dem Namen Didym (S. 59) belegte (vom griechischen *δίδυμοι*, *didymoi*, die Zwillinge). 1885 zerlegte Auer von Welsbach durch fraktionierte Krystallisation der Ammoniumdoppelnitrate das Didym in Neodym und Praseodym (von *πράσινος*, *praseos*, grün). Samarium fand Delafontaine 1878 im Saarskit von Nordkarolina.

Didym.

Thor, Th.

Atomgewicht 230,80. Spezifisches Gewicht: 11.

Vor-
kommen.

Das Thor kommt in sehr vielen Mineralien vor, welche seltene Erden enthalten; am reichsten ist der Thorianit, der Thorit und der Orangit. Kleinere und wechselnde Mengen von Thor enthält der Pyro-

chlor, Gadolinit, Monazit, Äschynit, Samarskit, Euxenit, Polykras. Seinem Thorgehalt verdankt der Monazit sein hohes spezifisches Gewicht (4,5 bis 5,8), vermöge dessen Monazitkörnerchen sich durch natürliche Aufbereitung an gewissen Stellen im Flußsande stark anreichern. Diese Monazitsande, nach der Aufbereitung 3 bis 5 Proz. Thor Monazit-sande. enthaltend, dienen als Ausgangsmaterial für die ganze Thorindustrie (vgl. S. 609).

Gesamelte Glühstrumpfreste werden mit konzentrierter Schwefelsäure Darstellung. zum Brei verrieben, bis zur staubigen Trockne kalziniert und in fein gepulvertem Zustande unter sehr gutem Rühren allmählich in ein Gemisch von Wasser und Eis eingetragen. Aus der Lösung fällt man, nachdem etwa vorhandenes Cer durch Natriumsulfat abgeschieden ist, das Thor durch Natriumnitrit in Form seines Hydroxyds $\text{Th}(\text{OH})_3$. Zur weiteren Reinigung löst man dieses Thorhydroxyd in Zitronensäure auf und fällt Verunreinigungen mit Ammoniak und Schwefelammonium. (In der Ammoniakfällung kann sich nach Baskerville etwas Carolinum befinden, angeblich ein neuer Grundstoff mit dem sehr hohen Atomgewicht 260 bis 280.) Aus dem Filtrat fällt man die Thorerde durch 10 prozentiges Wasserstoffsuperoxyd (vgl. bei Zr), löst in Salpetersäure und bringt das Nitrat zur Krystallisation. — Bei der technischen Verarbeitung von Monazitsanden muß das Thor als Oxalat von der Phosphorsäure geschieden werden; die weitere Reinigung gründet sich auf das Verhalten des Oxalats gegen Ammoniumoxalat und der eiskalten Sulfatlösung beim Erwärmen.

Thormetall ist im elektrischen Ofen leichter schmelzbar als Thor und Thorhydroxyd. Zirkonmetall. Seine spezifische Wärme hat den winzigen Betrag von 0,0276; also die Wärmemenge, welche z. B. erforderlich ist, um 1 kg eiskaltes Wasser zum Sieden zu bringen, würde ausreichen, um fast 40 kg Thormetall von 0° auf 100° zu erhitzen. Beim Erhitzen verbrennt das Thor zu Thordioxyd (Thorerde) ThO_2 unter glänzender Feuererscheinung. Das Thordioxyd kommt in der Natur regulär krystallisiert als Thorianit vor (Rhein); es besitzt das spezifische Gewicht 10,2 und unterscheidet sich von den Dioxyden des Siliciums und des Titans außer durch dieses hohe spezifische Gewicht auch durch das vollkommene Fehlen irgend welcher sauren Eigenschaften.

Dagegen ist das Thorhydroxyd $\text{Th}(\text{OH})_3$ in Säuren leicht löslich; nur mit sehr schwachen Säuren (z. B. salpetrige Säure, schweflige Säure, Stickwasserstoffsäure) vermag es keine Salze zu bilden; es gehört zu den ausschließlich vierwertig auftretenden Edelerden und wird daher auch nicht, wie das Cerdioxyd, durch wässrige schweflige Säure reduziert. Die Salze des Thors mit Mineralsäuren sind bei 0° beständig, aber gegen Erwärmung sind ihre Lösungen außerordentlich empfindlich; es bilden sich dabei unlösliche Niederschläge, augenscheinlich durch Polymerisation. Das Thornitrat $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in spitzen Doppelpyramiden, die an den Polecken abgestumpft sind; es ist das technisch wichtigste Thorsalz, welches für Beleuchtungszwecke in den Handel kommt. Das Thorsulfat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ löst sich in wasserfreiem Zustande leicht in der fünffachen Menge Eiswasser; beim Erwärmen dieser Lösung auf 20° scheidet sich das wasserhaltige schwerlösliche Salz $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ krystallinisch aus, welches beim Kalzinieren wieder in leichtlösliches $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ übergeht. Vom Cersulfat unterscheidet sich Thorsulfat dadurch, daß es mit Natriumsulfat keinen

Niederschlag gibt, sondern damit ein lösliches Doppelsalz bildet. Thoroxalat ist unlöslich in Wasser und verdünnten Mineralsäuren, aber bei Siedehitze leicht löslich in oxalsaurem Ammonium; aus dieser Lösung kann es durch Zusatz von Salpetersäure wieder gefällt werden. Thorsilikat liegt wasserfrei im Thorit ThSiO_4 und wasserhaltig im Orangit vor.

Experi-
mente mit
Auerlicht.

Baumwollgewebe, wie sie in der Gasglühlichtindustrie Verwendung finden, werden 1. mit einer Lösung von reinem Thornitrat; 2. mit einer Lösung von reinem Cernitrat; 3. mit einer Lösung von Thornitrat unter Zusatz von 1 Proz. Cernitrat getränkt und getrocknet. Nachdem die so vorbereiteten Glühlichtstrümpfe vorschriftsmäßig abgebrannt sind, zeigen sie, auf drei Auerbrennern nebeneinander zum Glühen gebracht, äußerst charakteristische Unterschiede in ihrer Leuchtkraft. Die reine Thorerde gibt ein dünnes weißes Licht, das Cer ein mattes, dunkel goldgelbes, die Mischung dagegen strahlt in dem bekannten hellen Glanze der Auerbrenner. Um zu beweisen, daß nicht die Temperaturerhöhung, sondern der Chemismus der Flamme die Leuchtkraft des Gewebes bedingt, formt man aus gesammelten Glühstrümpfresten, die man mit einer fünfprozentigen Thornitratlösung (mit 1 Proz. Cernitrat) zum steifen Teig anknetet, eine etwa 50 g schwere Kugel, die an einem starken Platindrath aufgehängt wird. Erhitzt man nun nach dem Trocknen und Kalzinieren diese Kugel im Gebläse, so zeigt sie das Phänomen des Auerlichtes nur solange, als sie von der Flamme unspült wird; in dem Momente, wo man die Flamme entfernt, erlischt auch der spezifische Auerreffekt, obwohl die Kugel natürlich einige Zeit heiß bleibt. Bringt man sie während dieser Zeit in eine Flamme, so ist im selben Momente auch die Lichtemission wieder auf der Höhe (Drossbach).

Theorie des
Gasglüh-
lichtes.

Das Thor besitzt nächst dem Uran von allen Elementen die niedrigste spezifische Wärme und erscheint schon dadurch hervorragend geeignet, als Träger von Stoffen zu dienen, welche die Umwandlung der in der Bunsenflamme erzeugten chemischen Energie in Lichtenergie bewirken sollen. Dazu kommt die enorme Oberflächenentwicklung, welche sich durch die äußerst poröse schaumartige Asche der mit Thorsalzen imprägnierten Gewebe erreichen läßt. Das Strahlungsvermögen von reiner Thorerde weicht freilich nicht weit von demjenigen der Zirkonerde, der Magnesia oder anderer unerschmelzbarer, zum Glühen erhitzter Substanzen ab, aber sobald man geringe Mengen anderer Elemente, welche eine wechselnde Valenz besitzen und daher in der Bunsenflamme Oxydations- und Reduktionsprozessen unterliegen können, der Thorerde beimengt, tritt ein enormer Lichteffect auf. Man kann sich des Chroms oder des Platins bedienen, besonders geeignet ist aber das Cer mit seinen beiden gut charakterisierten Oxyden, welches unter den abwechselnd oxydierenden und reduzierenden Einflüssen der Flammengase ständig seine Valenz wechselt. Nach Drossbach liegt das Leuchtmaximum der Thorcermischungen bei 0,9 Proz. Cerzusatz.

Nernstlicht.

Die seltenen Erden können auch durch elektrische Erregung auf bequeme Weise zur Lichtausstrahlung gebracht werden, da sie in der Hitze eine gewisse Leitfähigkeit für den elektrischen Strom besitzen. Praktisch bedient man sich eines Gemisches von Zirkonerde mit etwas Yttererde, welches in Stäbchenform erhitzt und dann einem Wechselstrom oder auch Gleichstrom ausgesetzt wird (Nernstlicht).

Der geringe Energieverbrauch moderner Beleuchtungsarten hat auch den Vorteil geringerer Erhitzung. Es verbrauchen pro Hefnerkerze und Stunde:

Auerlicht	1,50 Liter Leuchtgas	entsprechend 7,50 Kal.
Preßluftbrenner	1,15 " "	" 5,75 "
Edisonlicht	3,43 Wattstunden	" 2,95 "
Nernstlicht	1,67 " "	" 1,43 "
Osmium- oder Tantallicht . . .	1,50 " "	" 1,28 "

Monazit und die daraus dargestellten Thorverbindungen zeigen häufig Radioaktivität (vgl. S. 558). Versetzt man aktive Monazit-Radiothor. laugen mit Chlorbaryum und fällt mit Schwefelsäure, so reißt das niederfallende Baryumsulfat den aktiven Stoff in Form eines Sulfates nieder, welches schwerer aufschließbar ist als Baryumsulfat (Giesel). Führt man dieses Sulfat in das Chlorid über und fällt bei Gegenwart von etwas Eisenchlorid mit Ammoniak, so bleibt etwa vorhandenes Radium in Lösung, in den Eisenniederschlag geht aber ein anderer radioaktiver Körper (Hahn). Man vermutet hier einen neuen Grundstoff, welchem Ramsay den Namen Radiothor gegeben hat.

Der Thorit wurde von Esmark entdeckt und von Berzelius untersucht, der 1828 darin die Thorerde auffand. Er entlehnte diesen Namen dem Geschichtliches. nordischen Sagenkreise, in welchem der altdeutsche Donnergott Thor eine wichtige Rolle spielt. — Der Bedarf der europäischen Thorindustrie an Monazitsanden beträgt gegen 4000 t im Jahre.

Vanadin, V; Niob (Kolumbium), Nb(Ko); Tantal, Ta.

Atomgewichte: V = 50,84; Nb(Ko) = 93,25; Ta = 181,55.

Wir haben in dem Phosphor, Arsen, Antimon eine Gruppe von Metalloiden kennen gelernt (S. 339 bis 392), welche sich als fünfwertig und dreiwertig an den Stickstoff anschließt. Außerdem gibt es aber noch eine Nebengruppe fünf- und dreiwertiger Elemente, welche zu den Erdmetallen gehören, da ihre Sesquioxyde der Tonerde analog mit Schwefelsäure und Alkalisulfaten Alaune liefern.

Das Vanadin ist ein häufiges, aber überall nur in sehr geringen Vanadin. Mengen vorkommendes Element: es begleitet das Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, Uran und Eisen, den Phosphor, ja auch die Alkalien und findet sich daher in vielen Produkten der chemischen Großindustrie häufig spurenweise vor (in Soda, Ätznatron, Pottasche, Natriumphosphat).

Manche Pflanzen (die Zuckerrübe, die Weinrebe und viele Waldbäume) nehmen das Vanadin mit Vorliebe aus dem Boden oder aus den dem Boden zugeführten Nährsalzen auf, und daher reichert es sich z. B. in der Rübenmelasse an. Das Vanadinmetall ist durch Reduktion von Vanadinsäure mit Kohle in einer Wasserstoffatmosphäre im elektrischen Ofen in silberglänzenden Krystallen vom spezifischen Gewicht 5,8 erhalten worden, enthielt aber noch 4,4 Proz. Kohlenstoff; durch Glühen des Chlorürs VCl_2 im Wasserstoffstrom, sowie durch Elektrolyse der salzsauren Lösung eines Alkalinvanadats (Cowper-Coles) soll es rein erhalten werden. Im Sauerstoffgase verbrennt es zu Vanadinpentoxyd V_2O_5 , intermediäre Oxyde sind V_2O , VO , V_2O_3 und VO_2 , vollkommen den Oxyden des Stickstoffs entsprechend; nur sind die Eigenschaften des schwarzen Sesquioxyds vom spezifischen Gewicht 4,7 sehr weit entfernt von denjenigen des Stickstoffs sesquioxyds (S. 189). Mit Stickstoff verbindet sich das Vanadin beim Erhitzen sehr leicht zu Vanadinnitrid VN , auf Umwegen ist auch ein Vanadindinitrid VN_2 erhalten worden; diese Nitride sind dunkel gefärbte Körper, welche mit Wasser und mit Alkalien Ammoniak entwickeln. Das Ammoniumvanadat NH_4VO_3 leitet sich von der der Metaphosphorsäure HPO_3 entsprechenden Metavanadinsäure HVO_3 ab; es bildet farblose Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter Ammoniakverlust erst gelb, dann rostbraun färben. Es löst Vanadinsauriges Ammonium.

sich erst in der hundertfachen Menge kalten Wassers und ist in gesättigter Salmiaklösung ganz unlöslich; Wasserstoffsuperoxyd verwandelt es in das dem Kaliumpermanganat analog zusammengesetzte Ammoniumpervanadat NH_4VO_5 . Von den Chloriden des Vanadins ist das apfelgrüne Dichlorid VCl_2 fest und glühbeständig, das pflirsichrote Trichlorid VCl_3 zerfließlich, das braunrote Tetrachlorid VOCl_4 flüssig (Siedepunkt 134° , spezifisches Gewicht 1,86); seine Dampfdichte entspricht der Formel VOCl_4 (gefunden 6,78, berechnet 6,68); außerdem existieren zahlreiche Oxychloride, von denen wir die dem Phosphoroxychlorid entsprechende Verbindung VOCl_3 (Siedepunkt 127° , spezifisches Gewicht 1,8, Dampfdichte 6,4) hervorheben. Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Vanadin ein sehr hartes, kristallinisches Karbid VC von metallischem Aussehen und dem spezifischen Gewicht 3,4.

Geschichtliches.
Verwendung.

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström entdeckt. Seine Verbindungen wurden 1867 von Roscoe genauer studiert. Man verwendet es in Form des Ammoniumvanadats NH_4VO_5 als Sauerstoffüberträger im Anilinschwarzdruck und zur Darstellung von Merktinte, zu diesen Zwecken wird das vanadinsäure Ammonium aus Eisenschlacken oder aus Bohners, auch aus Uranpecherz technisch dargestellt. Neuerdings ist im Roscoelith, einem kalifornischen Mineral, eine reiche Quelle für Vanadin erschlossen. Für Werkzeugstahl als Zusatz zur Erhöhung der Härte kommt nun metallisches Vanadin zum Preise von 80 bis 90 M. pro Kilogramm in den Handel.

Vanadin-stahl.

Niob.

Das Niob (Kolumbium) kommt in Norwegen und Grönland als reiner Kolumbit, sowie neben Titan im Euxenit vor. Niob ist ein glänzend stahlgraus Metall vom spezifischen Gewicht 7,06, welches, an der Luft erhitzt, zu Niobpentoxyd verbrennt. Man kennt drei den Vanadinoxiden entsprechende Oxyde des Niobs, das Nioboxyd NbO , Niobdioxyd NbO_2 und Niobpentoxyd Nb_2O_5 ; ferner sind folgende Chlorverbindungen bekannt: das Niobtrichlorid NbCl_3 , das Niobpentachlorid NbCl_5 und das Nioboxychlorid NbOCl_2 . Entsprechende Verbindungen liefern Brom und Fluor. Aus dem Oxychlorid und dem Pentachlorid entsteht mit Wasser die Niobsäure, deren Ferrosalz, der natürliche Kolumbit $\text{Fe}(\text{NbO}_3)_2$, das spezifische Gewicht 5,37 zeigt. Von einer Polyniobsäure leitet sich Kaliumhexaniobat $\text{K}_2\text{Nb}_6\text{O}_{19} + 16\text{H}_2\text{O}$ ab.

Tantal.

An das Niob schließt sich nach Vorkommen und Eigenschaften eng das Tantal an, welches sich in Finnland und Australien in Form reinen Tantalits vorfindet. Kolumbite und Tantalite, in denen Niob und Tantal sich in wechselnden Verhältnissen isomorph vertreten, sind sehr verbreitet in frühvulkanischen Gesteinen. Außerdem kommt Tantal (frei von Niob) im Ytrotantalit vor. Es wird im metallischen Zustande erhalten durch trockene elektrolytische Reduktion des braunen, den elektrischen Strom leitenden Dioxides Ta_2O_5 im Vakuum (Bolton). Bei Luftabschluss ist das Tantalmetall einer der glühbeständigsten Grundstoffe und dient daher zu Glühfäden in der Beleuchtungsindustrie (vgl. S. 612). Sein Schmelzpunkt liegt bei 2380° , die spezifische Wärme beträgt 0,0865 (Atomwärme 6,68), das spezifische Gewicht 16,8. Das Metall ist sehr dehnbar, läßt sich zu Blech auswalzen und zu feinem Draht ausziehen. Die Leitfähigkeit beträgt in der Kälte 6,1, in der brennenden Lampe nur 1,2; wegen dieser ziemlich guten Leitfähigkeit müssen die Tantalampen mit einem sehr langen und dünnen Leuchtdraht ausgestattet werden. Tantal besitzt eine große Beständigkeit gegen Säuren, Alkalien und Atmosphärien, zeigt also die Eigenschaften eines Edelmetalles. Naszierenden Wasserstoff nimmt es leicht auf. Im fein verteilten Zustande verbrennt es im Sauerstoffstrom zu Tantalpentoxyd Ta_2O_5 ; die Tantsäure HTaO_3 bildet in Wasser unlösliche Tantalate. Ihr Ferrosalz, der natürliche Tantalit $\text{Fe}(\text{TaO}_3)_2$, hat in reinem Zustande das spezifische Gewicht 8,0. Wegen dieses erheblichen Unterschiedes gegen-

Tantal-lampe.

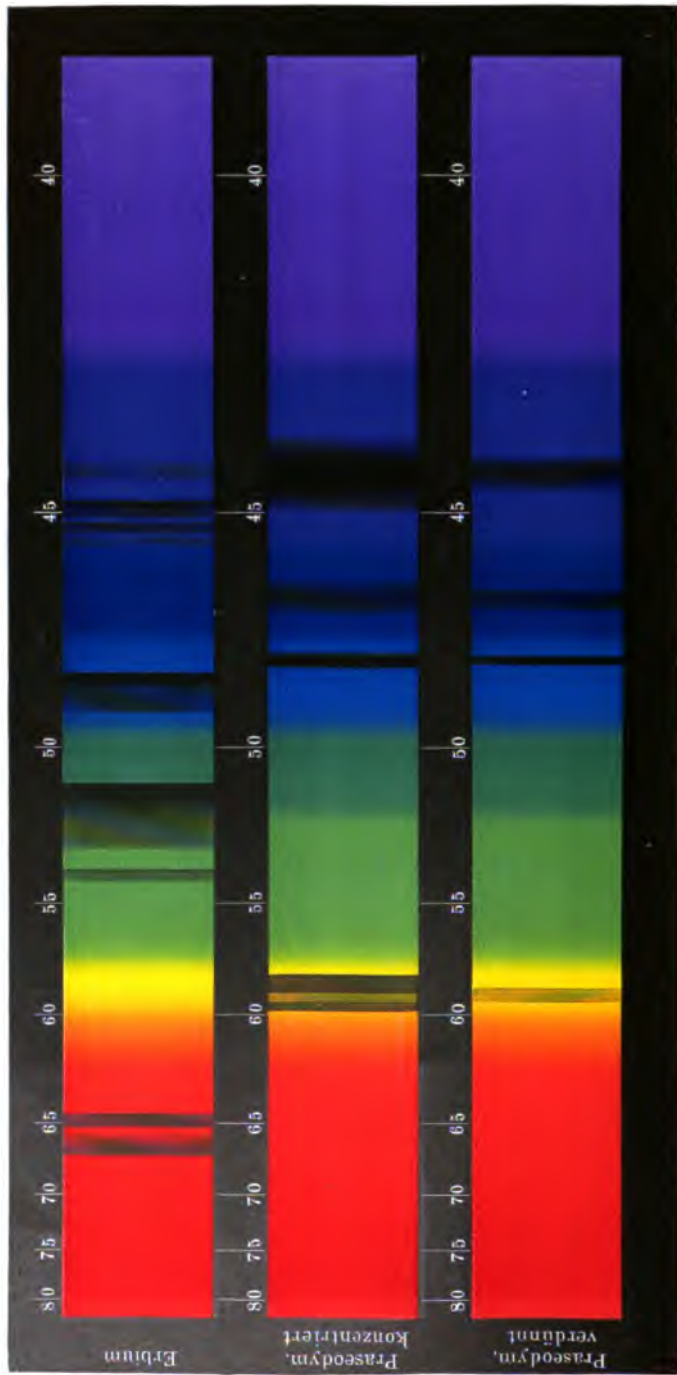


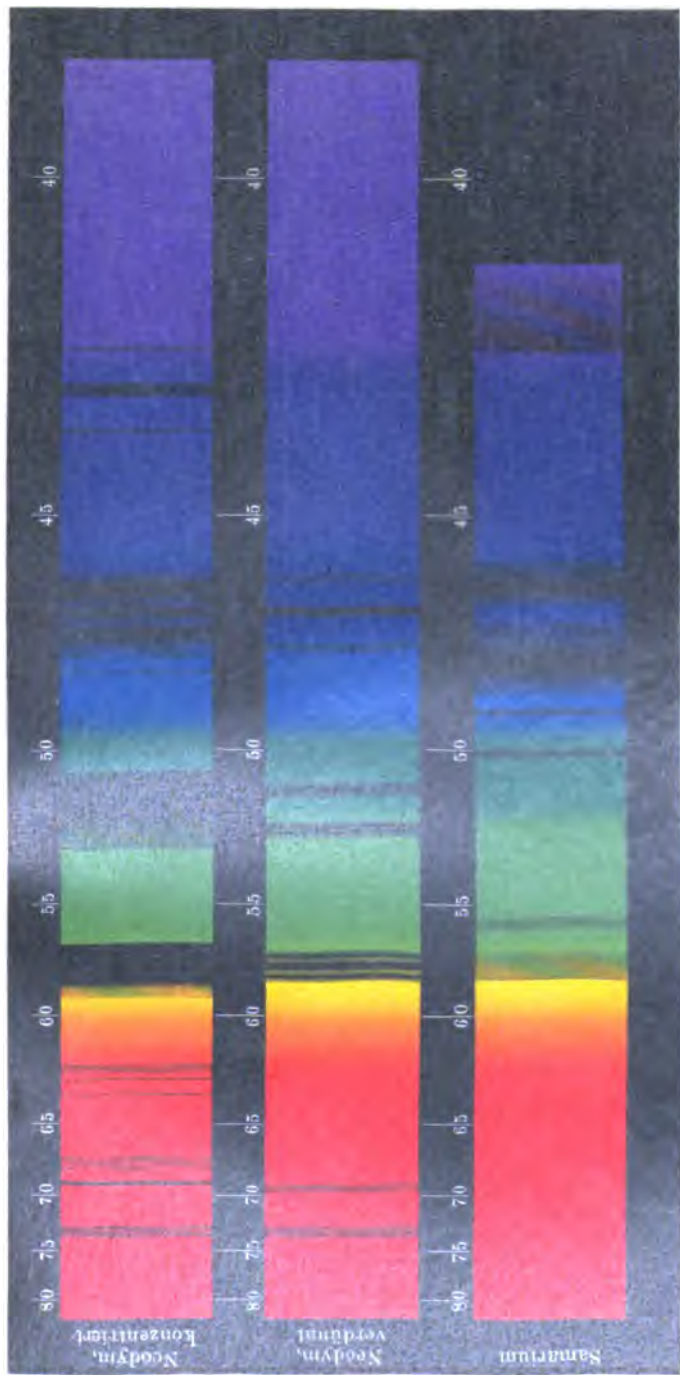
LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF
CALIFORNIA

Absorptionsspectra seltener Erden.

Zu Seite 615 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

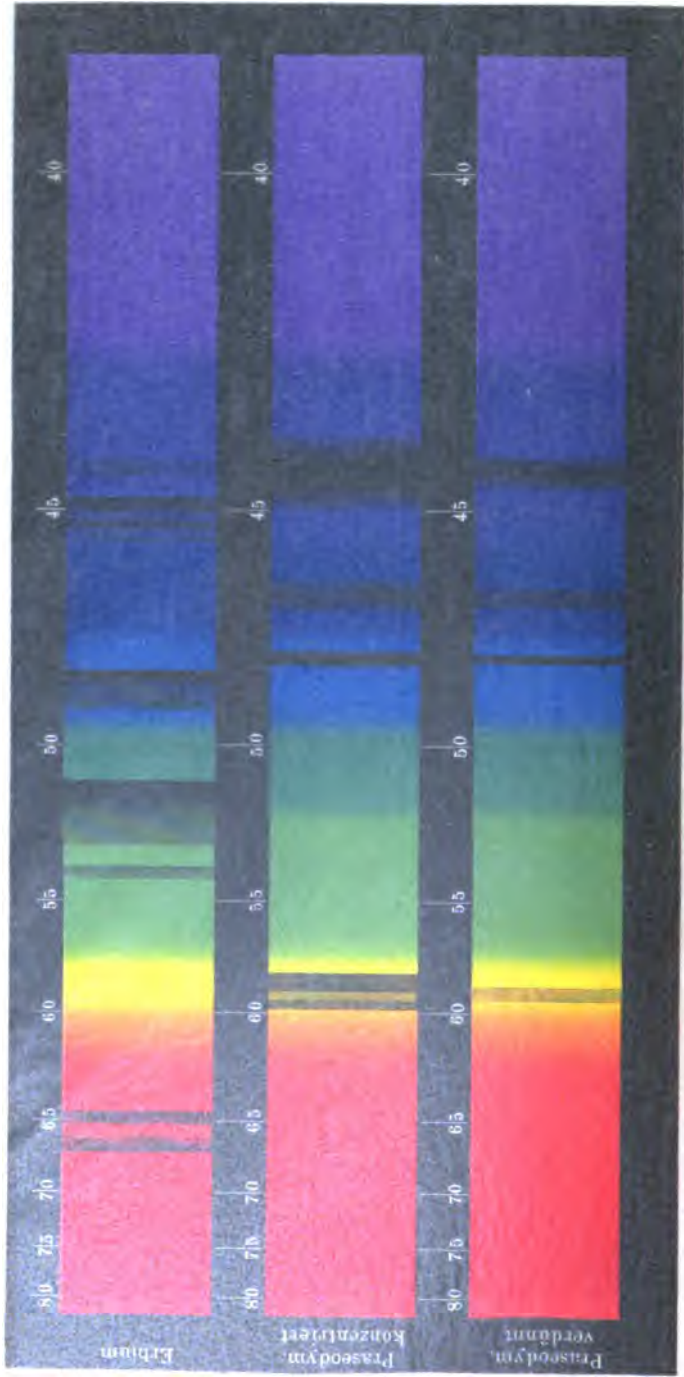


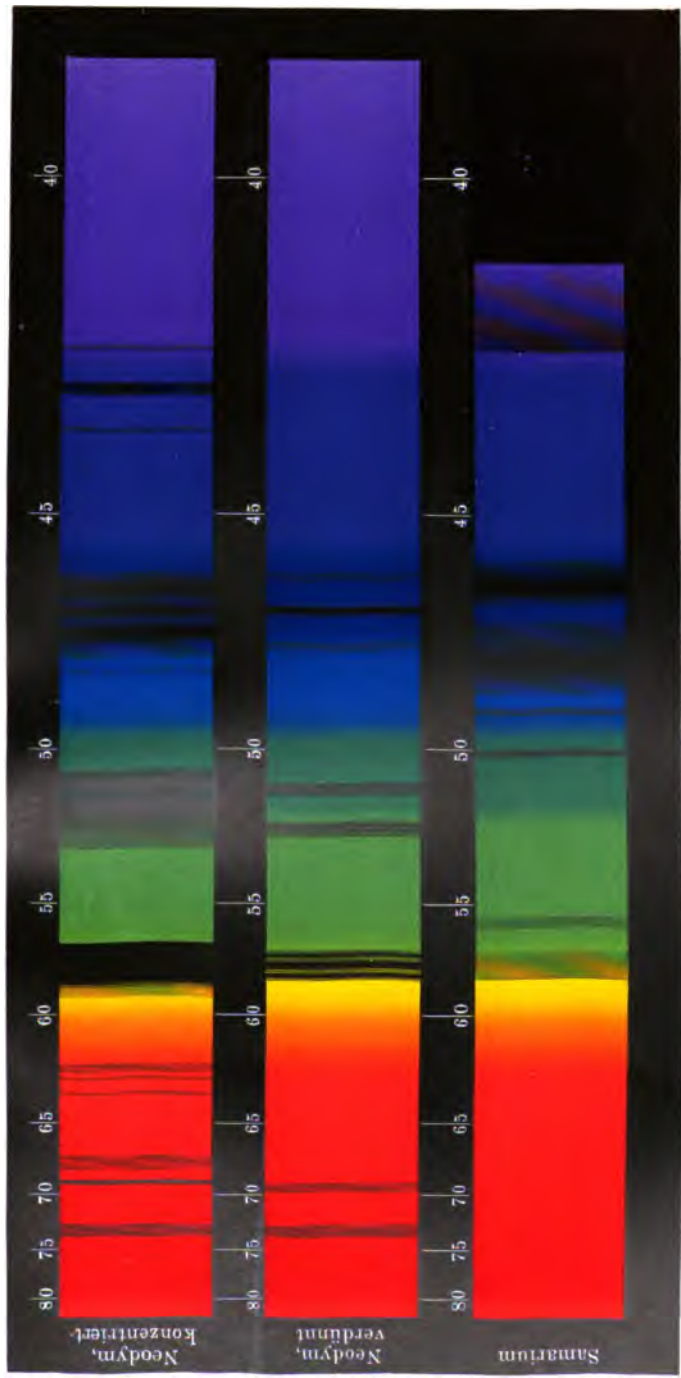


Absorptionsspectra seltener Erden.

Zu Seite 615 von Erdmann, Lehrbuch der anorganischen Chemie, 4. Auflage.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.







LIBRARY
OF THE
UNIVERSITY
OF CALIFORNIA

über der isomorphen Niobverbindung kann in allen natürlichen Kolumbiten und Tantaliten der Gehalt an Tantal und damit der Handelswert durch das spezifische Gewicht bereits annähernd festgestellt werden. Neben dem Tantalpentachlorid $TaCl_5$, gibt es nicht, wie beim Niob, ein Oxychlorid, wohl aber kennt man ein Nitrid TaN wie beim Vanadin.

Hatchett analysierte im Jahre 1801 Kolumbit und erhielt in Oxydform ein Gemisch von Niob mit Tantal, das er Kolumbium nannte. Ekeberg isolierte 1802 Tantalsäure aus Yttrotantalit, Rose 1844 Niobverbindungen aus bayerischen Kolumbiten; geklärt wurde die gegenseitige Stellung des Niobs und Tantals erst durch die Arbeiten von Marignac über ihre Doppelfluoride.

Geschichtliches.

Ebenfalls zu den Erden gehörig müssen wir noch vier Elemente ansehen, welche teils noch nicht rein dargestellt, teils wegen ihres seltenen Vorkommens noch nicht genügend untersucht sind, um jedem einen sicheren Platz im periodischen Systeme einräumen zu können. Diese vier Elemente sind: das sehr stark basische Gadolinium (Atomgewicht $Gd = 154,84$), das Terbium (Atomgewicht $Tb = 158,90$), das Erbium (Atomgewicht $Er = 164,70$) und das Thulium (Atomgewicht $Tu = 169,65$). Sie finden sich in einigen seltenen norwegischen Mineralien, so in dem bereits erwähnten Gadolinit und im Samarskit von Nordkarolina. Von der chemischen Eigenart dieser Elemente weiß man noch recht wenig.

Gadolinium, Terbium, Erbium, Thulium.

Allgemeines über Erkennung, Scheidung und Bestimmung der Erden.

Für die Erkennung und Unterscheidung der verschiedenen Erden sind die Absorptionsstreifen oder Spektralbänder häufig sehr charakteristisch, welche in einem kontinuierlichen Spektrum entstehen, wenn das Licht vor dem Eintritt in den Spektralapparat die Lösung eines betreffenden Salzes passiert (Tafel V). Man verfährt in der Weise, daß vor den Spalt s des Spektroskops (Fig. 233, S. 489) ein Reagirrohr mit der Nitratlösung von bekannter Konzentration eingeschaltet wird. Als Lichtquelle dient ein Auerbrenner. Auch solche Lösungen, die dem bloßen Auge farblos erscheinen (z. B. die der Erbiumsalze) geben dabei oft sehr charakteristische Bilder. Diese analytische Methode, welche mit gar keinem Verlust an Material verknüpft ist, leistet auch bei der Untersuchung der natürlichen und der künstlichen Farbstoffe, des Blutes (S. 422), der Alkaloide und der Glykoside vortreffliche Dienste.

Absorptionsspektren.

Die Tonerde wird an ihrer Löslichkeit in Alkalilauge erkannt und aus dieser Lösung durch Chlorammonium wieder abgeschieden; mit etwas Kobaltnitrat vor dem Lötrohr erhitzt, gibt sie eine blaue ungeschmolzene Masse (Unterschied von Zinkoxyd, welches mit Kobalt eine grüne Masse bildet). Zur Scheidung der Tonerde von der Phosphorsäure versetzt man die Lösung des Phosphats in Natronlauge mit Barytwasser, wobei Baryumphosphat niederfällt, Tonerde in Lösung bleibt. Bei quantitativen Bestimmungen der Tonerde fällt man sie mit Ammoniak nur in ganz geringem Überschuß oder verdunstet die

Erkennung und Scheidung der Tonerde.

Hauptmenge des überschüssig zugesetzten Ammoniaks wieder, da Tonerdehydrat in starkem Ammoniak spurenweise löslich ist.

des Thalliums,

Das Thallium kann durch Zink aus seinen Salzen in freier Form gefällt werden und bildet ein unlösliches Jodür und Sulfür; man wägt es in Form des Jodürs.

der Cerit- und Yttererden.

Die Yttererden (Y, Er, Tb, Yb) und die Ceriterden (La, Ce, Pr, Nd, Sa) werden zusammen in Form ihrer in verdünnter Salzsäure unlöslichen Oxalate abgeschieden und getrennt durch Zusatz von überschüssigem gepulvertem Kaliumsulfat zu einer mit Eiswasser hergestellten Lösung ihrer kalzinierten Sulfate: nur die Yttererden bleiben in Lösung, die Ceriterden fallen in Form von Doppelsalzen, welche in gesättigter Kaliumsulfatlösung unlöslich sind.

Cer neben Thor.

Cer und Thor unterscheiden sich durch das Verhalten der nur bei 0° beständigen Sulfatlösungen gegen Natriumsulfat und das der Oxalate gegen eine heiße Lösung von oxalsaurem Ammonium (S. 612); von dem Ceroxalat löst sich beim Kochen zwar auch eine kleine Menge, diese fällt aber beim Erkalten wieder aus. Zur quantitativen Bestimmung des Cers neben Thor schlägt man nach Knorre einen maßanalytischen Weg ein: man versetzt die gelb bis orange gefärbte Cerisalzlösung, welche man beim Kochen von mit Schwefelsäure im nicht zu großen Überschusse angesäuertes Cerosalzlösung mit Ammoniumpersulfat erhält, mit Wasserstoffsperoxydlösung von bekanntem Gehalt bis zur Entfärbung und titriert den geringen Überschuss von Wasserstoffsperoxyd sofort mit Permanganat zurück.

Bestimmung des Vanadins.

Für die Scheidung des Vanadins ist die Flüchtigkeit seines beim Glühen mit Kohle im Chlorstrom leicht entstehenden Oxychlorids, sowie die Unlöslichkeit des Ammoniumvanadats in Salmiaklösung von Wichtigkeit. Vanadinsäure löst sich beim Kochen mit Oxalsäure unter Reduktion mit blauer Farbe, in Kaliumoxalatlösung mit gelber Farbe; aus dieser Lösung fällt auf Zusatz von Alkohol und Essigsäure alles Vanadin als graugrünes Oxyd. Zur Wägung bringt man das Vanadin in Form von Ammoniumvanadat.

Niob und Tantal.

Niob und Tantal fallen aus schwefelsaurer Lösung (ebenso wie Titan) beim Kochen als freie Säuren heraus, namentlich leicht und schnell bei Gegenwart von viel freier Essigsäure. Zur Scheidung führt man sie in die Kaliumdoppelfluoride K_2NbF_7 und K_2TaF_7 über, welche beide aus Wasser unter Zusatz einiger Prozente Flußsäure gut krystallisieren, sich aber durch ihre Löslichkeit sehr stark voneinander unterscheiden. Das leicht lösliche Kaliumniobfluorid gibt mit Zink und starker Salzsäure reduzierte intensive Braunfärbung; das schwer lösliche Tantaldoppelsalz kann weiter dadurch charakterisiert werden, daß seine wässrige Lösung beim Kochen ein ganz unlösliches basisches Salz fallen läßt.

V. Gruppe.

Eisengruppe.**Eisen, Fe.**

Synonyma: Σίδηρον (*sideron*, griech.); *Ferrum* (lat); *Fer* (franz.); *Iron* (engl.); Железо (*scheljäso*, russ.); *Hierro* (span.).

Atomgewicht 55,47. Schmelzpunkt 1800°. Siedepunkt über 1800°.
Spezißisches Gewicht 7,86.

In gediegenem Zustande findet sich das Eisen regulär krystallisiert als Ferrit z. B. in den Aërolithen kosmischen Ursprunges, welche unter dem Namen **Meteoreisen** bekannt sind (Fig. 279). Geringe

Vorkommen
des Eisens.

Mengen von gediegenem Eisen in Gestalt von Körnern sind ferner im Basalt, im Glimmerschiefer und im Cerit gefunden; auch die losen Blöcke metallischen Eisens, die auf der Insel Disko an der Westküste Grönlands, sowie an einigen anderen Stellen neuerdings aufgefunden wurden, sind tellurischen Ursprunges und vielleicht durch Zersetzung des leichtflüchtigen Eisenkarbonyls (S. 634) entstanden (Cl. Winkler). Mit anderen Elementen verbunden findet sich das Eisen in der Natur außerordentlich verbreitet und bildet, vorzugsweise an Sauerstoff und Schwefel gebunden, eine große Anzahl sehr wichtiger und in mehr oder minder mächtigen Lagern vorkommender Mineralien, die man

Fig. 279.



Widmannstätten'sche Figuren
auf geschliffenem Meteoreisen.

unter der Bezeichnung **Eisenerze** zusammenzufassen pflegt. Gewisse Verbindungen desselben finden sich ferner in Brunnen- und Mineralwässern, welche letzteren bei einem vorwiegenden Gehalte an Eisen den Namen **Eisensäuerlinge** und **Stahlquellen** führen. Auch in der organischen Natur ist das Eisen ziemlich verbreitet; so enthält namentlich der grüne Farbstoff der Pflanzen, das **Chlorophyll**, Eisen als wesentlichen Bestandteil, ebenso der dem Blute eigentümliche rote Farbstoff: das **Hämoglobin**.

Eisen ist somit auch ein normaler Bestandteil des menschlichen Blutes; der Körper eines erwachsenen Menschen enthält durchschnittlich 7 g Eisen.

Eisen im
menschlichen
Körper

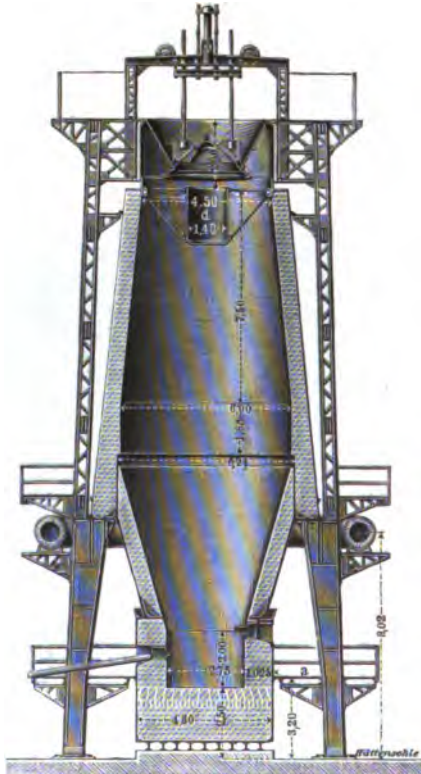
Bildung.

Eisen bildet sich durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle, läßt sich aber auf diese Weise nicht in reinem Zustande erhalten, sondern nur als Roheisen.

Darstellung
des Roh-
eisens.

Die Eisen als Oxyd enthaltenden Erze werden in der Regel ohne vorhergehende Röstung durch Kohle mit einem das Schmelzen der im Erze enthaltenen erdigen Beimengungen befördernden Zuschlag (gewissen Flußmitteln, wie Kalkstein oder Quarz und dergleichen) in

Fig. 280.



Hochofen zu Donawitz (Steiermark).
($\frac{1}{270}$ der wirklichen Größe.)

hohen Schachtföhen, den sogenannten Hochöfen, in stärkster Weißglühhitze verschmolzen. Das aus der schmelzenden Masse sich reduzierende Eisen ist das Roheisen. Die erdigen Beimengungen vereinigen sich mit dem Zuschlag zur sogenannten Schlacke. Das sich im untersten Teile des Hochofens ansammelnde geschmolzene Eisen wird von Zeit zu Zeit abgestochen.

Hochofen.

Einen Hochofen neuerer Konstruktion zur Verhüttung von strengflüssigen Toneisensteinen zeigt Fig. 280 im Längsschnitt. An seinem unteren Ende münden die Düsen der Gebläse, durch welche die zur Unterhaltung der Verbrennung erforderliche Luft eingetrieben wird. Die Beschickung, abwechselnd Schichten von Erz und Zuschlag und Brennmaterial (Kohle oder Koks), wird durch die obere Öffnung (Gicht) eingebracht und, sobald die brennende Masse niedersinkt, neue Beschickung zugeführt. Das reduzierte und geschmolzene Eisen und die gebildete Schlacke sammeln sich im untersten Teile

des Ofens (Herd) an, zwei Schichten bildend, von denen die obere leichtere Schicht, die geschmolzene Schlacke, aus einer oberen Öffnung des Herdes nach außen abfließt, während die untere Schicht: das geschmolzene Roheisen, von Zeit zu Zeit aus einer besonderen Öffnung abgelassen und in Sandformen oder eiserne Coquillen gegossen wird. Die wichtigsten chemischen Phasen des Hochofenbetriebes sind nachstehende: das in den unteren Partien des Ofens, wo die Temperatur am höchsten, durch die Verbrennung der Kohle gebildete Kohlendioxyd wird, durch die glühenden Kohlenschichten streichend, sogleich wieder zu Kohlenoxyd reduziert; weiter oben, wo sich der Ofen wieder

verengt und die Temperatur jene der dunkeln Rotglut ist, wird das Eisenoxyd durch das Kohlenoxyd zu schwammigem metallischem Eisen reduziert. Da aber die Temperatur hier nicht hoch genug ist, um das reduzierte Eisen zu schmelzen, so sinkt es mit dem Zuschlage in die heißeren Teile des Ofens herab, nimmt hier Kohlenstoff auf und verwandelt sich dadurch in Roheisen, welches viel leichter schmilzt. Gleichzeitig entsteht aber aus der Gangart der Erze und dem Zuschlage die Schlacke (Aluminium- und Calciumsilikate), welche das geschmolzene Metall einhüllt und vor der oxydierenden Wirkung der Gebläseluft schützt. In dem heißesten Teile des Ofens reduziert das geschmolzene Metall in gleichzeitiger Einwirkung mit dem Kohlenstoff des Koks etwas Silicium aus der Schlacke und verbindet sich damit. Die kohlenoxydreichen Abgase ließ man früher aus der Gicht herausbrennen, gegenwärtig aber werden sie stets nutzbringend verwertet, meist als Betriebskraft für das Gebläse und zum Vorwärmen der Preßluft. Zur Ableitung dieser Gichtgase dient ein seitlich abwärts führendes Rohr. Das Anheizen eines Hochofens erfordert so lange Zeit, daß eine wöchentlich wiederkehrende Ruhepause in diesem wie in vielen anderen pyrochemischen Betrieben ganz ausgeschlossen ist. Ein Hochofen ist in der Regel mehrere Jahre ununterbrochen im Betriebe.

Das reinste Roheisen ist im allgemeinen das Holzkohlenroheisen, welches namentlich mit Vorteil in sehr walddreichen Gegenden dargestellt werden kann, wo für das Holz eine anderweitige Verwertung nicht möglich ist, z. B. im Ural. Für die meisten Zwecke bedarf das Roheisen, namentlich das mit Hilfe von Koks dargestellte, der mechanischen Reinigung von Schlacken und der chemischen Reinigung von Silicium, Phosphor, Kohlenstoff. Diese erfolgt durch Sauerstoffzufuhr unter Beigabe von Zuschlägen, welche die entstehenden Oxyde in eine leicht flüssige, mit dem glühflüssigen Eisen nicht reagierende Schlacke verwandeln. Die Zufuhr des Sauerstoffs kann in Form von Luftsauerstoff erfolgen (Frischprozesse), oder in Form von Eisenoxyd (Martinprozeß).

Holzkohlenroheisen.

Reinigung des Roheisens.

Beim Herdfrischen wurde das Roheisen in groben Stücken mit Holzkohle lose geschichtet, durch Gebläsewind wieder geschmolzen und gleichzeitig oxydiert. Später ersetzte man dieses alte Verfahren durch das Flammofenfrischen oder Puddeln, bei welchem mineralische Brennstoffe (Steinkohle, Braunkohle) verwendet werden und das zu oxydierende Roheisen nur mit den Flammgasen in Berührung kommt; zur Beschleunigung der Oxydation muß dabei ständig umgerührt (gepuddelt) werden. Das so gereinigte Eisen wird bei dem nachfolgenden Schweißen von Schlacke befreit. Dies ist nicht nötig bei dem ohne weiteres schlackenfreien Flußeisen, welches in immer steigendem Maße durch den Bessemerprozeß oder den Thomaskonverter, aber auch im Martinofen gewonnen wird. Welcher Prozeß vorzuziehen sei, ergibt sich oft schon aus der Zusammensetzung des Roheisens. Die Umwandlung des phosphorarmen Roheisens in Flußeisen oder Flußstahl geschieht durch das Bessemern (Windfrischen): Einleiten von komprimierter Luft in geschmolzenes Roheisen.

Frischprozesse.

Schweiß- und Flußeisen.

Technisches
Eisen.

Die durch die verschiedenen Hüttenprozesse gewonnenen Eisensorten teilt man in folgender Weise ein:

I. Roheisen mit über 2,3 Proz. Gehalt an fremden Stoffen, gewöhnlich 3 bis 4 Proz. Kohlenstoff, 0,1 bis 5 Proz. Silicium und bis zu 3 Proz. Phosphor. Es schmilzt ohne vorhergehende Erweichung, ist daher nicht schmiedbar; bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde.

- a) Graues Roheisen ist siliciumreich, enthält die Hauptmenge des Kohlenstoffs als Graphit und hat eine graue Bruchfläche; es kann zu Gußwaren verarbeitet werden und heißt dann Gußeisen.
- b) Weißes Roheisen zeigt keine deutlich wahrnehmbare Graphitausscheidung, ist härter und spröder als graues Roheisen und dient fast nur zur Darstellung von schmiedbarem Eisen; mit 10 bis 20 Proz. Mangan und grobblättrig kristallinischem Bruche heißt es Spiegeleisen.
- c) Eisenmangane, Eisenlegierungen mit mehr als 20 Proz. Mangan und 5 bis 7,5 Proz. Kohle, werden bei der Darstellung von schmiedbarem Eisen als Zusatz benutzt.
- d) Ferrosilicium, mit 8 bis 15 Proz. Silicium, wird bei der Erzeugung von Flußeisen gebraucht.

II. Schmiedbares Eisen, mit einem Gehalt an Kohle und sonstigen Fremdstoffen von weniger als 2,3 Proz., meist von weniger als 1 Proz., schmilzt höher als Roheisen, erweicht beim Erhitzen allmählich und ist daher schmiedbar; auch bei gewöhnlicher Temperatur ist es dehnbar, umso mehr, je freier von Kohlenstoff, Silicium und Phosphor es ist.

- a) Schweiß Eisen bildet sich bei dem Puddelprozeß in stark erweichtem Zustande aus einzelnen Eisenkörnern, die unter dem Dampfhammer zusammengeschweißt sind, enthält Schlacken und ist daher nicht von konstanter Zusammensetzung. Die kohlenstoffreicheren Sorten, härter und deutlich härtbar, heißen Schweißstahl. Harte Stahlsorten werden von Quarz nicht geritzt, da sie diesen an Härte übertraffen (Auerbach).
- b) Flußeisen entsteht im flüssigen Zustande, ist daher schlackenfrei; die kohlenstoffreicheren, härteren und deutlich härtbaren Sorten heißen Flußstahl.
- c) Nebenarten sind in Tiegelu erzeugter Gußstahl, Zementstahl und schmiedbarer Guß.

Chemisch
reines
Eisen.

Frei von chemisch gebundenen, legierten, gelösten oder rein mechanisch eingeschlossenen Fremdstoffen ist keine einzige dieser technischen Eisensorten. Chemisch reines Eisen gewinnt man durch Reduktion von Eisenoxyd oder Eisenchlorür im Wasserstoffstrom; es ist an der Luft leicht entzündlich (pyrophorisch), wenn die Darstellungstemperatur nicht über 440° betrug.

Eigen-
schaften.

Umgeschmolzenes reines Eisen besitzt eine fast silberweiße Farbe, einen schuppig-muscheligen, zuweilen kristallinischen Bruch, ausgezeichneten Metallglanz und einen hohen Grad von Politurfähigkeit. Es ist duktil und hämmerbar, nimmt bis 200° an Festigkeit zu, wird aber in der Rotglut weicher und besitzt die Eigenschaft, sich in der Weißglühhitze zusammenschweißen zu lassen, d. h. es lassen sich

einzelne Stücke bei dieser Temperatur durch Hämmern oder Pressen zu einem einzigen vereinigen. In noch höheren Hitzegraden schmilzt es, zeigt beim Wiedererstarren, welches unter Kontraktion erfolgt, kristallinische Textur und liefert beim Anätzen mit verdünnten Säuren Ätzfiguren (vgl. Fig. 279). Reines Eisen ist fähig, Gase bei Dunkelrotglut zu absorbieren und nach dem Erkalten zurückzuhalten. Eine weitere Eigentümlichkeit des Eisens ist, daß es vom Magneten angezogen wird, d. h. magnetisch ist; es leitet Wärme und Elektrizität, aber bedeutend schlechter als Kupfer und Silber. Im Vakuum läßt sich das Eisen mit Hilfe des elektrischen Stromes verdampfen; im elektrischen Lichtbogen gibt es ein außerordentlich linienreiches Spektrum.

In trockener Luft verändert sich das Eisen nicht, in feuchter dagegen bedeckt es sich bald mit einer Oxydschicht: es rostet; auch in lufthaltigem Wasser oxydiert es sich. Bei Glühhitze zersetzt es das Wasser unter Freiwerden von Wasserstoff (S. 118, 128); von verdünnten Säuren wird es schon in der Kälte leicht gelöst, dagegen ist es z. B. gegen konzentrierte Schwefelsäure und selbst gegen Mischsäure (S. 184) recht beständig.

Durch Glühen oder durch Anätzen mit konzentrierter Salpetersäure von ganz bestimmter Konzentration und darauf folgendes Abwaschen mit Wasser erhält das Eisen ein sehr feines, aber festes und zähes Oxydhäutchen, welches es sehr widerstandsfähig macht; man nennt diesen Zustand Passivität (vgl. die ähnliche Erscheinung bei Aluminium und Chrom). Außer einem solchen Häutchen von Eisenoxyduloxyd (Barff) benützt man in der Technik zum Schutze des Eisens gegen atmosphärische Einflüsse häufig oxydierende Anstriche (Mennige), welche zunächst die Feuchtigkeit abhalten, allmählich aber das darunter liegende Eisen passiv machen. Oder man nimmt reduzierende Anstriche (Zinkgrau), welche dem Luftsauerstoff den Zutritt zum Eisen nicht gestatten. Auch ein kompakter festhaftender Überzug von metallischem Zink läßt sich auf Eisen erzeugen (galvanisiertes Eisen). Mit Aluminium schmilzt Eisen sehr leicht zusammen, und aus der Mischung kristallisiert die Verbindung $FeAl_3$ in eisengrauen spießigen Krystallen (O. Brunck). Ferroaluminium, Stahlabfällen beim Einschmelzen in kleiner Menge zugesetzt, gibt den blasenfreien Mitisguß.

Das Eisen ist bereits seit dem grauen Altertum bekannt; im Pentateuch und bei Homer ist schon von eisernen Waffen die Rede, wiewohl dies Metall damals noch als äußerst kostbar galt. Anscheinend hat man zunächst nur das im gediegenen Zustande (S. 617) vorkommende Eisen aufgefunden, welches aber von den an die leicht schmelzbare Bronze gewöhnten Schmieden nur wenige zu bearbeiten verstanden. Eine eiserne Waffe vererbte sich von Geschlecht zu Geschlecht als ein Schatz; der geschickteste Schmied der deutschen Heldensage, Mime, kann nur weiches Eisen, aber kein gutes Stahlschwert (das Siegfriedschwert) schweißen oder gar den Stahl schmelzen. Der Hüttenprozeß für die Eisenreduktion tritt uns zuerst in Ägypten (memphitischer Stahl) bereits in hoher Vollendung entgegen; seine Entdeckung bedeutet gegenüber der älteren Bronzeindustrie einen ganz außerordentlichen Fortschritt, indem er die Bereitung eines hoch feuerfesten Ofenmaterials (Schamotte, S. 598) und vorzügliche Ofenkonstruktionen mit Gebläsewind voraussetzt. Diese pyrochemische Entdeckung hatte einen eminenten Kulturfortschritt zur Folge, welcher kulturhistorisch als der Übergang von der Bronzezeit in die Eisenzeit bezeichnet wird. — Die gewaltige Entwicke-

Passivität.

Geschichtliches.

Statistik.

lung der modernen Eisenindustrie war wesentlich bedingt durch die in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts erfolgte Einführung der Eisenbahnen. Die Eisenerzeugung Großbritanniens z. B. betrug im Jahre 1806 vor Einführung der Eisenbahnen nur 244 000 t, im Jahre 1840 nach Einführung der Eisenbahnen dagegen 1 400 000 t; sie stieg dann in etwa 20 Jahren auf $4\frac{1}{2}$ Millionen, in weiteren 40 Jahren auf 9 Millionen Tonnen, vergrößerte sich aber seit dem Jahre 1900 nicht mehr. Die Weltproduktion an Roheisen im Jahre 1890 betrug 27, im Jahre 1900 dagegen 41 und 1904 44 Millionen Tonnen. Die fünf größten Eisenproduktionsländer sind: die Vereinigten Staaten ($16\frac{1}{4}$), Deutschland (10), Großbritannien ($8\frac{1}{4}$), Rußland (3) und Frankreich (3 Millionen Tonnen). Der Wert des in Deutschland einschließlich Luxemburgs jährlich hergestellten Eisens beträgt gegen 700 Millionen Mark.

Verbindungen des Eisens mit Sauerstoff und Wasserstoff.

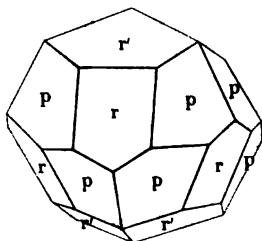
Eisen-
oxydul.

Eisenoxydul FeO erhält man durch Erhitzen von Ferrooxalat oder durch Reduktion von Eisenoxyd mit Kohlenoxyd bei 500° . In beiden Fällen läßt man in einem Strome trockenen Kohlenoxyds erkalten. Das so erhaltene Eisenoxydul bildet ein saftschwarzes Pulver, das nur in einem geschlossenen und mit indifferentem Gase gefüllten Gefäße aufbewahrt werden kann, da es von den Atmosphärien auf das heftigste angegriffen wird. Es ist pyrophorisch, d. h. es verbindet sich, unter Bildung von Eisenoxyd, so heftig mit dem Luftsauerstoff, daß es dabei spontan ins Glühen gerät. Wasser wird unter Wasserstoffentwicklung zersetzt, langsam in der Kälte, schnell beim Kochen. Durch Erhitzen auf 1000° geht das Eisenoxydul in eine weniger aktive Form über.

Magnet-
eisen.

Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 kommt in der Natur als Magnet-
eisenstein vor, welcher namentlich in Skandinavien und im Ural mächtige Lager bildet. Magnet-
eisenstein bildet vollkommen un-
durchsichtige schwarze Oktaëder oder derbe, körnige, auch krystallinisch-
blättrige Massen von muscheligem Bruche; man erhält ihn künstlich

Fig. 283.

*Eisenglanz.*

$$r = (10\bar{1}1), \quad r' = (10\bar{1}\bar{4}), \\ p = (2243).$$

in Krystallen durch Erhitzen von Eisen-
oxydul im Chlorwasserstoffstrome, als ge-
schmolzene Masse beim Verbrennen von
Eisen im Sauerstoffgase. Magnet-
eisenstein ist leichter schmelzbar als Eisen, läßt sich
zu einem schwarzen Pulver zerreiben und
besitzt das spezifische Gewicht 5,09. Er
ist das beständigste Oxyd des Eisens, oxy-
diert sich nicht beim Erhitzen, löst sich
nicht in kochender konzentrierter Sal-
petersäure. Leitet man Kohlendioxyd bei
 440° über reduziertes Eisen, so erhält
man Eisenoxyduloxyd in einer anderen,

leichter löslichen und oxydierbaren Form. Beide Formen sind stark magnetisch.

Das Eisenoxyd $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 158,58$ kommt als Eisenglanz (Fig. 283) Eisenoxyd. in wohl ausgebildeten, metallisch glänzenden, hexagonalen Krystallen vom spezifischen Gewicht 5,3 vor, ist undurchsichtig und von eisenschwarzer, stahlgrauer oder bräunlichroter Farbe. Es ist zuweilen magnetisch, hat einen kirschroten bis rötlichbraunen Strich und läßt sich ziemlich leicht zu einem braunroten Pulver zerreiben. Eine dünne Blättchen oder derbe, feinblättrige Massen bildende Varietät heißt Eisenglimmer. Itabirit oder Eisenglimmerschiefer tritt mächtig z. B. in Brasilien und auf der Insel Elba auf. Roteisenstein kommt meist auf Gängen und in Lagern in älteren Gebirgen vor.

Roteisenstein bildet häufig traubige, tropfsteinartige Gestalten von faserigem oder stengeligem Gefüge, vom spezifischen Gewicht 4,7 und dunkelroter, auch wohl stahlgrauer Farbe, ist minder hart als der Eisenglanz, gibt roten Strich und läßt sich ebenfalls zu einem braunroten Pulver zerreiben. Roteisenstein.

Beim Glühen der meisten Ferrisalze hinterbleibt Eisenoxyd als amorphes, farbkräftiges, braunrotes Pulver (*Caput mortuum*); in dichter Form beim Abrösten der Pyrite. Es ist also ein Nebenprodukt der Schwefelsäurefabrikation in ihrer ältesten (S. 268) wie in ihren modernen Formen (S. 255, 261). Auch Eisenglanz und Eisenglimmer lassen sich durch Glühprozesse (z. B. aus Eisenvitriol mit Kochsalz) in ihren natürlichen Formen erhalten. Caput mortuum.

Das Eisenoxyd ist unlöslich in Wasser und namentlich in stark geglühtem Zustande auch in Säuren nur sehr langsam löslich, am leichtesten in mäßig konzentrierter siedender Schwefelsäure; auch in Salzsäure bei Zusatz von etwas Braunstein (Boroträger). In der Hitze wirkt es als Oxydationsmittel und Sauerstoffüberträger, verwandelt z. B. Schwefeldioxyd bei Gegenwart von Sauerstoffgas in Schwefeltrioxyd. Als Kontaksubstanz und Ersatz für Platinschwamm haben wir das Eisenoxyd bereits auf S. 216 kennen gelernt. Eisenoxyd dient als Polierpulver, als Farbe (Englischrot), zur Darstellung von Ferrisulfat und namentlich zur hüttentechnischen Fabrikation des Eisens. Für den letzteren Zweck darf das Eisenoxyd nicht, wie die westfälischen Kiesabbrände, Zinkoxyd enthalten (vgl. S. 571).

Ein Eisenwasserstoff FeH_2 soll sich aus Eisenjodür mit Zinkäthyl bilden (Wanklyn und Oarius). Wasserstoffhaltiges Eisen erhält man durch Elektrolyse von Ferrosalzlösungen; es zeigt starke Hysteresis (magnetische Nachwirkung) und ist daher für die Elektrotechnik unbrauchbar, die für ihre Elektromagneten ein reines Eisen verlangt, welches schnell magnetisch und ebenso schnell wieder unmagnetisch wird. Eisenwasserstoff.

Ferrohydroxyd (Eisenoxydulhydrat) $\text{Fe}(\text{OH})_2$, erhält man beim Vermischen eines Ferrosalzes mit ausgekochter Kalilauge bei abgehaltener Luft in Gestalt weißer Flocken, welche, indem sie sich an der Luft sehr rasch höher oxydieren, graugrün, schwarzblau und endlich, indem sie sich in Ferrihydroxyd verwandeln, braunrot werden. Durch Hypochlorite (unterchlorigsaure Alkalien) wird diese Oxydation Ferrohydroxyd.

momentan bewirkt. Getrocknet, wobei es übrigens immer bereits eine teilweise Oxydation erleidet und daher eine grüne Färbung zeigt, verwandelt es sich an der Luft augenblicklich, zuweilen unter Erglühen, in Eisenoxyd.

Ferro-Ferrihydroxyd.

Aus einem Gemische von Ferrosalz und Ferrisalz zu gleichen Molekülen fällt, wenn man die Lösung mit Alkali versetzt, schwarzes Ferro-Ferrihydroxyd nieder, welches nach dem Trocknen beim Erhitzen in einer Retorte schwarzes Eisenoxyduloxyd Fe_3O_4 zurückläßt (*Aethiops martialis*).

Das Ferro-Ferrihydroxyd unterscheidet sich, außer durch seine dunkle Farbe, sowohl von dem Ferrohydroxyd als auch von dem Ferrihydroxyd, welche beide sehr voluminös und schleimig ausfallen, dadurch, daß es beim Kochen mit der Mutterlauge rasch dicht und körnig wird und sich daher gut filtrieren und auswaschen läßt.

Eisenoxydhydrat.

Ferrihydroxyd (Eisenhydroxyd, Eisenoxydhydrat) $Fe(OH)_3$. Versetzt man die Auflösung eines Ferrisalzes mit überschüssigem Kali, Ammoniak oder kohleisuren Alkalien, so bildet sich ein gelbbrauner, flockig amorpher Niederschlag, der Ferrihydroxyd ist, welches getrocknet eine dichte braune Masse von glänzendem, muscheligen Bruche darstellt, die durch Glühen in Eisenoxyd übergeht. Ferrihydroxyd von übrigens anomaler Zusammensetzung findet sich aber auch natürlich als Brauneisenstein oder sogenannter brauner Glaskopf, meist kugelige, traubige, nierenförmige Gestalten von dunkelbrauner Farbe und gelbbraunem Strich bildend und vorzüglich auf Gängen im älteren Gebirge vorkommend. Auch der Brauneisenerz, sowie das Nadeleisenerz $FeO(OH)$ (Göthit) und der Gelbeisenstein gehören hierher. Ferrihydroxyd ist ferner der Eisenrost, der aber, ebenso wie alles natürlich vorkommende Ferrihydroxyd, etwas ammoniakhaltig ist.

Brauneisenstein.

Der Rost ist Eisenhydroxyd.

Frisch gefälltes Ferrihydroxyd löst sich in einer Lösung von Eisenchlorid oder von Ferriacetat in erheblicher Menge auf. Wird eine derartige Lösung der Dialyse unterworfen (vgl. S. 475), so diffundieren die Salze und etwa vorhandene freie Säure, und in dem Dialysator (Fig. 229) bleibt in Wasser lösliches Ferrihydroxyd als eine blutrote klare Flüssigkeit zurück, welche aber, längere Zeit sich selbst überlassen und ebenso durch Zusatz der geringsten Mengen von Salzen, Säuren oder Alkalien, gallertartiges Ferrihydroxyd ausscheidet.

Lösliches Eisenhydroxyd.

Das durch Fällung eines Ferrisalzes mit Ammoniak oder mit Magnesia frisch bereitete und in Wasser suspendierte Eisenhydroxyd dient als Gegengift bei Arsenikvergiftungen, da es sich mit Arsen leicht zu einer unlöslichen Verbindung vereinigt, wodurch das Arsen unschädlich gemacht wird, insoweit es nicht bereits resorbiert ist. Eisenhydroxyd wird technisch zur Leuchtgasreinigung benutzt; es absorbiert Schwefelwasserstoff und Cyan (vgl. unten).

Eisensäure.

Während das zweiwertige Eisen mit dem Magnesium Ähnlichkeit besitzt, das dreiwertige mit dem Aluminium in Parallele gestellt werden

kann, zeigt das Eisen sofort ganz andere Eigenschaften, wenn es sechswertig auftritt; es schließt sich dann im Verhalten dem Schwefel an und bildet eine freilich sehr unbeständige Eisensäure H_2FeO_4 , deren dunkelrote Salze in ihrer Krystallform den entsprechenden Salzen der Schwefelsäure H_2SO_4 gleichen.

Eisensaures Kalium K_2FeO_4 bildet sich beim Glühen von Eisen mit Kaliumnitrat oder Kaliumsuperoxyd; bei der Einwirkung von Chlor auf in konzentrierter Kalilauge verteiltes Eisenoxyd; endlich auf galvanischem Wege, wenn man vermittelt Gußeisen als Anode den galvanischen Strom durch eine Lösung von Kaliumhydroxyd leitet. Eisensaures Kalium.

Ein inniges Gemenge von 10 g *ferrum limatum* und 20 g Salpeter wird in einem kleinen Glaskölbchen mittels eines kräftigen Gasbrenners stark erhitzt. Alsbald geht die Vereinigung unter Erglühen der Masse vor sich. Man läßt die geschmolzene Masse erkalten und übergießt sie dann mit Wasser, wobei eine tief rotviolette, fast undurchsichtige Masse von eisensaurem Kalium erhalten wird. Eisensaures Kalium bildet dunkelrote, kleine, prismatische Krystalle, isomorph mit jenen des Kaliumsulfats, in Wasser mit intensiv kirschroter Farbe löslich, in dieser Lösung sich aber sehr bald unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Sauerstoff zersetzend. Das Natriumsalz verhält sich ebenso. Darstellung von eisensaurem Kalium.

Eisensaures Baryum $BaFeO_4$ wird durch Zusatz von Chlorbaryum zu einer Lösung des Kaliumsalzes in Gestalt eines roten Niederschlages erhalten. Dieses Salz ist in Wasser unlöslich und ziemlich beständig. Eisensaures Baryum.

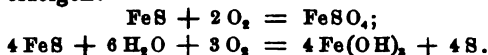
Verbindungen des Eisens mit anderen Metalloiden.

Stickstoffeisen Fe_2N erhält man bei der Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies Eisenchlorür in der Rotglut als eine metallische weiße bis graue Masse, welche, ähnlich wie Stahl, leicht und dauernd magnetisch wird und mit Kohle geglüht in eine dem Stahl ähnliche Substanz übergeht. Ob reines Eisen imstande ist, bei Glühhitze Stickgas unter Bildung von Stickstoffeisen zu absorbieren, ist noch fraglich, Stahl enthält Stickstoff in gebundenem Zustande; man erhält aus verschiedenen Stahlsorten 0,01 bis 0,04 Proz. Ammoniakstickstoff. In Form welcher Verbindung dieser Stickstoff (der nach Harbord und Twynam die Brauchbarkeit des Stahles wesentlich beeinträchtigt) in dem Stahl vorhanden ist, ist ebenso wenig bekannt wie die Bindungsform des Stickstoffs in Eruptivgesteinen, welche ungefähr in denselben Mengen sich bewegt wie der Stickstoffgehalt eines normalen Stahles. Frischer Porphyr enthält z. B. im Mittel 0,014 Proz. Ammoniakstickstoff, also in der Tonne 140 g Stickstoff, entsprechend 170 g oder 224 Liter Ammoniakgas; berücksichtigt man das hohe spezifische Gewicht des Gesteins, so ergibt sich, daß jeder Kubikmeter bei der Verwitterung mehr als 500 Liter Ammoniakgas entwickelt, so daß der Porphyr mehr als sein halbes Volumen Ammoniak liefern kann (Erdmann). Stickstoffeisen.

Ferronitrat $Fe(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird durch doppelte Umsetzung aus Ferrosulfat mit Baryumnitrat erhalten; das wasserhaltige Salz schmilzt bereits bei 60° und ist sehr zersetzlich. 100 g der bei 18° gesättigten Lösung enthalten 45,14 g wasserfreies Ferronitrat (Funk). Ferronitrat.

Ferrinitrat (salpetersaures Eisenoxyd) $Fe(NO_3)_3$ wird durch Auflösen von Eisen in mäßig konzentrierter Salpetersäure und Abdampfen gewonnen; es bildet eine rotbraune, nicht krystallisierbare Masse; in Wasser mit rotgelber Farbe löslich, verliert es beim Erhitzen die Säure, wobei zuerst basisches Salz, dann reines Eisenoxyd im Rückstande bleibt. Ferrinitrat.

Eisensulfür. Ferrosulfid (Einfach-Schwefeleisen) FeS kommt in der Natur als Troilit z. B. im Meteorisen vor und bildet sich leicht unter Feuererscheinung aus den Komponenten (S. 53). Es ist im krystallisierten Zustande graugelb und metallglänzend, schmilzt bei 950° (Jüptner) und läßt sich zu Platten ausgießen; das so in den Handel kommende technische Schwefeleisen ist grauschwarz und dient zur Bereitung des Schwefelwasserstoffgases (S. 275). In Wasser unlöslich, oxydiert es sich doch an feuchter Luft sehr leicht und oft unter so lebhafter Temperaturerhöhung, daß das Vorkommen von Troilit in Kohlengruben eine Brandgefahr mit sich bringt. Je nach der Menge des zutretenden Sauerstoffs kann die Oxydation mit oder ohne Abscheidung von Schwefel erfolgen:



Eisensequisulfid.

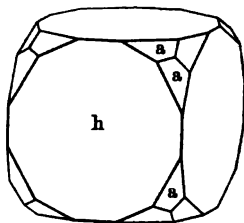
Eisensequisulfid (Anderthalb-Schwefeleisen) Fe_3S_5 erhält man durch Glühen von Einfach-Schwefeleisen mit Schwefel, oder indem man Schwefelwasserstoffgas über auf 100° erwärmtes Eisen leitet. Graugelbe, metallisch aussehende Masse.

Anderthalb-Schwefeleisen gibt mit basischen Sulfiden Verbindungen wie Kaliumeisensulfid KFeS_2 , Natriumeisensulfid NaFeS_2 , Silbereisensulfid AgFeS_2 , welche als die Salze einer im freien Zustande unbeständigen Thioisäure $\text{S}=\text{Fe}-\text{SH}$ aufzufassen sind (S. 466 und 515).

Eisendisulfid.

Zweifach-Schwefeleisen FeS_2 gehört zu den in der Natur am häufigsten vorkommenden Eisenverbindungen; es findet sich in einer gelben und in einer weißen Form (Pyrit und Markasit). Pyrit oder Schwefelkies (Fig. 284 und 285) bildet messinggelbe, metallglänzende

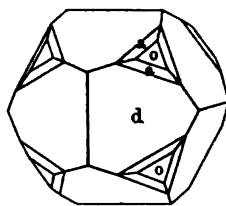
Fig. 284.



Pyrit (Würfel vorherrschend).

$$h = (100), a = (321).$$

Fig. 285.



Pyrit (Pentagondodekaeder vorherrschend).

$$d = (210), o = (111), a = (321).$$

reguläre Krystalle (S. 87, Kl. 3), ist nicht magnetisch, hat das spezifische Gewicht 5,2 und eine solche Härte, daß er am Stahl Funken gibt.

Strahlkies.

Strahlkies (Wasserkies, Speerkies, Markasit) bildet dagegen Krystalle des rhombischen Systems vom spezifischen Gewicht 4,9, deren zinnweiße Farbe namentlich dann deutlich hervortritt, wenn man eine frische Bruchfläche betrachtet oder etwa vorhandene Oxydhäutchen durch Erhitzen mit verdünnter Salzsäure fortätzt.

Zur Bestimmung von Markasit neben Pyrit kocht man etwa 1 g des feingepulverten, mit Äther- und mit Salzsäure gereinigten Minerals mit 250 ccm einer mit Schwefelsäure angesäuerten Eisenammoniakalaunlösung (0,25 g Fe enthaltend) bis zur vollständigen Reduktion der Lösung und titriert das entstandene Ferrosalz mit Permanganat. Obwohl beide Mineralien sich sehr leicht oxydieren, verbraucht unter diesen Umständen die Markasitprobe viel mehr Permanganat. Beim Pyrit geht nämlich auch der größte Teil des Schwefels (60 Proz.) in Form von Schwefelsäure in Lösung, bei dem Markasit nur sehr wenig Schwefel (18 Proz.) und dafür desto mehr Eisen (Stokes).

Bestimmung von Markasit neben Pyrit.

Zweifach-Schwefeleisen läßt sich auch künstlich erhalten, z. B. durch gelindes Erhitzen von Eisen mit überschüssigem Schwefel. Bei höherer Temperatur zersetzt sich aber das Zweifach-Schwefeleisen wieder (S. 250) und geht beim Glühen unter Luftabschluß in Einfach-Schwefeleisen über.

Eine andere in der Natur vorkommende Schwefelverbindung des Eisens ist der Magnetkies. Er krystallisiert in hexagonalen Systeme, ist von bronzegelber Farbe, hat Metallglanz und ist magnetisch; er enthält weniger Schwefel als der Pyrit.

Magnetkies.

Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol) $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ findet sich als sekundäres Erzeugnis, durch Oxydation der Schwefelverbindungen des Eisens (S. 628) entstanden, auf alten Grubengebäuden und in Höhlen und Klüften des Ton- und Kohlenschiefers. Man gewinnt ihn, in Nachahmung dieses natürlichen Prozesses, aus Schwefelkiesen, welche nach dem Verwittern oder gelinden Rösten mit heißem Wasser ausgezogen werden. Solche Laugen oder die durch Lösen von Eisen (S. 119) oder Schwefeleisen (S. 275) in verdünnter Schwefelsäure erhaltenen werden zur Krystallisation gedampft.

Ferrosulfat.

Eisenvitriol bildet blaß graugrüne, klare Krystalle, die meist monoklin sind (Fig. 286 und 287); indessen kann der Eisenvitriol auch mit Bittersalz und Zinkvitriol isomorph im rhombischen System krystallisieren. Er verliert beim Erhitzen leicht 6 Mol. Krystallwasser, das siebente Molekül aber erst bei 300° . Dabei zerfallen die Krystalle zu einem weißen Pulver von wasserfreiem Salze.

In Wasser ist der Eisenvitriol mit blaßgrüner Farbe leicht löslich (60 g, bei 100° 333 g des krystallisierten Salzes auf 100 g Wasser). Läßt man die heißesättigte Lösung bei 80° stehen, so erhält man Krystalle der Zusammensetzung $\text{FeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Löslichkeit.

Fig. 286.

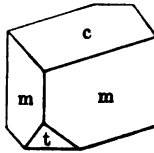
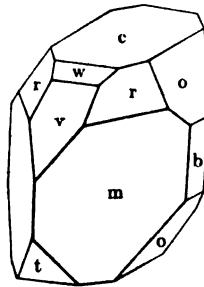


Fig. 287.



Eisenvitriol.

$$\begin{aligned} b &= (010), c = (001), m = (110), \\ o &= (011), r = (111), t = (10\bar{1}), \\ v &= (101), w = (103). \end{aligned}$$

Spezifisches Gewicht von Eisenvitriollösungen.

Prozentgehalt	Spezifisches Gewicht	Prozentgehalt	Spezifisches Gewicht
5	1,027	25	1,143
10	1,054	30	1,174
15	1,082	35	1,206
20	1,112	40	1,239 .

Die wässrige Lösung des Eisenvitriols absorbiert Stickoxydgas unter dunkelbrauner Färbung (S. 192) und entläßt es beim Erhitzen wieder unverändert. Sonst ist der Eisenvitriol sowohl in Lösung als in Form der wasserhaltigen Krystalle eine leicht veränderliche Substanz. Am besten haltbar ist noch das durch Weingeist aus der wässrigen Lösung in kleinen blaßgrünen Krystallen gefällte Präparat. Wegen seiner großen Neigung, sich höher zu oxydieren, ist der Eisenvitriol ein kräftiges Reduktionsmittel: er fällt das Gold aus seinen Lösungen und geht bei Gegenwart von Kalk oder anderen basischen Mitteln in Eisenhydroxydul über, welches noch viel energischere Reduktionswirkungen ausübt (schnelle Absorption von Luftsauerstoff in der Kälte, Reduktion von Nitroverbindungen zu Amidverbindungen, von Indigblau zu Indigweiß). Erhitzt man entwässerten Eisenvitriol zum Glühen, so zerfällt er in Schwefeltrioxyd, Schwefeldioxyd und Eisenoxyd. Früher diente er zur Herstellung des Vitriolöls (S. 268), gegenwärtig dient er als Desinfektionsmittel sowie in der Beizenfärberei und Tintenfabrikation.

Doppelsalze
des Ferro-
sulfats.

Das Ferrosulfat neigt sehr zur Bildung von Doppelsalzen, welche meist denen des Magnesiumsulfats isomorph sind. Zu merken ist das Ammoniumferrosulfat (Mohr'sches Salz) $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, welches luftbeständiger ist als der Eisenvitriol und daher in der Maßanalyse (Oxydimetrie) mit Vorliebe verwendet wird. 100 g Wasser lösen bei 0° 12 g, bei 75° 57 g wasserfreies Ammoniumferrosulfat.

Coquimbite.

Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd) $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ findet sich als Coquimbite, ein in sechsseitigen Säulen krystallisierendes, oder auch wohl derbes Mineral von violettweißer Farbe. Künstlich durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure und Abdampfen, oder durch Oxydation von Ferrosulfat mittels Salpetersäure erhalten, bildet es ein gelblichweißes, amorphes Pulver, welches beim starken Erhitzen in Schwefeltrioxyd (S. 268) und *Caput mortuum* (S. 625) zerfällt. Es ist sehr zerfließlich und ist daher nur als dicke braune Lösung im Handel.

Spezifisches Gewicht von Ferrisulfatlösungen.

Proz. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Spez. Gew.	Proz. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	Spez. Gew.
5	1,0426	35	1,3782
10	1,0854	40	1,4506
15	1,1324	45	1,5298
20	1,1825	50	1,6148
25	1,2428	55	1,7050
30	1,3090	60	1,8006 .

Basische Ferrisulfate kommen als Vitriolocker, auch als Fibroferrit vor; eine Lösung basischen Salzes entsteht beim Eintragen von Eisenhydroxyd in Ferrisulfatlösung und dient zur Abwässerklärung (Fr. Hofmann). Auch beim Verdünnen konzentrierter Ferrisulfatlösungen entsteht durch Hydrolyse ein basisches Sulfat, welches beim Kochen unlöslich ausfällt. Bei freiwilliger Oxydation des krystallisierten Eisenvitriols und seiner Lösungen an der Luft entstehen ebenfalls je nach den Umständen lösliche oder unlösliche basische Sulfate.

Basisch
schwefel-
saurer
Eisenoxyd.

Das Ferrisulfat bildet analog dem Aluminiumsulfat Alaune, unter denen sich der in großen, schwach amethystfarbigen Oktaedern krystallisierende Rubidiumeisenaun $\text{RbFe}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ durch seine Beständigkeit und große Krystallisationsfähigkeit auszeichnet. Dieses Salz ist von Wichtigkeit für die Beindarstellung der Rubidiumverbindungen; da der Kaliumeisenaun nur bei einer Temperatur von $+2$ bis $+3^\circ$ krystallisiert und bereits bei 33° unter Zersetzung schmilzt, so bietet die Darstellung des Rubidiumeisenauns, der sich ohne Zersetzung aus heißem Wasser umkrystallisieren läßt, das beste und bequemste Mittel dar, um Rubidiumsalze von den sie stets begleitenden Kalisalzen zu befreien (Erdmann). Das Ammonium ist auch in dieser Beziehung dem Kalium unähnlich und schließt sich ganz eng an das Rubidium an (vgl. S. 215 und 513). Der käufliche Eisenaun ist der Ammoniumeisenaun $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$!

Eisen-
alaune.

Wasserfreies Eisenchlorür, $\text{FeCl}_2 = 125,83$, erhält man durch Glühen von Eisen in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgase, auch durch Glühen von Eisen mit Chlorammonium; es bildet weiße, talkartige Schuppen, in der Rotglühhitze schmelzend und beim Erkalten wieder krystallisierend, in stärkerer Hitze flüchtig und in glänzenden Blättchen sublimierend. Man stellt es am besten durch Reduktion von wasserfreiem Eisenchlorid im trockenen Wasserstoffstrome dar. 100 g Wasser lösen schon in der Kälte 130 g Eisenchlorür; die Lösung setzt, konzentriert, in der Kälte blaßgrüne Krystalle von wasserhaltigem Eisenchlorür $\text{FeCl}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ab, die sich nicht ohne Zersetzung wieder entwässern lassen.

Eisen-
chlorür.

Beim Eisenchlorid, $\text{FeCl}_3 = 161,01$, ist der Unterschied zwischen der wasserfreien und der wasserhaltigen Verbindung ein noch viel größerer als beim Eisenchlorür. Das wasserfreie Eisenchlorid erhält man in metallglänzenden, irisierenden, dunkeln Tafeln oder grün schimmernden Krystallblättern als Sublimat beim Überleiten von Chlorgas über blanken Eisendraht, welcher auf einem Gasofen in einer tabulierten Retorte kräftig erhitzt wird. Es beginnt schon bei 100° zu sublimieren und siedet bei etwa 280° . Das wasserfreie Eisenchlorid zerfließt sehr leicht zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit (Oleum Martis) und löst sich in Wasser unter starker Erhitzung, ist auch in Alkohol und in Äther sowie in anderen organischen Flüssigkeiten (Benzol, Toluol, Xylol) leicht löslich; in wasserfreien Lösungen wirkt das Eisenchlorid als kräftiger Chlorüberträger (vgl. S. 359). Die wässerige Lösung zeigt bei $17\frac{1}{2}^\circ$ folgende spezifische Gewichte:

Eisen-
chlorid.

Spezifisches Gewicht von Eisenchloridlösungen.

Proz. FeCl ₃	Spez. Gew.	Proz. FeCl ₃	Spez. Gew.
10	1,073	40	1,362
20	1,154	50	1,487
30	1,257	60	1,632.

Konzentrierte Lösungen setzen in der Kälte gelbe, strahlige Krystallmassen von wasserhaltigem Eisenchlorid $\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ ab. Sehr verdünnte wässrige Eisenchloridlösungen, erwärmt, zeigen die Erscheinungen der *Dissociation*; sie zerfallen in freie Salzsäure und Eisenoxyd, welches aber gelöst bleibt. Unterwirft man solche Lösungen der Dialyse, so dialysiert Salzsäure, und kolloidales lösliches Eisenoxyd bleibt zurück.

Wasserfreies Eisenbromür FeBr_2 bildet sich sehr leicht durch einfache Addition von Eisen und Brom bei höherer Temperatur, da das Eisenbromid nur bei niedriger Temperatur beständig ist.

100 g blankes Eisen wird in Drahtform in einem Rundkolben auf dem Gasofen kräftig erhitzt und 100 ccm Brom aus einem Wasserbade langsam in den Rundkolben hineindestilliert. Die den Bromdampf zuführende Glasröhre muß bis dicht an den Boden des Kolbens heruntergehen, aber das heiße Glas muß vor dem Zerspringen infolge des Herabfallens von Tropfen flüssigen Broms entweder durch aufliegendes Eisenmetall oder durch etwas Asbest geschützt sein. Wenn die Reaktion begonnen hat, kann man die Temperatur etwas mäßigen. Zum Schluß wird getrocknete Luft oder Kohlen säure durch den Apparat geschickt und das Präparat nach dem Zerschlagen des Kolbens in bereit gehaltene tarierte, mit passenden Stopfen versehene Reagierröhren noch warm eingefüllt. Die Reagierröhren werden sofort vor dem Gebläse zugeschmolzen, wobei man Sorge tragen muß, daß die wasserhaltigen Verbrennungsgase nicht in das Röhrchen hineinschlagen. Wasserfreies Eisenbromür ist sehr hygroskopisch; es dient als Bromüberträger und zur Darstellung von Bromwasserstoff (S. 316). Zur Darstellung von Eisenbromid FeBr_2 mischt man 25 g wasserfreies Eisenbromür mit 3 ccm Brom in der Kälte. Das käufliche Brom Eisen, welches zur Darstellung von Bromkalium und Bromnatrium dient (S. 315 u. 502), ist ein wasserhaltiges, dunkelbraunes, an der Luft zerfließliches Produkt, welches Bromür und Bromid in solchem Verhältnis gemischt enthält, daß beim Fällen mit Alkalikarbonat weder schleimiges Eisenhydroxydul, noch das ebenso voluminöse Eisenhydroxyd niederfällt, sondern schwarzes, körniges, gut filtrierbares Ferro-Ferrihydroxyd (S. 626).

Eisenbromür.

Eisenjodür FeJ_2 ist eine braune, in der Rotglühhitze schmelzende, bei noch höherer Temperatur flüchtige Masse, welche aus der wässrigen Lösung in blaßgrünen wasserhaltigen Krystallen $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ anschießt. Das Eisenjodür zersetzt sich an der Luft, unter Aufnahme von Sauerstoff und Bildung von Eisenoxyd, sowohl für sich als auch in Lösung sehr leicht. Es wird am einfachsten in Auflösung erhalten, indem man Eisenfeile und Jod mit Wasser übergießt. Die erhaltene Lösung, mit Milchzucker eingedampft, liefert ein pharmazeutisches Präparat (*Ferrum jodatum saccharatum*).

Eisenjodid.

Eisenjodid FeJ_3 ist nur in Lösung bekannt; wird durch Behandlung des Eisenjodürs mit Jod erhalten. Die braunrote, nach Jod riechende Flüssigkeit ist der *Liquor ferri sesquijodati* der Pharmakopöen.

Eisenbromür.

Eisenbromid, Technisches Brom Eisen.

Phosphoreisen kommt im Meteoreisen und im technischen Eisen als Schreibersit Fe_3P vor, der das Roheisen kaltbrüchig macht und daher sorgfältig entfernt werden muß (S. 620). Künstlich sind viele verschiedene Verbindungen des Phosphors mit Eisen hergestellt worden; das graue prismatische Phosphid Fe_2P ist nur in einer Mischung von Salpetersäure mit Flußsäure löslich (Marroneau). Phosphor-eisen.

Ferrophosphat (phosphorsaures Eisenoxydul) $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ kommt als Vivianit vor und entsteht durch Fällung eines löslichen Eisenoxydulsalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium als weißer Niederschlag, der getrocknet an der Luft bald schmutzig blaugrün wird. In mit Kohlensäure gesättigtem Wasser ist es löslich (1:1000). Ferro-phosphat.

Ferriphosphat (phosphorsaures Eisenoxyd) $\text{FePO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ wird aus Lösungen von Ferrisalzen, z. B. von Eisenchlorid, durch gewöhnliches phosphorsaures Natrium als gelblichweißer, flockig gelatinöser, in Essigsäure unlöslicher Niederschlag gefällt. Ferri-phosphat.

Basisch phosphorsaure Ferrisalze von anomaler Zusammensetzung sind in mehreren Mineralien und Eisenerzen enthalten, so im Baseneisenstein oder Sumpferz, im Grüneisenstein, Delvauxit. — Durch Fällung von Eisenchloridlösung mit pyrophosphorsaurem Natrium erhält man das Salz $\text{Fe}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3 + 9\text{H}_2\text{O}$. Dasselbe stellt ein gelblichweißes Pulver dar, welches beim Erhitzen dunkler wird. Es ist unlöslich in Wasser und in Essigsäure, löslich in Säuren, in Ammoniak und in Phosphaten. Seine Auflösung in einer wässrigen Lösung von pyrophosphorsaurem Natrium wird als Arzneimittel angewendet. Basisch phosphor-saure, pyro-phosphor-saure Ver-bindungen.

Arsenignsaureres Eisenoxyd (Ferriarsenit) entsteht beim Schütteln von Ferrihydroxyd (frisch gefällt) mit wässriger, arseniger Säure. Dem Ferrihydroxyd im Äußeren sehr ähnlich. Unlöslich in Wasser und in Essigsäure. Auf der Bildung dieses Salzes und seiner Unlöslichkeit beruht die Wirksamkeit des frisch gefällten Ferrihydroxyds als Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen. — Pharmakosiderit oder Würfelierz, eine Verbindung von Ferro- und Ferriarseniat, bildet grüne, reguläre Krystalle. Reines arsen-saures Eisenoxyd (Ferriarseniat) kommt als Skorodit $\text{FeAsO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ vor. Arsen und Eisen.

Im Meteoreisen und technischen Eisen kommt ein Eisenkarbid Fe_3C vor, welches den mineralogischen Namen Cementit (Cohenit) erhalten hat. Das eutektische (niedrigst schmelzende) Gemenge von $86\frac{1}{3}$ Proz. Ferrit (S. 617) mit $13\frac{1}{3}$ Proz. Cementit heißt Perlit und besitzt einen Kohlenstoffgehalt von 0,9 Proz. Außerdem kommt, namentlich im Roheisen, auch ungebundener Kohlenstoff vor, vorwiegend als Graphit, dem das graue Roheisen seine Farbe verdankt. Eisen-karbid.

Kohlenstoff ist im geschmolzenen Eisen löslich; die gesättigte Lösung dehnt sich, im Gegensatz zum reinen Eisen (S. 623), beim Erstarren aus (Moissan). Ob der Kohlenstoff sich dabei als Graphit (amorphe Kohle, Diamant, S. 402) oder als Cementit abscheidet, hängt zum Teil von den sonstigen Verunreinigungen des Eisens ab. Die Abscheidung ist aber, namentlich bei reinem Kohleisen, nicht vollständig, wenn die Abkühlung rasch erfolgt. Unter diesen Umständen enthält der auskrystallisierende Ferrit bis Martensit.

zu 2 Proz. Kohlenstoff in fester Lösung (S. 552); der so veränderte Ferrit hat ein besonders dichtes oktaëdrisches Gefüge und wird Martensit (Karbottferrit) genannt. Dem hohen Gehalt an Martensit verdankt der gehärtete Stahl seine charakteristischen Eigenschaften.

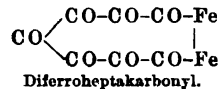
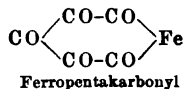
Stahl.

Stahl nennt man diejenigen Eisensorten, welche mehr als 50 kg Zerreißfestigkeit pro Quadratmillimeter besitzen. Der Stahl wird nach verschiedenen Methoden dargestellt, die aber alle auf zwei Grundprinzipien zurückführen, indem man entweder dem Roheisen einen Teil seines Kohlenstoffs entzieht, oder aber indem man dem Stabeisen durch viele Tage währendes Glühen desselben mit Holzkohlenpulver in verschlossenen tönernen Kästen Kohlenstoff zuführt (Zementstahl, Brennstahl). Der auf die eine oder die andere Weise erhaltene Stahl wird, um ihn gleichförmiger zu machen, raffiniert, d. h. er wird in viele dünne Stäbe ausgereckt, und es werden diese, zu Bündeln vereinigt, wieder zu einem Stücke zusammengesweißt, oder er wird in Tiegeln unter einer Decke von Glas umgeschmolzen (Gußstahl).

Kohlenoxydeisen.

Fein verteiltes Eisen, aus Eisenoxalat bei niederer Temperatur (400°) im Wasserstoffstrome gewonnen, verbindet sich bei 80° mit Kohlenoxyd zu einer flüchtigen Verbindung, welche die Zusammensetzung FeC_4O_4 zu besitzen scheint, während bei gewöhnlicher Temperatur das fein verteilte Eisen mit Kohlenoxydgas Eisenpentakarbonyl $\text{Fe}(\text{CO})_5$ liefert, eine bernsteingelbe Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,47, dem Siedepunkte 103°, der Dampfdichte 6,5 und dem Erstarrungspunkte -21° . Durch Einwirkung des Lichtes setzt das Eisenpentakarbonyl goldfarbige, unlösliche Krystalle von Eisenheptakarbonyl $\text{Fe}_2(\text{CO})_7$ ab, welche beim Erhitzen in Eisenmetall, Kohlenoxydgas und Eisenpentakarbonyl zerfallen.

Diese Verbindungen sind erst neuerdings durch Mond, Langer und Quincke entdeckt worden und haben die Erklärung für die schon lange bekannte Tatsache gegeben, daß erhitzte Eisenplatten eine starke Absorptionfähigkeit und große Durchlässigkeit für das giftige Kohlenoxydgas besitzen, ein Umstand, der sich bei der Benutzung eiserner Öfen zum Heizen bewohnter Räume oft sehr unangenehm geltend macht. Offenbar bildet sich intermediär eine Kohlenoxydverbindung des Eisens, welche dann wieder zerfällt und das Kohlenoxydgas an der anderen Seite der Eisenplatte austreten läßt (vgl. die ähnlichen bezüglich des Verhaltens von Gasen gegen Kautschukmembranen und gegen glühende Metallröhren beobachteten Erscheinungen, S. 104 u. 124). Auch die aus Schwefeleisen erhaltene flüchtige Eisenverbindung (S. 275) enthält Kohlenstoff. Die Konstitution der Eisenkarbonylverbindungen ist nach Ferreira da Silva eine ringförmige:



Ferrokarbonat.
Spateisenstein.

Ferrokarbonat (kohlen-saures Eisenoxydul) FeCO_3 findet sich in der Natur krystallisiert als das unter dem Namen Spateisenstein bekannte Mineral. Dieser krystallisiert in Rhomboëdern (isomorph mit Kalkspat) und besitzt häufig eine graue, gelbe oder braune Farbe. Eine kugelige, traubige Varietät ist der Sphäresiderit. In

Sphäresiderit.

den Spateisensteinen ist das Eisen zuweilen teilweise durch Mangan, Calcium oder Magnesium ersetzt. Er ist ein sehr geschätztes Eisenerz.

Künstlich, durch Fällung eines löslichen Ferrosalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium erhalten, stellt das Ferrokarbonat einen weißen, flockigen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar, der an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff und Abgabe von Kohlensäure sich in Eisenhydroxyd verwandelt, wobei seine Farbe aus dem Weißen ins Schmutzigrüne und dann ins Braunrote übergeht.

Das kohlensaure Eisenoxydul löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser als saures kohlensaures Eisenoxydul auf. Diese Verbindung ist ein Bestandteil vieler Eisensäuerlinge und Stahlquellen, zu deren bekanntesten die von Pyrmont, Bocklet, Schwalbach, Spaa, Steben zählen. Auch Grundwasser enthält häufig Ferrodikarbonat und ist dadurch zum Genusse untauglich; die Enteisung geschieht durch Durchblasen von Luft, wobei ein unreines Eisenhydroxyd (Eisenerocker) ausfällt, da dreiwertiges Eisen wegen seiner schwachbasischen Natur mit Kohlensäure kein Salz zu bilden vermag.

In überschüssiger Ammoniumsesquikarbonatlösung ist Eisenchlorür zu einer fast farblosen, Eisenchlorid noch leichter zu einer roten Flüssigkeit löslich. Beim Zusammengeben beider Lösungen im Verhältnis $\text{Fe}_2\text{O}_3 : 4 \text{FeO}$ fällt das unlösliche Ferriferroammoniumkarbonat $(\text{FeO})\text{NH}_4\text{Fe}_2(\text{CO}_3)_3$ + $2 \text{H}_2\text{O}$ in kleinen grünen Prismen aus (Hauser).

Eisencyanür $\text{Fe}(\text{CN})_2$ ist kaum bekannt, weil es sich sofort mit überschüssiger Blausäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure $\text{H}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ vereinigt; diese Säure fällt als weißes Krystallpulver aus konzentrierter Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit viel konzentrierter Salzsäure zugleich mit Chlorkalium aus; sie ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und wird aus alkoholischer Lösung durch Äther in Form ihres Oxoniumsalzes (S. 113) gefällt. Dieses schön krystallisierende Äthersalz dissoziiert beim Aufbewahren im Exsikkator und hinterläßt reine Ferrocyanwasserstoffsäure. Tropft man auf diese Äther, so verbindet sie sich damit wieder mit so großer Heftigkeit, daß der überschüssige Äther ins Sieden gerät (Broning).

Ferrocyankalium (gelbes Blutlaugensalz) $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + 3 \text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Einwirkung von Cyankalium auf Eisenoxydulsalze:

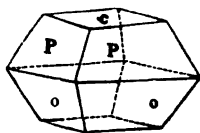


Im großen stellte man es früher dar durch Eintragen einer Mischung von absolut trockenem stickstoffhaltigen tierischen Abfällen mit Eisenfeilspänen in schmelzende, hellrotglühende Pottasche; es bilden sich Cyankalium KCN und Kaliumeisensulfid KFeS_2 (S. 628), welche sich mit Wasser zu Ferrocyankalium umsetzen. Jetzt ist das Ausgangsmaterial für die Darstellung des Ferrocyankaliums die Gasreinigungsmasse, d. h. jener Rückstand, welcher bei der Reinigung des Leuchtgases mittels Eisenhydroxyd nach Erschöpfung dieses Absorptionsmittels hinterbleibt. Die erschöpfte Gasreinigungsmasse, welche große Mengen von freiem Schwefel enthält (S. 250), wirkt nicht mehr, weil das Eisenhydroxyd durch die im Leuchtgase vorhandenen Cyanverbindungen in Salze der Ferrocyanwasserstoffsäure umgewandelt ist. Sie wird mit Ätzkalk in Ferrocyancalcium umgewandelt; aus der Lösung fällt Chlorkalium ein in heißem Wasser schwer lösliches Kalium-

calciumdoppelsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure $K_2CaFe(CN)_6$, welches endlich mit Pottasche aufgeschlossen wird.

Ferrocyankalium ist ein zitronengelbes Salz, welches in großen, monoklinen Krystallen in den Handel kommt (Fig. 288). 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 25 g, bei 100° etwa 50 g des Salzes. Sein Krystallwasser geht schon unter 100° fort; bis zum Schmelzen erhitzt, zerfällt es in Stickstoff, Eisenkarbid und Cyankalium (S. 505); verdünnte Schwefelsäure entwickelt Blausäure, konzentrierte Kohlenoxyd. Gelbes Blutlaugensalz dient zur Darstellung von Cyankalium, Blausäure, Berlinerblau sowie in der analytischen Chemie als Reagens auf Eisen.

Fig. 288.



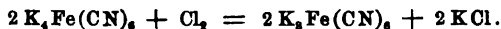
Gelbes Blutlaugensalz:

$c = (001)$, $P = (111)$,

$o = (1\bar{1}1)$.

Ferrocyanwasserstoffsäure.
Rotes Blutlaugensalz.

Ferricyankalium (rotes Blutlaugensalz) $K_3Fe(CN)_6$ erhält man durch Einleiten von Chlorgas in die Lösungen von gelbem Blutlaugensalz bis zum Aufhören der Berlinerblaureaktion:



Das rote Blutlaugensalz krystallisiert wasserfrei in dunkelroten monoklinen Prismen; 100 g Wasser lösen bei gewöhnlicher Temperatur etwa 33 g, bei 100° 77 g des Salzes. Durch konzentrierte Salzsäure erhält man die freie Ferricyanwasserstoffsäure $H_3Fe(CN)_6$ in Form von zersetzlichen, wasser- und alkohollöslichen Krystallen.

Berlinerblau,
Williamsons Violett.

Solche Cyanverbindungen, welche zweiwertiges und dreiwertiges Eisen gleichzeitig enthalten, pflegen intensiv gefärbt zu sein; sie leiten sich von einer sechsfachen Cyanwasserstoffsäure H_6C_6 in folgender Weise ab:

Lösliches Berlinerblau	$Fe(OH)_2KH_2(FeCy_6)$;
Unlösliches Berlinerblau	$Fe_4(FeCy_6)_3$ (wasserhaltig);
Williamsons Violett	$Fe(OH)KH(FeCy_6)$.

Das lösliche Berlinerblau entsteht beim Zusammenbringen gleicher Moleküle Ferrocyankalium und Eisenchlorid; das in Wasser unlösliche (aber in Oxalsäure lösliche) mit überschüssigem Ferrisalz. Das Williamson'sche Violett erhält man durch Oxydation aus komplexen Ferrosalzen, z. B. aus dem weißen Rückstand $K_2Fe(FeCy_6)$ von der Blausäurebereitung (S. 469). Aus Ferrosalzen mit Ferricyanalkalium entsteht Turnbulls Blau, welches mit Berlinerblau identisch ist (K. A. Hofmann).

Nitroprussidnatrium.

Kocht man gelbes Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure, so entsteht Nitroprussidwasserstoffsäure $H_2Fe(CN)_5NO$, deren rotes Natriumsalz $Na_2Fe(CN)_5NO + 2H_2O$ aus der nach dem Krystallisieren des Natriums hinterbleibenden Lauge durch Neutralisieren mit Soda erhalten wird. Es dient in alkalischer Lösung als Reagens auf Schwefelwasserstoff.

Rhodaneisen.

Ferrirhodanid $Fe(CNS)_3 + 3H_2O$ erhält man in schwarzroten Würfeln durch Wechselwirkung von wasserfreiem Ferrisulfat mit Rhodankalium (S. 506) unter Alkohol. Das Rhodaneisen ist in Wasser, in Alkohol und namentlich in Äther leicht mit intensiv blutroter Farbe löslich.

Bei Zugabe von Rhodansalzen zu Eisenoxydsalzen entsteht daher selbst in sehr verdünnten Lösungen eine blutrote Färbung, welche beim Durch-

schütteln mit wenig Äther auf die ätherische Schicht mit verstärkter Intensität übergeht. Diese Reaktion dient zum sehr empfindlichen Nachweis sowohl für Eisenoxydsalze, als auch für Rhodanverbindungen (S. 462).

Auf die Wichtigkeit organischer Eisenverbindungen für den Assimilationsprozeß der Pflanzen und der Tiere weist die Zusammensetzung des Chlorophylls und des Hämoglobins hin. Blattfarbstoff und Blutfarbstoff enthalten Eisen (neben Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Phosphor und Schwefel). Daher wird auch Eisen in sehr verschiedenen Formen bei Blutarmut und den damit zusammenhängenden Störungen als Heilmittel gegeben und zeigt sich namentlich bei gleichzeitiger Eingabe von Arsen wirksam. Die Eisenverbindungen (und ebenso das Mangan) werden im Dünndarm resorbiert und im Dickdarm wieder ausgeschieden.

Organische Eisenverbindungen.

Die im Hochofen erzeugten Eisensiliciumlegierungen enthalten das Silicium in Form des schwerlöslichen Silicides Fe_2Si . Im elektrischen Ofen lassen sich noch andere Verbindungen erzielen, die reicher an Silicium sind.

Eisen und Silicium.

Ferrosilikat (kieselsaures Eisenoxydul) Fe_2SiO_4 ist ein Bestandteil zahlreicher Mineralien, so namentlich des Lievrits, Hyalosiderits und Fayaliths; es macht ferner den Hauptbestandteil der Frischschlacke aus. Es ist in Wasser unlöslich. Salzsäure löst daraus Eisenoxydul und hinterläßt Kieselgallerte. Ferrisilikate kommen im Hisingerit, Bohnerz, Stilpnomelan und anderen Mineralien vor.

Frischschlacke.

Nickel, Ni.

Atomgewicht Ni = 58,30. Schmelzpunkt 1484° . Spezifisches Gewicht 8,9.

Mit Eisen legiert findet sich das Nickel konstant im Meteoreisen als Ferronickelit und Nickelferrit, es scheint überhaupt ein kosmisch sehr verbreiteter Grundstoff zu sein. Auf der Erde ist Arsenickel das gewöhnlichste Nickelerz, auch begleitet das Nickel häufig Eisen und Kupfer in ihren Erzen.

Vorkommen.

Im kleinen erhält man Nickel durch Reduktion seiner Oxyde in einem Strome von Wasserstoffgas als graues, pyrophorisches Pulver, durch heftiges Glühen von oxalsaurem Nickel, oder durch Reduktion seiner Oxyde mittels Kohle in Weißglühhitze im geschmolzenen Zustande. Seine hüttenmäßige Gewinnung im großen ist ein sehr verwickelter Prozeß, auf den hier näher einzugehen nicht der Ort ist.

Darstellung.

Das Nickel ist ein Metall von grauweißer, etwas ins Gelbliche ziehender Farbe, von vollkommenem Metallglanze, politurfähig, ungefähr so hart wie Eisen und wie dieses hämmerbar und duktil; es läßt sich zu Platten auswalzen und zu ziemlich feinen Drähten ausziehen. Es ist beinahe ebenso magnetisch wie das Eisen, schmilzt ungefähr bei derselben Temperatur wie Stabeisen und gehört daher zu den schwer schmelzbaren und strengflüssigen Metallen. In Chlorwasserstoffsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unter Entwicklung von Wasserstoff löslich, auch von Salpetersäure wird es sehr leicht oxydiert. Das

Eigenschaft.

Wasser zersetzt es bei gewöhnlicher Temperatur nicht, hält sich auch an feuchter Luft lange unverändert und hat sonach eine geringere Neigung, Sauerstoff aufzunehmen als das Eisen. Dagegen absorbiert es in der Wärme mit großer Lebhaftigkeit Kohlenoxyd (vgl. S. 420 u. 640) und Stickgas. Deshalb wird es beim Umschmelzen durch und durch spröde. Um dies zu verhindern und das Metall zäugebar zu erhalten, setzt man beim Guß eine kleine Menge Magnesium zu (Fleitmann).

Zäugebar-
keit.

Physiologi-
sche Wirk-
ung der
Nickelver-
bindungen.

Die Nickelverbindungen sind starke Gifte, von denen Dosen von $\frac{1}{3}$ g Kaninchen unter Krämpfen töten, während bei Hunden dazu reichlich 1 g notwendig ist. Bereits sehr kleine Dosen verursachen Erbrechen und Durchfall.

Atom-
gewicht.

Das Atomgewicht des Nickels ist noch nicht mit der wünschenswerten Genauigkeit bekannt; sicher scheint nur, daß es größer als dasjenige des Eisens und kleiner als das des Kobalts ist.

Nickellegie-
rungen.

Von technischer Bedeutung sind die Legierungen mit Zink und mit Kupfer (s. dieses). Eine Verbindung von Nickel mit Aluminium der Zusammensetzung NiAl_3 hinterbleibt in glänzenden federförmigen Kristallen beim Behandeln einer Nickelaluminiumschmelze (1 : 6) mit 3 proz. Salzsäure (O. Brunck). Es ist nicht ratsam, Nickel und seine Legierungen, wie es vielfach geschieht, zu Kochgeschirren, Löffeln und anderen Eßgeräten zu verarbeiten, da aus solchen Geschirren beim längeren Kochen gesalzener und essigsaurer Speisen Nickel grammweise in Lösung geht und die Nickelsalze recht unangenehme Giftwirkungen verursachen (s. oben). Dagegen ist das Nickel zu Münzmetall vorzüglich geeignet, da derartige Münzen auf kleineren Maschinen nur sehr schwer nachgemacht werden können. Unsere deutschen grauen Nickelmünzen enthalten nur 25 Proz. Nickel neben 75 Proz. Kupfer, woraus bereits deutlich die außerordentliche Färbekraft erhellt, die dem Nickel in seinen Legierungen zukommt.

Nickel sollte
nicht zu
Kochge-
schirren
verwandt
werden.

Geschicht-
liches.

Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt und Bergmann als eigen tümliches Metall erkannt; seine hüttenmäßige Gewinnung wurde aber erst im Jahre 1824 versucht. In China wird freilich das Nickel schon seit den ältesten Zeiten in Form seiner Legierungen (Packfong) benutzt. Im Abendlande ist die Nickelindustrie erst durch die Verwendung des Nickels als Münzmetall in den letzten 25 Jahren in Blüte gekommen; seitdem ist besonders durch die galvanische Vernickelung das Nickel als Überzugsmetall mit seinen vorzüglichen Gebrauchseigenschaften bekannt geworden.

Produktion.

Das meiste Nickel wird in Kanada und Neukaledonien produziert; auch Frankenstein in Schlesien ist zu nennen. Der Preis des Nickels betrug 1874 3,40 M. für das Kilogramm und stieg nach Einführung der Nickelmünzen auf 24 M., jetzt hat 1 kg Nickel den Wert von $3\frac{1}{2}$ M.

Nickel-
oxydul.

Nickeloxydul $\text{NiO} = 74,18$ wird durch Glühen des Nickelhydroxyds oder des kohlen sauren Nickels bei abgehaltener Luft erhalten. In Kristallen gewinnt man es durch starkes Glühen von schwefelsaurem Nickel mit schwefelsaurem Kalium. Es besitzt das spezifische Gewicht 6,4 und bildet ein grünlichgraues, in Wasser unlösliches, nicht magnetisches Pulver, oder auch wohl olivengrüne kleine Kristalle. Es oxydiert

sich an der Luft nicht höher und wird durch Kohle und Wasserstoff in der Hitze reduziert.

Höhere Oxyde des Nickels, Nickelsesquioxid Ni_2O_3 , oder Nickel-dioxyd NiO_2 , erhält man durch gelindes Erhitzen von Nickelnitrat, -chlorat, -karbonat an der Luft oder im Sauerstoffstrom sowie durch Elektrolyse als schwarze unlösliche Pulver, welche beim Glühen in das Oxydul übergehen. Auch in wässrigem Ammoniak lösen sie sich, unter Entwicklung von Stickstoff, als Oxydul auf. Mit Säuren bilden diese höheren Oxyde keine eigentümlichen Salze: sie lösen sich vielmehr in Salpeter- und Schwefelsäure unter Entwicklung von Sauerstoffgas, in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu den gewöhnlichen Salzen des zweiwertigen Nickels. Über die technische Verwendung des Nickeldioxyds im Akkumulator s. S. 683.

Nickelhydroxydul $Ni(OH)_2$, durch Fällung eines aufgelösten Nickelsalzes mit Kali oder Natron erhalten, stellt einen blaß apfelgrünen, flockigen Niederschlag dar, der in Wasser etwas löslich ist und nach dem Trocknen bei starkem Erhitzen sein Wasser verliert, indem er sich in reines Nickeloxydul verwandelt. Das Trihydroxyd $Ni(OH)_3$ erhält man durch Einwirkung von Chlorgas auf in Wasser verteiltes Nickelhydroxydul, das Tetrahydroxyd $Ni(OH)_4$ durch Behandeln von Nickelhydroxydul mit unterbromigsaurem Natrium bei 0° (Bellucci u. Clavari).

Nickelnitrat $Ni(NO_3)_2 + 6 H_2O$ schmilzt schon bei 57° in seinem Krystallwasser und geht leicht in das wasserärmere Salz $Ni(NO_3)_2 + 3 H_2O$ über. 100 g der gesättigten Lösung enthalten bei 20° 49,06 g des wasserfreien Salzes.

Einfach-Schwefelnickel NiS findet sich natürlich als Haarkies, ein grau- bis weißgelbes, undurchsichtiges, metallglänzendes, im hexagonalen Systeme krystallisierendes Mineral. Auch viele Magnetkiese enthalten geringe Mengen von Einfach-Schwefelnickel beigemischt. Schwefelnickel erhält man auf nassem Wege als schwarzen, in verdünnten Säuren sehr wenig löslichen Niederschlag durch Fällung eines Nickelsalzes mittels Schwefelammonium.

Außerdem sind Halbschwefelnickel Ni_2S als lichtgelbe metallglänzende Masse sowie Vierdrittel-Schwefelnickel Ni_3S_4 und Zweifach-Schwefelnickel NiS_2 als dunkelgraues Pulver erhalten worden.

Nickelsulfat $NiSO_4 + 7 H_2O$ wird durch Auflösen von Nickel, Nickeloxydul oder kohlen-saurem Nickel in verdünnter Schwefelsäure erhalten. Durchsichtige, schön smaragdgrüne Krystalle, deren Form, wenn das Salz aus wässrigen Lösungen anschießt, die des Bittersalzes ist (rhombisches System), während aus sauren Auflösungen sich quadratische Krystalle ausscheiden. Das Salz verwittert an der Luft, dabei weiß werdend; durch Erhitzen verliert es sein sämtliches Krystallwasser und wird zu hellgelbem, wasserfreiem Salze, bei stärkerem Erhitzen wird es zersetzt. Es ist in Wasser leicht löslich.

Das Chlornickel $NiCl_2$ bildet im wasserfreien Zustande, so wie es durch Glühen von Nickel in einem Strome von Chlorgas erhalten wird, gelbe, glänzende, dem Musivgolde ähnliche Krystallschuppen;

durch Abdampfen der Lösung von Nickel in Chlorwasserstoffsäure gewonnen, eine braungelbe Masse. Es sublimiert, ohne zu schmelzen, und löst sich in Wasser mit grüner Farbe. Aus der wässrigen Lösung scheiden sich beim Konzentrieren prismatische, schön grüne Krystalle $\text{NiCl}_2 + 9\text{H}_2\text{O}$ ab.

Nickel und Phosphor.

Phosphornickel Ni_3P bildet grauglänzende durchsichtige Krystalle und entspricht im übrigen in Herstellung und Eigenschaften dem Phosphoreisen (S. 633). Verbindungen von Nickel mit Arsen

Arsen.

finden sich im Mineralreiche als Chloanthit oder Weißnickelkies NiAs_2 . Das Kupfernichel, das häufigste Nickelerz, ist NiAs , Arsennickelglanz aber NiAsS . Auch das arsensaure Nickel $\text{Ni}_2(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ kommt in der Natur als Nickelblüte vor. Nickel und

Antimon.

Antimon finden sich im Mineralreiche verbunden als Antimonnickel NiSb und Antimonnickelglanz NiSbS .

Nickelborid.

Wird Nickel mit amorphem Bor im elektrischen Ofen erhitzt, so bleiben beim Behandeln der Schmelze mit verdünnter Salpetersäure prismatische Krystalle von der Zusammensetzung NiB zurück, welche magnetische Eigenschaften besitzen und den Quarz an Härte übertreffen.

Kohlenoxydnickel.

Gegen Kohlenstoff verhält sich das Nickel ähnlich wie das Eisen; jedes durch Kohle reduzierte und in Berührung mit Kohle geschmolzene Nickel ist daher kohlenstoffhaltig. Eine sehr merkwürdige Verbindung liefert das Nickel mit dem Kohlenoxyd (vgl. S. 420); das Kohlenoxydnickel oder Nickeltetrakarbonyl NiC_4O_4 ist eine farblose, bereits bei 43° siedende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,38, welche bei -25° in Nadeln krystallisiert und explosive Eigenschaften besitzt. Ihr Dampf brennt mit leuchtender Flamme unter Abscheidung von Nickel und Nickeloxyd.

Dem Kohlenoxydnickel wird eine ringförmige Konstitution zugeschrieben (vgl. S. 634); doch kann das Nickel nach seiner Stellung im periodischen System (vgl. Schlußkapitel) auch recht wohl achtwertig sein, so daß $\text{Ni}(\text{CO})_4$ dem ebenfalls sehr flüchtigen OsO_4 (vgl. bei Osmium) analog wäre. Daß mehrere Carbonylreste sich mit einem polyvalenten Atom verbinden können, wird schon durch die Existenz des Kohlensuboxyds (S. 422) bewiesen.

Nickelkarbonat.

Das normale Nickelkarbonat, durch Fällen von Nickelsalzlösungen mit Alkalidikarbonaten darstellbar, ist sehr zersetzlich; die hellgrünen Niederschläge, welche normale Alkalikarbonate in Nickelsalzlösungen erzeugen, sind basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung.

Nickelsilicium.

Das Nickelsilicid Ni_2Si , analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt ein spezifisches Gewicht von 7,2.

Kobalt, Co.

Synonyma: КОБАЛЬТ (*Kobalt, russ.*); Cobalto (*span.*).

Atomgewicht Co = 58,55. Schmelzpunkt gegen 1520° . Spezifisches Gewicht = 8,5. Vorwiegend zweiwertig, aber auch dreiwertig.

Gediegenes Kobalt findet sich, wengleich in sehr zurücktretender Menge, im Meteoreisen; sonst findet es sich in der Natur nur vereinzelt, namentlich an Arsen und Schwefel gebunden. Die wichtigeren Kobalterze sind Speiskobalt, Kobaltkies und Kobaltglanz. Vor-
kommen.

Durch Reduktion seiner Oxyde im Wasserstoffgasstrom bei hoher Temperatur erhält man Kobaltmetall als schwarzgraues, pyrophorisches Pulver, welches sich an der Luft sogleich entzündet; durch Reduktion seiner Oxyde mit Kohle bei Weißglühhitze und durch heftiges Glühen von oxalsaurem Kobalt dagegen in kompaktem Zustande. Darstellung.

Das Kobalt ist stahlgrau und metallglänzend; der Grad der Dehnbarkeit hängt von seiner Reinheit ab. Der Schmelzpunkt liegt etwa 35° höher als der des Nickels. Wie Eisen und Nickel, so ist auch das Kobalt magnetisierbar; es verliert diese Eigenschaft plötzlich bei 1150° (Gürtler und Tammann), während beim Nickel dieser Umwandlungspunkt schon bei 323° liegt (Hill). Gegen Oxydationsmittel, Atmosphärien, Säuren ist es beständiger als das Eisen, aber anscheinend etwas weniger beständig als das Nickel. Von allen drei Metallen liefert das Kobalt die beständigsten höheren Sauerstoffverbindungen. Eigen-
schaften.

Die Kobalterze und ihre Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, waren bereits den Alten bekannt. Das Kobaltmetall wurde 1733 von Brandt, jedoch in unreinem Zustande, dargestellt. Methoden zu seiner Reindarstellung und namentlich auch seiner Scheidung von Nickel wurden von Liebig und Wöhler angegeben; aber erst im Jahre 1885 fanden Ilinski und Knorre eine absolut scharfe und zuverlässige Methode zur Erkennung und Abscheidung des Kobalts mit Nitrosonaphtol (vgl. S. 667). Die Kobaltoxyde werden wegen ihrer Eigenschaft, Glasflüsse blau zu färben, in der Technik zur Fabrikation blauer Gläser und namentlich zum Färben des Porzellans angewendet. Diese Farben werden auch in sehr hoher Hitze nicht zerstört. Geschicht-
liches.

Verwen-
dung.

Das Kobaltoxydul $\text{CoO} = 74,43$ bildet sich beim Glühen des Metalles im Wasserdampfstrom, beim Glühen des Karbonats oder Hydroxyds unter Luftabschluß, sowie durch heftiges Glühen des Oxyduloxys Co_2O_4 im Kohlendioxidstrom. Es bildet ein hell graugrünes, nicht magnetisches, in Wasser unlösliches Pulver, krystallisiert unter Umständen auch in quadratischen Tafeln. An der Luft unveränderlich, durch Kohle und Wasserstoff zu Metall reduzierbar. Das aus den Kobalterzen gewonnene unreine Kobaltoxydul führt den Namen Zaffer; es ist arsen- und nickelhaltig. Kobalt-
oxydul.

Beim Glühen unter Luftzutritt gehen alle Oxyde oder Hydroxyde des Kobalts in das schwarze Kobaltoxyduloxyd $\text{Co}_2\text{O}_4 = 239,17$ über, welches am bequemsten durch kräftiges Glühen von Kobaltnitrat dargestellt wird; es bildet ein schwarzes Pulver oder grauschwarze, metallglänzende, mikroskopische Oktaëder. Das Kobaltoxyduloxyd ist unlöslich in Wasser und in Säuren, mit Ausnahme der Schwefelsäure, auch unlöslich in Königswasser, hart, spröde und nicht magnetisch. Beim sehr gelinden Kalzinieren von entwässertem und zerriebenem Kobaltnitrat erhält man dagegen Kobaltsesquioxyd (Kobaltoxyd, Kobalt-
oxydul-
oxyd.

Kobalt-
sesquioxyd.

Kobaltdioxyd.

Kobaltdioxyd), $\text{Co}_2\text{O}_3 = 164,74$, als braunschwarzes Pulver, welches bei höherem Erhitzen Sauerstoff verliert. Eine noch höhere Oxydationsstufe, das Kobaltdioxyd CoO_2 , entsteht beim Eintragen von viel Jod in die Mischung eines Kobaltsalzes mit überschüssiger Kalilauge (Hüttner).

Hydroxyde.

Durch Fällen eines Kobaltsalzes mit Alkalilauge erhält man einen gallertartigen lavendelblauen Niederschlag: ein basisches Kobaltsalz, das beim Kochen leicht in rosenrotes Hydroxydul übergeht, welches getrocknet ein dunkel rosenrotes Pulver, das Kobalhydroxydul (Kobalhydroxyd) $\text{Co}(\text{OH})_2$, bildet. Das Hydroxydul ist in allen Säuren sehr leicht löslich und wird durch Oxydationsmittel (Brom und Natronlauge) in Kobalhydroxyd (Kobalhydroxyd) $\text{Co}(\text{OH})_2$ übergeführt, welches einen braunschwarzen, nach dem Kochen leicht auszuwaschenden Niederschlag bildet, der sich in Schwefelsäure in der Wärme unter Sauerstoffentwicklung, in Salzsäure unter Chlorentwicklung auflöst. Ein dem Kobaltdioxyd entsprechendes Hydroxyd ist die kobaltige Säure H_2CoO_3 , deren Magnesiumsalz MgCoO_3 , beim Zusammenschmelzen von Kobaltdioxyd mit Magnesia im elektrischen Ofen in Form granatroter, metallglänzender, harter, in starken Säuren und in Ammoniak löslicher Krystalle vom spezifischen Gewicht 5,06 entsteht.

Magnesiumkobaltit.

Kobalt und Stickstoff.

Zur Vereinigung mit freiem Stickstoff hat das Kobalt keine besondere Neigung; sehr leicht aber gibt es mit den Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs charakteristische neue Substanzen. Beim Versetzen von Kobaltsalzen mit überschüssigem Ammoniak entstehen blaue Lösungen, welche beim Stehen an der Luft eigentümliche Farbenveränderungen erleiden. Die Zahl der so entstehenden stickstoffhaltigen Kobaltverbindungen von grüner, roter, gelber Farbe (Praseo-, Purpureo-, Roseo- und Luteokobaltsalze) ist eine außerordentlich große; man faßt sie als Kobaltiakverbindungen zusammen. Die Kobaltiaksalze haben die merkwürdige Eigenschaft, in ammoniakalischer Lösung Sauerstoffgas und Stickoxydgas unter Bildung unbeständiger Additionsprodukte aufzunehmen. Das aus Amylalkohol in gelbgrünen Nadeln krystallisierende Oxykobaltiakrhodanid $(\text{NH}_4)_3\text{Co}(\text{SCN})_2\text{O}$ z. B. gibt beim Übergießen mit Wasser unter Aufbrausen (S. 91) Sauerstoffgas (Sand).

Nitrokobalt.

Kobaltmetallpulver absorbiert in der Kälte große Mengen von Stickstoffperoxyd unter Bildung einer Nitroverbindung, welche nach Sabatier und Senderens nach der Formel $\text{Co}_2\text{N}_2\text{O}_4$ zusammengesetzt ist (vgl. S. 188).

Wasserstoffkobaltinitrit.

Ein Nitrit des zweiwertigen Kobalts ist nicht darstellbar, da es mit überschüssiger salpetriger Säure unter Oxydation zu dreiwertigem Kobalt zusammentritt und eine der Ferricyanwasserstoffsäure $\text{H}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ analoge Kobaltnitrowasserstoffsäure $\text{H}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ bildet, deren Salze sehr beständig sind. Ihr Natriumsalz $\text{Na}_3\text{Co}(\text{NO}_2)_6$ ist sehr leicht löslich; es dient als Reagens auf Kalium, Rubidium, Cäsium.

30 g krystallisiertes Kobaltnitrat werden in 60 ccm Wasser gelöst, mit 100 ccm einer konzentrierten Natriumnitritlösung (entsprechend 50 g NaNO_2) gemischt und 10 ccm Eisessig zugegeben. Nach einigen Sekunden beginnt eine lebhafte Entwicklung von farblosem Stickoxydgas und das Kobalt geht in die dreiwertige Form über, was sich an der Farbenänderung der Lösung

beobachten läßt. Da das käufliche Natriumnitrit meist eine Spur Kali enthält, setzt das Reagens beim Stehen über Nacht gewöhnlich ein wenig eines gelben Niederschlages ab, von dem man dann abfiltriert. Die so erhaltene 15fach normale Lösung kann zum Gebrauch verdünnt werden.

Mit den Elementen der Kaliumgruppe erzeugt die Lösung des Natriumkobaltnitrits äußerst schwer lösliche gelbe Niederschläge, welche aus mikroskopischen vierseitigen Prismen bestehen und einen schärferen Nachweis von Kalium, Rubidium, Cäsium gestatten, als das gewöhnlich angewandte Platinchlorid. Zur Lösung bedarf bei Zimmertemperatur je 1 g der Doppelsalze:

	des Kaliums	des Rubidiums	des Cäsiums
mit Platinchlorid	89 g	709 g	1 266 g Wasser
„ Kobaltnitrit	1120 „	19 800 „	20 100 „ „

Kobaltonitrat unterscheidet sich von dem grünen Nickelnitrat (S. 639) nur durch seine rote Farbe und den anscheinend um 1° niedriger liegenden Schmelzpunkt; als Umwandlungstemperatur der beiden Hydrate wird nämlich beim Kobaltnitrat 56° angegeben. Auch scheint die Löslichkeit die des analogen Nickelsalzes um eine Kleinigkeit zu übertreffen, indem 100 g der bei 18° gesättigten Lösung 49,73 Proz. wasserfreies Kobaltnitrat enthalten (Funk). Beim Erhitzen unterscheidet es sich ebenfalls von dem Nickelsalz, welches beim Glühen Nickeloxydul hinterläßt; es bleibt nämlich je nach der Temperatur Kobalt sesquioxyd oder Kobaltoxyduloxyd im Rückstande. Die Lösung des Kobaltnitrats findet in den Laboratorien als Lötrohrreagens Anwendung.

Kobaltonitrat.

Einfach-Schwefelkobalt CoS erhält man durch Fällung eines Kobaltsalzes mit Schwefelammonium als schwarzen, in Säuren, mit Ausnahme der Salpetersäure, unlöslichen Niederschlag.

Schwefelkobalt.

Ein Kobaltkies Co_3S_4 findet sich in der Natur in metallglänzenden, stahlgrauen, zuweilen gelblich angelaufenen Oktaëdern; ist immer nickelhaltig und wird daher besser als Kobaltnickelkies (Linneit) bezeichnet. Zweifach-Schwefelkobalt CoS_2 entsteht beim Erhitzen mit 3 Gewichtsteilen Schwefel bei Luftabschluß.

Kobaltosulfat $\text{CoSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ findet sich natürlich als Kobaltvitriol und bildet johannisbeerrote, luftbeständige, monokline Prismen von schwach stechendem, metallischem Geschmack; sie verlieren beim Erhitzen ihr Krystallwasser und werden rosenrot, beim Glühen die Säure, aber nur schwierig. 100 g kaltes Wasser lösen 4 g, 100 g Wasser von 70° lösen 65 g des Salzes.

Kobaltosulfat.

Wasserfreies Chlorkobalt CoCl_2 ist eine blaue, lockere Masse, die aus der Luft Wasser anzieht und sich dabei rot färbt. Ist sublimierbar, in Wasser mit rosenroter Farbe löslich und krystallisiert beim Abdampfen der wässrigen Lösung in roten, luftbeständigen Prismen, die 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

Chlorkobalt.

Die Auflösung des Chlorkobalts wird mit konzentrierter Salzsäure oder Schwefelsäure tief blau. Auch mit der Lösung auf Papier geschriebene

Schriftzüge, anfänglich unsichtbar, werden beim jedesmaligen Erwärmen blau, dann aber wieder unsichtbar. Die sogenannte sympathetische Tinte, welche dieses Verhalten zeigt, ist eine verdünnte Auflösung von Chlorkobalt. Chlorkobalt gibt, mit Salmiak und Ammoniak versetzt und dann der Einwirkung der Luft dargeboten, unter Farbenänderung (vgl. S. 642) eigentümliche Salze, in welchen die Base die Elemente des Ammoniaks mit Kobalt gepaart enthält.

Kobalt und Phosphor. Phosphorkobalt Co_2P ist, zum Unterschiede von Phosphornickel (S. 640) und von Phosphoreisen (S. 633), in konzentrierter Salpetersäure löslich. Kobaltphosphat $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ wird als hellroter, in Ammoniak und Säuren leicht löslicher Niederschlag durch Fällung eines löslichen Kobaltsalzes mit phosphorsaurem Natrium erhalten und ist ein Bestandteil des Kobaltblaus (Thénards Blau), welches man durch Vermischen des aus einem löslichen Kobaltsalze durch phosphorsaures Natrium gefällten phosphorsauren Kobalts mit aus einer Alaunlösung durch kohlen-saures Natrium gefälltem Aluminiumhydroxyd, Trocknen und Glühen der gemengten Niederschläge erhält. Beim Glühen mit Zinkoxyd liefern die Kobaltsalze Rinmanns Grün.

Thénards Blau. Verbindungen des Kobalts mit Arsen finden sich im Mineralreiche als Speiskobalt CoAs_2 (das gewöhnlichste Kobalterz), ferner als Arsenikobaltkies CoAs_3 (Tesseralkies) und Glanzkobalt CoAsS . Arsensaures Kobaltoxydul kommt als das unter dem Namen Kobaltblüte bekannte Mineral vor. Seine Formel ist $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$.

Rinmanns Grün. Das hellrote Kobaltkarbonat CoCO_3 verliert nicht so leicht seine Kohlensäure, wie das Nickelkarbonat. Mit überschüssigem Rhodan bildet Kobalt komplexe Salze, die von amy-lalkoholhaltigem Äther leicht aufgenommen werden (Unterschied von Nickel). Kobaltsilicid SiCo_2 , analog dem Eisensilicid dargestellt, zeigt das spezifische Gewicht 7,1.

Kobalt- und Arsen. Kieselsaures Kobaltoxydul ist ein Bestandteil der durch Kobaltoxyde blau gefärbten Gläser. Die sogenannte Smalte ist ein fabrikmäßig bereitetes blaues Kobaltglas, welches für die Dekoration des Porzellans und der Tonwaren, für die Herstellung blauer Emailen seit alter Zeit von größter Bedeutung ist. Früher wurde die Smalte auch vielfach zum Bläuen des Papiers und der Wäsche angewendet, in dieser Anwendung ist sie aber vom künstlichen Ultramarin verdrängt.

Kieselsaures Kobalt, Smalte.

Mangan, Mn.

Synonyma: *Manganèse (franz.); Manganese (engl.); МАНГАНЕЦЪ (manganex, russ.); Manganeso (span.)*

Atomgewicht Mn = 54,57. Schmelzpunkt 1350 bis 1500°. Spezifisches Gewicht 8,0.

Vor-kommen. Im Meteoreisen finden sich geringe Mengen von Manganmetall; ebenso begleitet Mangan das Eisen in seinen Erzen. Als besondere Manganmineralien kommen namentlich die Manganoxyde (Pyrolusit, Braunit, Manganit, Hausmannit) und das Karbonat (Manganspat) in

Betracht, die besonders reich bei Kutais und bei Elisawetpol in Transkaukasien vorkommen. Das Mangan ist auch ein Bestandteil vieler Mineralwässer, ferner pflegt es in der Asche von Pflanzen- und Tier-substanzen vorzukommen, wenn auch nur in verhältnismäßig geringen Mengen.

Mangan bildet sich im Hochofen, mit Eisen legiert, bei der Verhüttung manganreicher Erze. Im reineren Zustande erhält man es durch Erhitzen seines Amalgams oder Reduktion von unter Chlorkaliumzusatz geschmolzenem Manganchlorür mit Magnesium. Zur Darstellung nach dem Goldschmidt'schen Verfahren (S. 589) trägt man ein äquivalentes Gemenge von Mangan-oxyduloxyd mit Aluminiumgrieß löffelweise in einen hessischen Tiegel ein, nachdem man durch eine Zündkirsche die Reaktion eingeleitet hat. Nach dem Erkalten findet man den Manganregulus unter einer Decke krystallisierten Korunds. Darstellung.

Manganmetall hat das Aussehen eines hellen Roheisens mit rötlichem Schimmer, ist metallglänzend und sehr politurfähig, von so bedeutender Härte, daß es Glas und Stahl ritzt, sehr spröde, nicht magnetisch und läuft beim Erhitzen an der Luft mit ähnlichen Farben an, wie der Stahl. Ein 99 prozentiges Goldschmidt'sches Mangan schmolz schon bei 1250°; der Schmelzpunkt des ganz reinen Metalles dürfte 100 bis 150° höher liegen (Weeren). Im elektrischen Flambogen verflüchtigt sich das Mangan auffallend leicht, wie folgende Versuche von Moissan beweisen: Physikalische Eigenschaften.

	Stromstärke (Ampère)	Spannung (Volt)	Versuchsdauer (Minuten)	Angewandt	Verflüchtigt
Cu . . .	350	70	5	103 g	26 g
Au . . .	360	70	6	100 „	5 „
Mn . . .	380	80	10	400 „	fast 400 g.

Manganmetall zersetzt das Wasser langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei es seinen Glanz verliert und sich mit einer Oxydschicht überzieht. Kochendes Wasser wird noch schneller dadurch zersetzt. Von verdünnten Säuren wird das Mangan rasch angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure aber zeigt bei gewöhnlicher Temperatur geringe Einwirkung. Im Chlorgase verbrennt es zu Manganchlorür, an der Luft erhitzt zu braunem, pulverförmigem Oxyd. Chemische Eigenschaften.

Manganamalgam krystallisiert in Nadeln; ein halbfestes Amalgam erhält man durch Einwirkung von Natriumamalgam auf konzentrierte Manganchlorürlösung. Von praktischer Bedeutung sind die in der Stahlindustrie benutzten Manganeisenlegierungen (Spiegeleisen mit 10 bis 20 Proz. Mangan, Ferromangan mit 20 bis 80 Proz. Mangan) und die Manganbronzen (vgl. bei Kupfer). Manganlegierungen.

Das Manganoxydul $MnO = 70,45$ ist hellgrün und entsteht, wenn Manganihydroxyd oder Mangansuperoxyd im Wasserstoffstrome Manganoxydul.

stark geblüht wird. Wendet man krystallisierten Manganit oder Braunstein an, so bleibt die Krystallform scheinbar erhalten, es liegt eine Pseudomorphose vor. Die dem Manganoxydul eigene Krystallform ist das Oktaëder.

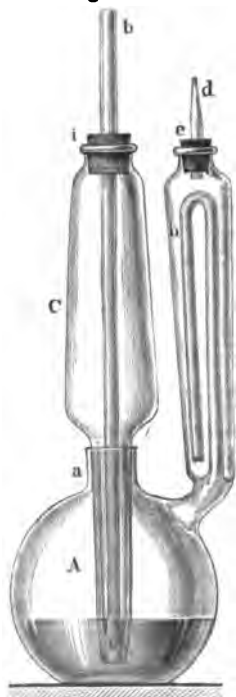
Pseudomorphosen.

Unter Pseudomorphosen versteht der Mineraloge die Erhaltung der Krystallform trotz vollständiger Veränderung des Inhalts durch chemische oder mechanische Einflüsse (Umwandlungs- und Verdrängungspseudomorphosen).

Manganoxydul.

Manganoxydul ist namentlich im fein verteilten Zustande sehr unbeständig; beim Erhitzen an der Luft verglimmt es zu braunschwarzem Manganoxyduloxyd, $Mn_3O_4 = 227,23$, welches beim Glühen in einem langsamen Strome von Chlorwasserstoffgas Krystallform annimmt. So kommt es auch in der Natur als Hausmannit vor, entweder derb oder auch in wohl ausgebildeten spitzen, quadratischen Bipyramiden.

Fig. 289.



Wertbestimmung des Braunsteins.

Manganesesquioxid.

Das Manganesesquioxid Mn_2O_3 krystallisiert als Braunit in Krystallen des tetragonalen Systems von braunschwarzer Farbe und unvollkommenem Metallglanze; es ist nur in wenigen Säuren ohne Zersetzung löslich und entwickelt mit Salzsäure Chlor, indem es in Chlorür übergeht.

Mangansuperoxyd, Braunstein.

Das Mangansuperoxyd $MnO_2 = 86,33$, vom spezifischen Gewicht 5,0, bildet das unter dem Namen Braunstein, Graubraunsteinerz oder Pyrolusit bekannte Mineral, welches von allen Manganerzen in der Natur am häufigsten vorkommt. Es bildet krystallinische Massen, oft auch wohl erhaltene Pseudomorphosen, meist nach Manganit, von eisenschwarzer Farbe und mehr oder minder vollkommenem Metallglanze. Sein Pulver ist schwarzgrau; es gibt einen schwarzen Strich, wodurch es sich vom Manganit unterscheidet.

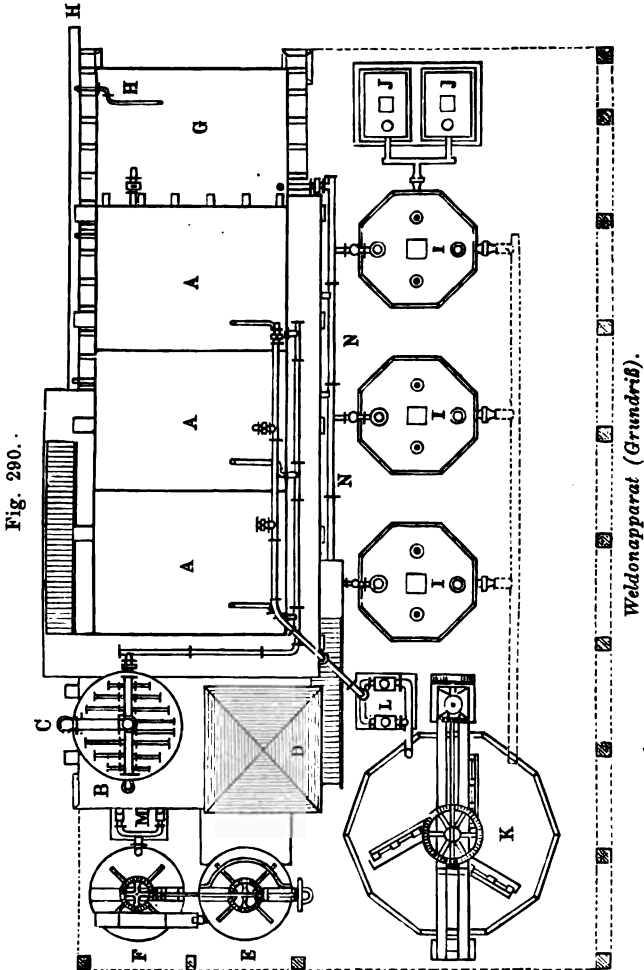
Bei gelindem Glühen gibt Mangansuperoxyd bereits einen Teil seines Sauerstoffs aus, während Manganesesquioxid im Rückstande bleibt; bei stärkerem Glühen entweicht abermals Sauerstoff, und es bleibt Oxyduloxyd. Im letzteren Falle beträgt die Gewichtsmenge des als Gas auftretenden Sauerstoffs 12 Proz.

Anwendungen des Braunsteins.

Der Braunstein findet seiner oxydierenden Eigenschaften wegen eine vielseitige Anwendung; man benutzt ihn zur Darstellung des Chlors (S. 287) und Chlorkalks, bei der Glasfabrikation, zum Färben von Porzellan und von Glasuren, sowie als positiven Pol in galvanischen Elementen, wie in denen

von Leclanché. Der Braunstein wird in der Technik nach seiner oxydierenden Kraft bewertet; zur Braunsteinuntersuchung benutzt man das Prinzip von Fresenius und Will (S. 505), indem man eine gewogene Menge des Minerals (2 bis 4 g) mit normalem Kaliumoxalat in das Gefäß *A* des in Fig. 289 abgebildeten Apparates mit etwas Wasser einbringt, *B* und *C* halb mit konzentrierter Schwefelsäure füllt und nach dem Wägen des ganzen Apparates durch Lüften des Verschlusses *c* Schwefelsäure nach *A* eintreten

Wertbestimmung.



läßt. Der Braunstein oxydiert dann sofort die Oxalsäure zu Kohlendioxyd, das, in *B* getrocknet, entweicht. Aus dem Gewichtsverluste des Apparates ermittelt man den Gehalt des Braunsteins an Manganioxyd.

Bei der technischen Darstellung von Chlor oder Chlorkalk ist es von größter Wichtigkeit, aus den ablaufenden Manganlaugen Manganioxyd zu regenerieren. Dies geschieht in dem von Walter Weldon 1867 erfundenen Apparate, welcher in Fig. 290 und Fig. 291 (a. f. S.) dargestellt ist. Der wich-

Braunsteinregenerierung.

tigste Teil dieses Apparates ist das Oxydationsgefäß *B*, in welchem die in *K* neutralisierte und in den Gefäßen *AAA* geklärte Manganchlorürlösung mit Kalkmilch durch Dampf erhitzt und durch einen kräftigen, durch *C* eintretenden Luftstrom oxydiert wird. Der erhaltene Weldonschlamm setzt sich

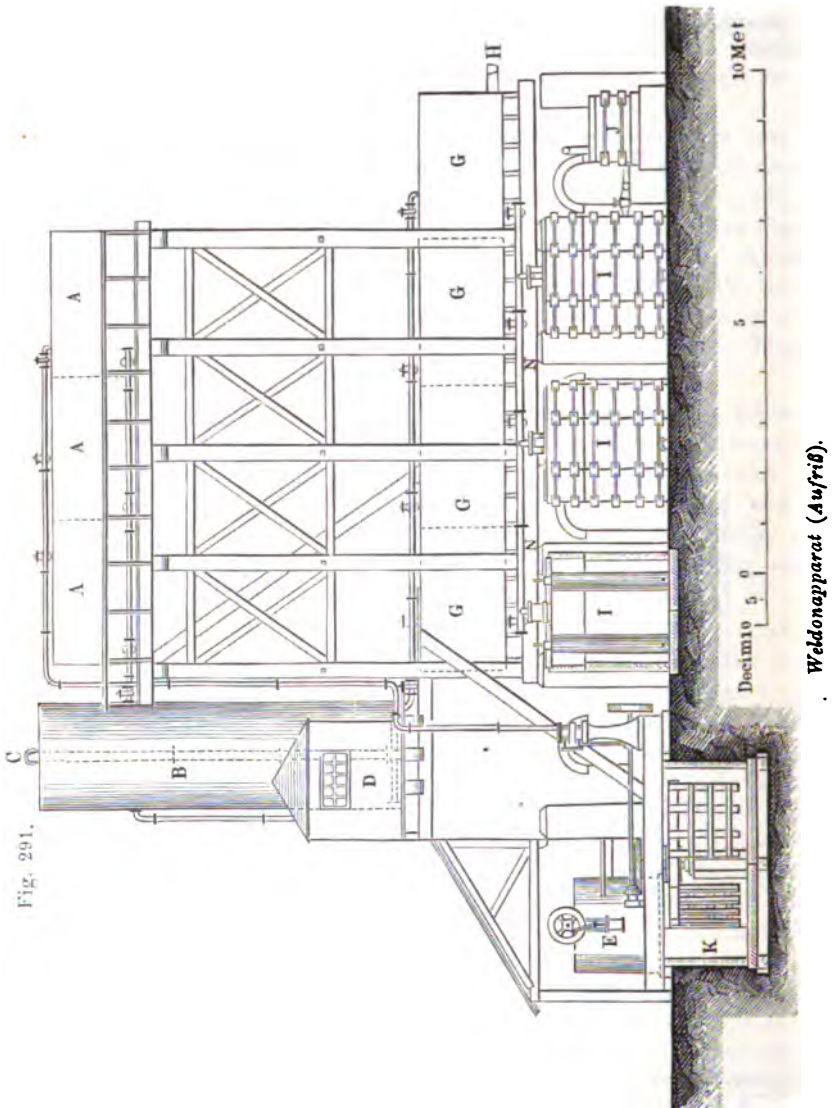


Fig. 291.

Weldonapparat (Aufriß).

in den Zisternen *GGGG* ab; man läßt die Chlorcalciumlauge ablaufen und bringt das rückständige Dioxyd durch die Röhren *N* in die Chlorerzeuger *III*. So gelingt es, mit ein und derselben Braunsteinmenge immer wieder neue Salzsäuremengen in Chlor überzuführen: die zwei kleinen Chlor-

entwickler *JJ*, die mit natürlichem Braunstein beschickt werden, dienen dazu, die unvermeidlichen Manganverluste zu decken.

Außer den nicht flüchtigen niederen Oxyden des Mangans existiert noch eine Reihe sehr sauerstoffreicher Oxyde von wesentlich anderem Charakter. Das Mangantrioxyd MnO_3 ist eine dunkelrote, schon bei 50° verdampfende Flüssigkeit; das Manganheptoxyd Mn_2O_7 , durch vorsichtige Destillation von Kaliumpermanganat mit mäßig verdünnter Schwefelsäure am besten unter vermindertem Druck dargestellt, ist eine grünschwarze, schwer bewegliche Flüssigkeit, deren spezifisches Gewicht noch höher ist als dasjenige der konzentrierten Schwefelsäure. Zwischen 60 und 70° verwandelt sich das Manganheptoxyd unter Atmosphärendruck bereits in einen violetten Dampf; es ist explosiv und zersetzt sich unter Feuererscheinung besonders heftig beim Zusammentreffen mit brennbaren Substanzen. Auch ein Mangantetroxyd MnO_4 von noch größerer Flüchtigkeit ist bekannt.

Mangantrioxyd.

Manganheptoxyd
Mangantetroxyd.

Das Manganhydroxydul (Manganhydroxyd) $Mn(OH)_2$ fällt durch Zusatz von Alkalilauge (nicht von Ammoniak) zu der luftfreien Lösung eines Manganosalzes als ein rein weißer, an der Luft sich rasch braun färbender Niederschlag. Das Manganhydroxyd (Manganhydroxyd) $Mn(OH)_3$ spaltet bei seinem Entstehen sofort Wasser ab und geht in das ärmere Hydrat $O=Mn(OH)$ über, welches beim Verdünnen der grünen Manganisulfatlösung mit viel Wasser als rotbrauner krystallinischer Niederschlag erhalten wird. Es besitzt das spezifische Gewicht 4,4 und findet sich als Manganit in derben, braunschwarzen Massen oder säulenförmigen Krystallen des rhombischen Systems; dies Mineral gibt auf unglasiertem Porzellan einen braunen Strich (vgl. S. 646). Hydrate des Mangandioxyds finden sich in der Natur als Wad oder Manganschaum und entstehen beim Weldonprozeß (vgl. oben); sie verhalten sich wie schwache Säuren, röten im feuchten Zustande Lackmuspapier, setzen aus Alkali- und Alkalierdkarbonaten Kohlensäure in Freiheit und bilden mit den genannten Basen salzartige Verbindungen, die man als Manganite bezeichnet. Das Kaliummanganit $K_2Mn_2O_3$ hinterbleibt beim Glühen von Kaliumpermanganat als braunschwarzes Pulver und ist neben Manganomanganit $MnMn_2O_6$ und Baryummanganit $BaMn_2O_6$ ein Bestandteil des eisengrauen, wasserhaltigen Psilomelans (Hartmanganerz). Calciummanganit $CaMn_2O_6$ entsteht technisch beim Weldonprozeß. Auch Mangansuperoxydhydrat H_2MnO_3 bildet Metallsalze.

Manganhydroxydul.

Manganhydroxyd.

Manganit.

Psilomelan.

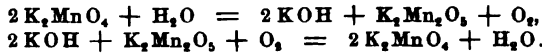
Mangansuperoxydhydrat.

Mangansäure.

Bei den höheren Hydroxyden des Mangans ist die saure Natur noch viel stärker ausgeprägt. Das Hydrat des Mangantrioxyds MnO_3 , die zweibasische Mangansäure H_2MnO_4 , ist im freien Zustande ganz unbeständig, bildet aber glühbeständige Salze von grüner Farbe. So erhält man beim Zusammenschmelzen ätzender oder kohlenaurer Alkalien mit manganhaltigen Substanzen bei Luftzutritt immer grün gefärbte Massen, welche Salze der Mangansäure enthalten. Wie die Zusammen-

setzung der Mangansäure H_2MnO_4 , derjenigen der Schwefelsäure H_2SO_4 , analog ist, so krystallisieren auch ihre Salze in denselben Formen wie die Sulfate; auch in der Löslichkeit zeigen die Manganate große Ähnlichkeit mit den Sulfaten; die Manganate der Erdalkalien sind unlöslich in Wasser. Das Kaliummanganat K_2MnO_4 erhält man durch Zusammenschmelzen von Ätzkali mit Braunstein mit oder ohne Zusatz eines Chlorats oder Nitrats als Oxydationsmittel.

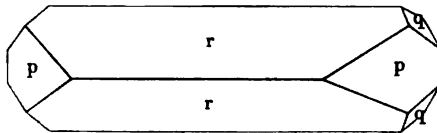
Die durch diese Operation entstandene schwarze Masse löst sich in Wasser mit schön grüner Farbe auf. Verdunstet man die Auflösung im luftverdünnten Raume neben konzentrierter Schwefelsäure, so erhält man Kaliummanganat K_2MnO_4 in grünen Krystallen. Läßt man die Auflösung der schwarzen Masse aber an der Luft stehen, so geht ihre Farbe rasch durch Blau, Violett und Purpur in Rot über. Sie enthält dann übermangansaures Kalium. Dieses Farbenwechsels halber wurde die durch Zusammenschmelzen von Kaliumhydroxyd mit Braunstein erhaltene schwarze Masse von den älteren Chemikern mineralisches Chamäleon genannt. Eine Anwendung des Kaliummanganats haben wir bereits auf S. 104 kennen gelernt; sie beruht auf der Überführung des Kaliummanganats durch überhitzten Wasserdampf bei 450° in ein Gemenge von Ätzkali und Kaliummanganit und der Regenerierung des Manganats im Luftstrom:



Diese umkehrbare Reaktion benutzte Tessié du Motay zur Sauerstoffdarstellung.

Viel beständiger in saurer Flüssigkeit als die zweiwertige Mangansäure H_2MnO_4 , ist die einbasische Übermangansäure $HMnO_4 = 119,1$. Die Übermangansäure $HMnO_4$ ist der Überchlorsäure $HClO_4$ (S. 304)

Fig. 292.



Kaliumpermanganat.

$$r = (101), \quad p = (110), \quad q = (021).$$

analog, und die übermangansuren Salze oder Permanganate sind den Perchloraten isomorph. Eine Lösung der freien Übermangansäure bildet sich beim Eintragen von Manganheptoxyd Mn_2O_7 in Eiswasser; sie besitzt eine

Kaliumpermanganat.

intensiv violette Färbung. Das Kaliumpermanganat $KMnO_4$ entsteht aus Kaliummanganat in wässriger Lösung durch Kohlendioxyd oder Chlor, am besten aber durch elektrolytische Oxydation. Es krystallisiert in dunkeln, dichroitischen Prismen des rhombischen Systems (Fig. 292; vgl. auch Fig. 238, S. 502), welche fast metallischen Glanz besitzen und sich bei 15° in 16 Tln. Wasser zu einer intensiv violett-roten Flüssigkeit lösen. Auch in warmem Aceton ist Kaliumpermanganat ziemlich leicht löslich. Selbst sehr verdünnte Lösungen des Kaliumpermanganats haben einen sehr herben, bitterlichen Geschmack und üben auf alle organischen Substanzen, namentlich auf Geruchs-, Fäulnis- und Ansteckungsstoffe eine sehr energische oxydierende und

zerstörende Wirkung aus. Das Permanganat findet daher eine ausgedehnte Anwendung zur äußerlichen Desinfektion und Desodorierung; innerlich gegeben wirkt es giftig. In der Maßanalyse dient das Kaliumpermanganat zur Oxydometrie (vgl. S. 324).

Calciumpermanganat $\text{Ca}(\text{MnO}_4)_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ wird aus einer elektrolytisch gewonnenen Lösung der freien Übermangansäure durch Neutralisation mit Kalk erhalten. Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich und ein treffliches Mittel zur Sterilisierung von Trinkwasser. In der gerade ausreichenden Menge zugesetzt, zerstört es die organischen Substanzen, ohne in dem durch Filtration wieder geklärten Wasser irgend einen Fremdstoff zurück zu lassen.

Calciumpermanganat.

Manganonitrat $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ schmilzt schon bei 26° in seinem Krystallwasser.

Manganonitrat.

Das Mangansulfid MnS findet sich im Mineralreiche in eisen-schwarzen bis dunkel stahlgrauen Würfeln als Manganblende oder Manganglanz, und kann auch künstlich durch Glühen von Manganit in Schwefelkohlenstoffdampf in pseudomorphen Krystallen erhalten werden. Man stellt es gewöhnlich durch Erhitzen seiner Hydrate im Schwefelwasserstoffstrom dar; es läßt sich im elektrischen Ofen schmelzen, ohne dabei durch die Kohlenelektroden reduziert zu werden, und erstarrt in dunkelgrünen, durchscheinenden Oktaedern oder Würfeln vom spezifischen Gewicht 4,06. Es bildet zwei Hydrate von recht verschiedenem Aussehen: ein wasserreiches Hydrat erhält man durch Fällung eines Manganosalzes durch Schwefelammonium in der Kälte in Gestalt eines fleischroten Niederschlages, während ein wasserarmes grünes Mangansulfid in der Hitze bei Gegenwart überschüssigen Schwefelammoniums entsteht. Ein mit Pyrit isomorphes Mangandisulfid MnS_2 findet sich als Hauerit meist in Oktaedern vom spezifischen Gewicht 3,46. Mit Silber oder Kupfer in Berührung, verwandelt der Hauerit diese Metalle in ihre Schwefelverbindungen (Strüver).

Mangansulfid.

Manganosulfat (Manganvitriol) MnSO_4 erhält man durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, zuletzt bis zum schwachen Glühen, Auflösen des Rückstandes in Wasser und Krystallisation. Je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation stattfindet, erscheint das Salz in verschiedenen Krystallformen mit verschiedenem Wassergehalte. Die dem Kieserit (S. 565) entsprechende Verbindung $\text{MnSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ist noch bei 280° beständig. Das Salz $\text{MnSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ ist dimorph (Schieber) und in heißem Wasser schwerer löslich, als in mäßig warmem; das Salz $\text{MnSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$, isomorph dem Kupfervitriol, krystallisiert zwischen $+15^\circ$ und $+20^\circ$; ein dem Eisenvitriol isomorphes Salz $\text{MnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ist sehr leicht löslich, scheidet sich nur unter 0° aus und schmilzt bereits bei $+19^\circ$.

Manganosulfat.

Das grüne, sehr unbeständige Mangansulfat $\text{Mn}_2(\text{SO}_4)_3$ entsteht bei gelindem Erwärmen von Mangansuperoxyd mit konzentrierter Schwefelsäure. Das Mangansulfat ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es an oxydable Stoffe (wie z. B. schweflige Säure, salpetrige Säure) Sauerstoff abgibt und sich dabei entfärbt; es verwandelt sich dabei in Manganosulfat. Sowohl das Mangansulfat, als auch die mit Alkalisulfaten daraus erhältlichen dunkel-violetten Manganaalaune sind nur bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure in Lösung beständig und werden durch Wasser zersetzt (vgl. oben bei

Mangansulfat.

Manganhydroxyd). — Mangansuperoxydsulfat $Mn(8O_4)_7$, durch (elektrolytische) Oxydation von Mangansalzen erhalten, bildet eine schwarze, in Lösung nur bei Gegenwart freier Schwefelsäure beständige Substanz. Die braunschwarze Lösung läßt beim Eingießen in Wasser Mangansuperoxydhydrat fallen.

Mangan-
chlorür.

Wasserfreies Manganchlorür $MnCl_2$ bildet eine hell rosenrote, krystallinische, schmelzbare Masse, die zerfließlich ist und deren rosenrote Lösung beim Abdampfen blaßrote Krystalle von wasserhaltigem Chlormangan $MnCl_2 + 4H_2O$ absetzt. Beim Glühen verlieren dieselben ihr Krystallwasser und gehen ohne Salzsäureverlust in wasserfreies Chlormangan über. Man erhält das Chlormangan als Nebenprodukt bei der Bereitung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure und befreit es von beigemengten, weniger beständigen Metallchloriden durch Kalzinieren und Digerieren des löslich gebliebenen Anteils mit etwas aufgeschlämmtem Mangankarbonat. Doppelsalze des im freien Zustande unbeständigen Mangantrichlorids $MnCl_3$ hat Neumann dargestellt.

Mangan-
phosphat.

Das zweiwertige Mangan verhält sich gegen Phosphorsäure ähnlich dem Magnesium. Das dreiwertige Mangan bildet dagegen ein grünlichgraues Manganphosphat $MnPO_4 + H_2O$, welches man am bequemsten erhält, indem man ein Gemisch von Phosphorsäure H_3PO_4 , Eisessig und konzentrierter Manganosulfatlösung bei 100° allmählich mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert.

Mangan-
karbid.

Mangankarbid Mn_3C zersetzt Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Bildung gleicher Volume Wasserstoff und Methan; es steht im Gegensatz zu den beständigen Eisenkarbiden (S. 633).

Mangan-
spat.

Manganokarbonat (kohlensaures Manganoxydul) $MnCO_3$ findet sich in der Natur als das unter dem Namen Manganspat bekannte Mineral in hexagonalen, durchscheinenden, glasglänzenden, fleischroten bis rötlichweißen Krystallen. Durch Fällung der Lösung eines Manganoxydulsalzes mit kohlensaurem Natrium erhalten, bildet es ein weißes, zartes, an der Luft sich bräunendes Pulver, in Wasser unlöslich, löslich dagegen in kohlenensäurehaltigem Wasser. Beim Erhitzen an der Luft geht es in Oxyduloxyd, bei abgehaltener Luft in Manganoxydul über.

Mangan-
silicid.

Das krystallinische, harte, spröde, stahlgraue Mangansilicid Mn_2Si vom spezifischen Gewicht 6,6 ist nur im elektrischen Ofen schmelzbar, an der Luft beständig, in warmer Kalilauge oder Flußsäure leicht löslich, im ersteren Falle unter Abscheidung von Manganhydroxydul. Mangansilikat (kieselsaures Manganoxydul) ist ein Bestandteil mehrerer Mineralien, so namentlich des Mangankiesels, Tephroits, Heteroklins und Helvins.

Mangan-
silikat.

Geschicht-
liches und
Statistik.

Braunstein und ähnliche Manganerze wurden schon im Altertum bei der Glasfabrikation verwandt; die älteren Chemiker zählten sie aber meist zu den Eisenerzen. Erst 1774 wies Scheele nach, daß der Braunstein ein eigentümliches Metall enthält, und Gahn stellte 1807 das Metall in freiem Zustande her. Im Jahre 1899 wurden im Kaukasus 557 000 t Manganerze gefördert, was $\frac{1}{4}$ der Weltproduktion darstellt.

Chrom, Cr.

Synonyma: Chrome (franz.); Chromium (engl.); Хромъ (chromi, russ.); Cromo (span.).

Atomgewicht = 51,74. Spezifisches Gewicht 6,8. Zwei-, drei- und sechswertig.

Chrom findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein. Das Metall erhält man durch Entzünden eines festgestampften Gemisches von Chromoxyd (1510 g) und Aluminiumfeile (540 g) mit Goldschmidt'schen Zündkirschen (S. 589). Es ist hart, spröde, silberweiß und krystallisiert regulär.

Vor-
kommen.
Gewinnung.

Eigen-
schaften.

Mit Säuren zeigt das Chrom, je nach seiner Darstellungsweise, mehr oder minder deutliche Pulsationen. So nennt man nach Schönbein die Eigenschaft mancher Metalle, sich rhythmisch zu lösen, in den dazwischenliegenden Zeitintervallen aber in passivem Zustande (S. 589 und 623) zu verharren. Bringt man zwei Stücke Chrom als Anode und Kathode in eine leitende Flüssigkeit, so geht das Metall an beiden Polen in Lösung, an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung zu grünem Chromisalz, an der Anode als gelbes Chromat. Unterbricht man den Strom, so hat nur das kathodische Chrom die Fähigkeit, sich in verdünnten Säuren zu lösen, das anodische ist passiv. Durch Umkehren des Stromes hat man es ganz in der Hand, beliebig oft das aktive Metall in passives zu verwandeln und umgekehrt.

Pulsationen.

Experiment
mit aktivem
und passi-
vem Chrom.

Ein weiches, glänzendes Chromamalgame Hg_2Cr sowie ein härteres Amalgam von der Zusammensetzung $HgCr$ ist durch Elektrolyse auf nassem Wege aus Chromchlorid erhalten worden; diese Legierungen sind sehr reaktionsfähig gegen Sauerstoff, Stickgas, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Eine krystallisierte Verbindung von Chrom und Aluminium erhält man durch Glühen von Chromchlorid mit Aluminium, oder durch Einwirkung von Chlorkalium-Chromchlorid auf Aluminium bei hoher Temperatur. Die Krystalle dieser Legierung sind zinnweiß, sehr schwer schmelzbar und luftbeständig. Ein Ferrochrom mit 60 Proz. Chrom läßt sich aus Chromeisenstein leicht im elektrischen Ofen darstellen und von seinem Kohlenstoffgehalte durch Umschmelzen in einem mit Calciumchromit ausgefüllten Kalktiegel befreien. Das Ferrochrom dient in der Stahlfabrikation; auch andere Legierungen des Chroms beginnt man technisch zu verwenden, da Chrom die Metallegierungen gegen chemische Agenzien und gegen hohe Temperaturen widerstandsfähiger macht. Es empfiehlt sich daher zur Herstellung von Geräten und Apparaten.

Legierun-
gen des
Chroma.

Ein Chromoxydul CrO ist nicht bekannt, denn das Chromoxyd (Chromsesquioxyd) $Cr_2O_3 = 151,1$ ist von einer ganz hervorragenden Beständigkeit und wird beim Glühen im Wasserstoffstrom ebenso wenig reduziert wie die Tonerde. Es bildet sich beim Erhitzen von Chromtrioxyd mit oder ohne reduzierende Zusätze als ein dunkel grasgrünes, unschmelzbares Pulver, welches nach dem Glühen in allen Säuren fast unlöslich ist, oder in Form grünschwarzer, glänzender, sehr harter Krystalle vom spezifischen Gewicht 5,61, die mit Aluminium- und Eisenoxyd isomorph sind. In Wasser ist es vollkommen unlöslich und erteilt den Glasflüssen eine schöne grüne Farbe. Es macht den

Chromoxyd.

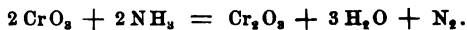
färbenden Bestandteil des Smaragds aus und wird auch als grüne Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht.

Darstellung
des Chrom-
oxyds.

Natriumdichromat (250 g), in einer großen Metallschale (10 Liter) in Glycerin (40 ccm vom spezifischen Gewicht 1,23) unter Zusatz von wenig Wasser (15 ccm) auf dem Wasserbade gelöst, pflegt sich beim Umrühren von selbst zu entzünden; im anderen Falle entzündet man den braunen Sirup und bedeckt die Schale sofort. Die sehr voluminöse grüne Asche ist nach dem Auslaugen mit Wasser reines Chromoxyd. Krystallisiert wird es erhalten durch Glühen eines Gemisches von dichromsaurem Kalium und Kochsalz. Krystallisiertes Chromoxyd erhält man auch, wenn man über erhitztes dichromsaures Kalium, welches sich in einer Verbrennungsröhre befindet, Wasserstoffgas leitet und nach dem Erkalten die Schmelze mit Wasser auslaugt. Ein magnetisches Chromoxyd Cr_2O_3 entsteht aus Chromylchloriddampf (s. u.) bei 300° und krystallisiert in grünen rhombischen Säulen.

Magne-
tisches
Chromoxyd.
Chromtri-
oxyd.

Chromtrioxyd $\text{CrO}_3 = 99,38$ erhält man durch Versetzen einer konzentrierten Kaliumdichromatlösung mit konzentrierter Schwefelsäure. Es wird hierbei saures schwefelsaures Kalium gebildet, welches gelöst bleibt, während das Chromsäureanhydrid sich allmählich in Krystallen ausscheidet. Es bildet karmoisinrote, zuweilen sehr lange Prismen, oder ein schön rotes Krystallpulver, an der Luft sehr zerfließlich; schmeckt sauer und ätzend, färbt die Haut braun und löst sich in Wasser mit leuchtend orange gelber Farbe auf. Auf manche tierische Gewebe wirkt es schrumpfend und erhärtend, so daß davon sehr dünne Durchschnitte gemacht werden können, es wird deshalb in der Histologie zur Darstellung mikroskopischer Präparate angewendet. Seine hervorragendste Eigenschaft ist ein außerordentlich starkes Oxydationsvermögen. Beim Erhitzen über seinen bei 190° liegenden Schmelzpunkt verflüchtigt es sich nur zum sehr geringen Teile unzersetzt, die Hauptmenge des Chromtrioxyds zerfällt glatt in Chromoxyd und Sauerstoff. Es wird ferner zu Chromoxyd reduziert durch die meisten organischen Stoffe, so namentlich schon bei gewöhnlicher Temperatur durch Papier (weil es nicht durch Papier filtriert werden darf), durch Zucker, Weingeist und andere organische Stoffe. Leitet man über trockenes Chromtrioxyd einen Strom von trockenem Ammoniakgas, so wird es lebhaft glühend und verwandelt sich in Chromoxyd:



Die Reduktion durch gewisse organische Substanzen ist zuweilen ebenfalls von so heftiger Erhitzung begleitet, daß letztere sich entzünden (Alkohol, Äther). Durch Chlorwasserstoffsäure wird Chromtrioxyd beim Erhitzen in Chromchlorid verwandelt, wobei sich gleichzeitig Chlor entwickelt:



Über ein Chromtetroxyd CrO_4 vgl. S. 657.

Chrom-
tetroxyd.
Chrom-
hydroxydul.

Das Hydroxydul $\text{Cr}(\text{OH})_2$ fällt aus einer Lösung von Chromchlorür durch Zusatz von Alkalien als ein gelber Niederschlag heraus, der sich beim Trocknen zu braunem Chromhydroxyduloxyd $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ oxydiert.

Chromhydroxyd (Chromoxydhydrat) $\text{Cr}(\text{OH})_3$ stellt ein bläulich graugrünes Pulver dar, welches sich in Säuren leicht zu Chromisalzen auflöst. Es wird durch Fällung eines Chromisalzes mittels Ammoniaks erhalten und verliert leicht 1 Mol. Wasser unter Bildung des armen Hydroxyds $\text{O}=\text{Cr}-\text{OH}$, welches als Bestandteil des Chromockers in der Natur vorkommt. Chromhydroxyd.

Unter dem Namen Chromgrün kommt ein schön grünes Chromhydroxyd (Guignets Grün) als Farbstoff in den Handel, welches durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat und krystallisierter Borsaure und Auswaschen der Schmelze mit Wasser dargestellt wird. Es scheint nach der Formel $\text{Cr}_2\text{O}(\text{OH})_4 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt, enthält aber häufig auch Bor. Guignets Grün.

Chromhydroxyd besitzt, ganz wie die Tonerde, sowohl basische als auch schwach saure Eigenschaften. Daher löst sich der in den Auflösungen der gewöhnlichen Chromsalze durch kaustisches Kali erhaltene Niederschlag von Chromhydroxyd in überschüssigem Kali wieder auf. In der Lösung ist ein fibrigens schon beim Kochen zersetzliches Salz des Chromhydroxyds mit Kalium enthalten, in welchem das erstere dieselbe Rolle spielt, wie die Tonerde in den Aluminaten (S. 592). Derartige Verbindungen des Chromhydroxyds, in welchen dessen Wasserstoff durch Metalle ersetzt ist, nennt man Chromite. Ein Baryumtetrachromit $\text{BaO} + 4\text{Cr}_2\text{O}_3$ wird in schwarzen, harten, glänzenden, sehr beständigen Krystallen durch Erhitzen von Chromoxyd mit Baryumoxyd im elektrischen Ofen erhalten; im Sauerstoffstrom erhitzt, verbrennt es unter Bildung von Baryumchromat. Das Ferrochromit $\text{O}=\text{Cr}-\text{O}-\text{Fe}-\text{O}-\text{Cr}=\text{O}$ bildet als Chromeisenstein das häufigste Chromerz. Der Chromeisenstein, ein vorzugsweise in Norwegen und Nordamerika vorkommendes Mineral, bildet gewöhnlich derbe, fettglänzende Massen von graugrüner, oder auch wohl grauschwarzer Farbe, zuweilen aber Oktaeder. Er ist das Material für die Darstellung der meisten Chrompräparate, da aus ihm das Natriumdichromat gewonnen wird, welches der Ausgangspunkt für die meisten übrigen Chrompräparate ist. Chromite.
Chromeisenstein.

Die Chromsäure H_2CrO_4 , der Schwefelsäure analog zusammengesetzt, ist in freiem Zustande nicht bekannt, da sie, aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, sofort in ihr Anhydrid und Wasser zerfällt: Chromsäure.



Ihre Salze aber sind leicht darstellbar, sehr gut charakterisiert, beständig und den Sulfaten isomorph. Die Chromsäure unterscheidet sich aber von der Schwefelsäure dadurch, daß infolge ihrer großen Neigung zur Wasserabspaltung saure Salze der Chromsäure überhaupt nicht darstellbar sind, sondern im Momente ihrer Entstehung sofort jene Umwandlung erleiden, welche die Disulfate (S. 255) erst bei hoher Temperatur durchmachen: sie gehen in Salze der Dichromsäure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ über, welche vollkommen der Pyroschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ entspricht.

Das Kaliumchromat K_2CrO_4 (gelbes chromsaures Kalium) erhält man, indem man fein gepulverten Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter zusammenschmilzt und die geschmolzene Masse mit Wasser auslaugt. Es bildet gelbe, glänzende, leichtlösliche rhombische Krystalle von der Form des Kaliumsulfats (Fig. 237, S. 500). Die Lösung bläut gerötetes Lackmuspapier. Kaliumchromat.

Beim Erhitzen schmilzt es. Auf Zusatz von Schwefelsäure oder Salpetersäure zu seiner konzentrierten Lösung krystallisiert Kaliumdichromat. Gelbes Kaliumchromat dient als Indikator bei der Titration von Chloriden (vgl. bei Silber S. 696).

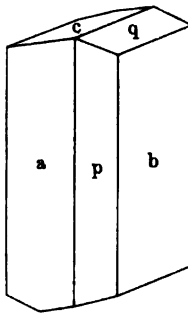
Spezifisches Gewicht von Kaliumchromatlösungen.

Proz. K_2CrO_4	Spez. Gew.	Proz. K_2CrO_4	Spez. Gew.	Proz. K_2CrO_4	Spez. Gew.	Proz. K_2CrO_4	Spez. Gew.
5	1,041	15	1,129	25	1,227	35	1,399
10	1,084	20	1,117	30	1,281	40	1,399

Kaliumdichromat.

Das Kaliumdichromat $K_2Cr_2O_7$ (rotes chromsaures Kalium) bildet dunkel orangefarbene, große, trikline Krystalle (Fig. 293), die sich zu einem gelbroten Pulver verreiben lassen. Es schmilzt leicht, ohne sich zu zersetzen, schmeckt bitterlich metallisch, rötet Lackmus, und löst sich in Wasser mit gelbroter Farbe auf. Aus einer heiß gesättigten Lösung des Salzes fällt Schwefelsäure Chromtrioxyd; mit Schwefelsäure erhitzt, zerfällt es in schwefelsaures Chromkalium (Chromalaun), Wasser und Sauerstoffgas. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Sauerstoffgases. Durch schweflige Säure und durch Schwefelwasserstoff wird es teilweise zu Chromoxyd reduziert; mit Schwefelsäure und Weingeist vermischt, gibt es Chromalaun. Eine Lösung von Kaliumdichromat in verdünnter Schwefelsäure bildet die Lösung des Bunsen'schen Chromsäureelementes.

Fig. 293.



Rotes chromsaures Kalium.

$$b = (010), a = (100), c = (001), \\ q = (011), p = (110).$$

Spezifisches Gewicht von Kaliumdichromatlösungen.

Proz. $K_2Cr_2O_7$	5	10	15
Spez. Gew.	1,037	1,073	1,110

Chromsaures Ammonium.

Ammoniumchromat $(NH_4)_2CrO_4$ bildet gelbe, in Wasser leicht lösliche Krystalle; Ammoniumdichromat $(NH_4)_2Cr_2O_7$ granatrote, in Wasser lösliche Krystalle, welche sich beim Erhitzen unter heftigem Erglühen in Chromoxyd verwandeln.

Natriumdichromat.

Das Natriumchromat $Na_2CrO_4 + 10H_2O$ schmilzt im Kristallwasser bereits bei 23°. Das Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ hat neuerdings, seit man auch dieses leicht lösliche Salz technisch zu behandeln gelernt hat, eine viel größere Bedeutung gewonnen als das entsprechende Kaliumsalz. Chromeisenstein aus der europäischen Türkei oder aus Kleinasien mit 51 Proz. Chromsesquioxid wird in rotierenden Mactaeröfen mit Generatorfeuerung acht Stunden lang in inniger Mischung mit Calciumoxyd unter Zusatz von wenig Soda bei gutem Luftzutritt geglüht, wobei das Pulver nicht fritten darf. Dann schließt man das gebildete Calciumchromat mit Sodalösung bei 120° auf, dampft die vom Calciumcarbonat abfiltrierte Lösung bis zum spezifischen Gewicht 1,5 ein und versetzt mit Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,7; dabei fällt direkt wasserfreies Natriumsulfat in fester Form. Die Lauge dampft man auf ein spezifisches Gewicht von 1,5,

schließlich auf 1,9 ein und läßt sie dann krystallisieren. Das so erhaltene Natriumdichromat $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ bildet trikline, hyazinthrote, sehr hygroskopische Prismen vom spezifischen Gewicht 2,52. Es ist in Wasser außerordentlich leicht löslich, schmilzt wenig über 100° und verliert dabei sein Wasser; im Handel ist vielfach ein geschmolzenes Salz, welches, da die chemisch nicht vorgebildeten, an das weniger Chromsäure enthaltende Kaliumdichromat gewöhnten Techniker damit noch nicht umgehen können, durch Zusatz von Natriumsulfat auf den Chromsäuregehalt des Kaliumdichromats eingestellt wird.

Spezifisches Gewicht von Natriumdichromatlösungen.

Proz. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spez. Gew.	Proz. $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Spez. Gew.
5	1,035	30	1,208
10	1,071	35	1,245
15	1,105	40	1,280
20	1,141	45	1,313
25	1,171	50	1,343.

Das Calciumchromat CaCrO_4 kann wasserfrei, mit $\frac{1}{2}$, 1 und 2 Mol. Chromsaures Calcium, Baryum, Krystallwasser in sehr verschiedenen Formen auftreten, die zum Teil den verschiedenen Modifikationen des Calciumsulfats isomorph sind (Foullon). Auch bei dem Chromat ist die Löslichkeit der Formen eine verschiedene; durch Sättigen von Chromsäure mit Kalkmilch bei 0° lassen sich Lösungen herstellen, welche über 25 Proz. Calciumchromat enthalten (Mylius und Wrochem). Baryumchromat BaCrO_4 wird durch Fällung von chromsaurem Kalium mit einem löslichen Baryumsalze erhalten, stellt ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Pulver dar und kommt als gelbe Farbe (gelber Ultramarin) in den Handel.

Merkurochromat Hg_2CrO_4 kann zur Abscheidung der Chromsäure dienen; es bildet ein schön rotes, in Wasser und in verdünnter Salpetersäure unlösliches Pulver. Beim Glühen hinterläßt das Merkursalz reines Chromoxyd. Quecksilber,

Nickelchromat und Kobaltchromat bilden sich in der Wärme als braune Niederschläge, von denen nur das Kobaltchromat in siedender Seignettesalzlösung mit grüner Farbe löslich ist. Nickel,
Kobalt

Überschichtet man eine Wasserstoffsperoxyd enthaltende Flüssigkeit mit Äther, versetzt mit einigen Tropfen einer Mischung von dichromsaurem Kalium und Schwefelsäure und schüttelt um, so bildet sich Chromtetroxyd CrO_2 , welches den Äther prachtvoll blau färbt; wir haben diese empfindliche Reaktion auf Wasserstoffsperoxyd bereits auf S. 157 besprochen. Das Chromtetroxyd verbindet sich mit 3 Mol. Ammoniak zu einem festen Körper (Wiede); außerdem sind eine ganze Reihe verschieden gefärbter hochoxydierter Salze isoliert worden, z. B. das blaue Salz $\text{K}_2\text{H}_2\text{CrO}_7$ und das rote K_2CrO_6 (Biesenfeld). Überchromsäure.

Das Chrom hat, wie die Tonerde, nur äußerst geringe Neigung zur Vereinigung mit Schwefel; durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf geschmolzenes Chrommetall läßt sich indessen ein krystallisiertes Chromsulfid Cr_2S_3 vom spezifischen Gewicht 4,1 in sehr harten, wenig reaktionsfähigen prismatischen Krystallen erhalten. Von dem bisher nicht bekannten Chromosulfat CrSO_4 erhielten Péligot und Laurent Doppelsalze mit Kalium- und Ammoniumsulfat, welche in der Zusammensetzung dem Schönit (S. 566) entsprechen. Chromsulfid.
Chromo-
sulfat.

Chromisulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{H}_2\text{O}$ wird durch Auflösen von Chromihydroxyd in Schwefelsäure erhalten und krystallisiert in blau- Chromi-
sulfat.

violetten Oktaedern, die sich in Wasser mit violetter Farbe lösen. Erwärmt man aber die Lösung, so geht ihre Farbe in Grün über. Beim Verdampfen der Lösung erhält man eine amorphe grüne Masse, die sich in Wasser wieder mit grüner Farbe löst; aber nach längerem Stehen wird die Lösung wieder violett. Durch die Bildung dieser grünen, nicht krystallisierbaren Form des Chromsulfats wird auch die Darstellung der violetten, ziemlich schwer löslichen Chromalaune erschwert, welche man nur aus warmem, nicht aber aus kochendem Wasser umkrystallisieren darf.

Chrom-
chlorür.

Chromchlorür CrCl_3 erhält man durch Glühen von Chromchlorid in Wasserstoffgas oder durch Erhitzen von Chrommetall im Chlorwasserstoffstrom. Es bildet weiße, seidenglänzende Nadeln vom spezifischen Gewichte 2,75 und ist sehr schwer flüchtig. An trockener Luft beständig, zieht es an feuchter sehr leicht Wasser an; es löst sich in Wasser mit himmelblauer Farbe. Diese Lösung besitzt ein außerordentlich starkes Reduktionsvermögen und nimmt mit großer Begierde unter Grünfärbung Sauerstoff aus der Luft auf. Eine salzsaure Lösung des Chromchlorürs dient daher als Absorptionsmittel für Sauerstoffgas; man gewinnt sie durch Lösen des roten Chromoacetats $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}$ in konzentrierter Salzsäure. Das wasserhaltige Chromchlorür ist in konzentrierter Salzsäure weniger leicht löslich als in reinem Wasser und ist daher auch gelegentlich in blauen Kryställchen erhalten worden, welche 4 bis 6 Mol. Wasser enthalten.

Chrom-
chlorid.

Wenn man ein inniges Gemenge von Chromoxyd und Kohle in Chlorgas glüht, so erhält man Chromchlorid CrCl_3 in Gestalt pfirsichblättriger glänzender Blätter und Krystalschuppen. Das so erhaltene Chromchlorid ist an sich unlöslich, löst sich aber bei Zusatz einer Spur Chromchlorür schon in zwei Gewichtsteilen kalten Wassers sogleich unter lebhafter Erwärmung zu einer grünen Flüssigkeit auf, die beim Wiedererkalten grüne Krystalle $(\text{CrCl}_2)\text{Cl} + 6\text{H}_2\text{O}$ absetzt. Diese Verbindung verbraucht beim Titrieren bei 0° nur so viel Silbernitrat, als einem Atom Chlor entspricht. Ihre verdünnten Lösungen zeigen auch eine entsprechend geringe Leitfähigkeit, werden aber beim Stehen leicht violett und verhalten sich dann normal (Werner und Gubser).

Chromyl-
chlorid.

Zur Darstellung des dem Sulfurylchlorid (S. 309) entsprechenden Chromylchlorids CrO_2Cl_2 schmilzt man 200 g gelbes Kaliumchromat K_2CrO_4 mit 122 g Kochsalz in einem hessischen Tiegel bei nicht zu hoher Temperatur zusammen, gießt die Schmelze auf ein Eisenblech aus, zerschlägt sie in grobe Stücke und übergießt sie in einer Retorte mit Rückflußkühler portionsweise mit 200 ccm 100 proz. Schwefelsäure (Monohydrat, S. 264). Wenn die anfänglich heftige Reaktion sich mäßigt, erwärmt man, bis keine braunen Tropfen mehr übergehen, rektifiziert das Destillat aus einem Fraktionskölbchen und bewahrt es in einem zugeschmolzenen Glasgefäße auf.

Das Chromylchlorid bildet eine blutrote, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,96 bei 0° und dem Siedepunkte

117°, die durch Wasser unter Zersetzung rasch gelöst wird und mit leicht entzündlichen Körpern (Schwefel, Phosphor, Alkohol) unter Entflammung detoniert. Ein Flammenexperiment, welches sich mit Chromylchlorid anstellen läßt, haben wir auf S. 449 kennen gelernt; in der Hitze der Flamme zersetzt sich das Chromylchlorid in Chromoxyd, Sauerstoff und Chlor, welches letztere mit den Flammgasen Salzsäure bildet.

Das Analogon der Chlorsulfonsäure (S. 310) $\text{Cl-SO}_3\text{-OH}$, die Chlorchromsäure $\text{Cl-CrO}_2\text{-OH}$ (Chromsäurechlorhydrin) ist zwar in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber in Form ihres Kaliumsalzes. Man erhält dieses chlorchromsaure Kalium $\text{Cl-CrO}_2\text{-OK}$ durch vorsichtiges Erwärmen von dichromsaurem Kalium mit mäßig starker Salzsäure. Es stellt große, dunkel orangefarbene, zerfließliche Prismen dar.

Chlorchromsäure.

Das Chromfluorid $\text{CrF}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ und seine Doppelsalze haben ein technisches Interesse, weil diese Salze in wässriger Lösung leicht unter Abscheidung von Chromhydroxyd dissoziieren (Beizenfärberei).

Chromfluorid.

Chromphosphid CrP , Chromkarbid Cr_3C_2 und Chromsilicid Cr_3Si ähneln den entsprechenden Eisenverbindungen. Karbonate des Chroms sind wenig beständig, wohl aber das Acetat des zweiwertigen Chroms, $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cr}$, welches für die Darstellung der zur Sauerstoffabsorption dienenden Chromchlorürlösung (s. oben) von Wichtigkeit ist.

Chromphosphid, -karbid, -silicid, Chromacetat.

Der beim Entwickeln von Chlorgas (S. 290) aus 100 g Kaliumdichromat mit 500 g rauchender Salzsäure hinterbleibende Rückstand wird auf dem Gasofen auf ein ganz kleines Volumen eingedampft, das sirupförmige Chromchlorid von dem ausgeschiedenen Chlorkalium in einen Kolben mit 300 g Zinkgranalien abgossen und mit 400 ccm rauchender Salzsäure nachgespült. Man verschließt den Kolben, in welchem eine äußerst stürmische Wasserstoffentwicklung vor sich gehen muß, mit einem spritzflaschenähnlich armierten, doppelt durchbohrten Kautschukstopfen. Sobald die Flüssigkeit eine an Kupfervitriollösungen erinnernde, rein hellblaue Farbe angenommen hat, schließt man das dem Gase freien Austritt gewährende Glasrohr, so daß der sich kräftig weiter entwickelnde Wasserstoff die Flüssigkeit durch das zweite, bis zum Boden reichende Rohr aus dem Kolben herausdrückt¹⁾. Sie läuft zur Filtration durch ein Kugelröhrchen mit Asbest und tritt dann direkt, ohne mit Luft in Berührung zu kommen, in eine Lösung von 500 g krystallisiertem Natriumacetat in 2 Liter Wasser. Der rote Niederschlag wird mehrmals mit Wasser, durch welches Kohlensäure geleitet wurde, unter Dekantieren ausgewaschen und als Paste aufbewahrt.

Darstellung des Chromoacetats.

Ganz andere Eigenschaften als das rote, unlösliche Chromoacetat hat das in der Färberei verwendete Chromiacetat $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Cr}$, welches in Form einer schwarzgrünen Lösung in den Handel kommt, die beim Erhitzen sich unter Abscheidung von Chromhydroxyd zersetzt.

Chromiacetat.

Außer den namentlich für die Stahlfabrikation wichtigen strengflüssigen Chromlegierungen finden eine Reihe von Salzen des dreiwertigen und des sechswertigen Chroms technische Verwendung. Die große Oxydationskraft

Anwendungen der Chromverbindungen.

¹⁾ Sollte die Wasserstoffentwicklung dazu nicht mehr kräftig genug sein, so kann man die Chromchlorürlösung durch Kohlendioxydgas hinüberdrücken.

der Chromsäure wird nicht nur im Laboratorium, sondern auch in der organischen Industrie vielfach benutzt, namentlich zur Darstellung von Chinonen (Anthrachinon, Phenanthrenchinon). Das Chromhydroxyd endlich ist in neuerer Zeit das wichtigste Fixiermittel für Beizenfarbstoffe geworden, seit man gefunden hat, daß die Chromlacke (so nennt man die unlöslichen Chromverbindungen der Beizenfarbstoffe) nicht nur in der Nuance, sondern namentlich auch in den Echtheitseigenschaften die Tonerdelacke meist erheblich übertreffen. Zur Erzeugung des Chromhydroxydniederschlags auf der Textilfaser dienen nicht nur die leicht zersetzlichen Salze des dreiwertigen Chroms (Chromfluorid, Chromiacetat), sondern auch chromsaure Salze, welche unter dem Einflusse reduzierender Stoffe in Chromhydroxyd übergehen. Eine Reihe von schön gefärbten Chromverbindungen sind bereits an und für sich Farbstoffe.

Physiologische Wirkung.

Bei der vielseitigen Verwendung der Chromverbindungen muß betont werden, daß die löslichen Chromverbindungen, namentlich die Chromate, sehr giftig sind. Die tödliche Dosis von Chromsäure oder Kaliumchromat liegt zwar erst bei 3 bis 10 g, aber die Erscheinungen der bei andauernder Aufnahme kleiner Chrommengen auftretenden chronischen Vergiftung sind ebenfalls sehr ernste. Es entstehen hartnäckige Geschwüre, die den luëtischen ähneln, und namentlich findet häufig Durchbohrung der Nasenscheidewand durch Zerstörung des Knorpels statt (bei Färbern, Arbeitern in Chromfabriken, aber auch bei Schneiderinnen, die mit Chromaten imprägnierte Stoffe verarbeiten). Die therapeutische Verwendung der Chromsäure als Ätzmittel sollte daher nur mit großer Vorsicht geschehen.

Geschichtliches.

Das Chrom wurde von Vauquelin 1797 in dem bereits 1762 von Lehmann in Sibirien aufgefundenen krystallisierten Rotbleierz (S. 682) entdeckt. Der Name Chrom stammt vom griechischen *χρῶμα* (*chroma*, die Farbe), weil die Verbindungen des neuen Grundstoffes sich alle als intensiv und sehr verschiedenartig gefärbt erwiesen.

Molybdän, Mo.

Synonyma: Molybdène (franz.); Molybdenum (engl.); Молибденъ (molibden, russ.); Molibdeno (span.).

Atomgewicht Mo = 95,26. Spezifisches Gewicht 9,01. Drei- bis sechswertig, auch achtwertig.

Vorkommen.

Das Molybdän findet sich in der Natur vorzugsweise an Schwefel gebunden als Molybdänglanz, ein dem äußeren Ansehen nach dem Graphit ähnliches und früher damit verwechseltes Mineral; außerdem kommt es als Gelbbleierz $PbMoO_4$ vor.

Darstellung.

Man erhält das Metall durch Reduktion des Chlorids im Wasserstoffstrom in hoher Hitze oder im elektrischen Ofen durch Reduktion von Molybdändioxyd mit 10 Proz. Kohle (Moissan).

Eigenschaften.

Das Molybdän ist ein stark glänzendes, sprödes Metall von weißem Bruch. Es ist im höchsten Grade strengflüssig, läuft an der Luft allmählich an, fängt aber erst bei 600° an sich zu oxydieren und verbrennt im Sauerstoffstrom bei 300 bis 600°; eine geschmolzene Mischung von chloresurem und salpetersaurem Natrium oxydiert es heftig. In Flußsäure und Salpetersäure, sowie in kochender Schwefelsäure löst sich Molybdän auf.

Das Molybdän wurde bereits 1778 von Scheele in der Molybdänsäure als eigentümliches Metall erkannt. Das Metall selbst wurde 1782 von Hjelm isoliert. Klaproth wies 1797 das Molybdän im Gelbbleierze nach und zeigte, daß es molybdänsaures Bleioxyd sei. Seinen Namen hat das Molybdän von $\mu\acute{o}\lambda\upsilon\beta\delta\omicron\varsigma$ (*molybdos*, Blei), wie man im Altertume zunächst wirklich bleihaltige, dann auch bleiähnliche, graphitartige Substanzen nannte.

Geschichtliches.

Molybdändioxyd MoO_2 entsteht durch Reduktion des Trioxyds bei 450° mit Wasserstoff. Reste von anhaftendem Trioxyd verflüchtigt man durch einen Chlorwasserstoffstrom, welchem das Dioxyd widersteht (Friedheim und Hoffmann). Molybdändioxyd krystallisiert in blauvioletten, kupferglänzenden, quadratischen Prismen.

Molybdändioxyd.

Molybdäntrioxyd (Molybdänsäureanhydrid) MoO_3 erhält man aus Molybdänglanz durch Rösten oder durch Lösen in Salpetersäure und nachfolgendes Verdampfen, in reinerem Zustande durch Erhitzen von molybdänsaurem Ammonium an der Luft oder besser im Sauerstoffstrom (Muthmann).

Molybdäntrioxyd.

Molybdäntrioxyd (Molybdänsäureanhydrid) MoO_3 stellt ein weißes krystallinisches, stark glänzendes Pulver dar, welches in der Glühhitze zu einer rotgelben Flüssigkeit schmilzt und sich in offenen Gefäßen als weißer Rauch verflüchtigt. In Wasser ist es kaum löslich; auch in Säuren löst es sich, einmal geglüht, wenig auf; nicht geglüht, ist es aber in Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leicht löslich. So wie es im starren Zustande durch Wasserstoff in hoher Temperatur zu Metall reduziert wird, so wird es auch in seinen Auflösungen durch reduzierende Agenzien leicht in sauerstoffärmere Oxyde übergeführt. Mit Zink und Salzsäure versetzt, färbt es sich blau, indem sich dabei ein der Phosphormolybdänsäure (vgl. unten) analog zusammengesetzter Farbstoff, (das Molybdänblau $\text{H}_2\text{MoO}_4 + 12 \text{MoO}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$ bildet (Klason).

Schmilzt man Molybdäntrioxyd mit den Hydroxyden oder Carbonaten der Alkalien, so bilden sich Salze entweder der normalen Molybdänsäure H_2MoO_4 oder von Polysäuren, die den Polykieselsäuren, -borsäuren usw. entsprechen. Aus den Salzen der normalen Säuren fällt Salzsäure die Molybdänsäure als einen weißen krystallinischen Niederschlag, der in überschüssiger Salzsäure leicht löslich ist. Setzt man zu dieser Lösung Zink, so färbt sie sich infolge der Bildung sauerstoffärmerer Oxyde blau, dann grün. Lösliche Molybdänsäure erhält man durch Dialyse einer mit Salzsäure versetzten Lösung von molybdänsaurem Natrium. Diese Lösung ist aber sehr unbeständig und färbt sich schon durch Einwirkung des Lichtes blau.

Molybdänsäure.

Lösliche Molybdänsäure.

Molybdänsäure Salze leiten sich entweder von der normalen Säure ab, oder von Polysäuren: $\text{H}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, $\text{H}_2\text{Mo}_3\text{O}_{10}$, $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ usw. Sie sind farblos oder gelb, meist krystallisierbar und in Wasser unlöslich. Nur die Alkalisalze lösen sich in Wasser leicht auf.

Molybdänsäure Salze.

Molybdänsaures Ammonium ist in verschiedenen Sättigungsverhältnissen dargestellt. Das normale Salz $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ erhält man durch Auflösen von Molybdänsäure in überschüssigem, konzentriertem Ammoniak und Fällen der in einem verschleißbaren Glase enthaltenen Auflösung mit Weingeist. Es stellt rechtwinkelige vierseitige Prismen dar.

Molybdänsaures Ammonium.

Phosphormolybdänsäure. Setzt man zur Auflösung des molybdänsauren Ammoniums etwas Salpetersäure, so bildet sich ein Niederschlag von

Phosphormolybdänsäure.

Molybdänsäure, der von mehr Salpetersäure zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst wird. Bringt man nun eine Phosphorsäure oder ein phosphorsaures Salz enthaltende Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit gelb und scheidet beim Erwärmen einen schön gelben Niederschlag ab, der das Ammoniumsalz der Phosphormolybdänsäure $(\text{NH}_4)_2\text{P}_2\text{O}_7 + 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ enthält. Wird dieses Salz in Königswasser gelöst, damit gekocht und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so kristallisiert die freie Phosphormolybdänsäure $\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7 + 12\text{MoO}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$ in gelben, monoklinen Prismen. Auf der Bildung des phosphormolybdänsäuren Ammoniums beruht ein sehr genaues Verfahren zum Nachweise und zur Abscheidung der Phosphorsäure. So wie die Phosphorwolframsäure (S. 664) fällt auch die Phosphormolybdänsäure die organischen Basen aus ihren Auflösungen. Man kann sich daher dieses Verhaltens auch zur Trennung der Alkaloide bedienen.

Schwefel-
verbindun-
gen.

Das Molybdän zeichnet sich in seinen Verbindungen durch einen sehr starken Wechsel der Valenz aus. So bildet es drei verschiedene Schwefelverbindungen: das Molybdändisulfid MoS_2 , welches als Molybdänglanz oder Wasserblei in der Natur vorkommt und aus rötlichgrauen, hexagonalen Krystallen vom spezifischen Gewicht 4,7 bis 4,8 besteht; ferner das Molybdäntrisulfid MoS_3 , welches aus den Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff und Hinzugeben von Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar ist, und das Molybdäntetrasulfid MoS_4 , welches wie Molybdäntrisulfid als Säureanhydrid fungiert, indem beide mit Alkalisulfiden Thiosalze bilden.

Halogenver-
bindungen.

Noch mannigfaltiger ist die Zusammensetzung der Halogenverbindungen, welche durch Einwirkung der Halogene auf Molybdänpulver entstehen; Fluor wirkt schon in der Kälte ein, Chlor und Brom bei Rotglut, Jod gar nicht; näher bekannt sind von diesen Verbindungen die vier Chlorverbindungen.

Molybdänchlorür Mo_2Cl_4 wird beim Glühen des Trichlorids im Kohlendioxydstrome erhalten, welches dabei in das schwer flüchtige, luftbeständige, blaßgelbe Chlorür und in das flüchtige, in braunen Kryställchen sublimierende Molybdäntetrachlorid MoCl_4 gespalten wird. Erwärmt man eine alkalische Lösung des Chlorürs, so erhält man einen schwarzen Niederschlag, der aber nicht einem Monoxyd, sondern dem Sesquioxyd entspricht und die Zusammensetzung $\text{Mo}(\text{OH})_3$ besitzt (Muthmann und Nagel).

Chloride des
Molybdäns.

Molybdäntrichlorid MoCl_3 , durch Reduktion des Pentachlorids im Wasserstoffstrome bei 250° als eine dem roten Phosphor ähnliche Masse erhalten, ist luftbeständig und spaltet sich in der Wärme in Dichlorid und Tetrachlorid.

Molybdänpentachlorid MoCl_5 wird durch direkte Einwirkung von Chlor auf Molybdänpulver bei anhaltendem Erhitzen erhalten; es ist eine strahlig-kristallinische, schwarze Substanz, welche bei 194° schmilzt und bei 268° siedet; die roten Dämpfe haben die normale Dichte für MoCl_5 . Eine dem Phosphoroxychlorid entsprechende Verbindung MoOCl_3 ist in freiem Zustande nicht bekannt, wohl aber in Form der Doppelsalze $(\text{NH}_4)_2\text{MoOCl}_6$, $\text{Rb}_2\text{MoOCl}_6$, $\text{Cs}_2\text{MoOCl}_6$, die aus stark salzsaurer, mit der berechneten Menge Jodwasserstoff reduzierter Lösung von Molybdänsäure auf Zusatz der betreffenden Chloralkalien krystallisieren (Nordenskjöld).

Molybdon-
chlorid.

In dem Molybdonchlorid Mo_2Cl_8 (grüne, sehr leicht flüchtige Krystalle) ist das Molybdän sechswertig. Die Verbindung bildet sich beim Erhitzen des Trioxyds im Chlorwasserstoffstrome und ist als Chlorid der Molybdänsäure $\text{MoO}_4(\text{OH})_2$ aufzufassen.

Molybdänkarbid Mo_2C wird, ähnlich wie Chrom- und Wolframkarbid, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht angegriffen und bildet außerordentlich harte, metallglänzende Krystalle.

Wolfram, W.

Synonyma: Scheel; Tungstène (franz.); Tungsten (engl.); Вольфрамъ (wolfram, russ.); Tungsteno (span.).

Atomgewicht W = 182,60. Spezifisches Gewicht 19,13.

Das Wolfram findet sich in der Natur nur sparsam und nie gediegen, sondern in der Gestalt von wolframsauren Salzen. Man gewinnt es durch Reduktion von Wolframtrioxyd mittels Aluminium, Kohle oder Wasserstoff in sehr hoher Hitze. Es ist ein schweres, stahlgraues, stark glänzendes, hartes, sprödes, höchst strengflüssiges Metall, welches sich an der Luft nicht verändert, aber als Pulver beim Erhitzen an der Luft zu Wolframsäureanhydrid verbrennt; auch von Salpetersäure wird es zu Wolframsäure oxydiert.

Vorkommen, Darstellung, Eigenschaften.

Bei der Darstellung von Wolframmetall mittels Aluminiumgrieß (S. 589) aus Wolframtrioxyd erhöht man, um ein aluminiumfreies Metall zu erhalten, die Reaktionstemperatur dadurch, daß man ein mit einem Drittel seines Volumens flüssiger Luft angerührtes Gemenge der Ingredienzien zur Entzündung bringt; man erhält so einen gut durchgeschmolzenen Regulus (Stavenhagen). Bei Unterlassung dieses Kunstgriffes erhält man nur Legierungen von Wolfram mit $2\frac{1}{2}$ bis 25 Proz. Aluminium. Ein Zusatz von Wolfram erhöht die Härte des Stahles sehr beträchtlich, ohne seine Zähigkeit zu vermindern.

Legierungen.

Wolframdioxyd WO_2 ist ein braunes Pulver, unlöslich in Säuren mit Ausnahme des Königswassers und geht beim Erhitzen leicht in Wolframtrioxyd (Wolframsäureanhydrid) WO_3 über. Dieses stellt ein schön gelbes Pulver dar, welches beim jedesmaligen Erhitzen sich dunkler färbt und in Wasser und Säuren unlöslich ist, dagegen sich in Alkalien zu wolframsauren Salzen auflöst. Aus diesen Lösungen fallen Säuren Wolframsäure $WO(OH)_4$ in Gestalt eines weißen Niederschlages; beim Trocknen über Schwefelsäure verliert derselbe 1 Mol. Wasser und hat dann die Zusammensetzung $WO_2(OH)_2$. Über 100° erhitzt geht er in eine Diwolframsäure $H_2W_2O_7$ über, die der Pyroschwefelsäure analog ist.

Wolframdioxyd.

Wolframsäureanhydrid.

Wolframsäure.

Eine lösliche Wolframsäure erhält man durch Dialyse einer fünfprozentigen Lösung von wolframsaurem Natrium und Salzsäure. Auf dem Dialysator bleibt Wolframsäure gelöst und läßt sich weder durch Wasser, noch durch Säuren zur Ausscheidung bringen. Eindampft stellt sie eine glasartige Masse dar.

Lösliche Wolframsäure.

Die wolframsauren Salze leiten sich entweder von der normalen Wolframsäure, oder aber von sogenannten Polysäuren (vgl. S. 475) ab. Von den wolframsauren Salzen findet sich natürlich wolframsaures Calcium als Scheelit, der auch künstlich dargestellt werden kann, und das wolframsaure Eisenoxydul-Manganoxydul als Wolfram. Letzteres Mineral ist das häufigste Wolframerz und kann ebenfalls auf künstlichem Wege in den Krystallformen des natürlichen erhalten werden. Normales wolframsaures Natrium $Na_2WO_4 + 2H_2O$ bildet farblose, in Wasser leicht lös-

Wolframsaure Salze.

liche Krystalle, und metawolframsaures Natrium $\text{Na}_2\text{W}_2\text{O}_{11} + 10\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls sehr leicht lösliche, oktaëdrische Krystalle.

Schwefelwolfram.

Den beiden Oxyden entsprechen die beiden Sulfide WS_2 , Wolframsulfid, und WS_3 , Wolframtrisulfid; letzteres ist aus Lösungen des Trioxyds in Alkalisulfiden durch Salzsäure als brauner Niederschlag fällbar, der sich wie ein Thioanhydrid verhält (vgl. Schwefelmolybdän).

Wolframchlorid.

Wolframhexachlorid WCl_6 wird durch Glühen von metallischem Wolfram, oder von dem Minerale Wolfram und Kohle im Chlorgasstrom erhalten. Es ist eine dunkelviolette, bei 275° schmelzende und bei 347° siedende Masse, welche sich mit Wasser in Salzsäure und Wolframsäure umsetzt. Im Wasserstoffstrome geblüht, verliert es Chlor und liefert die niederen Chloride WCl_5 und WCl_4 , mit Bromwasserstoff bei 300° das Pentabromid WBr_5 , mit wässriger Jodwasserstoffsäure bei 110° das Tetrajodid WJ_4 (Defacqz). Auch Oxychloride WO_2Cl_2 und WOCl_2 sind dargestellt. Mit wasserfreier Flußsäure setzt sich Wolframhexachlorid um unter Bildung des bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen, bei niederer Temperatur festen Wolframhexafluorids WF_6 (Buff und Eisner).

Wolfram mit Phosphor, Kohlenstoff, Silicium.

Mit Phosphorsäure und auch mit Kieselsäure verbinden sich die wolframsauren Salze, ganz ähnlich wie die molybdänsauren Salze, sehr leicht zu schön krystallisierenden Verbindungen von sehr komplexer und unbekannter Konstitution. Das Wolframkarbid W_2C besteht aus deutlichen Krystallen von metallischem Aussehen und wird, wie Molybdänkarbid, von Wasser bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt.

Anwendungen.

Wolframstahl (Spezialstahl) wird vielfach zu Messern und Werkzeugen verarbeitet, bei denen es auf außerordentliche Härte ankommt (Schärfen von Stahlmessern). Ein Rapidstahl mit 9 Proz. Wolfram und 3 Proz. Chrom arbeitet noch bei beginnender Rotglut. Das reine Wolframmetall, welches allein schon von den Hütten im Harz in genügender Menge geliefert werden könnte, ist wegen seines ungemein hohen spezifischen Gewichtes, welches demjenigen des Goldes gleichkommt, als Material für kleinkalibrige Projektile in Aussicht genommen worden. Wolfram ist freilich nicht geschmeidig wie das Blei, aber soweit die Geschosse mit einem Stahlmantel umgeben werden, kann ja auch ein sprödes Material als Füllung verwendet werden. Die leicht löslichen Natriumwolframate finden als Flammenschutzmittel bei Ball- und Ballettkleidern Verwendung, indem man sie der Stärke zusetzt, mit der man solche Kleider behandelt. Endlich sind die metallisch glänzenden Wolframbronzen zu erwähnen, welche wegen ihres schönen Aussehens zum Bronzieren benutzt werden; von technischer Bedeutung sind nur die Natriumwolframbronzen, schön krystallisierte, aber kompliziert zusammengesetzte gelbe, rote oder blaue Verbindungen, welche der allgemeinen Formel $\text{Na}_x(\text{WO}_3)_y$ entsprechen und durch Reduktion der Natriumwolframate auf pyrochemischem Wege (z. B. Glühen im Wasserstoffstrom) erhalten werden.

Geschichtliches.

Die Wolframsäure wurde von Scheele im Jahre 1781 entdeckt, das Metall selbst aber erst einige Jahre später isoliert, und zwar von den Brüdern d'Elhujar 1783. Truchot faßt das Wolfram und Molybdän mit dem Titan unter dem Namen Kleinmetalle zusammen.

Kleinmetalle.

Uran, U.

Atomgewicht U = 237,74. Spezifisches Gewicht 18,7. Vier-, sechs- und achtwertig. Vor-
kommen

Das Uran ist ein ziemlich seltenes Element, welches am häufigsten im Uranin (Pechblende), seltener im Bröggerit, Cleveit, Nivenit, sowie in zahlreichen hydratischen Zersetzungsprodukten der genannten Mineralien vorkommt, auch als Phosphat (Uranit). Zur Darstellung reduziert man Uranchlorür mit Natrium unter Zusatz von Chlornatrium in einem verschraubbaren Eisenzylinder; bequemer Uranoxyd mit Aluminium und wenig flüssiger Luft im offenen Tiegel (vgl. S. 663).

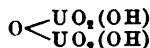
Das Uran ist ein sehr schweres, sehr hartes, aber schmiegbares Metall von der Farbe und dem Glanze des Nickels oder Eisens; es läuft an der Luft gelblich an. Im fein verteilten Zustande stellt es ein schwarzes Pulver dar. In der Weißglut schmilzt es, an der Luft zum Glühen erhitzt verbrennt es mit großem Glanze zu Oxyd. In seinen chemischen Beziehungen ist das Uran außerordentlich merkwürdig durch den Umstand, daß es von allen Elementen dasjenige mit dem höchsten Atomgewicht ist und eine ganz außerordentlich schwankende Wertigkeit zeigt. Eigen-
schaften.

Das Uranoxydul UO_2 ist ein eisengraues oder auch wohl rotbraunes krystallinisches Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft in ein höheres Uranoxyd $U_3O_8 = UO_2 + 2UO_3$ übergeht. Durch Auflösen des Urans oder Uranoxyduls in Säuren, bequemer durch Reduktion der Uranyl-salze (vgl. unten) erhält man hellgrüne, unbeständige Uransalze, die an der Luft schnell wieder Sauerstoff aufnehmen. Luftbeständig ist das selbst in verdünnter Salzsäure unlösliche Oxalat $U(C_2O_4)_2 + 6H_2O$. Alkalien fällen aus Uransalzlösungen braunes Uranhydroxydul $U(OH)_4$, Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen Niederschlag von Schwefeluran. Uran-
oxydul.

Uranoxyduloxyd U_3O_8 ist ein wesentlicher Bestandteil des Uranpecherzes oder der Pechblende. Dieses pechschwarze Mineral enthält aber außer Uran und Sauerstoff häufig noch Blei, sowie eine große Zahl anderer, zum Teil sehr seltener Grundstoffe, z. B. Thor und Radium (S. 559), ferner von gasförmigen Grundstoffen Stickstoff und Helium in unbekannter Bindungsform. Uranoxy-
duloxyd.

Uranoxyd UO_3 , durch Erhitzen des salpetersauren Salzes erhalten, ist ein gelbes Pulver und verwandelt sich in höherer Temperatur unter Austritt von Sauerstoff in Oxyduloxyd. Erwärmt man das Uranoxyd mit Salpetersäure, so geht es in Uransäure $UO_2(OH)_2$, ein ebenfalls gelbes amorphes Pulver, über. Uranoxyd.

Uranoxyd und Uranhydroxyd, in welchen Verbindungen das Uran sechswertig auftritt, haben basischen Charakter gegenüber starken Säuren, sauren gegenüber starken Basen. In den Verbindungen mit Säuren spielt die Atomgruppe UO_2 die Rolle eines zweiwertigen Metalles oder Radikals; sie wird als Uranyl bezeichnet. Fügt man zu den Lösungen der Uranyl-salze Kali- oder Natronlauge, so erhält man gelbe Niederschläge von Uranaten. Diese leiten sich nicht von dem normalen Uranhydroxyde, sondern von einem Anhydrohydroxyde:



ab.

- Überuransäure.** Den Salzen der Überuransäure liegt nach Melikoff und Pissarjewsky ein Urantetroxyd UO_4 zu Grunde.
- Uranyl-nitrat.** Uranyl-nitrat $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$ wird durch Auflösen des Oxyduls oder des Oxydes, am besten aber des Uranpecherzes in Salpetersäure erhalten. Es krystallisiert in großen, grüngelben, in Wasser und Alkohol löslichen Prismen.
- Uranyl-sulfid.** Schwefelammonium scheidet aus Uranylsalzen zersetzliches, braunes, stark wasserhaltiges Uranylsulfid ab, ein Teil des Uranylsalzes wird aber dabei reduziert. Versetzt man dagegen das Uranylsalz vorher mit einem Molekül Kalilauge, so fällt Schwefelwasserstoff aus der Lösung orangegelbes alkalihaltiges Uranylsulfid, welches durch weiteren Alkalizusatz in Uranrot übergeht, ein Disulfid, welches in der Konstitution an Ultramarin erinnert (Kohlschlägler). Uransulfat (schwefelsaures Uranoxydul) $U(SO_4)_2 + 8H_2O$ stellt grüne Krystalle dar. Schwefelsaures Uranyl, Uranylsulfat $UO_2SO_4 + 3H_2O$, durch Zersetzung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure dargestellt, krystallisiert in zitronengelben Nadeln.
- Uran-chlorür.** Uranchlorür UCl_4 wird durch Erhitzen (von Uran im Chlorgasstrome, von Uranoxydul im Chlorwasserstoffgase, oder endlich durch Glühen eines Gemenges von Uranoxydul oder Oxyd mit Kohle im Chlorgasstrome erhalten. Glänzende, dunkelgrüne, oktaëdrische Krystalle, die in der Glühhitze sich verflüchtigen, zerfließlich sind und sich in Wasser unter Erhitzung auflösen. Die Lösung verhält sich wie ein Uranoxydulsalz, wird aber beim Kochen zersetzt. Nach dem Verdampfen der Lösung hinterbleibt Uranhydroxyd.
- Urankarbid.** Mit Kohle im elektrischen Ofen erhitzt, bildet Uran ein Karbid U_2C_3 , vom spezifischen Gewicht 11,28, dünne, durchscheinende Täfelchen, die mit Wasser gasförmige, flüssige und feste Kohlenwasserstoffe bilden.
- Das Uranyl-nitrat wird in der analytischen Chemie zur Titrierung der Phosphorsäure benutzt.
- Anwendungen.** Natriumuranat $Na_2U_2O_7$ wird unter dem Namen Urangelb in den Handel gebracht, und wegen seiner Eigenschaft, Glasflüsse gelb mit grünem Reflexe zu färben, in der Glasfabrikation und Glasmalerei angewendet; das Uranoxydul färbt Glasflüsse schwarz und wird daher als schwarze Farbe in der Porzellanmalerei gebraucht. Neuerdings hat die Eigenschaft der Uransalze, im Dunkeln Strahlen auszusenden, welche undurchsichtige Stoffe durchdringen und auf die photographische Platte einwirken, die Aufmerksamkeit der Physiker in hohem Grade in Anspruch genommen.
- Uranstrahlen.**
- Physiologische Wirkung.** Lösliche Uransalze sind giftig und erzeugen, namentlich wenn sie subkutan eingeführt werden, bereits in kleinen Dosen merkwürdigerweise die Erscheinungen der Zuckerkrankheit.
- Geschichtliches.** Uranverbindungen stellte zuerst Klaproth 1789 aus Pecherz und Uranglimmer dar; lange Zeit hielt man aber das eisengraue Uranoxydul (Uranyl) für einen Grundstoff. Erst Péligot gelang es, metallisches Uran zu erhalten, zuerst 1841 als grauschwarzes Pulver, dann 1856 in kompaktem Zustande als glänzendes, geschmolzenes Metall.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Eisengruppe.

Das Eisen ist durch den eigentümlichen Farbenwechsel seiner durch Natronlauge fällbaren Hydroxyde ausgezeichnet (Eisenoxydsalze fallen grün, Eisenoxydsalze rostbraun, ein Gemisch von beiden schwarz); sehr kleine Mengen von Eisen werden an der Blaufärbung mit Ferrocyanalkium oder an der ätherlöslichen Rotfärbung mit Rhodankalium KCN_5 erkannt. Durch Sodalösung verschwindet diese Rhodaneisenfärbung, während Rhodankobalt auch aus alkalischer Flüssigkeit von Amylalkohol mit prachtvoll blauer Farbe aufgenommen wird (Vogel). Eisen wird aus einer mit Königswasser oxydierten Lösung durch überschüssiges Ammoniak, sowie durch viel Natriumacetat nach Art der Tonerde vollständig als Hydroxyd gefällt, während Nickel und Kobalt unter solchen Umständen zweiwertig bleiben und nach Art des Magnesiums bei Gegenwart von Ammoniaksalzen nicht fällbar sind. Auch die Unlöslichkeit des Schwefelkobalts und des Schwefelnickels in verdünnten Mineralsäuren gestattet ihre Scheidung vom Eisen; sie sind dann leicht an der Farbe ihrer Hydroxyde (Nickel apfelgrün, Kobalt rosa) zu erkennen, welche in ätzalkalischer Flüssigkeit mit Bromwasser sich schwärzen, indem beide Metalle dreiwertig werden. In Kobaltsalzlösungen läßt sich die Anwesenheit geringer Nickelmengen daraus erkennen, daß der durch Kaliumchromat in der Wärme erzeugte braune Niederschlag beim Kochen mit viel Seignettesalz nicht vollständig in Lösung geht (Ditz). Die quantitative Scheidung des Kobalts vom Nickel beruht darauf, daß man ein unlösliches Salz des dreiwertigen Kobalts herstellt (das dreiwertige Nickel ist zur Salzbildung nicht fähig). An Stelle des Kaliumnitrits $O=N-OK$ bedient man sich zu diesem Zwecke weit besser eines organischen Derivates der salpetrigen Säure $O=N-OH$, nämlich des Nitroso- β -naphthols $C_{10}H_7O=N-OH$; dieses wirkt ganz analog der salpetrigen Säure auf Kobaltsalze zuerst oxydierend ein und verbindet sich dann mit dem so entstandenen dreiwertigen Kobalt zu dem Salz $(C_{10}H_7O=N-O)_2Co$, einem purpurroten Farblack. Um diesen zu erhalten, versetzt man die schwach mineralisirende Lösung des Kobaltsalzes mit dem gleichen Volumen Eisessig und gibt in der Siedehitze eine Lösung von Nitroso- β -naphthol in 50prozentiger Essigsäure hinzu; Kobalt fällt als sehr voluminöser Farblack aus, Nickel bleibt in Lösung. Das Mangan wird in der Alkalischmelze leicht an der Grünfärbung erkannt; sein Chlorür ist von allen dreiwertigen Metallchloriden durch Beständigkeit beim Kalzinieren ausgezeichnet. Von dem Nickel und Kobalt unterscheidet es sich charakteristisch durch die helle Farbe und die Säurelöslichkeit seines Sulfürs MnS , aber die Scheidung des Mangans vom Eisen ist eine der schwierigsten Aufgaben der analytischen Chemie. Sie gelingt noch am besten, wenn man die salzsaure, von allen Oxydationsmitteln durch Abdampfen befreite Lösung der Chloride ($MnCl_2$ und $FeCl_2$) mit viel Salmiak aufkocht und noch heiß in überschüssiges warmes Ammoniakwasser eingießt, dem man vorher einige Tropfen Hydroxylaminsalzlösung zugegeben hat. Unterwirft man das so gefällte Eisenhydroxyd noch einmal derselben Operation, so findet sich alles Mangan in den Filtraten, aus denen es durch Abdampfen zur Trockne unter Zusatz von etwas Wasserstoffsuperoxyd abgeschieden wird. Eine empfindliche Reaktion auf Mangan ist die Bildung von Übermangansäure $HMnO_4$ beim Kochen mit Ammoniumpersulfat bei Gegenwart von etwas Silbernitrat (Marshall) oder beim Kochen einer stark salpetersauren Lösung mit Blaisuperoxyd. Während das Mangan aus alkalischen Lösungen durch Oxydationsmittel (Bromwasser) als Superoxyd abgeschieden wird, geht das Chrom unter solchen Bedingungen als gelbes Chromat in Lösung. So trennt man Chrom von Eisen durch Natronlauge und Bromwasser, fällt nach dem Abfiltrieren

Eisen und
Kobalt
neben
Nickel.

Ni neben
Co.

Mangan.

Chrom.

Molybdän,
Wolfram.

des Eisenhydroxyds aus dem alkalischen Filtrat etwa vorhandene Tonerde durch Salmiak und scheidet das Chrom aus essigsaurer Lösung mit Chlorbaryum ab. Man bestimmt also die Chromsäure gerade so wie die Schwefelsäure in Form ihres Baryumsalzes und bringt sie auch als solches zur Wägung. Die seltenen Metalle Molybdän und Wolfram sind dadurch ausgezeichnet, daß ihre Trioxyde in hydratischer Form sich wie Kieselsäure verhalten, d. h. sich aus wässriger Lösung nur durch Eindampfen zur staubigen Trockne und längeres Erhitzen abscheiden lassen, einmal abgeschieden aber in Wasser ganz unlöslich sind. Von der Kieselsäure unterscheiden sich solche Abscheidungen dieser seltenen Metalloxyde durch die unter dem Einflusse reduzierender Agenzien auftretenden Farbenercheinungen. Die Scheidung von der Kieselsäure kann durch Abdampfen mit Flußsäure geschehen (Mc Kenna) oder durch Schmelzen mit Kaliumdisulfat und Extrahieren mit Ammoniumkarbonatlösung. Wolframsäure ist stark genug, um bei Gegenwart von Kieselsäure mit Natronlauge und Phenolphthalein titriert zu werden (Herting); sie wird durch Chinolinacetat in Form eines Doppelsalzes quantitativ ausgefällt (Kehrmann). Zur Erkennung des Molybdäns kocht man mit einer Lösung von Phenylhydrazin in überschüssiger Essigsäure: es bildet sich eine rote Färbung, welche beim Durchschütteln mit Chloroform in das organische Lösungsmittel übergeht (Spiegel und Maas). Vierwertiges Uran verhält sich dem Thor (S. 610) ganz analog. Nach Reduktion mit hydroschwefliger Säure kann man daher das Uran bei Gegenwart freier Salzsäure als Oxalat quantitativ fällen (Kohlschütter und Rossi). Für die Trennung von der Eisengruppe ist zu beachten, daß Uranylsulfid UO_2S sich sowohl in Säuren als auch in Ammoniumkarbonat leicht auflöst. Auch die Fluoreszenz der Uranylsalze und Urangläser kann zur Erkennung dieses Elementes analytisch von Nutzen sein.

Uran.

VI. Gruppe:

Zinngruppe.

Zinn, Blei, Wismut, Silber, Kupfer.

Zinn, Sn.

Synonyma: Κασσίτερος (kassiteros, griech.); Stannum (lat.); Diabolus metallorum (alchemistisch); Etain (franz.); Tin (engl.); Олово (olowo, russ.); Estaño (span.).

Atomgewicht Sn = 118,10. Schmelzpunkt 232°. Siedepunkt gegen 1600°. Spezifisches Gewicht 7,29 bei 13°. Zwei- und vierwertig.

Vor-
kommen.

Das Zinn gehört zu den selteneren, wertvolleren Metallen; in Sibirien, Guayana, Bolivia findet man es zusammen mit Gold in gediegenem Zustande (Körner). Es kommt ferner an Sauerstoff gebunden als Zinnstein, außerdem mit Schwefel als Zinnkies vor. Die wichtigsten Zinnbergwerke sind in Sachsen, Böhmen, England (Cornwallis), Bolivia und Ostindien (Malakka- und Bankazinn).

Gewinnung.

Die hüttenmännische Gewinnung des Zinns ist ein Reduktionsprozeß mittels Kohle. Der Zinnstein wird nach vorgängiger mecha-

nischer Behandlung, Röstung und dergleichen mit Kohle und Zuschlägen geschmolzen, und das Zinn durch wiederholtes Umschmelzen gereinigt. Das in Barren käufliche Zinn ist aber keineswegs immer reines Metall; sicherer ist dies bei ganz dünnem Stanniol der Fall, da durch erhebliche Verunreinigungen die Eigenschaften des Zinns so sehr leiden, daß es sich nicht mehr zu dünner Zinnfolie ausschlagen läßt. Ein absolut chemisch reines, von jeder kleinsten Beimengung freies Zinn scheint aber nach den neuesten Erfahrungen auch keine günstigen metallurgischen Eigenschaften zu haben.

Das Zinn ist ein Metall von silberweißer, etwas ins Bläuliche ziehender Farbe und von ausgezeichnetem Metallglanze. Es kann rhombisch und tetragonal kristallisieren; auch aus dem Schmelzflusse erstarrt es ein kristallinisches Gefüge. Von dieser kristallinen Textur scheint es herzurühren, daß Zinnstangen beim Biegen ein knirschendes Geräusch: das Zinneschrei, vernehmen lassen. Das Zinn ist ein weiches Metall, weicher als Gold, und ist in gewissem Sinne auch sehr dehnbar, man kann es zu dünnen Blättern: der sogenannten Zinnfolie oder Stanniol, ausschlagen. Namentlich bei 100° läßt es sich sehr gut hämmern; nur wird es bei 200° wieder spröde und pulverisierbar. Überhaupt ist es keineswegs besonders duktil; es läßt sich zwar zu Draht ausziehen, allein ein 2 mm dicker Zinddraht reißt schon bei einer Belastung von 24 kg. Zinn schmilzt bereits bei 232°, beginnt aber erst bei etwa 1500° sich zu verflüchtigen; beim Erkalten erstarrt das geschmolzene Metall stets in Krystallen vom spezifischen Gewicht 7,29 bei 13°; elektrolytisch abgeschiedenes Zinn in Krystallen zeigt ein etwas niedrigeres spezifisches Gewicht (7,00). Außer in metallischer Form kann aber das Zinn auch als Metalloid in Form eines glanzlosen, grauen Pulvers vom spezifischen Gewicht 5,8 auftreten.

Die weiße, metallische Modifikation des Zinns ist oberhalb + 20°, die graue, metalloide unterhalb + 20° die beständigere (Cohen und van Eijk); die Umwandlung wird durch Gegenwart von Zinnsalzlösung nach beiden Richtungen beschleunigt. Graues Zinn bildet sich aus gepulvertem Zinnmetall unter diesen Umständen bereits bei - 15° ziemlich schnell; bei - 48° ist das Temperaturoptimum für diese Umwandlung. In Gegenden mit starker Winterkälte sind daher die sonst so äußerst widerstandsfähigen Zindächer nicht haltbar. Auch Orgelpfeifen und selbst große Blöcke von Bankzinn hat man unter solchen Verhältnissen unter starkem Aufblähen zu Pulver zerfallen sehen. Das Molekulargewicht des grauen Zinns ist unbekannt.

In seiner Unveränderlichkeit gegenüber atmosphärischen Einflüssen und in seinem ganzen chemischen Verhalten nähert sich das Zinn den Edelmetallen. Es verändert sich an der Luft und in Berührung mit Wasser nicht; wird es aber an der Luft längere Zeit geschmolzen, so oxydiert es sich an der Oberfläche, indem es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche) bedeckt. In der Weißglut verbrennt es bei Zutritt der Luft mit weißer Flamme. Auch auf Kosten des

Eigenschaften.

Enantiotrope Formen des Zinns.

Chemische Eigenschaften.

Sauerstoffs des Wassers vermag es sich, aber erst in der Rotglut, zu oxydieren. Bei Gegenwart von Säuren zersetzt es das Wasser; es wird daher von verdünnter Schwefelsäure beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung allmählich oxydiert. Chlorwasserstoffsäure löst es zu Zinnchlorür; Salpetersäure oxydiert es unter heftiger Einwirkung zu Zinnsäure, ohne letztere aufzulösen; von konzentrierter Schwefelsäure dagegen wird es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu Stannosulfat gelöst. Von Alkalien wird es unter Wasserstoffentwicklung aufgelöst.

Anwen-
dung.

Das Zinn eignet sich wegen seiner Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse zu Gerätschaften für die feinere chemische Industrie [Zinnretorten, Zinnkühler, Zinnschlangen für die Darstellung absolut reinen Wassers (S. 140), aromatischer Wasser und ätherischer Öle], aber weniger für die Küche, da einige stickstoffhaltige organische Substanzen (Asparagin, Eiweiß) das Zinn in Lösung bringen und dann Vergiftungserscheinungen veranlassen können. Jedoch ist das Zinn in dieser Hinsicht weniger bedenklich als das sehr giftige Blei, und reines Zinn vom sanitären Standpunkte dem ordinären mit Blei legierten weit vorzuziehen. Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet das Zinn als Schutzmittel gegen das Rosten des Eisens bei Herstellung von Weißblech. Die Verwendung des Zinnamalgams zur Spiegelbelegung ist außer Gebrauch gekommen (vgl. bei Silber); aber eine erhebliche Menge von Zinn wird zu Legierungen verschmolzen (vgl. bei Kupfer).

Weißblech,
Zinnamal-
gam, Zinn-
legierungen.

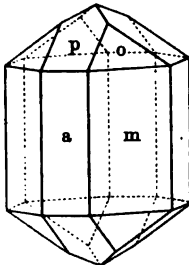
Statisti-
sches.

Der Preis des Zinns hat sich in den letzten zehn Jahren verdoppelt und beträgt jetzt $2\frac{1}{2}$ bis 3 Mark pro Kilogramm. Auch die Weltproduktion des Metalles hat, entsprechend der großen Entwicklung der Konservenindustrie, welche immer steigende Mengen von Weißblech verbraucht, erheblich zugenommen und betrug im Jahre 1905 gegen 100 000 t, woran die Straits Settlements (Malakka, Singapur, Pinang), Billiton und Bolivia den Hauptanteil lieferten.

Geschicht-
liches.

Im Altertume kannte man ein weißes Metall, welches bei den Juden „Bedil“, griechisch *κασσίτερος* (*kassiteros*), lateinisch *stannum* und arabisch *kasdir* hieß und ein unreines, bleihaltiges Zinn gewesen zu sein scheint. Man hielt aber damals das Blei (*Plumbum nigrum*) und das Zinn (*Plumbum candidum*) nicht genau auseinander; erst die arabischen Chemiker kannten das Zinn gut. Die Alchemisten gaben dem Zinn das Zeichen des Jupiters und nannten es wegen seiner Fähigkeit, als Metalloid aufzutreten (spröde Legierungen), auch *Diabolus metallorum*.

Fig. 294.



Zinnoxidul.

Zinnoxid.

Zinnstein.

a=(100), m=(110),
o=(111), p=(101).

Zinnoxidul $\text{SnO} = 133,98$, durch Erwärmen von Stannohydroxyd mit konzentrierter Kalilauge dargestellt, ist ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches bei mäßigem Erhitzen an der Luft wie Zunder zu Zinnoxid verbrennt. Dieses Zinnoxid (Zinndioxyd, Zinnsäureanhydrid) $\text{SnO}_2 = 149,86$ kommt in der Natur als Zinnstein vor, das wichtigste der Zinnerze, welches fast reines Zinndioxyd darstellt. Dasselbe bildet teils wohl ausgebildete Krystalle des tetragonalen Systems von bräunlicher bis schwarzer Farbe (Fig. 294), teils derbe, ebenso gefärbte Massen von körniger Textur.

Das durch Glühen von Zinn an der Luft dargestellte Zinndioxyd ist ein weißes, amorphes Pulver vom spezifischen Gewicht 6,71, welches sich beim Glühen im Chlorwasserstoffstrom in kleine tetragonale Krystalle verwandelt, welche dem Rutil isomorph sind. In rhombischen, dem Brookit isomorphen Krystallen erhält man es, wenn die Dämpfe von Zinnchlorid gleichzeitig mit Wasserdampf durch eine glühende Röhre geleitet werden; durch sehr starkes Erhitzen mit Phosphorsalz erhält man endlich eine Krystallform, welche dem Anatas isomorph ist. Zinndioxyd ist also isotrimorph mit Titandioxyd. Das Zinndioxyd ist unschmelzbar, verwandelt sich aber beim Schmelzen mit den Hydroxyden der Alkalien in lösliche zinnsaure Salze. Glasflüsse macht Zinndioxyd weiß und undurchsichtig (Milchglas und Email).

Zinnhydroxydul $\text{Sn}(\text{OH})_2$ erhält man durch Fällung einer Zinnchlorürlösung mit kohlensaurem Natrium als weißen Niederschlag, der mit Säuren Zinnoxidulsalze liefert.

Zinnhydroxyd (Zinnsäure) $\text{Sn}(\text{OH})_4$ entsteht, wenn metallisches Zinn mit mäßig konzentrierter Salpetersäure behandelt wird, als weißes, in Salpetersäure vollkommen unlösliches Pulver, welches sich bei 100° und schon im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur unter Austritt von Wasser in Metazinnensäure $\text{SnO}(\text{OH})_2$ verwandelt. Von konzentrierter Salzsäure wird die normale Zinnsäure in eine Verbindung verwandelt, welche in Wasser, nicht aber in Salzsäure löslich ist. Eine kolloidale Zinnsäure entspricht in Darstellung und Verhalten ganz der löslichen Kieselsäure, gelatiniert aber noch viel leichter als diese. Die Lösungen der zinnsauren Alkalisalze (Stannate) reagieren alkalisch.

Zinnsäure.

Metazinn-
säure.

Zinnsaures Kalium (Kaliumstannat) $\text{K}_2\text{SnO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ wird durch Auflösen von Zinnhydroxyd in Kalilauge, sowie beim Zusammenschmelzen von Zinnoxid und Ätzkali und Verdampfen der wässerigen Lösung im luftleeren Raume in farblosen, monoklinen oder hexagonalen Krystallen erhalten.

Zinnsaures
Kalium.

Zinnsaures Natrium (Natriumstannat, Präpariersalz, Grundiersalz) $\text{Na}_2\text{SnO}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$ wird im großen durch Schmelzen von Zinn mit Soda und Chilisalpeter dargestellt; beim Verdampfen der Lösung kommt das in heißem Wasser schwerer als in kaltem lösliche Salz heraus; in der Kälte läßt sich das Salz auch in langen Prismen mit 10 Mol. Krystallwasser erhalten, welche an der Luft leicht verwittern.

Zinnsaures
Natrium.

Mit Salpetersäure bilden die Oxyde und Hydroxyde des Zinns keine Verbindungen. Das Zinnsulfür SnS erhält man als schwarzbraunen Niederschlag durch Fällung von Zinnchlorür durch Schwefelwasserstoff; durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als eine blaugraue, blätterig-krystallinische Masse vom spezifischen Gewicht 4,97. Es ist an sich in Schwefelalkalien ebenso unlöslich, wie die meisten anderen Monometallsulfide; Alkalipolysulfide führen es aber in das lösliche Zinnsulfid über.

Zinnsulfür.

Zinnsulfid. Zinnsulfid SnS_2 entsteht als hellgelber Niederschlag durch Fällung einer sauren Zinnchlorid- oder Zinnsäurelösung mittels Schwefelwasserstoff. In glänzenden, goldgelben Krystallblättern erhält man diese Verbindung, indem man durch eine bis zur Rotglut erhitze Röhre gleichzeitig den Dampf von Zinnchlorid und Schwefelwasserstoffgas streichen läßt. Im großen fabrikmäßig durch Erhitzen eines Gemenges von Zinn, Schwefel und Salmiak dargestellt, führt es den Namen Musivgold.

Thio-stannate. Mit basischen Schwefelmetallen vereinigt sich das Zinnsulfid zu Thio-stannaten. Der Zinnkies, ein meist derb, zuweilen aber auch in tetragonalen Krystallen vorkommendes Mineral von stahlgrauer bis messinggelber Farbe, ist ein solches Thio-stannat, nämlich eine Verbindung des Zinnsulfids mit Schwefelkupfer und Schwefeleisen. Natriumthio-stannat Na_2SnS_3 krystallisiert mit 2 Mol. Krystallwasser in farblosen Oktaëdern.

Stanno-sulfat. Schwefelsaures Zinnoxidul (Stannosulfat) SnSO_4 entsteht beim Erwärmen von Zinn mit Schwefelsäure. Beim Verdunsten der Lösung scheidet es sich in kleinen Krystallen aus.

Zinn-chlorür. Durch Entwässern von käuflichem Zinnsalz und Destillation des geschmolzenen Rückstandes aus einer mit Lehm beschlagenen, schwer schmelzbaren Retorte erhält man Zinnchlorür SnCl_2 als weiße, krystallinische Masse vom Schmelzpunkt 250° und dem Siedepunkt 610° , deren Dampfdichte mit der einfachen Formel SnCl_2 übereinstimmt. Dasselbe Chlorür bildet sich beim Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgase.

Das Zinnchlorür löst sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung und bildet verschiedene Hydrate, von denen das Zinnsalz $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ am leichtesten krystallisiert. Man stellt das Zinnsalz durch Lösen von Zinn in warmer konzentrierter Salzsäure im großen her; es bildet wasserhelle, monokline Säulen oder Tafeln, ist in Wasser sehr leicht (100 g kaltes Wasser lösen 270 g Zinnsalz), auch in Alkohol leicht löslich, und bildet mit anderen Chlormetallen zahlreiche Doppelsalze.

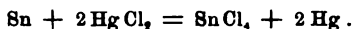
Spezifisches Gewicht von Zinnchlorürlösungen.

Prozent $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Spezifisches Gewicht	Prozent $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	Spezifisches Gewicht
10	1,068	50	1,445
20	1,144	60	1,582
30	1,230	70	1,745
40	1,330	75	1,840.

Da das Zinnchlorür aus der Luft sehr leicht Sauerstoff aufnimmt, so muß man es in luftfreiem Wasser lösen; auch dann trübt sich die Lösung an der Luft sehr leicht, wird aber durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure beständiger. Sie ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel und entzieht vielen Oxyden ihren Sauerstoff ganz oder zum Teil, so z. B. werden Silber und

Quecksilber aus ihren Salzen durch Zinnchlorürlösung reduziert. Noch stärker wirkt eine alkalische Zinnchlorürlösung, welche man durch Eintragen wässriger Zinnchlorürlösungen in überschüssige Natronlauge erhält; der dabei zunächst entstehende weiße Niederschlag von Zinnhydroxydul löst sich im Überschuss des Fällungsmittels sehr leicht auf. Die alkalische Zinnchlorürlösung vermag sogar Bleisalze und Wismutsalze zu metallischem Blei und Wismut zu reduzieren (S. 678 und 684).

Zinnfolie in Chlorgas gebracht, entzündet sich von selbst und verbrennt zu Zinntetrachlorid (Zinnchlorid SnCl_4). Auch durch Destillation von Zinnfeile mit Quecksilberchlorid wird dieses flüssige Tetrachlorid erhalten:



Zur Darstellung des Zinnchlorids bedient man sich nach Lorenz des in Fig. 295 abgebildeten Apparates. Das Rohr A von 6 cm Weite und 100 cm Höhe wird bis a mit trockenen Zinngranalien gefüllt, eine kleine Menge fertiges Zinnchlorid (bis b) zugegeben und nun getrocknetes Chlorgas eingeleitet. Wenn alles Zinn in Chlorid umgewandelt ist, rektifiziert man aus einem Fraktionskolben, der etwas Stanniol enthält.

Zinnchlorid ist eine farblose, sehr flüchtige, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit von 2,28 Volumgewicht, welche früher nach ihrem Entdecker *Spiritus fumans Libavii* genannt wurde. Das Zinnchlorid siedet bereits bei 114° , also trotz seines höheren Molekulargewichtes ganz erheblich niedriger als das Zinnchlorür und ist leicht löslich in organischen Flüssigkeiten (Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff).

Zinnchlorid bildet eine sehr große Zahl von Verbindungen. Bei der Einwirkung von Wasser, welche unter starker Erhitzung und Kontraktion erfolgt, bildet sich eine ganze Reihe von Hydraten; mit Salzsäure erhält man die mit 6 Mol. Wasser in bei 28° schmelzenden Blättern krystallisierende Stannichlorwasserstoffsäure H_2SnCl_6 , deren Ammoniumsalz $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ unter dem Namen Pinksalz im Handel ist. Auch mit Stickstoffsesquioxyd, den Chloriden des Phosphors und des Schwefels, sowie mit Blausäure bildet das Zinntetrachlorid krystallisierte Verbindungen.

Mit Brom und Jod vereinigt sich das Zinn zu Verbindungen, die den Chlorverbindungen dieses Metalles analog sind; mit Fluor zu Zinnfluorid SnF_4 , welches ähnlich dem Fluorsilicium Zinnfluormetalle liefert, welche den Kieselfluormetallen entsprechend zusammengesetzt, damit isomorph und von gleichem Krystallwassergehalte sind.

Fig. 295.

Zinnchlorid.



Darstellung von wasserfreiem Zinnchlorid.

Zinnfluorid.

Man erhält die Zinnfluorometalle durch Behandlung der zinn-sauren Salze mit Fluorwasserstoffsäure.

Zinnfluorstrontium.

Zinnfluorstrontium $\text{SrSnF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in denselben Formen wie Kieselfluorstrontium $\text{SrSiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Stannoacetat.

Stannoacetat erhält man bei langem Kochen von Zinn mit 98-prozentiger Essigsäure als weiße, bei 182° schmelzende und gegen 240° ohne erhebliche Zersetzung siedende Krystallmasse (Colonna).

Anwendungen der Zinnverbindungen.

Die bedeutendste technische Verwendung findet das Zinnsalz $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ zu Reduktionszwecken, namentlich in der Farbendruckerei zum Ätzen, d. h. zur Erzeugung farbloser Muster auf farbigem Grunde durch Aufdruck eines den Farbstoff zerstörenden Reduktionsmittels. Aber auch in der organischen Präparatenkunde spielt das Zinnchlorür namentlich zur Reduktion von Nitroverbindungen und von Azoverbindungen eine wichtige Rolle. Die löslichen Verbindungen des vierwertigen Zinns (Zinnchlorid, Pinksalz, Präparier- oder Grundiersalz) dienen ebenfalls in der Färberei, aber zu einem ganz anderen Zwecke, nämlich zur Erzeugung eines Zinnhydroxydniederschlags, auf welchem sich dann die Beizenfarbstoffe (z. B. Alizarin) in Form schön gefärbter unlöslicher Zinnlacke fixieren. Das Musivgold findet Verwendung zum Bronzieren.

Blei, Pb.

Synonyma: *Plumbum* (lat.); *Plomb* (franz.); *Lead* (engl.); *СВИНЦЪ* (swinez, russ.); *Plomo* (span.).

Atomgewicht Pb = 205,95. Schmelzpunkt 327° . Siedepunkt um 1470° . Spezifisches Gewicht 11,4. Zwei- und vierwertig.

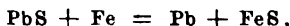
Vorkommen.

Das Blei ist ein sehr häufig vorkommendes Element, aber nur ausnahmsweise findet es sich im gediegenen Zustande, namentlich bei Paßberg in Schweden auf Klüften von Eisen- und Manganerzen. An vielen Orten Deutschlands tritt der Bleiglanz PbS reichlich auf, in besonders großen Mengen aber in den Vereinigten Staaten Nordamerikas und in Spanien. In kleineren, aber technisch doch nicht bedeutungslosen Mengen findet sich das Blei als Weißbleierz, Bleivitriol, Pyromorphit, Stolzit PbWO_4 , Gelbbleierz PbMoO_4 , Rotbleierz PbCrO_4 , ferner in den seltenen Mineralien Jordanit, Dufrenoyzit, Baumhauerit in Form von Thiosalzen des Arsens. Plumbocalcit ist ein bleihaltiger Kalkspat.

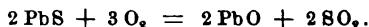
Bleigewinnung.

Zur Gewinnung des Bleies geht man meist vom Bleiglanz aus, der in verschiedener Weise verarbeitet werden kann. Die hüttenmännischen Prozesse beruhen vornehmlich auf folgenden Reaktionen.

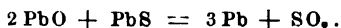
1. Schwefelblei mit metallischem Eisen liefert metallisches Blei neben Schwefeleisen:



2. Schwefelblei geht beim Erhitzen unter Luftzutritt (Rösten) in Bleioxyd (und Bleisulfat) über:



3. Bleioxyd (Bleiglätte) läßt sich sehr leicht durch Kohle, aber auch durch Zusammenschmelzen mit Bleiglanz in metallisches Blei verwandeln:



Der letztere Prozeß ist ganz besonders interessant, weil er ein Beispiel für den verhältnismäßig seltenen Vorgang darbietet, daß sich durch Einwirkung zweier Verbindungen aufeinander ein chemischer Grundstoff im freien Zustande bildet.

Das Rohblei (Werkblei) ist sehr unrein. Arsen, Antimon, Zinn scheiden sich beim oxydierenden Schmelzen des Rohbleies rasch als Bleiarseniat, -antimoniat, -stannat ab. Der Bleiglanz ist aber auch nicht selten gold- und silberhaltig. Ist dies der Fall, so gehen diese Metalle in das reduzierte Blei über. Solches Blei wird zur Gold- und Silbergewinnung benutzt, indem man es auf eigens konstruierten Herden: sogenannten Treibherden, unter beständigem Luftzutritt schmilzt, wobei sich das Blei oxydiert und als Bleiglätte abfließt, während Gold und Silber unoxydiert zurückbleiben. Die so erhaltene Bleiglätte: Bleioxyd, wird mit Kohle reduziert und so auch auf diese Weise wieder Blei, sogenanntes Frischblei, erhalten. Sinkt der Gehalt des Rohbleies (Werkblei) an Edelmetallen unter einen bestimmten Prozentsatz (etwa 0,1 Proz.), so ist der Treibprozeß nicht mehr lohnend; man reichert dann erst das Blei nach anderen Methoden an. Der interessante

Treibprozeß.

Prozeß von Pattinson beruhte auf dem Prinzip, daß aus verdünnten Lösungen beim langsamen Abkühlen unter den Schmelzpunkt des Lösungsmittels Krystalle des reinen Lösungsmittels erhalten werden können; man erhielt geschmolzenes Werkblei lange Zeit auf seinem Schmelzpunkt und schöpfte dabei mit siebartigen eisernen Löffeln die sich ausscheidenden Bleikrystalle heraus; man erhielt durch mehrmalige Wiederholung dieses Krystallisationsprozesses ein höher schmelzendes reines Blei (Weichblei), während sich in den Mutterlaugen die wertvollen Verunreinigungen (Antimon, Wismut, Silber, Gold) anreicherten. Dieses Pattinsonieren ist aber wieder aufgegeben worden, weil der von Karsten 1842 entdeckte, durch Parkes 1850 eingeführte Zinkprozeß sich vorteilhafter erweist. Dieser beruht auf der Tatsache, daß sich Blei und Zink beim Zusammenschmelzen nicht legieren (das Blei nimmt nur 1,6 Proz. Zink, das Zink 1,2 Proz. Blei auf). Durch Ausziehen mit Zink gelingt es daher, die wertvollen Verunreinigungen dem geschmolzenen Blei zu entziehen; durch Einblasen von überhitztem Wasserdampf wird dann das in dem Blei gelöste Zink als Oxyd entfernt.

Pattinsonprozeß.

Parkesprozeß.

Im kleinen erhält man reines Blei durch Reduktion von Bleikarbonat mit Cyankalium.

Reindarstellung.

Zur Darstellung ganz reinen Bleies schmilzt man in einem unglasierten Porzellantiegel 20 g reines Cyankalium und trägt in kleinen Portionen allmählich 50 g getrocknetes kohlen-saures Blei in die geschmolzene Masse ein; unter stürmischer Gasentwicklung und Bildung von Kaliumcyanat sammelt sich das Blei am Boden des Tiegels an; nach beendeter Reaktion wird der ganze Tiegelinhalt auf eine Eisenplatte oder in einen Tiegel von Eisen ausgegossen. Die Ausbeute beträgt 34 g. Waren die angewandten Reagenzien rein, so zeigt das Blei eine konvexe Oberfläche, wie Quecksilber; dies ist aber nicht der Fall, wenn ihm noch Oxyd oder Schwefelmetall beigemischt ist.

Das Blei ist ein auf frischen Schnittflächen bläulichweißes Metall von vollkommenem Metallglanze, an der Luft aber sehr bald blaugrau anlaufend. Es krystallisiert in Oktaedern, ist sehr dehnbar und so weich, daß man es leicht mit dem Messer schneiden kann (Härte nach Auerbach gleich der des Gypses); auf Papier gibt es einen grauen Strich. Das Blei läßt sich zu sehr dünnen Blättern ausschlagen oder auswalzen; es läßt sich auch zu Draht ausziehen, allein seine Duktilität

Physikalische Eigenschaften.

und Festigkeit ist nicht proportional seiner Geschmeidigkeit; man kann aus Blei keine sehr feinen Drähte ziehen; ein 2 mm dicker Bleidraht reißt schon bei einer Belastung von 9 kg. Im Vakuum des grünen Kathodenlichtes siedet Blei je nach der Steighöhe der Dämpfe bei 1140 bis 1173°.

Chemische
Eigen-
schaften:
Verhalten
zu Luft und
Wasser;

Das Blei läuft an der Luft blaugrau an, indem es sich mit einer Oxydschicht überzieht. Bei Luftzutritt geschmolzen, oxydiert es sich rasch und verwandelt sich in Bleiglätte. Das Wasser zersetzt es weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur, noch endlich bei Gegenwart von Säuren; allein es oxydiert sich an feuchter Luft und in Wasser bei Zutritt von kohlenensäurehaltiger Luft zu Bleikarbonat, welches als Dikarbonat in Lösung gehen kann. Ein Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, darf daher nicht durch Bleiröhren geleitet werden, ebensowenig kohlenensäurehaltige Getränke. Das gewöhnliche Trinkwasser enthält, wenn es kalkhaltigem Boden entstammt, keine freie Kohlensäure, sondern nur das auf Blei wirkungslose Calciumdikarbonat (S. 551), und kann daher ohne Bedenken durch Bleiröhren den Verbrauchsstellen zugeführt werden. Aber bleihaltige Syphonköpfe geben mitunter zu Vergiftungen Veranlassung.

Verhalten
gegen
Säuren.

Von Salpetersäure wird das Blei unter Entwicklung roter Dämpfe sehr rasch zu salpetersaurem Blei aufgelöst; in Schwefelsäure ist es unlöslich, wird aber durch dieselbe in der Wärme in schwefelsaures Blei verwandelt; auch in Chlorwasserstoffsäure wird es nur schwierig zu Chlorblei gelöst. Organische Säuren bewirken die Oxydation des Bleies und lösen die Oxyde zum Teil auf; daher rührt der Bleigehalt von Speisen und anderen Substanzen, die in Geräten aus Blei und aus Bleilegierungen oder in Gefäßen mit schlechten Bleiglasuren aufbewahrt werden.

Auch in fetten und ätherischen Ölen ist das Blei ganz erheblich löslich, verharztes Terpentinöl nimmt z. B. in 14 Tagen gegen 2 Proz. Blei auf. Daher ist es wichtig, daß Weißblech für Konservbüchsen (S. 670) mit bleifreiem Zinn hergestellt wird.

Legierun-
gen.

Die Hauptmasse des gewonnenen Bleies findet als Metall oder in Form von Legierungen Verwendung. Das Weichblei dient namentlich für Wasserleitungsröhren. Im Gegensatz zu dem reinen Blei sind antimonhaltige Bleisorten viel weniger weich (Hartblei); das Letternmetall, welches beim Buchdruck ganz besonders stark mechanisch beansprucht wird, ist eine Legierung von 60 Proz. Blei mit 25 Proz. Antimon und 15 Proz. Zinn. In England geht unter dem Namen „pewter“ eine Legierung von 4 kg Blei mit 1 kg Zinn; auch die den Klempnern zum Löten dienenden Legierungen (Lot, Schnellot) bestehen meist aus Blei und Zinn. Flintenschrot ist ein Blei mit einem Gehalt von 0,2 bis 0,3 Proz. Arsen. Mit Magnesium gibt es eine spröde stahlblaue Verbindung Mg_2Pb (Grube). Eine Legierung von 2 kg Kadmium, 1 kg Blei und 4 kg Zinn ist sehr leicht schmelzbar.

Physiolo-
gische Wir-
kung.

Das Blei wird auch aus unlöslichen Verbindungen von dem Organismus leicht resorbiert und ist bei seiner vielfachen technischen und häuslichen Verwendung das schlimmste aller Industriegifte; etwa

12 Proz. aller Vergiftungen überhaupt sind Bleivergiftungen. Gibt schon das Blei selbst als Gebrauchsmetall häufig zu solchen Veranlassung, so zeigen seine löslichen Salze, denen ein süßlicher Geschmack eigen ist, die schädlichen Wirkungen in erhöhtem Maße. Die tödliche Dosis liegt auch hier sehr hoch, da die Wirkungen der Bleisalze langsam eintreten und erst sehr allmählich zum Tode führen (*Poudres de succession*). Die chronische Bleivergiftung tritt in der Form der Bleikolik auf (bei Bleilöttern, Wasserrohrarbeitern, Anstreichern, Schriftsetzern und vielen anderen). Die besten Gegenmittel sind Opium und Jodalkalien.

Außer der Verwendung des Bleies zu Leitungsrohren spielt, trotz der Umwälzungen auf dem Gebiete der Schwefelsäureherstellung (S. 288), der Verbrauch für Bleikammern (S. 262) immer noch eine Rolle. Daneben hat sich die Industrie der Bleisammler (S. 683) und die Herstellung von Bleikabeln mächtig entwickelt. Namentlich durch diesen Bedarf für elektrische Zwecke hat der Bleikonsum Deutschlands sich binnen 10 Jahren verdoppelt. Die Weltproduktion an Blei betrug im Jahre 1891 nur 480 000 Tonnen, woran Deutschland mit rund 100 000 Tonnen beteiligt war. Namentlich durch die vermehrte Produktion in Amerika und Australien stieg bis 1904 die Gesamtzahl auf 927 000 Tonnen. Gleichzeitig unterlag der Preis des Bleies erheblichen Schwankungen; 1905 betrug er etwa 25 Mark für 100 kg. — Die erste Bleikammer für Schwefelsäureherstellung beschrieb Lampadius in seinem Grundriß der technischen Chemie vom Jahre 1815; die Bleilötung mit Wasserstoff (S. 126 und 136) wurde in Deutschland zuerst in Oker 1859 eingeführt.

Das Anlaufen des Bleies an der Luft scheint durch die Bildung von Bleisuboxyd $Pb_2O = 426,6$ bedingt zu sein. Man erhält dieses Suboxyd als sammetschwarzes, beim Erwärmen an der Luft leicht zu Bleioxyd verglimmendes Pulver durch Erhitzen von Bleioxalat auf 300° unter Luftabschluß. Reines Bleioxyd $PbO = 221,2$ erhält man durch gelindes Glühen des kohlen-sauren oder salpetersauren Bleies. Wegen seiner mannigfachen Anwendungen wird es fabrikmäßig bereitet und namentlich unter dem Namen Bleiglätte (*Lithargyrum*) und *Massicot* in den Handel gebracht. Erstere ist geschmolzenes, bei dem Frischprozeß erhaltenes Bleioxyd, welches gewöhnlich mit Kieselerde, Kupferoxyd und anderen Stoffen verunreinigt ist; letzteres aber ist gelbes Bleioxyd, welches durch gelindes Schmelzen von Blei an der Luft, oder durch Erhitzen des salpetersauren oder kohlen-sauren Salzes gewonnen wird. Reines Bleioxyd kommt in zwei Modifikationen vor und stellt ein bald zitronen-, bald rötlichgelbes Pulver dar, welches sich bei jedesmaligem Erhitzen braunrot färbt, in der Rotglühhitze schmilzt, beim Erkalten krystallinisch erstarrt und sich in der Weißglühhitze, jedoch nicht so leicht wie Blei, verflüchtigt. In Wasser ist es unlöslich; in Salpetersäure und Essigsäure löst es sich dagegen leicht.

Bleisuperoxyd $PbO_2 = 237,1$ findet sich als Plattnerit oder Schwerbleierz in tetragonalen Krystallen oder derben schwarzen Massen. In solchen braunschwarzen Massen scheidet es sich auch an

Verwendung.

Statistisches.

Geschichtliches.

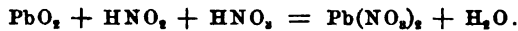
Bleisuboxyd.

Bleioxyd.

Bleiglätte und Massicot.

Bleisuperoxyd.

der Anode ab, wenn man Bleinitratlösung elektrolysiert, oder auch einfach verdünnte Schwefelsäure unter Verwendung einer Bleiplatte als Anode (vgl. S. 683). Durch Einleiten von Chlorgas in eine alkalische Bleihydroxydlösung, durch Zersetzen von bleisauerm Kalk Ca_2PbO_4 mit verdünnter Salpetersäure oder durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure erhält man das Bleisuperoxyd als schweres, dunkelbraunes Pulver, welches meist in Pastenform in den Handel kommt. Bleisuperoxyd ist ein sehr energisches Oxydationsmittel (vgl. S. 257); in Salpetersäure ist es ganz unlöslich, geht aber beim Zutropfen von Nitritlösung sehr leicht als Bleinitrat in Lösung:



Beim gelinden Erhitzen geht das Bleisuperoxyd in gelbes Bleioxyd über. Schwefel, mit trockenem Bleisuperoxyd zusammengerieben, entzündet sich, und beim Überleiten von trockenem Schwefeldioxydgas über gelinde erwärmtes feinpulveriges Bleisuperoxyd bildet sich unter Erglühen weißes Bleisulfat. Noch energischer wirkt Schwefelwasserstoffgas auf Bleisuperoxyd ein; selbst feuchtes Superoxyd kommt dadurch sofort ins Glühen und kann daher als Zündmasse für Explosionskörper benutzt werden (Vanino und Hauser).

Bleioxyd-
hydrat.

Bleihydroxyd, Bleioxydhydrat $\text{Pb}(\text{OH})_2$ erhält man als weißen flockigen Niederschlag durch Fällen eines Bleisalzes mit Ammoniak oder Natronlauge. Es verliert beim Glühen Wasser und geht in reines Bleioxyd über. Bleihydroxyd ist etwas in Wasser und ziemlich leicht in überschüssigem Kali und Natron, auch in Kalkhydrat löslich. Es ist eine Base und liefert mit Säuren Bleisalze; aber auch mit Alkalien verbindet es sich und verhält sich in diesen Verbindungen ähnlich wie die Tonerde in den Aluminaten, d. h. elektronegativ. Aus solchen alkalischen Lösungen wird das Blei durch alkalische Zinnchlorürlösung (S. 673) in metallischem Zustande ausgefällt.

Plumbite.

Die salzartigen Verbindungen, die durch Ersatz des Wasserstoffs im Bleihydroxyd durch Metalle entstehen, nennt man Plumbite. Das Calciumplumbit oder den Bleioxydkalk erhält man in kleinen, nadelförmigen Krystallen durch Verdunstung der Auflösung des Bleioxyds in Kalkwasser. Es ist in Wasser ziemlich schwer auflöslich, und seine Auflösung färbt Wolle, Nägel und Haare, indem der in diesen tierischen Geweben enthaltene Schwefel mit dem Blei sich zu schwarzem Schwefelblei verbindet.

Bleisäure.

Das Bleidioxyd PbO_2 entspricht in der Zusammensetzung dem Siliciumdioxyd und Zinndioxyd; seine in freiem Zustande wenig beständigen Hydroxyde, die Orthobleisäure $\text{Pb}(\text{OH})_4$ und die Metableisäure $\text{PbO}(\text{OH})_2$, haben daher ausgesprochen saure Eigenschaften und bilden glühbeständige Salze mit Alkalien und Erdalkalien (vgl. S. 104), die in der Zusammensetzung den Ortho- und Metasilikaten analog sind. Durch Erhitzen von Bleiglätte mit Calciumkarbonat unter Luftzutritt stellt man technisch das Calciumorthoplumbat Ca_2PbO_4 dar, ein gelblichrotes Pulver, welches durch verdünnte Säuren sofort unter Abscheidung von Bleisuperoxyd zerlegt wird. Seine Dissoziations-

Bleisaurer
Kalk.

spannung bei 880° beträgt 47 mm, bei 1100° aber schon 940 mm (Le Chatelier). Setzt man dem Bleioxyd beim Erhitzen unter Luftzutritt keine andere Base zu, so bildet sich das Bleiorthoplumbat Pb_2PbO_4 oder Mennige $Pb_3O_4 = 679,6$. Reine Mennige ist ein scharlachrotes, krystallinisches Pulver und kann aus geschmolzenem Salpeter in doppelbrechenden Prismen krystallisiert erhalten werden. Mennige.

Stickstoffblei PbN_2 fällt bei Zusatz von Bleiacetat zu einer Lösung von Stickstoffnatrium NaN_3 (S. 523) als schweres weißes Krystallpulver. Aus siedendem Wasser krystallisiert es in zentimeterlangen Nadeln. Das Salz kann zur Darstellung freier Stickwasserstoffsäure dienen (S. 207), muß aber mit großer Vorsicht behandelt werden, da es schon beim gelinden Erhitzen mit furchtbarer Gewalt explodiert (Curtius und Rissom). Stickstoffblei.

Das Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$ bildet große, milchweiße, oktaëdrische Krystalle, löst sich in Wasser leicht mit saurer Reaktion, ist aber in Salpetersäure unlöslich. In der Hitze wird es in Sauerstoff, Stickstoffdioxyd und Bleioxyd zerlegt (vgl. S. 187). Man erhält es durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in Salpetersäure. Bleinitrat.

Schwefelblei PbS stellt das am häufigsten vorkommende Bleierz: den Bleiglanz, dar, der entweder derbe metallglänzende Massen, oder sehr schöne, wohlausgebildete Krystalle des regulären Systems von bleigrauer Farbe bildet. Künstlich erhält man Einfach-Schwefelblei in einer dem Bleiglanze sehr ähnlichen Modifikation durch Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel, oder durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes Pulver. Schwefelblei.

Das Schwefelblei schmilzt in der Rotglut, erstarrt beim Erkalten krystallinisch und ist in noch stärkerer Hitze etwas flüchtig. Beim Erhitzen an der Luft verwandelt es sich größtenteils in Bleioxyd und schwefelsaures Blei; es kann sich dabei aber auch metallisches Blei bilden, da unzersetztes Schwefelblei durch das gebildete Bleioxyd, oder auch wohl durch das schwefelsaure Blei in metallisches Blei und Schwefeldioxyd umgesetzt wird. Man benutzt diese Umsetzungen im Bleihüttenbetriebe (vgl. oben). Durch konzentrierte Salpetersäure wird es zu schwefelsaurem Blei oxydiert, durch Salzsäure in Chlorblei und Schwefelwasserstoff umgesetzt.

Schwefelblei bildet sich stets, wenn Bleisalze in schwefelwasserstoffhaltiger Luft stehen, sie werden dadurch oberflächlich geschwärzt. Aus diesem Grunde sind Bleisalze ein empfindliches Reagens auf Schwefelwasserstoff (S. 277).

Selenblei $PbSe$ findet sich als Mineral, welches Selenblei oder auch wohl Kobaltbleierz genannt wird, in bleigrauen, dem körnigen Bleiglanze sehr ähnlichen Massen und nur selten deutlich erkennbaren Krystallen des regulären Systems. Es enthält zuweilen etwas Kobalt beigemengt und kommt namentlich bei Klausthal im Harz vor. In kalter Salpetersäure ist das Mineral unter Abscheidung von rotem Selen und Bildung von salpetersaurem Blei löslich. Selenblei.

Bleisulfat $PbSO_4$ findet sich im Mineralreiche als Bleivitriol oder Anglesit in oft sehr formenreichen Krystallen, die dem Schwerspat (S. 557, Fig. 262 u. 263) und dem Cölestin (S. 553) isomorph sind. Bleisulfat.

In Gestalt eines schweren, weißen, pulverförmigen Niederschlages erhält man es durch Fällen eines löslichen Bleisalzes mit Schwefelsäure oder löslichen schwefelsauren Salzen. Es ist in Wasser sehr wenig löslich, namentlich bei Überschuß des Fällungsmittels. Ammoniak löst bei Zugabe von Weinsäure das Bleisulfat leicht. Von verdünnten Mineralsäuren wird es kaum, aber von konzentrierter Schwefelsäure in merklicher Menge gelöst. Daher enthält die in Bleikesseln konzentrierte Schwefelsäure Bleisulfat, welches daraus durch Wasser zum Teil ausgefällt werden kann.

In der Hitze wird es nicht zersetzt; es schmilzt und erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Mit Kohle geglüht, wird es zu metallischem Blei reduziert, unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefeldioxyd. Doch werden bei dieser Einwirkung je nach der Dauer derselben und je nach der Menge der zugesetzten Kohle auch Schwefelblei und Bleioxyd gebildet. Auch auf nassem Wege kann das schwefelsaure Blei reduziert werden, und zwar durch Zink in einer Chlornatriumlösung:



Blei-
dichlorid.

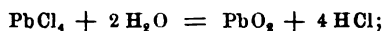
Das Bleidichlorid (Chlorblei) PbCl_2 scheidet sich beim Versetzen einer Bleisalzlösung mit Salzsäure oder mit Kochsalzlösung als weißer, krystallinischer Niederschlag aus und findet sich in der Natur als Cotunnit, ein am Krater des Vesuvs vorkommendes Mineral. Das künstlich dargestellte bildet kleine, weiße, glänzende Nadeln und Blättchen, die bei 510° schmelzen (Grätz) und beim Erkalten zu einer weißen, hornartigen Masse erstarren (Hornblei). Der Siedepunkt des Chlorbleies liegt gegen 900° . Es löst sich bei Zimmertemperatur in 110 Teilen Wasser, leichter in heißem.

Plumbo-
chlor-
wasserstoff-
säure.

Durch Zusatz von wenig konzentrierter Salzsäure wird es aus seiner wässerigen Lösung ausgefällt; aber in ganz starker Salzsäure ist es wieder ziemlich leicht löslich (in 30 Teilen rauchender Salzsäure). Dies deutet auf die Bildung einer Plumbochlorwasserstoffsäure H_2PbCl_4 hin, deren Rubidiumsalz Rb_2PbCl_6 sich beim Schmelzen von Rubidiumplumbichlorid Rb_2PbCl_4 (siehe unten) unter Chlorentwicklung als strahlige, weiße Krystallmasse bildet, aus welcher man durch Auskochen mit Wasser und Fällen des in Lösung gegangenen Bleies mit Schwefelwasserstoff leicht reines Chlorrubidium darstellen kann. Basische Bleichloride sind der bei Churchill in Somersetshire vorkommende Mendipit und das durch Glühen von Mennige mit Salmiak erhaltene Kasseler Gelb.

Bleitetra-
chlorid.

Trägt man Ammoniumplumbichlorid $(\text{NH}_4)_2\text{PbCl}_4$ in konzentrierte Schwefelsäure ein, so scheidet sich Bleitetrachlorid PbCl_4 als ein äußerst schweres, selbst in konzentrierter Schwefelsäure sofort untersinkendes Öl ab. Bleitetrachlorid hat das spezifische Gewicht 3,18, erstarrt bei -15° und ist leicht flüchtig, aber bei gewöhnlichem Drucke nicht unzersetzt destillierbar, da es bei 105° unter Explosion zerfällt. Mit viel Wasser zersetzt sich das Bleitetrachlorid unter Abscheidung von Bleisuperoxyd:



in konzentrierter Salzsäure löst es sich dagegen leicht mit gelber Farbe unter Bildung der Plumbichlorwasserstoffsäure H_2PbCl_6 .

Eine Lösung dieser Säure erhält man leicht, indem man 50 g gewöhnliches Chlorblei in 900 ccm rauchender Salzsäure suspendiert und Chlorgas bis zur Lösung einleitet. Die Salze dieser Säure sind in Krystallform und Zusammensetzung analog denen der Platinchlorwasserstoffsäure; besonders charakteristisch ist das sehr schwer lösliche Rubidiumsals Rb_2PbCl_6 und das bereits oben als Ausgangsmaterial für Bleitetrachlorid erwähnte Ammoniumsals $(NH_4)_2PbCl_6$. Diese Salze fallen direkt als gelbe feinkrystallinische Pulver beim Zusammengeben von Plumbichlorwasserstoffsäure mit Chlorrubidium oder Chlorammonium in wässriger Lösung; Ammoniak spaltet sie unter Abscheidung von braunem Bleisuperoxyd. Da das entsprechende Kaliumsals sehr unbeständig ist, so eignet sich die Fällung mit Plumbichlorwasserstoffsäure zur Reindarstellung von Rubidiumsalsen.

Plumbichlorwasserstoffsäure.

Jodblei PbJ_2 erhält man durch Fällung eines löslichen Bleisalzes mit Jodkalium. Es stellt ein schön gelbes, schweres Pulver dar, welches beim Erwärmen unter Entwicklung von Jod schmilzt und in starker Glühhitze sich verflüchtigt. In kaltem Wasser ist es kaum löslich, löst sich aber in kochendem auf und fällt beim Erkalten der Lösung in prachtvollen goldgelben und goldglänzenden Krystallblättchen heraus.

Jodblei.

Orthophosphorsaures Blei $Pb_3(PO_4)_2$ erhält man durch Fällung von essigsäurem Blei mit Natriumphosphat in Gestalt eines weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlages. Auf Kohle erhitzt, verwandelt sich das Salz in pyrophosphorsaures Blei $Pb_2P_2O_7$, welches beim Erkalten der Probe krystallinisch erstarrt. Auch Doppelsalze von der Konstitution des Apatits (S. 546) bildet das Blei. Der Pyromorphit $Pb_3(PO_4)_2Cl$ ist ein Chlorapatit, in dem das Calcium durch zweiwertiges Blei ersetzt ist; Mimetesit $Pb_3(AsO_4)_2Cl$ und Vanadinit $Pb_3(VO_4)_2Cl$ stellen das entsprechende Arseniat und Vanadat dar. Alle drei Mineralien sind dem Apatit isomorph.

Phosphorsaures Blei.

Bleikarbonat $PbCO_3$ findet sich im Mineralreiche krystallisiert als Weißbleierz oder Cerussit. Dasselbe bildet meist weiße, durchscheinende, wohlausgebildete Krystalle, die starken Glanz zeigen und mit Aragonit (S. 550, Fig. 258) und Witherit (S. 558) isomorph sind. Es kommt meist mit Bleiglanz vor. Durch Fällung eines Bleisalzes mit kohlen-säurem Ammonium erhalten, bildet das Bleikarbonat ein schweres, weißes, in Wasser unlösliches Pulver.

Bleikarbonat. Weißbleierz.

Kohlensaures Kalium oder Natrium fällen aus Bleilösungen basische Karbonate, deren Zusammensetzung je nach der Temperatur und der Konzentration der Lösungen eine wechselnde ist. Ein derartiges basisches Salz ist das Bleiweiß.

Bleiweiß.

Ein organisches Bleisals, welches im großen durch Auflösen von gemahlener Bleiglätte in verdünnter Essigsäure dargestellt wird, ist der monokline Krystalle von widerlich süßem Geschmacks bildende Bleizucker (Bleiacetat) $(CH_3COO)_2Pb + 3H_2O$.

Bleizucker.

Bleisilikate. Kieselsäure und Bleioxyd schmelzen sehr leicht und in verschiedenen Verhältnissen zu schweren Gläsern zusammen. Wegen dieses Umstandes löst Bleioxyd in der Glühhitze die Masse der

Kieselsaures Blei.

Tontiegel und Tongefäße auf. Das kiesel-saure Blei ist der Hauptbestandteil der Glasur der gewöhnlichen Töpferwaren. Es ist wichtig, daß diese Bleiglasur an Speisen und Flüssigkeiten kein Blei abgibt, oder nur höchst geringe und als schädlich weniger in Betracht kommende Spuren davon, wenn die Geschirre gut gebrannt sind. Sind sie aber schlecht gebrannt, so werden Flüssigkeiten und Speisen darin bleihaltig, und dadurch für die Gesundheit der Genießenden nachteilig.

Chrom-saures Blei.
Rotbleierz.

Bleichromat $PbCrO_4$, kommt als Rotbleierz oder Krokoit entweder in sehr schön gelbroten Krystallen des monoklinen Systems (Ural, Brasilien, Tasmanien) oder in derben körnigen Massen vor. Künstlich durch Fällung von essigsaurom Blei mit Dichromat dargestellt, ist es ein schön gelbes, schweres, in Wasser unlösliches Pulver, welches als gelbe Malerfarbe unter dem Namen Chromgelb oder Königsgelb bekannt ist. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung und erstarrt nach dem Erkalten zu einer braunroten strahligen Masse, welche sich zu einem braunroten Pulver zerreiben läßt. Geschmolzenes chromsaures Blei findet zur Analyse organischer Körper (zur Elementaranalyse) Anwendung. Auch ein basisch-chromsaures Blei (Chromrot, Chromzinner), $PbCrO_4 + PbO$, findet als Malerfarbe Anwendung.

Chromrot.

Molybdän-saures Blei.
Gelbbleierz.

Molybdänsaures Blei $PbMoO_4$, findet sich in der Natur als Gelbbleierz oder Wulfenit in schön gelben, tetragonalen Krystallen, oder bräunlichgelben, derben Massen.

Anwendung
der Blei-
präparate.

Bleioxyd dient zur Darstellung der Bleigläser (Krystallglas, Flintglas, Straß, vgl. S. 552), sowie leider auch allgemein zum Glasieren der Töpferwaren. Seine Salze mit organischen Säuren dienen in der Medizin (Bleiessig, Bleipflaster), auch spielt das Bleioxyd eine wichtige Rolle bei der Darstellung von schnell trocknendem Firnis aus Leinöl. Ganz verwerflich ist die immer noch gelegentlich vorkommende Verwendung des Bleioxyds als Haarfärbemittel. Eine andere Gruppe von Bleiverbindungen (Mennige, Chromgelb, Chromrot, Bleiweiß) dient zu Anstrichfarben; das Bleiweiß wird freilich für diese Zwecke mehr und mehr durch Permanentweiß (S. 557), Zinkweiß (S. 572) und namentlich durch Lithopon (S. 573) verdrängt, da seine Giftigkeit und noch mehr das Vergilben an der Luft (Bildung von Schwefelblei) lästig fällt. Bleisuperoxyd und Calciumplumbat finden in der Teerfarbenindustrie eine immer steigende Verwendung als Oxydationsmittel für Leukobasen, sowie in trockenem Zustande in der Zündwarentechnik für brisante Mischungen.

Theorie der Bleisammler (Akkumulatoren).

Umkehrbare galvanische Zellen.

In allen galvanischen Zellen, welche arbeiten, d. h. elektrischen Strom liefern, findet ein chemischer Umsatz statt, der die Quelle der auftretenden elektrischen Energie ist. Nach einer bestimmten Arbeitszeit erschöpfen sich daher solche Zellen und liefern keinen Strom mehr. In neuerer Zeit haben nun die umkehrbaren galvanischen Zellen eine besondere Bedeutung erlangt; es sind das Zellen, welche, nachdem sie erschöpft sind, wieder mit Elektrizität geladen werden können. Man schiebt einen Strom in umgekehrter Richtung und unter etwas größerem Drucke (höherer Spannung) in die Zelle

hinein, als der von der Zelle gelieferte Strom besaß; dadurch wird in der Zelle chemische Arbeit geleistet und der chemische Umsatz wieder rückgängig gemacht. Nach dem Laden befindet sich daher die Zelle wieder in ihrem ursprünglichen Zustande und kann aufs neue Strom liefern. Die praktische Bedeutung solcher umkehrbaren Zellen besteht also darin, daß man in ihnen elektrische Energie aufspeichern und jeder Zeit nach Bedarf entnehmen kann; sie bedeuten für die elektrischen Betriebe das, was für die Leuchtgasindustrie der Gasbehälter ist, in dem man eine gewisse Quantität Leuchtgas unter konstantem Drucke vorrätig hält. Umkehrbare galvanische Zellen, welche beim Aufbewahren und beim Gebrauche haltbar sind, keinen zu großen Elektrizitätsverlust verursachen und daher den praktischen Bedürfnissen entsprechen, nennt man Sammler (Akkumulatoren) oder, da in ihnen meist das Blei eine bedeutende Rolle spielt, Bleisammler. Bleisammler werden nach sehr verschiedenartigen Methoden hergestellt, die aber alle auf folgendes Prinzip hinauskommen. In ein mit reiner verdünnter Schwefelsäure vom spezifischen Gewicht 1,15 bis 1,20 gefülltes Gefäß tauchen zwei Elektroden, von denen die eine aus porösem Bleimetall, die andere aus porösem Bleisuperoxyd besteht. Ein so beschaffenes Sekundärelement ist arbeitsfähig; während es Strom liefert, verwandelt sich sowohl das poröse Blei als auch das poröse Bleisuperoxyd in Bleisulfat; sowohl die graue als auch die dunkelbraune Elektrodenplatte wird weiß, indem gleichzeitig durch die Bildung des Sulfats eine große Menge Schwefelsäure verbraucht wird, was man an dem Sinken des spezifischen Gewichtes der Flüssigkeit erkennt. Beim Laden der Bleisammler steigt dieses spezifische Gewicht wieder auf die ursprüngliche Höhe, indem gleichzeitig die Kathode sich wieder in graues, metallisches Blei, die Anode in dunkelbraunes Bleisuperoxyd verwandelt. In der Praxis ist es übrigens zweckmäßig, die Entladung nicht so weit zu treiben, bis das braune Bleisuperoxyd ganz verschwindet; man hat vielmehr immer darauf zu halten, daß diese Platten dunkelbraun und die anderen hellgrau aussehen.

Chemismus
der Blei-
sammler.

Bei dem Edisonakkumulator besteht im geladenen Zustande die eine Elektrode aus metallischem Eisen, die andere aus Nickelsuperoxyd NiO_2 . Der Elektrolyt ist 20prozentige Kalilauge; die elektromotorische Kraft, anfangs 1,50 Volt, sinkt bei der Entladung auf 1,15 Volt.

Edison-
akkumu-
lator.

Wismut, Bi.

Synonyma: Bisemutum, Plumbum cinereum (veraltet); Bismutum (lat.); Bismuth (franz. und engl.); Висмутъ (wismut, russ.); Bismuto (span.).

Atomgewicht Bi = 206,15. Schmelzpunkt 289° . Siedepunkt 1435° . Spezifisches Gewicht 9,8. Drei- und fünfwertig.

Wismut gehört zu den selteneren Metallen und findet sich meist gediegen auf Gängen im älteren Gebirge, namentlich bei Schneeberg und Annaberg (Sachsen), auch in Bolivia. Auch in Verbindung mit Schwefel als Schwefelwismut kommt es vor, seltener als Oxyd.

Vor-
kommen.

Die Gewinnung des Wismuts besteht im Ausschmelzen (Aussaigern) des gediegenen Wismuts aus dem Gestein oder der Gangart. Bei der Verarbeitung der Zinnerze und der Kobalterze, sowie bei der Raffination des Silbers wird Wismut als Nebenprodukt gewonnen. Das käufliche Wismut enthält noch Silber, Kupfer, Gold, Arsen, Eisen, Antimon, Blei, Nickel, Kobalt, Schwefel, Selen, Tellur. Man reinigt es durch vorsichtiges Schmelzen mit

Darstellung.

wenig Salpeter, besser mit etwas Cyankalium (7 Proz.) unter Zusatz von Schwefel (2 Proz.), oder durch Schmelzen mit Soda unter Zusatz von wenig Kaliumchlorat. Ganz reines Wismut erhält man durch Erhitzen seines unlöslichen Oxalates oder durch Kochen einer mit Glycerin hergestellten ätzalkalischen Wismutlösung mit Zucker und Einschmelzen des mit einprozentiger Schwefelsäure ausgewaschenen Metallschwammes.

Eigen-
schaften.

Das Wismut ist weiß mit einem Stich ins Rötliche, von ausgezeichnetem Metallglanze und großblättrig-kristallinischem Gefüge: es kann auf einem ähnlichen Wege wie der Schwefel (durch Schmelzen und allmähliches Erstarrenlassen) in wohlausgebildeten prächtigen rhomboëdrischen Krystallen erhalten werden. In dieser Beziehung macht es von den meisten übrigen Metallen, die im regulären Systeme kristallisieren, eine Ausnahme. Es besitzt eine geringe Härte, ist aber spröde und läßt sich deshalb leicht pulvern. Es schmilzt bereits bei 269° und läßt sich im Wasserstoffstrom destillieren; im vollkommenen Vakuum liegt der Siedepunkt bei 993°, wenn die Steighöhe der Dämpfe 60 mm beträgt. Den elektrischen Strom leitet es, wie die wahren Metalle, um so besser, je niedriger die Temperatur ist. Unter dem Einflusse magnetischer Kraftlinien nimmt der Leitungswiderstand des Wismuts sehr stark zu, und zwar um so mehr, je niedriger die Temperatur ist.

Chemische
Eigen-
schaften.

An trockener Luft verändert sich das Wismut nicht, auch an feuchter oxydiert es sich nur oberflächlich. Wird es an der Luft stark erhitzt, so verbrennt es mit schwacher, bläulichweißer Flamme, während sich Wismutoxyd in Gestalt eines gelben Rauches erhebt. Es zersetzt das Wasser erst in der Weißglühhitze. Von konzentrierter Salpetersäure wird es aufgelöst, von Salzsäure nicht angegriffen. Im Chlorgase verbrennt es mit großem Glanze zu Chlorwismut.

Kolloidales
Wismut.

Trägt man eine weinsäurehaltige alkalische Wismutlösung in alkalische Zinnchlorürlösung ein, so erhält man kolloidales Wismut in Form einer klaren, braunen Flüssigkeit (Vanino und Treubert).

Legierungen
des Wis-
muts.

Die Legierungen des Wismuts mit Zinn und Blei (Wismutlot) sind außerordentlich leicht schmelzbar. Eine Legierung aus gleichen Teilen Wismut, Zinn und Blei dient dazu, um Klischees von Holzschnitten zu machen.

Eutektische
Metalle-
legierungen.

Als eutektische Legierung (S. 633) bezeichnet man dasjenige Gemisch mehrerer Metalle, welches von allen möglichen Legierungen den niedrigsten Schmelzpunkt besitzt. Beim Zinn, Blei und Wismut ist das bei 94° schmelzende Rose'sche Metall, welches man durch Zusammenschmelzen von 100 g Zinn, 100 g Blei und 200 g Wismut erhält, die eutektische Legierung. Eine andere, aus vier verschiedenen Metallen bestehende eutektische Legierung, welche schon bei 60° schmilzt, ist von Lipowitz angegeben worden: sie besteht aus 150 g Wismut, 80 g Blei, 40 g Zinn und 30 g Kadmium. Dagegen ist das Wood'sche Metall, welches dieselben Metalle im Gewichtsverhältnis 4:2:1:1 enthält, keine eutektische Legierung, denn es schmilzt erst bei 71°. Teelöffel aus Lipowitz'schem oder auch Wood'schem Metall gegossen, schmelzen ab, wenn man sie in eine heiße, wässrige Flüssigkeit eintaucht; ein sehr überraschendes Experiment zur Demonstration der merk-

würdigen Eigenschaften solcher Legierungen. Noch niedrigere Schmelzpunkte kann man natürlich erreichen, wenn man das Kadmium durch Quecksilber ersetzt. Eine solche Legierung von Wismut mit Zinn, Blei und Quecksilber dient zum Injizieren anatomischer Präparate.

Das Wismut wird schon von Basilius Valentinus erwähnt und wegen seiner Sprödigkeit als ein Halbmetall oder ein „Bastard des Zinns“ bezeichnet. Pott hat es 1739 näher studiert, aber die hüttenmännische Gewinnung des Wismuts hat erst in diesem Jahrhundert begonnen. Von der Gesamtproduktion, die jährlich etwa 25 000 kg beträgt, wird bei weitem die Hauptmenge (etwa 22 000 kg) in Sachsen gewonnen; der Wert des Wismuts beträgt etwa 15 Mark für 1 kg. Der Name soll nach Wibel von der „Mutung“ auf dem Schneeberger Bergreviere „Wiesen“ herkommen.

Geschichtliches.

Wismutoxyd (Wismutsesquioxyd), $\text{Bi}_2\text{O}_3 = 461,3$, erhält man durch längeres Schmelzen des Metalles an der Luft, oder durch Glühen des basisch-salpetersauren Wismuts; es findet sich im Mineralreiche als Wismutocker oder Wismutblüte in derben erdigen Massen von gelber Farbe, gewöhnlich das gediegene Wismut begleitend. Wismutoxyd ist ein schweres, gelbes, schmelzbares Pulver, welches beim Erhitzen vorübergehend rotgelb wird und in der Glühhitze zu einem braungelben Glase schmilzt. Das geschmolzene besitzt ein bedeutendes Lösungsvermögen; so löst es, ähnlich dem Bleioxyd, die Schamotte aus dem Schmelztiegel auf. Durch Kohle und durch Wasserstoff wird es in höherer Temperatur leicht zu Metall reduziert.

Wismutoxyd.

Wismutdioxyd (Wismutperoxyd) Bi_2O_5 bildet sich beim Erhitzen von Wismutpentoxyd auf 160° als ein braunes Pulver und kommt unter dem Namen Bismutum peroxydatum als energisch wirkendes Oxydationsmittel, namentlich für analytische Zwecke, in den Handel.

Wismutdioxyd.

Wismutpentoxyd Bi_2O_5 bildet sich beim Erwärmen der Wismutsäure auf 120° als ein in Wasser unlösliches, braunrotes, schweres Pulver, welches leicht Sauerstoff abspaltet und von Salzsäure unter Chlorentwicklung aufgelöst wird.

Wismutpentoxyd

Wismuthydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ fällt beim Vermischen der wässrigen Lösung von Wismutsalzen mit einem kaustischen Alkali in Gestalt eines weißen, flockigen Niederschlages heraus, der bei 100° sich in ein weißes Pulver von der Zusammensetzung $\text{O}=\text{Bi}-\text{OH}$ verwandelt. In überschüssigem Alkali ist das Wismuthydroxyd nicht löslich, wodurch es sich von unter ähnlichen Bedingungen gefällttem Bleihydroxyd wesentlich unterscheidet.

Wismuthydroxyd.

Suspendiert man Wismuthydroxyd in siedender konzentrierter Kalilauge unter Durchleiten eines raschen Chlorstromes, so bildet sich ein purpurfarbenes Kalisalz der Wismutsäure, welches schon beim Waschen mit kohlenensäurehaltigem Wasser, noch leichter beim Behandeln mit verdünnter Salpetersäure alles Kali verliert und in freie Wismutsäure HBiO_3 übergeht. Die Wismutsäure ist leuchtend rot gefärbt und geht beim Kochen mit Salpetersäure in ein Hydrat des Wismutdioxyds, das orange-gelbe $\text{BiO}(\text{OH})_2$ über.

Wismutsäure.

Wismutnitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Auflösen von Wismut in warmer Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,25 (käu-

Wismutnitrat.

liches Wismut hinterläßt dabei gewöhnlich ein schwarzes, aus Selen- und Tellurverbindungen des Wismuts, Silbers und Goldes bestehendes Pulver). Man filtriert durch Asbest- oder Glaspulver; das Nitrat krystallisiert dann aus der konzentrierten Lösung in großen, durchsichtigen, triklinen Prismen, die sich in sehr wenig Wasser, namentlich bei Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure leicht auflösen, aber durch viel Wasser unter Abscheidung von basischem Wismutnitrat (*Magisterium bismuti*, *Bismutum subnitricum*, Schminckweiß) $O\text{-Bi-NO}_3$ zersetzt werden. Dieses basische Salz ist in Wasser schwer löslich und krystallisiert daraus mit 1 bis 3 Mol. Krystallwasser in glänzenden Schuppen oder kleinen Tafeln.

Wismutnitrat krystallisiert zusammen mit Neodymnitrat (S. 610). Aus wismutreichen Mischungen beider Salze erhält man Krystalle der Zusammensetzung $(\text{Bi, Nd})(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$; aus neodymreichen Lösungen krystallisiert dagegen $(\text{Nd, Bi})(\text{NO}_3)_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ in ebenfalls ganz einheitlichen Krystallen (Bodman).

Schwefel-
wismut.

Schwefelwismut Bi_2S_3 findet sich natürlich als Wismutglanz in rhombischen Prismen von stahlgrauer, zuweilen auch gelblichweißer Farbe und vollkommenem Metallglanze. Durch Schmelzen von Schwefel mit Wismut läßt es sich künstlich darstellen; amorph erhält man es durch Fällung eines löslichen Wismutsalzes mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzen Niederschlag.

Chlor-
wismut.

Chlorwismut BiCl_3 erhält man durch Verbrennen von Wismut im Chlorgase, in Gestalt einer weißen, körnigen, leicht schmelzbaren und sublimierbaren Masse. Das wasserfreie Chlorwismut absorbiert Stickstoffperoxyd unter Bildung der Verbindung BiCl_3NO_2 .

Wismut-
oxychlorid.

An der Luft zieht das Chlorwismut Wasser an und verwandelt sich in die krystallisierbare Verbindung $\text{BiCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$. In dieser wasserhaltigen Form erhält man das Chlorwismut auch durch Auflösen des Metalles in Königswasser und Abdampfen der Lösung. Gegen viel Wasser verhält sich das Chlorwismut ähnlich dem Antimontrichlorid (S. 391); das dem Antimonylchlorid (Algarotpulver) entsprechende Wismutoxychlorid BiOCl ist weiß, krystallinisch und in Wasser noch sehr viel schwerer löslich als das basische Wismutnitrat. Verdünnte wässrige Lösungen von Wismutnitrat werden daher durch Chloride (z. B. durch Salmiaklösungen) gefällt.

Jodwismut.

Zur Darstellung des Jodwismuts BiJ_3 werden 20 g Jod mit 35 g fein gepulvertem Wismut in einer Reibschale verrieben, rasch in eine Retorte gefüllt und auf dem Gasofen langsam erhitzt. Nach erfolgter Vereinigung verjagt man kleine Mengen überschüssigen Jods durch einen Strom trockenen Kohlendioxyds und steigert dann die Temperatur, bis das Wismutjodid in Form von sehr großen, im Aussehen dem Jod ähnlichen Krystallen sublimiert.

Wismut-
oxyjodid.

Zur Darstellung von Wismutoxyjodid BiOJ werden 95,4 g gepulvertes Wismutnitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$ unter gelindem Erwärmen in 150 ccm Eisessig gelöst; andererseits werden 32,2 g KJ und 50 g krystallisiertes Natriumacetat in der Kälte in 2 Litern Wasser gelöst. Diese zweite Lösung bringt man in eine Schale und läßt die erste unter fleißigem Umrühren in ganz

dünnem Strahle aus einem Tropftrichter einfließen. An der Einflußstelle entsteht zuerst ein grünlichschwarzer Niederschlag, der sich beim Umrühren sofort in einen zitronengelben verwandelt. Bei weiterem Zusatz der Wismutlösung nimmt das Produkt eine dunkel ziegelrote Färbung an. Der Niederschlag setzt sich sehr gut ab.

Wismut läßt sich nicht mit Phosphor zusammenschmelzen, der ja nicht in metallischer Form beständig ist (S. 341), wohl aber in beliebigen Verhältnissen mit Arsen und Antimon, deren metallische Modifikationen (S. 370 und 385) mit dem Wismut isomorph sind.

Wismut
gegen Phos-
phor, Arsen,
Antimon.

Ein basisches Wismutkarbonat kommt in der Natur als Bismutit, das Silikat $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$ als Kieselwismut (Wismutblende) vor.

Wismut-
karbonat,
-silikat.

Die schwer löslichen Salze des Wismuts finden eine sehr ausgedehnte medizinische Verwendung, da sie auf gereizte, gerötete oder verletzte Haut einen wohltätigen heilenden Einfluß ausüben und auf Wunden gestreut Granulationen veranlassen. Auch innerlich werden solche Wismutsalze, meist zusammen mit Natriumdikarbonat oder anderen basischen Substanzen, namentlich bei Verdauungsstörungen viel gegeben. Außer dem basischen Wismutnitrat und dem Wismutoxyjodid wird neuerdings als Antiseptikum äußerlich und auch innerlich namentlich das basisch gallussaure Wismut (Dermatol, Bismutum subgallicum) sehr viel angewandt.

Medizinische Ver-
wendung.
Dermatol.

Wismutsalze gleichzeitig mit Säuren oder stark sauren Speisen einzunehmen erscheint bedenklich, da dann zu große Mengen des schweren Metalles auf einmal resorbiert werden. Immerhin ist das Wismut unter den Elementen mit hohem Atomgewicht eines der harmlosesten; mehrere Gramm Wismutsalz werden meist sehr gut vertragen und die übeln Zufälle, welche bei sehr großen Dosen (5 bis 10 g) gelegentlich auftraten, sind zum Teil auf Verunreinigungen zurückzuführen, an denen ja das käufliche Wismut so reich ist (vgl. bei Tellur).

Physiologi-
sche Wir-
kung.

Blei und Wismut, aus Uranpecherzrückständen (S. 665) hergestellt und von Radium (S. 558) befreit, zeigen doch noch gewisse Strahlungseigenschaften. Als Begleiter solchen Bleies hat man ein Radioblei (S. 59) vermutet, welches durch Lösen des Chlorbleies in Thiosulfatlösung und längeres Stehen als Sulfid ausfallen soll. Der entsprechende Begleiter des Wismuts, das Radiowismut oder Polonium, soll sich aus salzsaurer Lösung auf metallischem Wismut niederschlagen (Marckwald). Im Handel sind Wismutstäbchen mit einem schwärzlichen Überzug von „Radiowismut“, welche auf geringe Entfernung sehr stark entladend auf ein Elektroskop einwirken, aber nur dann, wenn sich keine Substanz von nennenswerter Dichte zwischen dem strahlenden Stäbchen und dem Elektroskop befindet. Ein Papierblatt, ja selbst eine dickere Luftschicht, hält die Strahlung auf, die sich in dieser Hinsicht also wie die α -Strahlen des Radiums (S. 559, Fig. 264) verhält.

Radioblei,
Radio-
wismut.

Silber, Ag.

Synonyma: "Ἄργυρος (*argyros*, das weiße Metall); Luna, Diana (alchemistisch); Argent (*franz.*); Silver (*engl.*); Серебро (*sserebro*, russ.); Plata (*span.*).

Atomgewicht Ag = 107,11. Schmelzpunkt 962°. Siedepunkt 2050°. Spezifisches Gewicht 10,5. Einwertig.

Vor-
kommen.

Silber kommt in der Natur gediegen in regulären Krystallen vor. Kongsberg (Norwegen), Südperu, der Obere See (Staat Michigan), haben vereinzelt zentnerschwere Silberklumpen geliefert. Die wichtigsten Silbererze sind Silberglanz, Silberkupferglanz, Silberhornerz AgCl , Rotgültigerz und Polybasit. Für die Gewinnung des Silbers sind nicht nur die reinen Silbererze, sondern auch sämtliche Bleierze, die meisten Kupferkiese und andere Erzgemische von Bedeutung, in denen das Silber als ständige Verunreinigung vorkommt. Daß das Silber ein sehr verbreitetes Element ist, geht schon daraus hervor, daß Proust es bereits 1787 im Meerwasser auffand.

Gewinnung.

Chlorsilber (Silberhornerz) kann durch metallisches Eisen, Blei, Quecksilber in Silbermetall umgewandelt werden; Erze, welche Schwefelsilber enthalten, werden chlorierend geröstet und dann wie Hornsilber behandelt. Das so gewonnene metallische Silber wird mitunter mit Hilfe von Quecksilber in Form von Silberamalgam gesammelt, welches bei der Destillation Rohsilber hinterläßt. Alles Rohmetall, mag es direkt aus Silbererzen, oder vom Parkesprozeß (S. 675), oder aus der Kupferindustrie (elektrolytischer Silberschlamm) stammen, wird in Blei aufgenommen und dem Treibherde (S. 675) übergeben, wodurch die unedlen Metalle größtenteils entfernt werden; das hinterbleibende Silber enthält außer etwas Blei und Kupfer hauptsächlich noch Edelmetalle (namentlich Gold, Platin, Palladium).

Rein-
darstellung.

Für die technische Darstellung chemisch reinen Silbers sind gegenwärtig im wesentlichen nur zwei Methoden im Gebrauch: das Schwefelsäureverfahren und das elektrolytische Verfahren. Zum Schwefelsäureverfahren wird das Silber granuliert, die Granalien in emaillierten Kesseln mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht und das Silbersulfat mit viel warmem Wasser in Lösung gebracht, wobei die Edelmetalle zurückbleiben. Aus der schwefelsauren Lösung fällt man das Silber durch Eisen und formt aus dem sehr voluminösen hellgrauen Silberschlamm Ziegel, die nach dem Trocknen in einen glühenden Tiegel eingetragen und so unter möglicher Vermeidung der Verflüchtigung eingeschmolzen werden. Zur elektrolytischen Scheidung gießt man das Rohsilber in handgroße Platten, die man in Zeugsäckchen einnäht und dann als Anoden in eine ziemlich stark salpetersaure Silbernitratlösung einhängt, welche durch Zusatz von viel Kupfernitrat noch besser leitend gemacht wird. Drückt man nun mittels des elektrischen Stromes das Silber nach der aus großen, dünnen Silberblechen bestehenden Kathode hinüber, so scheidet es sich unter solchen Umständen bei genügender Stromdichte in losen makroskopischen Krystallen ab, welche durch ein Rührwerk beständig abgestoßen werden, damit sie keinen Kurzschluß verursachen. Nach dem Ablassen des Bades werden sie herausgeschaufelt, mit Wasser abgewaschen und stellen nach dem Trocknen sofort verkaufsfähiges Reinsilber in hervorragend schöner Form dar.

Eigen-
schaften.

Das Silber ist ein weißes Metall von ausgezeichnetem Metallglanze, großer Politurfähigkeit und hellem Klange. Es ist im chemisch reinen Zustande sehr weich, zwar härter wie Gold, aber weicher wie Kupfer und gehört zu den dehnbarsten Metallen. Es ist hämmerbar, läßt sich zu sehr dünnen Blättchen auswalzen (Blattsilber) und zu sehr feinen

Drähten ausziehen. 6 cg Silber geben einen 125 m langen Draht; zugleich besitzt es eine große Zähigkeit, denn ein 2 mm dicker Silberdraht reißt erst bei einer Belastung von 85 kg. Sehr dünn ausgeschlagenes Blattsilber läßt Licht mit blaugrüner Farbe durch. In offenen Gefäßen schmilzt es schon bei 955° (statt bei 962°), weil es aus der Luft Sauerstoff aufnimmt, der beim Erstarren unter Spratzen entweicht. Das gegossene Silber besitzt daher auch eine verhältnismäßig niedrige Dichte von 10,424, die beim Pressen oder Prägen auf 10,556 ansteigt. Das destillierte Metall hat die Dichte 10,575.

Erhitzt man zitronensaures Silber im Wasserstoffstrome auf 100°, so hinterbleibt ein wesentlich aus Silber bestehender Rückstand, der aber beim Behandeln mit Wasser eine intensiv gefärbte Lösung bildet. Dieses kolloidale Silber kann durch Dialyse (S. 475) gereinigt werden. Je nach der Herstellungsweise zeigt es verschiedene Farben: man unterscheidet eine blaue, rote und gelbe Modifikation (Carey Lea, Blake). Am haltbarsten ist das kolloidale Silber bei Gegenwart anderer Kolloidsubstanzen; so erhält man z. B. braune bis grüne Lösungen aus Silbernitratlösung mit Formaldehyd und Wasserglas (Küspert), rote (im reflektierten Lichte olivengrüne) aus Silbernitrat (1/4 g) mit arabischem Gummi (1/2 g), Wasser (200 com) und etwas Hydrazinhydrat (Gutbier). Feste Kolloide, namentlich solche von elementarer Natur, nennt man Sole, ihre Lösungen Hydrosole. Aus Silberhydrosol wird durch Glaubersalz, Salpeter und andere Salze das feste Sol gefällt (ausgesalzen).

Kolloidales Silber.

Sole, Hydrosole.

In fein verteilter und daher ziemlich reaktionsfähiger, nicht kolloidaler, sondern metallischer Form erhält man ein molekulares Silber durch Reduktion von Chlorsilber auf nassem Wege, z. B. durch Behandlung des frisch gefällten Chlorsilbers mit Formaldehydlösung bei Gegenwart von Kaliumkarbonat oder durch Kochen mit Natronlauge unter Zusatz von Traubenzucker. Ein sehr reines Silber erhält man, indem man das feuchte Chlorsilber in einer Tonzelle mit verdünnter Schwefelsäure übergießt und mit Hilfe eines hineingesteckten Platinbleches als Kathode zur Stromerzeugung benutzt. Als Anodenflüssigkeit dient ebenfalls verdünnte Schwefelsäure, in welche die Tonzelle eingetaucht wird; als Anode ein amalgamierter Zinkzylinder (S. 578). Nach ein bis zwei Tagen ist die Reduktion beendet; das graue Silberpulver wird mit destilliertem Wasser abgespült und auf dem Wasserbade getrocknet.

Molekulares Silber.

Das Silber ist gegen Sauerstoff, gegen Ätzalkalien und gegen salpetersaure Alkalien in der Hitze recht beständig; gegen Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure verhält es sich etwa wie das Blei; im kompakten Zustande wird es weder in der Kälte, noch beim Kochen von den verdünnten Säuren angegriffen. Konzentrierte Schwefelsäure löst das Silber, wie das Kupfer, in der Hitze leicht unter Schwefeldioxydentwicklung:

Chemische Eigenschaften.



Salpetersäure löst das Silber bereits in der Kälte unter lebhafter Entwicklung roter Dämpfe. Mit Chlor, Brom, Jod verbindet es sich direkt schon bei gewöhnlicher Temperatur; mit Schwefelwasserstoff reagiert es ebenfalls schon ohne alle Anwendung von Wärme, indem es sich mit einer schwarzen Schicht von Schwefelsilber überzieht. Hierauf beruht

die Tatsache, daß Silbergeräte in schwefelwasserstoffhaltiger Atmosphäre, in der Nähe von Latrinen, in chemischen Laboratorien sowie an Orten, wo schwefelwasserstoffhaltige Quellen dem Erdboden entströmen, sich schwärzen.

Silberlegierungen.

Eine Legierung des Silbers mit Quecksilber findet sich in der Natur als Silberamalgam in Krystallformen des regulären Systems krystallisiert. Dieses Mineral besitzt eine silberweiße Farbe und vollkommenen Metallglanz. Seine Zusammensetzung ist eine wechselnde. Auch künstlich können Silberamalgame leicht dargestellt werden. Die Legierung des Silbers mit Aluminium ist leicht schmelzbar und kann zum Löten des Aluminiums angewendet werden; als Aluminiumlot ist auch eine Legierung von 10 g Aluminium, 10 g 10prozentigem Phosphorzinn, 80 g Zink und 290 g Zinn verwendbar.

Verwendung.

Das reine Silber wird für chemischen Gebrauch zu Silbertiegeln und Silberspateln verarbeitet, welche freilich eine sehr geringe Luft- und Säureechtheit besitzen, aber die Platingeräte durch Widerstandsfähigkeit gegen schmelzendes Alkali übertreffen. Das lösliche kolloidale Silber gewinnt in neuester Zeit ein praktisches Interesse auf medizinischem Gebiete für die Wundbehandlung und findet in Salbenform Verwendung bei septischen und ähnlichen Erkrankungen; die Wirkung beruht auf der Eigenschaft des in den Körpersäften enthaltenen Albumins, das kolloidale Silber bei Gegenwart von Salzen oder Säuren, die es ausfällen würden, in Lösung zu halten und auf diese Weise seine Resorption zu erleichtern. Molekulares Silber dient wegen der großen Affinität des Silbers zu den Halogenen bei der organischen Synthese. Beträchtliche Mengen des Silbers werden auf Silbersalpeter verarbeitet, welcher eine beschränkte Anwendung in der Medizin und eine sehr ausgedehnte in der Photographie zur Herstellung lichtempfindlicher Platten und Papiere findet. Zu häuslichen Geräten wird reines Silber in Europa bis jetzt nicht verarbeitet, da man es für zu weich hält und das Metall bis vor kurzem auch noch zu teuer war. Das zu Esgeräten, Schmucksachen, Scheidemünzen verarbeitete Silber ist mit Kupfer legiert. Früher diente das Silber auch ganz allgemein, wie jetzt noch in Ostasien, als Zahlungsmittel, indem aus dem mit etwa 10 Proz. Kupfer legierten Metall vollwertige Münzen ausgeprägt wurden; der preußische Taler verdankte z. B. seinen Wert lediglich dem Umstande, daß 30 Talerstücke ein Pfund Feinsilber enthielten. Seit Blei und Kupfer im Handel in reiner Form verlangt werden und das in diesen Metallen stets als Verunreinigung vorhandene Silber daher herausgebracht werden muß, da das unreine Blei und namentlich das unreine Kupfer sonst nicht verkäuflich wären, ist die Verwendung des Silbers als Währungsmetall nicht mehr möglich, da es den eigentlichen Edelmetallen nach seinem ganzen chemischen Verhalten, seiner Unbeständigkeit an der Luft, gegen Säuren, ja auch gegen viele Salze nicht zugezählt werden kann und eine zweckentsprechende Verwendung für das nun jährlich in großen Mengen auf den Markt kommende Metall fehlt. Eine solche wird sich erst dann einstellen, wenn der Preis des reinen Silbers es erlaubt, dieses Metall im größeren Maßstabe für den Küchengebrauch heranzuziehen. Für diesen Zweck hat es vor dem Zinn und dem Aluminium einige unleugbare Vorzüge. Silber geht bei den beim häuslichen Gebrauche vorliegenden Bedingungen nur spurenweise in Lösung, und die Silbersalze besitzen überdies eine recht geringe physiologische Wirkung.

Versilberung.

Unedle Metalle oder Legierungen, wie Kupfer, Messing u. a., werden zuweilen mit einer Schicht von Silber überzogen, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben. Bei den silberplattierten Waren

geschieht dies auf mechanischem Wege, indem der Überzug von Silberblech durch Pressen zwischen Walzen in der Glühhitze bewerkstelligt wird.

Die Feuerversilberung besteht darin, daß auf die zu versilbernden Metalle ein Silberamalgam aufgetragen wird, und dieselben dann bis zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt werden, wobei das Silber darauf zurückbleibt. Die kalte Versilberung kann auf trockenem oder nassem Wege bewerkstelligt werden. Ersterer besteht darin, auf die gereinigten Metallflächen ein Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Kreide einzureiben; bei der Versilberung auf nassem Wege werden die mit Salpetersäure gebeizten Metalle mit der Auflösung eines Gemenges von Chlorsilber, Chlornatrium und Weinstein gekocht. Zur Versilberung auf galvanischem Wege benutzt man als Elektrolyten eine Auflösung von Cyankalium in Cyankalium.

Das Versilbern von Glas geschieht ebenso wie das Versilbern von Papier und Karton nicht mehr durch Aufdruck des an der Luft bald schwarz werdenden Blattsilbers, sondern mittels Blattaluminiums. Dagegen gewinnt die Industrie der Silberspiegel eine immer steigende Bedeutung. Gießt man eine ammoniakalische, mit Ätznatron und mit reduzierenden organischen Substanzen (weinsaures Natron, Milchzucker, Aldehydammoniak) versetzte Silbernitratlösung auf eine sorgfältig von jeder Spur Fett und Staub gereinigte Glasplatte, so schmiegt sich das langsam ausfallende metallische Silber der Glasplatte so innig an, daß ein auch für optische Zwecke verwendbarer, sehr vollkommener Spiegel entsteht. Bereits J. Liebig bemühte sich, die Silberspiegel an Stelle der giftigen Quecksilberspiegel (S. 578) für den Hausgebrauch einzuführen; damals vergeblich, denn die frische, natürliche Farbe des im Silberspiegel erscheinenden Bildes widersprach der Mode, die nach einem grünlichen, blassen Aussehen verlangte. Erst im letzten Jahrzehnt des 19. Jahrhunderts ist der warme, rötliche Ton der Silberspiegel zur allgemeinen Würdigung gekommen, und die Quecksilberspiegel sind fast völlig verdrängt.

Silber-
spiegel.

Im Altertume benutzte man ausschließlich Metallspiegel, welche aus bronzearartigen Legierungen hauptsächlich in Brundisium hergestellt wurden. Erst im dritten und vierten Jahrhundert n. Chr. kommen Glasspiegel vor, die auf der Rückseite mit Metallbelag versehen waren. Die Kunst, mit Hilfe von Amalgam gläserne Spiegel herzustellen, ist im Mittelalter besonders in Venedig gefördert worden. In Ostasien werden noch heutzutage für Toilettenzwecke hauptsächlich Metallspiegel benutzt und auch im Abendlande ist die Erzeugung eines guten Spiegelmetalls, wenn nicht mehr für den Hausgebrauch, so doch für wissenschaftliche optische Zwecke von Wichtigkeit. Newton benutzte für den Bau großer Spiegelteleskope eine aus 2 kg Kupfer und 1 kg Zinn bestehende Spiegelbronze. Herschel, Rosse und Brashear wählten noch kupferreichere Bronzen, Schroeder setzte etwas Silber oder Nickel zu. Die Chinesen und Japaner benutzen Spiegelmetalle, die neben 80 Proz. Kupfer etwa 10 Proz. Blei und 10 Proz. Antimon enthalten. Den höchsten Anforderungen an ein gutes Spiegelmetall scheinen diejenigen Aluminium-Magnesiumlegierungen zu entsprechen, welche 80 bis 75 Proz. Magnesium enthalten. Die Untersuchung dieser neuen Spiegelmetalle, welche die Silberspiegel an Luftbeständigkeit weit übertreffen, hat Mach zu der Entdeckung des Magnaliums geführt (vgl. S. 590). Die Haltbarkeit der Silberspiegel läßt sich durch einen elektrolytischen Überzug von Palladium (siehe unten) erhöhen.

Histori-
sches über
Spiegel-
metalle.

Die Weltproduktion an Silber betrug in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts durchschnittlich nur 645 t, stieg im dritten Viertel des Jahrhunderts auf etwa 1500 t, in den achtziger Jahren auf 3000 t

Statisti-
sches.

und betrug in den neunziger Jahren 5000 t, jetzt gegen 6000 t jährlich (vgl. S. 715).

Preisver-
hältnisse.

Der Preis ist natürlich dementsprechend gefallen; 1870 hatte 1 kg Silber noch etwa den Wert von 180 Mark, Ende 1902 dagegen 65 Mark. Ein Taler hat daher nicht viel mehr als eine Mark Metallwert, wenn auch augenblicklich infolge großen Bedarfs in Ostasien (durch den russisch-japanischen Krieg) der Silberpreis wieder etwas gestiegen ist.

Silberoxyd.

Die Existenz eines Silbersuboxyds Ag_2O ist unsicher; was Faraday, Wöhler, von der Pfordten, Guntz, Berthelot dafür hielten, kann auch kolloidales Silber gewesen sein. Das Silberoxyd, $Ag_2O = 230,1$, bildet sich bei der Einwirkung von Sauerstoff unter etwa 15 Atmosphären Druck auf metallisches Silber bei 300° als schwarzbraunes Pulver vom spezifischen Gewicht 7,2 bis 8,2, welches beim Erhitzen unter gewöhnlichem Drucke wieder zerfällt. Ein Silbersuperoxyd, $AgO = 123,0$, erhält man durch Einwirkung von Ozon auf Silber (S. 112, 115) sowie durch Vermischen von Silbernitrat mit einem Persulfat in wässriger Lösung. Es bildet schwarze, metallglänzende Oktaëder, oder ein schwarzes, krystallinisches Pulver, welches beim gelinden Erwärmen allen Sauerstoff verliert und mit brennbaren Körpern, wie Schwefel und Phosphor, explodiert. In saurer Flüssigkeit oxydiert es Ammoniak zu Salpetersäure, Oxalsäure zu Kohlendioxyd, Benzol zu Chinon und weiter zu Maleinsäure (Kempf).

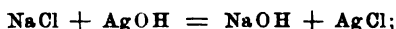
Silbersuper-
oxyd.

Silber-
hydroxyd.

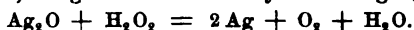
Silberhydroxyd $AgOH$ fällt als weißer Niederschlag beim Zugeben von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Silbernitratlösung bei -40° . Bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt, färbt sich das Silberhydroxyd sofort schwarz, indem es teilweise unter Wasserverlust in Silberoxyd Ag_2O übergeht; diese Umsetzung wird aber erst bei 100° einigermaßen vollständig; bei 50° getrocknetes „Silberoxyd“ enthält noch 2,3 Proz. Wasser. In viel Wasser löst sich das Silberoxyd (etwa 1 g in 3 Litern) auf unter Bildung einer farblosen Lösung von Silberhydroxyd:



Diese Silberhydroxydlösung reagiert, wie diejenige des Thalliumhydroxyduls, stark alkalisch, fällt aus vielen Metallsalzen die Hydroxyde oder Oxyde der betreffenden Metalle aus und zersetzt sogar Chlornatriumlösung unter Bildung von Ätznatronlauge und unlöslichem Chlorsilber:



daher dient das Silberoxyd zur Abscheidung der stärksten Basen (z. B. Ammoniumbasen) aus ihren Halogenverbindungen. Mit Wasserstoffsuperoxyd (S. 156) reagiert das Silberoxyd wie folgt (Baeyer):



Silber und
Stickstoff.

Stickstoffsilber AgN_3 ist das charakteristischste Salz der Stickwasserstoffsäure HN_3 (S. 207), unlöslich und käsig wie Chlorsilber, beim vorsichtigen Erhitzen schmelzbar, aber sogleich nach dem Zusammenschmelzen mit furchtbarer Gewalt detonierend. Auch eine Silberverbindung, welche außer Stickstoff noch Wasserstoff enthält, das Knallsilber Berthollets, hat ähnliche explosive Eigenschaften; man vermutet in diesem schwer analysierbaren Körper ein Silberamid $AgNH_2$.

Knallsilber.

Darstellung
des Knallsilbers.

Wenn man Silberoxyd mit konzentriertem kaustischem Ammoniak digeriert, so verwandelt es sich in ein schwarzes, zuweilen krystallinisches Pulver, welches im höchsten Grade explosiv ist und durch bloße Reibung, durch Stoß u. dgl., in trockenem Zustande schon durch die bloße Berührung mit einer Federtafel explodiert, dabei die Gefäße, in denen es enthalten ist, zerschmetternd. Man muß deshalb bei seiner Bereitung mit großer Vorsicht verfahren. Man erhält Knallsilber auch durch Auflösen von frisch gefälltem Chlorsilber in Ammoniak und Zusatz von reinem kaustischem Kali. Das sich auf die eine oder andere Weise ausscheidende Pulver muß auf kleine Filter verteilt werden (vgl. über Knallsilber auch S. 696).

Untersalpetrigsaures Silber.

Zur Darstellung des untersalpetrigsauren Silbers (Silberhyponitrits) $\text{AgON}=\text{NOAg}$ werden nach Kirschner 50 g hydroxylamindisulfonsaures Kalium (oximidosulfonsaures Kalium, vgl. S. 282) mit 35 ccm Wasser aufgekocht, in Eiswasser abgekühlt, 10 ccm eiskalte konzentrierte Natronlauge (1:1) vorsichtig zugefügt, nach erfolgter Reaktion 90 ccm derselben Natronlauge auf einmal zugegeben und eine halbe Stunde auf 50° erwärmt. Wenn sich wenig Stickoxydul mehr entwickelt, gießt man die Salzmasse in 1 Liter Wasser, gibt gelbes Quecksilberoxyd zu, so lange es sich in schwarzes Quecksilber verwandelt, saugt ab, verdünnt auf vier Liter und fällt mit 50 proz. Silbernitrat. — Auch durch Reduktion von Natriumnitrit mit Natriumamalgam und Fällen der mit Salpetersäure neutralisierten, mit Quecksilberoxyd von Hydroxylamin befreiten Lösung mit Silbernitrat erhält man Silberhyponitrit, welches durch Waschen mit heißem Wasser, Lösen in eiskalter verdünnter Salpetersäure und Ausfällen mit Ammoniak gereinigt werden kann. Das intensiv gelbe, schwer lösliche Salz (S. 196) dient zum Nachweis und zur Darstellung der untersalpetrigen Säure (S. 195); es fällt direkt heraus, wenn man eine mit Natriumacetat versetzte Silbernitritlösung mit einer ätherischen Lösung von untersalpetriger Säure schüttelt.

Silbernitrit.

Das Silbernitrit AgNO_2 fällt beim Zusammenbringen warmer konzentrierter Lösungen von Silbernitrat und Natriumnitrit als weißes krystallinisches Pulver und bildet sich auch beim Kochen von Silbernitratlösung mit Silberpulver. Es ist in heißem Wasser ziemlich leicht, aber nicht ohne Zersetzung löslich und krystallisiert aus warm bereiteten Lösungen in großen rhombischen Prismen.

Silbernitrat.

Silbernitrat oder Silbersalpeter AgNO_3 erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Silber in konzentrierter Salpetersäure und Abdampfen der erhaltenen Lösung zur Krystallisation. Der Silbersalpeter bildet große, farblose, durchsichtige Krystalle des rhombischen Systems (Fig. 296) vom spezifischen Gewicht 4,33, die sich bei Gegenwart organischer Substanzen am Lichte schwärzen. Er ist in Wasser leicht löslich.

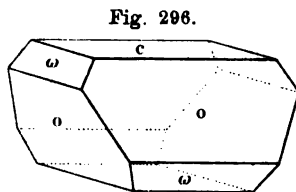


Fig. 296.

Silbersalpeter.

$$c = (001), o = (111), \omega = (\bar{1}\bar{1}1).$$

Löslichkeit.

Physiologische Wirkung.

100 g eiskaltes Wasser lösen 122 g, 100 g heißes Wasser 1110 g Silbernitrat; 100 g heißen Weingeistes lösen 25 g. Die Lösungen machen auf der Haut schwarze, bleibende Flecken, indem das in die tierischen Gewebe eindringende Nitrat durch dieselben reduziert wird und metallisches Silber sich ausscheidet. Aus demselben Grunde schwärzt es auch bei inner-

Argyrie.

lichem Gebrauche die Haut (mitunter auch die Zähne) allmählich und gleichmäßig, was in ärztlicher Beziehung wohl zu beachten ist; bei einem Gesamtverbrauch von 15 bis 30 g Silbernitrat kann Argyrie eintreten, d. h. eine schiefergraue bis blauschwarze Färbung namentlich der dem Lichte ausgesetzten Körperteile. Die Argyrie ist nicht heilbar. — Silbernitrat schmilzt bereits bei 198°; das geschmolzene Salz führt wegen seiner Ätzwirkungen auch den Namen Höllestein (*Lapis infernalis*). Der Schmelzpunkt wird durch Zusatz anderer Salze noch sehr stark herabgedrückt: eine Mischung gleicher Gewichte Thallonitrat (S. 604) und Silbernitrat schmilzt z. B. schon bei 75°. Die im Wasserbade herstellbare Schmelze hat das spezifische Gewicht 5,0, ist mit Wasser in jedem Verhältnis mischbar und leistet daher gute Dienste zur Scheidung von Mineralien durch das spezifische Gewicht (Retgers).

Verwendung zur Scheidung von Gesteinen.

Höher oxydierte Nitrate.

Auch höher oxydierte Nitrate des Silbers sind bekannt. Bei der Elektrolyse einer Silbernitratlösung bilden sich an der Anode Krystalle der Zusammensetzung $2 \text{Ag}_2\text{O}_4 + \text{AgNO}_3$ (Tanatar). Auch löst sich Silbersuperoxyd in Salpetersäure ohne Zersetzung zu einer tiefbraunen Flüssigkeit.

Schwefelsilber.

Schwefelsilber Ag_2S findet sich als Silberglanz, ein im regulären System kristallisierendes Mineral von schwachem Metallglanze und schwärzlichgrauer Farbe, kommt auch amorph als Silberschwärze vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Schwefel und Silber, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällen einer Auflösung eines Silbersalzes durch Schwefelwasserstoffgas. Auch metallisches Silber zersetzt Schwefelwasserstoff schon in der Kälte; hierauf beruht die Schwärzung des Silbers in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und beim Kochen von schwefelhaltigen Speisen, z. B. Eiern in Silbergefäßen. Einen derartigen schwarzen Überzug von Schwefelsilber erzeugt man auf silbernen Schmuckgegenständen mitunter auch künstlich durch Eintauchen in eine Lösung von Schwefelleber (S. 499); solche geschwärzten Sachen werden von Laien unrichtigerweise als „oxydiertes Silber“ bezeichnet. Schwefelsilber ist, im Gegensatz zu den Schwefelverbindungen der eigentlichen Edelmetalle und des Quecksilbers, in Salpetersäure leicht löslich.

Rotgültigerz.

Salzartige Verbindungen (Thiosalze) von Schwefelsilber mit Schwefelarsen und Schwefelantimon kommen in der Natur als Rotgültigerz vor. Ein dem Silbersuperoxyd entsprechendes höheres Sulfid Ag_2S wird als sammetbraunes amorphes Pulver erhalten, wenn man eine Lösung von Silbernitrat in Benzonnitril mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff versetzt (Hantzsch). Beim Erhitzen schmilzt es unter Blasenwerfen zu einer roten Flüssigkeit.

Silbersulfid

Silbersulfid Ag_2S_2 ist ein weißer, in Wasser und in schwefliger Säure fast ganz unlöslicher Niederschlag und zersetzt sich schon bei 100°.

Silbersulfat.

Silbersulfat Ag_2SO_4 erhält man durch Lösen von Silber in heißer konzentrierter Schwefelsäure und Abrauchen der überschüssigen Schwefelsäure; es verträgt sehr hohe Temperatur, besitzt das spezifische Gewicht 5,41 und bildet kleine, glänzende Krystalle des rhombischen Systems, die sich in Wasser ziemlich schwer auflösen (100 g Wasser nehmen in der Kälte nur 0,5 g, in der Hitze 1,45 g Silbersulfat auf).

Chlorsilber AgCl kommt im Mineralreiche als Hornsilber oder Silberhornerz namentlich in Würfeln krystallisiert vor, bildet aber meist derbe, durchscheinende, perlgraue bis blaßblaue Massen. Auch im Meerwasser ist eine freilich sehr geringe Menge von Chlorsilber in gelöstem Zustande enthalten. Das Chlorsilber besitzt das spezifische Gewicht 5,5; durch Fällung eines Silbersalzes mit Chlorwasserstoffsäure dargestellt, ist es ein käsiger, weißer Niederschlag, der sich beim Trocknen in ein weißes Pulver verwandelt. Dem Lichte, namentlich dem Sonnenlichte ausgesetzt, wird es durch teilweise Reduktion schnell violett und endlich schwarz. Von dieser Empfindlichkeit gegen das Licht zieht man in der Photographie Nutzen. Erhitzt, schmilzt es bei 487° zu einer gelben Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer gelbgrauen, zähen, hornartigen, krystallinisch-faserigen Masse erstarrt. Chlorsilber.

In Wasser ist Chlorsilber so gut wie unlöslich, löst sich aber leicht in wässrigem Ammoniak auf; aus dieser Lösung scheidet es sich beim Verdunsten in oktaëdrischen Krystallen ab; auch durch Salpetersäure wird es aus der ammoniakalischen Lösung niedergeschlagen, da es in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Von konzentrierter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen, auch in Kochsalz- und Salmiaklösung ist es etwas löslich. Es ist ferner in unterschwefligsaurem Natrium leicht löslich, indem es sich dabei in ein Doppelsalz von unterschwefligsaurem Silbernatrium und in Chlornatrium umsetzt. Diese Auflösung kann man zur Versilberung von Eisen, Kupfer und Messing anwenden. — Durch Zink oder Eisen wird das Chlorsilber in Berührung mit säurehaltigem Wasser leicht reduziert, ebenso durch Schmelzen mit kohlensaurem Kalium; in frisch gefälltem Zustande durch Kochen mit Kalilauge und Traubenzucker oder Milchsucker (S. 689). Löslichkeit.

Bromsilber AgBr wurde in Mexiko als Mineral aufgefunden, welches den Namen *Plata verde* oder grünes Silber erhielt. Es bildet kleine Krystalle des regulären Systems, oder krystallinische Krusten von blaß-olivengrüner Farbe. Durch Fällung eines Silbersalzes mit Bromkalium dargestellt, bildet es einen gelblichen Niederschlag, der sehr leicht zu einer gelben Masse schmelzbar ist. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnter Schwefelsäure, löslich aber in Ammoniak und in Thio-sulfaten. Am Lichte wird es durch Reduktion violett; durch Chlor wird es unter Freiwerden des Broms in Chlorsilber verwandelt. Bromsilber.

Jodsilber AgJ , in mehreren Silbererzen Mexikos aufgefunden, bildet dünne, biegsame, perlgraue Blättchen. Künstlich, durch Fällung einer Auflösung von salpetersaurem Silber mit Jodkalium erhalten, stellt es einen gelblichweißen Niederschlag dar, der in Wasser unlöslich und in verdünnter Salpetersäure kaum löslich ist. Nur in wasserfreiem flüssigem Ammoniak löst es sich, nicht in wässrigem, wodurch man das Jodsilber vom Chlor- und Bromsilber unterscheiden und trennen kann. Jodsilber.

Es ist leicht schmelzbar, verändert sich am Lichte, aber nicht so rasch wie Chlorsilber, und wird durch Erhitzen im Chlorgasstrom in Chlorsilber umgesetzt. In Jodkalium löst es sich zu einem Doppelsalze auf. Das Jodsilber zeichnet sich durch eine hervorragende Beständigkeit aus. Verwandelt

man z. B. ein jodsilberhaltiges Chlorsilber mit Formaldehyd und Kaliumkarbonat (S. 689) in molekulares Silber und löst dieses in Salpetersäure, so hinterbleibt alles Jodsilber in unverändertem Zustande (Vanino und Hauser).

Silberperjodate.

Saures überjodsaures Silber $\text{Ag}_2\text{H}_2\text{J}_2\text{O}_6$ entsteht aus dem entsprechenden Natriumsalz (S. 529) mit Silbernitrat bei Gegenwart freier Salpetersäure und geht bei Behandlung mit viel Wasser (S. 328) in das ganz unlösliche neutrale Perjodat $\text{Ag}_3\text{J}_2\text{O}_6$ über.

Silber und Fluor.

Silbersubfluorür Ag_2F scheidet sich bei der Elektrolyse von Fluorsilber zwischen Silberelektroden an der Anode in krystallinischen bronzenfarbenen Blättchen ab, bildet sich auch beim Erwärmen einer konzentrierten Fluorsilberlösung mit Silberpulver; mit viel Wasser zersetzt es sich leicht wieder mit spontaner Erwärmung unter Abscheidung von metallischem Silber. Das Fluorsilber AgF ist den anderen Halogenverbindungen des Silbers ebenso unähnlich wie z. B. das Fluorcalcium dem Chlorcalcium. Silberoxyd oder Silberkarbonat löst sich sehr leicht in Flußsäure auf, und beim Abdampfen hinterbleibt das Fluorsilber als äußerst zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche, bei 435° schmelzende Masse vom spezifischen Gewicht 5,85. Aus konzentrierter Lösung erhält man zerfließliche Krystalle von Fluorsilber mit 1 oder 2 Mol. Krystallwasser.

Silber mit Phosphor, Arsen, Antimon.

Gasförmiger Phosphorwasserstoff, Arsenwasserstoff, Antimonwasserstoff fallen Silberlösungen. In ganz konzentrierten Silbernitratlösungen entstehen gelbe Niederschläge von komplexer Zusammensetzung [vgl. Arsensilbernitrat $\text{Ag}_3\text{As}(\text{NO}_3)_3$, S. 376], die durch Wasser unter Abscheidung von Phosphorsilber (S. 355), Arsensilber, Antimonsilber zersetzt werden; nur das letztere ist gegen überschüssige Silbernitratlösung beständig (S. 376 und 392).

Antimonsilber von der Zusammensetzung Ag_3Sb , zuweilen auch silberreicher, kommt als silberweißer Dyskrasit oder Spießglanzsilber vom spezifischen Gewicht 9,4 bis 10,0 in der Natur vor. Über die Phosphate des Silbers ist bereits ausführlicher gesprochen worden (S. 366); dem gelben Silberphosphat Ag_3PO_4 entspricht ein braunes Silberarseniat Ag_3AsO_4 , welches beim Umkrystallisieren aus wässerigen Arsensäurelösungen in fast schwarzen, glänzenden, regulären Krystallen herauskommt und beim Erhitzen zu einer braunen Flüssigkeit schmilzt.

Silberkarbonat.

Silberkarbonat Ag_2CO_3 wird durch Fällung eines löslichen Silbersalzes mit kohlensaurem Natrium oder Kalium dargestellt und bildet ein blaßgelbes, am Lichte und bei gelindem Erwärmen durch Reduktion sich schwärzendes, in Wasser unlösliches Pulver, oder zitronengelbe Nadeln. Geglüht hinterläßt es metallisches Silber.

Knallsaures Silber.

Knallsaures Silber (Silberfulminat) $\text{C}\equiv\text{N}-\text{OAg}$ wird in ganz analoger Weise wie Knallquecksilber (S. 583) erhalten. Dieses Salz, noch explosiver als das Quecksilbersalz der Knallsäure, darf mit dem Knallsilber Berthollets (S. 692) nicht verwechselt werden.

Silber mit Silicium, Germanium.

Kieselsäure und Silikate greifen das Silber in der Glühhitze bei Luftzutritt sehr leicht an unter Bildung von gelbem Silbersilikat. Mit Germanium bildet das Silber ein Thiosalz, den Argyrodit (S. 482, 484).

Silberdichromat und -chromat.

Gegen Chromsäure verhält sich das Silber ähnlich wie gegen Überjodsäure: bei Gegenwart freier Salpetersäure bildet sich purpurrotes Silberdichromat $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, welches beim Digerieren mit Wasser

Chromsäure abgibt und dabei in grünschwarzes Silberchromat Ag_2CrO_4 übergeht. Das Dichromat krystallisiert in Blättchen, das Monochromat in sehr kleinen rhombischen Kryställchen (Autenrieth).

Um echtes Silber oder einen echten Silberüberzug auf Metallen von silberähnlichen Legierungen zu unterscheiden, bringt man auf den vorher mit Weingeist gereinigten Gegenstand einen Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von Kaliumdichromat in Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,2. Handelt es sich um echtes Silber, so hinterbleibt nach dem Abspülen mit Wasser ein blutroter, in Ammoniak löslicher Fleck von chromsaurem Silber. Bei schwachen Versilberungen ist die Probeflüssigkeit mit dem gleichen Volumen Wasser zu verdünnen (Buchner), da sich sonst die geringe Menge von Silberchromat in der Salpetersäure wieder auflöst. Kleine Metallwaren, die auf eine meist sehr schwache Versilberung zu prüfen sind, behandelt man mit einigen Tropfen einer salpetersäurehaltigen Schwefelsäure (5 Tropfen konzentrierter Salpetersäure auf 10 ccm destillierte Schwefelsäure), welche schon in der Kälte die Silberschicht auflöst, so daß nach kurzer Zeit die Farbe der Unterlage zum Vorschein kommt. Man gießt die konzentrierte Säure ab, verdünnt sie mit dem doppelten Volumen Wasser und prüft sie auf einen Silbergehalt durch Zugabe eines Tropfens stark verdünnter (1:10) Salzsäure (Munkert).

Unterscheidung echt versilberter Waren von silberähnlichen Legierungen.

Kupfer, Cu.

Synonyma: Χαλκός (*chalkos, Erz*); *Aes cypricum, Cuprum (lat.)*; *Venus (alchemistisch)*; *Cuivre (franz.)*; *Copper (engl.)*; *Мѣдь (mjädj, russ.)*; *Cobre (span.)*.

Atomgewicht Cu = 63,12. Schmelzpunkt 1084°. Siedepunkt 1500°. Spezifisches Gewicht 8,8 bis 8,9. Ein- und zweiwertig.

Kupfer findet sich in der Natur gediegen an sehr verschiedenen Stellen Europas und Asiens, die größten Massen metallischen Kupfers sind aber in den Vereinigten Staaten am Oberen See entdeckt worden. Es krystallisiert regulär (S. 87, Kl. 1), doch sind die Krystalle meist stark verzerrt. Außerdem kommt das Kupfer gebunden in Form sehr zahlreicher Erze vor, von denen die wichtigsten Kupferkies, Buntkupfererz, Kupferglanz, Rotkupfererz und Malachit sind.

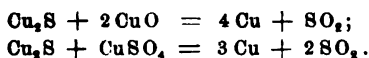
Vorkommen.

Auch in Pflanzen kommt Kupfer vor, und zwar bis zu 560 mg im Kilogramm Trockensubstanz; Polycarpaea spiriostylis liebt das Kupfer so, daß sie in Nordqueensland „Copperplant“ genannt und aus ihrem Vorkommen auf die Anwesenheit von Kupferablagerungen im Boden geschlossen wird. Selbst in tierischen Substanzen (z. B. in den Austern von Cornwall) findet man nicht selten etwas Kupfer. Die roten Schwungfedern des Bananenfressers (Turaco) verbrennen mit grüner Flamme, denn ihr roter Farbstoff enthält 5,9 Proz. Kupfer.

Für die Gewinnung des Kupfers aus reichen Erzen wird ein trockener, für die Verarbeitung der kupferarmen Erze ein nasser Weg eingeschlagen. Zur Verhüttung auf trockenem Wege röstet man die geschwefelten Erze unvollständig, so daß ein Teil des Schwefels darin bleibt; beim reduzierenden Schmelzen mit Silikaten geht dann das Eisen als Ferrosilikat in die Schlacke, während das Kupfer wegen seiner

Gewinnung.

größeren Verwandtschaft zum Schwefel sich als schweres Kupfersulfür unterhalb der geschmolzenen Schlacke glühflüssig ansammelt. Dieses rohe, meist noch viel Schwefeleisen enthaltende Kupfersulfür führt den hüttenmännischen Namen Rohstein und muß meist durch nochmaliges Rösten und reduzierendes Schmelzen mit Quarz oder Silikaten in reineres Kupfersulfür (Spurstein, Konzentrationsstein) übergeführt werden. Der Spurstein wird nunmehr vollständig zu Kupferoxyd abgeröstet und dieses durch Reduktion in metallisches Kupfer verwandelt. Oder man röstet das Kupfersulfür nur zur Hälfte ab und erhitzt das Reaktionsprodukt bei Luftabschluß, wobei zwischen Sulfür, Oxyd und Sulfat ähnliche Reaktionen platzgreifen, wie wir sie beim Blei (S. 674) bereits kennen gelernt haben:



Das so erhaltene Schwarzkupfer mit etwa 90 Proz. Cu wird nochmals oxydierend mit Silikaten und dann reduzierend geschmolzen, bis man das Garkupfer oder Rosettenkupfer erhält, welches weniger mit leicht oxydierbaren Metallen verunreinigt ist.

Zement-
kupfer.

Auf nassem Wege gewinnt man metallisches Kupfer, indem man die zerkleinerten und teilweise abgerösteten armen Kiese in durchfeuchtetem Zustande der Oxydation an der Luft überläßt. Es bilden sich Ferrisulfatlaugen, welche die Lösung des Kupfers begünstigen. Man fällt das Kupfer aus den Laugen durch Eisenabfälle (Zementkupfer) und benutzt die so entstehenden Ferrosulfatlösungen nach der Oxydation an der Luft immer wieder zur Extraktion der rottenden Kiese.

Rein-
darstellung.

Die Reindarstellung des Kupfers geschieht ganz ähnlich wie diejenige des Silbers (S. 688) auf elektrolytischem Wege. Man geht zweckmäßig bei dem elektrolytischen Prozesse von einem nach hüttenmännischem Verfahren bereits möglichst vollkommen gereinigten Metall aus, also besser von Garkupfer als von Schwarzkupfer, gießt es in große Platten, welche mehrere Doppelzentner schwer sind, hängt diese als Anoden in eine Kupfervitriollösung und drückt das Metall durch den Strom an die Kathode hinüber (vgl. S. 45), welche aus ganz dünnem, eingefettetem Kupferblech besteht. Die sich hier bildenden Kupferplatten können nach dem Herausheben von den dünnen Kupferblechen abgelöst werden und sind nun ganz rein.

Silber, Gold, Kupfersulfür, Antimon, Zinn, Wismut fallen als schwarzer Anodenschlamm zu Boden. Arsen geht teilweise als Arsensäure in Lösung; das Bad, welchem zur wohlfeilen Erhöhung der Leitfähigkeit große Mengen von Ferrisulfat zugegeben werden (Laugen von der nassen Kupfererzverarbeitung), wird von Zeit zu Zeit abgelassen und aufgeköcht, wobei Ferriarseniat ausfällt; das so gereinigte Bad kann dann weiter benutzt werden.

Physikali-
sche Eigen-
schaften.

Das Kupfer ist ein Metall von sehr charakteristischer Farbe, die gewöhnlich kupferrot genannt wird, aber verschiedene Nuancen zeigt.

So ist die Farbe des auf galvanoplastischem Wege abgeschiedenen Kupfers anfänglich hell fleischrot, wird aber allmählich dunkler. Es hat vollkommenen Metallglanz, ist sehr politurfähig und bei einem hohen Grade von Festigkeit sehr geschmeidig; es läßt sich hämmern, auswalzen und zu Drähten ausziehen, die eine sehr große Zähigkeit besitzen; während z. B. ein 2 mm dicker Bleidraht schon bei einer Belastung von 9 kg reißt, reißt ein ebenso dicker Kupferdraht erst bei einer Belastung von 140 kg. Beim Schmelzen absorbiert das Kupfer verschiedene Gase (Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd) und gibt sie beim Erkalten unter Spratzen wieder ab.

An trockener Luft ziemlich beständig, oxydiert es sich an feuchter an der Oberfläche recht rasch, indem es sich mit einem grünen Überzuge, der sogenannten Patina (basisch-kohlensaurem Kupfer) bedeckt. Diese Oxydation wird durch die Gegenwart saurer Dämpfe sehr beschleunigt. Wird es an der Luft zum Glühen erhitzt, so oxydiert es sich ebenfalls und überzieht sich mit einer braunschwarzen, in Schuppen abspringenden Rinde: dem sogenannten Kupferhammerschlag, einem Gemenge von Kupferoxydul und Kupferoxyd.

Chemische
Eigen-
schaften.

Da alle löslichen Verbindungen des Kupfers einen sehr unangenehmen Geschmack besitzen, so ist es für die häusliche Verwendung des Kupfers wichtig, zu wissen, daß die Oxydation des Kupfers an der Luft durch organische Säuren, durch Fette und fette Öle, durch Ammoniak und durch verdünnte Alkalien sehr befördert wird; auch kochsalzhaltiges Wasser greift das Kupfer rasch an. Kupferlegierungen werden von den genannten Körpern ebenfalls angegriffen. Die Gegenwart der atmosphärischen Luft ist aber dabei notwendig und hieraus erklärt es sich, warum Milch, Bier, Wein, Fleischbrühe, Fett, Gelées u. dgl. kupferhaltig werden, wenn sie in Kupfergeschirren aufbewahrt werden, während, wenn darin die Stoffe bei abgehaltener Luft gekocht werden, sie kein oder nur spurenweise Kupfer aufnehmen.

Das Kupfer zersetzt das Wasser, auch bei Gegenwart von Säuren, weder bei gewöhnlicher Temperatur noch beim Kochen; auch in Weißglühhitze nur sehr wenig. Es ist in verdünnter Schwefelsäure nicht löslich; konzentrierte löst es unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zu schwefelsaurem Kupfer, Salpetersäure zu salpetersaurem Kupfer unter Entwicklung von Stickoxydgas; Chlorwasserstoffsäure, namentlich bei Gegenwart von Platin, zu Kupferchlorür unter Entwicklung von Wasserstoffgas. Bei Luftzutritt ist es auch in kaustischem Ammoniak mit blauer Farbe löslich. Es bildet sich dabei salpetrigsaures Kupferammonium und salpetrigsaures Ammonium. Mit Chlor verbindet es sich, ebenso auch mit Schwefel in der Hitze, unter Feuererscheinung.

Lösliche Kupfersalze können in größeren Dosen Erbrechen erzeugen und giftig wirken, die tödliche Dosis liegt aber sehr hoch: ein erwachsener Mensch ist noch nach der Aufnahme von 150 g Kupfervitriol, ein Kind von 4½ Jahren nach Aufnahme von 18 g Kupfervitriol wieder genesen. Eine chronische Kupfervergiftung kommt bei Menschen überhaupt nicht vor; die Furcht vor kupferhaltigen Nahrungsmitteln ist daher zweifellos übertrieben. Zu beanstanden ist indessen ein direkter Zusatz von Kupfersalzen zu Nahrungsmitteln, wie er beim Brote zur Erhöhung der Backfähigkeit vorkommen

Physiolo-
gische Wir-
kung.

soll, und das mit Kupfervitriollösung gebeizte Saatgetreide darf nicht etwa nachträglich zu Nahrungszwecken in den Handel gebracht werden.

Statistisches.

Im Jahre 1888 betrug die Weltproduktion an Kupfer 275 000 t, im Jahre 1900 486 000 t, 1904 aber 639 000 t: die Zunahme der Produktion ist namentlich auf Rechnung des ständig wachsenden Konsums von Kupfer für elektrische Leitungen, Kabel, Dynamomaschinen zu setzen.

Der Preis des Kupfers betrug 1855 für 100 kg 235 Mark, im Jahre 1897 rund 100 Mark, stieg zum Anfang des neuen Jahrhunderts fast auf das Doppelte und ist jetzt 120 Mark. Da das elektrolytische Kupfer infolge seiner Reinheit den Strom doppelt so gut leitet als ordinäres Garkupfer, so war eine Zeit lang der Preis des reinen Kupfers außerordentlich viel höher als derjenige des gewöhnlichen; jetzt hat sich aber diese Differenz infolge der zahlreichen Anlagen für elektrolytische Kupferreinigungen wieder ziemlich vollständig ausgeglichen.

Kupferlegierungen.

Die Legierungen des Kupfers zeichnen sich meist durch vorzügliche metallurgische Eigenschaften (Festigkeit, Härte, Zähigkeit, Politurfähigkeit, Gießbarkeit, Dehnbarkeit), sowie durch schöne, goldähnliche oder silberähnliche Färbung aus.

Rotguß, Messing.

Bei den billigen und leicht gießbaren Kupferzinklegierungen unterscheidet man Rotguß (Tombak) mit höchstens 18 Proz. Zink von dem Gelbguß (Messing) mit 18 bis 50 Proz. Zink; das gegen Seewasser widerstandsfähige Muntzmetall enthält 60 Proz. Kupfer nebst 40 Proz. Zink. Kupferamalgam ist eine plastische Masse, die von Zahnärzten zum Plombieren der Zähne angewendet wird. Legierungen von Aluminium mit Kupfer (Stahlbronze) sind durch große Härte und Zähigkeit ausgezeichnet. Eine hellgelbe Legierung von 10 Proz. Aluminium und 90 Proz. Kupfer findet daher zur Herstellung von astronomischen und geodätischen Instrumenten, von Tischgeräten, Dessertmessern usw. Anwendung. Die 49 Proz. Aluminium enthaltende Verbindung Cu, Al, ist spröde wie Glas, in Salpetersäure wenig löslich, kristallisiert in silberglänzenden Spießen (O. Brunck). Eine zinkhaltige Eisenlegierung des Kupfers ist das Deltametall. Beim Zusammenschmelzen mit wenig Nickel geht die rote Farbe des Kupfers verloren; auf dieser Eigenschaft beruht die Erzeugung zahlreicher Silberimitationen; auch bei den Nickelmünzen ist der Hauptbestandteil Kupfer (S. 636). Packfong und Neusilber (Argentan) sind Legierungen von Kupfer, Zink und Nickel; Alfenide ist eine Legierung, die zwar aus denselben Bestandteilen, aber in anderen Gewichtsverhältnissen besteht. Chinasilber oder Christoffmetall ist versilbertes Argentan.

Deltametall.

Silberimitationen.

Mangankupfer, auf Zusatz von Zink Manganbronze genannt, wird an Stelle des Neusilbers verwandt. Zu den edelsten Legierungen des Kupfers gehören die Kupferzinnlegierungen, welche als Bronzen im engeren Sinne bezeichnet werden. Geschützbronze enthält 9 bis 10 Proz. Zinn, Glockenmetall 20 bis 25 Proz. Zinn, Spiegelbronze 32 Proz. Zinn. Der Statuenbronze wird zur Erniedrigung des Schmelzpunktes Zink zugesetzt; auch Münzenbronze, Similigold, Talmigold, Mannheimergold enthalten Kupfer, Zinn und Zink. Britanniametall ist gewöhnlich eine Legierung von Kupfer (0 bis 3 Proz. Cu), Zinn (90 bis 92 Proz. Sn) und Antimon (8 bis 9 Proz. Sb). Mit Silber läßt sich das Kupfer in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Diese Legierungen sind bis zu $\frac{1}{4}$ Kupfergehalt weiß, bei mehr Kupfer aber rötlich. Die für Münzen und Silbergeräte angewendeten Legierungen des Silbers mit Kupfer müssen einen bestimmten

Kupfer-Silberlegierungen.

Gehalt an Silber haben, der in den verschiedenen Kulturländern gesetzlich geregelt ist. Der Silbergehalt dieser Kupferlegierungen wird meist in Tausendsteln angegeben. Unsere deutschen silbernen Scheidemünzen enthalten $\frac{900}{1000}$ Silber und $\frac{100}{1000}$ Kupfer (über ihr Gewicht s. bei Gold). Man erteilt den Silberkupferlegierungen das Ansehen reinen Silbers und einen höheren Glanz durch das sogenannte Weißsieden. Dieses besteht darin, daß man die Legierung bis zur Rotglut erhitzt, wobei sich das Kupfer oberflächlich oxydiert, und sie hierauf mit verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure kocht, wobei Kupferoxyd sich auflöst. Die matte Silberfläche wird dann durch Polieren wieder glänzend gemacht.

Die Anwendung des Kupfers reicht überall in prähistorische Zeiten zurück. Von seinen Legierungen haben Messing und Bronze ebenfalls eine mehrtausendjährige Geschichte. Geschichtliches.

Die Bereitung des Messings (*ὀρείχαλκος*, aurichalcum) scheint sich zuerst auf ein hier und da vorkommendes natürliches Messingerz (Aurichalcit, Messingblüte) gegründet zu haben, welches beim Verhütten direkt die Kupferzinklegierung gibt. Später wurde Galmei (S. 574) oder Ofenbruch zur Messingbereitung benutzt, lange bevor die hüttenmännische Herstellung des Zinks bekannt war (S. 572). Elektrolytkupfer für technische Zwecke kommt in größeren Mengen seit 1878 auf den Weltmarkt (Oker, Mansfeld); jetzt wird ein beträchtlicher Teil des Metalles selbst an den entlegensten Produktionsstätten, z. B. in Japan, wo es an Wasserkräften nicht mangelt, an Ort und Stelle elektrolysiert. Erst in den letzten 20 Jahren hat sich die Kupferzeugung in den Vereinigten Staaten entwickelt, und zwar so mächtig, daß gegenwärtig die größere Hälfte alles gewonnenen Kupfers aus Nordamerika stammt.

Kupferoxydul, $\text{Cu}_2\text{O} = 142,12$, kommt als Rotkupfererz in cochenille- bis karminroten, zuweilen durchscheinenden Oktaëdern oder in derben, blätterigen oder körnigen Massen vor und ist eines der vorzüglichsten, aber zugleich selteneren Kupfererze. Kupferoxydul.

Man erhält es am einfachsten durch Schmelzen von Kupferchlorür mit kohlensaurem Natrium und Auslaugen der geschmolzenen Masse, wobei das gebildete Chlornatrium sich auflöst und Kupferoxydul zurückbleibt. Von hellerer, schönerer, ziegelroter Farbe erhält man es, wenn man Zucker in einer Auflösung von Kupfervitriol löst, zum Sieden erhitzt und nun kaustisches Kali im Überschusse zusetzt. Durch die reduzierende Wirkung der alkalischen Zuckerlösung wird dabei dem Kupferoxyd ein Teil seines Sauerstoffs entzogen, und es wird Kupferoxydul als schön rotes Pulver ausgeschieden. Verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure oder Phosphorsäure zersetzen es unter Abscheidung metallischen Kupfers.

Auch Kupferoxyd, $\text{CuO} = 79,00$, kommt, wenngleich selten vollkommen rein, als Kupferschwärze in der Natur vor. Es bildet sich beim Glühen von Kupferhydroxyd, Kupferkarbonat, Kupfernitrat als schweres, sammetschwarzes, in Wasser unlösliches, hygroskopisches Pulver, in kompakteren Massen durch Glühen von entfetteten Kupferdrehspänen an der Luft oder besser im Sauerstoffstrom. Durch Kohle oder Wasserstoffgas wird es in der Hitze außerordentlich leicht zu Metall reduziert; wenn man daher organische Substanzen mit Kupferoxyd glüht, so verwandelt der Sauerstoff des Kupferoxyds den Kohlenstoff der organischen Substanzen in Kohlendioxyd und ihren Wasserstoff Kupferoxyd.

in Wasser. Ist genug Kupferoxyd vorhanden, so kann auf diese Weise die organische Substanz vollkommen verbrannt, d. h. in Kohlendioxyd und Wasser verwandelt werden. Hierauf beruht die Anwendung des Kupferoxyds zur Analyse organischer Körper (Elementaranalyse). Es liefert mit Säuren die Cupri- oder Kupferoxydsalze. In jenen Säuren, mit denen es lösliche Salze bildet, löst es sich ohne Schwierigkeit auf.

Kupfer-
wasserstoff.

Reduziert man Kupferoxyd mit Wasserstoff und läßt im Wasserstoffstromen erkalten, so ist das erhaltene Metall stets wasserstoffhaltig. Als eine Verbindung von Kupfer und Wasserstoff nach konstanten Verhältnissen von der Zusammensetzung CuH betrachtet man einen gelben, amorphen, bald braun werdenden Niederschlag, der entsteht, wenn man eine Kupfervitriollösung mit unterphosphoriger Säure erwärmt. Schou bei $+60^\circ$ zerfällt dieser Niederschlag in Kupfer und Wasserstoffgas.

Kupfer-
hydroxydul.

Kupferhydroxydul (Cuprohydroxyd) CuOH bildet sich bei der Reduktion alkalischer Kupferlösungen in der Kälte und beim Behandeln von Kupferchlorür mit ätzenden oder kohlen-sauren Alkalien in Gestalt eines lehm-gelben bis pomeranzengelben Pulvers, welches beim Trocknen an der Luft blau wird, indem es sich in Cuprihydroxyd verwandelt.

Kupfer-
hydroxyd.

Kupferhydroxyd (Cuprihydroxyd) Cu(OH)_2 wird durch Fällen eines löslichen Kupferoxydsalzes mit Kali in Gestalt eines blaugrünen Niederschlages erhalten, der, bei mäßiger Wärme getrocknet, ein blaugrünes Pulver darstellt. Bis über 100° erhitzt, verliert es Wasser und wird zu schwarzem Oxyd. Auch beim Erhitzen der Flüssigkeit, in welcher der Niederschlag von Kupferhydroxyd suspendiert ist, geht es in schwarzes Kupferoxyd über. War aber das Kupferhydroxyd aus einer Lösung durch Kali oder Natron gefällt worden, der man vorher etwas Ammoniak oder ein Ammoniak-salz zugesetzt hatte, so geht es beim Kochen mit Wasser nicht in schwarzes Kupferoxyd über. Das Kupferhydroxyd löst sich sehr leicht in Säuren, auch in Ammoniak löst es sich mit intensiv blauer Farbe auf.

Nitro-
kupfer.
Cuprinitrit.

Über Nitrokupfer Cu_2NO , vgl. S. 188. — Bei der Einwirkung von Luft und Ammoniak auf metallisches Kupfer bildet sich salpetrigsaures Kupfer-Ammoniak, welches in blauvioletten Prismen krystallisiert und beim Trocknen in das sehr zersetzliche Cuprinitrit $\text{Cu(NO}_2)_2$ übergeht.

Cuprinitrat.

Cuprinitrat (salpetersaures Kupfer, Kupferniträt) $\text{Cu(NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ wird durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Abdampfen zur Krystallisation gewonnen. Es bildet blaue, säulenförmige Krystalle, ist in Wasser mit blauer Farbe löslich und schmilzt schon bei 26° in seinem Krystallwasser unter Abscheidung des wasserärmeren Salzes $\text{Cu(NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Dieses wasserärmere Salz schmilzt bei 115° , verliert beim stärkeren Erhitzen Salpetersäure und läßt Kupferoxyd zurück.

Kupfer-
glanz.

Kupfersulfür (Cuprosulfid) Cu_2S findet sich in der Natur als Kupferglanz in grauschwarzen, schwach metallglänzenden Krystallen des rhombischen Systems. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Verbrennen von Kupfer in Schwefeldampf. Verbindungen des Kupfer-

sulfürs mit Anderthalb-Schwefeleisen sind der Kupferkies CuFeS_2 (Kupferkies und Buntkupfererz. $(= \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3)$) und das Buntkupfererz Cu_3FeS_3 ($= 3 \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$). Kupferkies bildet tetragonale Krystalle (S. 87, Kl. 13), von etwas satterer Farbe als der Pyrit (S. 628); Buntkupfererz krystallisiert regulär, ist kupferrot bis tombakbraun und zeigt oft bunte Anlauffarben.

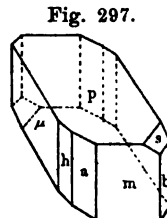
Kupfersulfid (Cuprisulfid) CuS findet sich ebenfalls im Mineralreiche als Kupferindig, in indigo- bis schwarzblauen Krystallen des hexagonalen Systems. Künstlich als schwarzen Niederschlag erhält man es durch Fällen einer Kupferlösung mit Schwefelwasserstoff. Dieser Niederschlag oxydiert sich an der Luft sehr rasch, beim Erhitzen unter Luftabschluß geht er in Kupfersulfür über. (Schwefelkupfer: CuS , Kupferindig.)

Schwefelsaures Kupfer (Cuprisulfat, Kupfervitriol, blauer Vitriol) $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$. Geringe Mengen von schwefelsaurem Kupfer finden sich in der Natur durch Oxydation von Kupferkiesen, namentlich in alten Grubenbauten, als sekundäres Erzeugnis entstanden. In Gruben, welche schwefelkupferhaltige Erze führen, bildet sich durch Oxydation der letzteren an der Luft schwefelsaures Kupfer, welches von dem Grubenwasser aufgelöst wird. Solches mit Kupfervitriol mehr oder weniger gesättigtes Wasser führt den Namen Zementwasser (vgl. oben bei Zementkupfer). Reines schwefelsaures Kupfer erhält man durch Auflösen von chemisch reinem Kupfer in konzentrierter Schwefelsäure (S. 256) und Krystallisation aus Wasser. (Schwefelsaures Kupfer. Zementwasser.)

Spezifisches Gewicht von Kupfervitriollösungen.

Proz. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$		Spez. Gew.		Proz. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$		Spez. Gew.		Proz. $\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$		Spez. Gew.	
1	1,007	10	1,069	20	1,152						
5	1,033	15	1,114	25	1,193						

Es stellt große, wohlausgebildete, hellblaue, durchsichtige, glänzende Krystalle des triklinen Systems dar (Fig. 297), die an der Luft oberflächlich verwittern. 100 g Wasser lösen bei Zimmertemperatur kaum 40 g, in der Siedehitze über 200 g Kupfervitriol. Beim vorsichtigen Erhitzen verliert das Salz zuerst 4 Mol. Krystallwasser, dann bei stärkerem Erhitzen auch das letzte, und ist dann in ein weißes Pulver verwandelt, welches aber an der Luft, indem es daraus allmählich Wasser aufnimmt, wieder blau wird. Auch in wasserhaltigem Weingeist wird es blau; es beruht hierauf eine Methode, den Weingeist auf einen etwaigen Wassergehalt zu prüfen. Beim starken Glühen wird das Salz vollständig zersetzt, es entweicht Schwefeldioxyd und Sauerstoff, und Kupferoxyd bleibt zurück.



Kupfervitriol.

$a = (100)$, $b = (010)$,
 $h = (2\bar{1}0)$, $m = (110)$,
 $p = (111)$, $s = (121)$,
 $\mu = (110)$.

Reduktion
mit Phos-
phor.

Stellt man in ein Spitzglas voll Kupfervitriollösung eine Stange weißen Phosphors, so wird das Kupfer in schön krystallinischer Form mit hellroter Farbe in kurzer Zeit vollständig niedergeschlagen, so daß die anfangs tiefblaue Flüssigkeit wasserhell wird; dieser Versuch ist vortrefflich geeignet zur Demonstration der Reduzierbarkeit von Kupferlösungen. Auch Natriumhydrosulfid (S. 324) fällt aus Kupfersulfatlösung das Kupfer in metallischem Zustande (O. Brunck). Auch sehr viele Metalle, welche einen höheren Lösungsdruck (S. 50) als das Kupfer besitzen, scheiden das Kupfer aus seinen Lösungen ab (Zementkupfer, S. 698). Wendet man ein Metall an, welches wie das Zink einen sehr viel größeren Lösungsdruck besitzt, so kann die Reaktion zur Erzeugung elektrischer Energie benutzt werden. Die bekannteste der hierauf gegründeten galvanischen Zellen ist die von Daniell erfundene, deren Pole, amalgamiertes Zink (S. 578) in verdünnter Schwefelsäure und Kupfer in Kupfervitriollösung, durch eine poröse Tonzelle getrennt sind. Dieses Daniellelement gibt eine Polspannung von 1,08 bis höchstens 1,18 Volt; es ist eins von den wenigen, bei denen die Thomson'sche Regel (S. 50) nahe zutrifft, also die elektromotorische Kraft der aus der Wärmetönung berechneten fast gleich ist. Das Daniellelement zeigt daher mit wachsender Temperatur keine Abnahme der elektromotorischen Kraft, wie dies z. B. beim Clark'schen Zinkquecksilberelement der Fall ist.

Daniell's-
ches Ele-
ment.

Mit den schwefelsauren Salzen der Alkalimetalle gibt der Kupfervitriol hellblaue, krystallisierbare Doppelsalze, welche den entsprechenden Magnesium- und Zinkdoppelsalzen isomorph sind und wie diese 6 Mol. Krystallwasser enthalten.

Schwefel-
saurer
Kupfer-
oxyd-Am-
moniak.

Cupriammoniumsulfat (schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak). Löst man neutrales schwefelsaures Kupfer in kautischem Ammoniak auf, so erhält man eine tief lasurblau gefärbte Lösung, aus der beim Vermischen mit Weingeist allmählich dunkelblaue, säulenförmige Krystalle herausfallen, deren Formel $\text{CuSO}_4 + 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ist. Auf 150° erhitzt, verliert dieses Salz Wasser und 2 Mol. Ammoniak und hat dann die Zusammensetzung $\text{CuSO}_4 + 2\text{NH}_3$. Die letztere Verbindung betrachtet man als Ammoniumsulfat, in welchem zwei Atome Wasserstoff durch das zweiwertige Kupferatom ersetzt sind:



Basisch-
schwefel-
saurer
Kupfer-
Ammoniak

Basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. Wenn man eine Auflösung von Kupfervitriol mit so viel Kali versetzt, daß der entstehende Niederschlag sich nicht weiter vermehrt, die Flüssigkeit aber noch nicht alkalisch reagiert, so erhält man basisch-schwefelsaures Kupfer von verschiedener Zusammensetzung als blaugrünen Niederschlag, der getrocknet ein apfelgrünes Pulver darstellt. Dieses Salz, in Ammoniak aufgelöst, gibt damit basisch-schwefelsaures Kupfer-Ammoniak. Die ammoniakalische Lösung dieses Salzes hat die merkwürdige Eigenschaft, Pflanzenzellstoff, Baumwolle, Papier, Leinwand, zu einer schleimigen blauen Flüssigkeit zu lösen. Dieselbe Eigenschaft besitzt übrigens auch eine Auflösung des Kupferhydroxyds in Ammoniak (Kupferoxyd-Ammoniak, Schweitzer'sches Reagens), und am wirksamsten in dieser Beziehung ist eine Auflösung jenes Hydroxyds, welches aus einer vorher mit Ammoniak versetzten Kupferlösung gefällt war. — Alle ammoniakalischen Kupferlösungen gehen bei der Reduktion mit metallischem Kupfer, schneller durch Zugabe von etwas Hydroxylaminsalz, in farblose Flüssigkeiten über, welche das Kupfer in einwertiger Form enthalten und an der Luft sich unter Sauerstoffabsorption wieder blau färben.

lost Pflanz-
enzellstoff
auf.

Kupferchlorür (Cuprochlorid) CuCl bildet sich unter Erglühen beim Zusammenbringen von Kupferpulver mit trockenem Chlorgase, durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf Kupfer bei 200° oder durch Reduktion von Kupfersalzen mit unterphosphoriger Säure oder mit schwefliger Säure bei Gegenwart von Salzsäure. Kupferchlorür.

42 g krystallisiertes Kupferchlorid und 35 g entfettete Kupferspäne werden mit 100 ccm heißem Wasser übergossen, 200 ccm rohe Salzsäure (spezifisches Gewicht 1,175) zugegeben und in einem Kolben mit aufgesetztem kleinem Trichter im gelinden Sieden erhalten, bis die anfangs ganz dunkle Flüssigkeit nahezu farblos geworden ist. Die Vollendung der Reaktion läßt sich wesentlich beschleunigen, wenn man etwas feuchtes Kupferpulver zufügt, wie es durch Fällen von Kupfervitriollösung mit Zinkstaub erhalten wird. Die farblose Flüssigkeit wird von dem überschüssigen Kupfer in einen hohen, mit kaltem, destilliertem Wasser gefüllten Zylinder abgossen, das käsig gefällte Chlorür sofort nach dem Absitzen dekantiert, schnell abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet.]

Das Kupferchlorür ist dem Quecksilberchlorür (S. 581), Thalliumchlorür (S. 604), Chlorsilber (S. 695) außerordentlich ähnlich. Es stellt ein weißes Krystallpulver dar, welches sich im Sonnenlichte schmutzig violett färbt; aus Salzsäure krystallisiert es in weißen, wohlausgebildeten Tetraëdern. Etwas unter der Glühhitze schmilzt es und geseht beim Erkalten zu einer bräunlichgelben Masse. Noch stärker erhitzt, verflüchtigt es sich. In Wasser ist es unlöslich, löslich dagegen in konzentrierter Salzsäure. An der Luft wird es allmählich grün und feucht; wird es bis auf 100° erhitzt, so nimmt es Sauerstoff auf und verwandelt sich in Kupferoxychlorid $\text{Cu}_2\text{Cl}_2\text{O}$, welches aber bei etwa 400° den Sauerstoff wieder abgibt und in Kupferchlorür zurückverwandelt wird. Man hat versucht, hierauf eine Methode der Gewinnung des Sauerstoffgases zu gründen.

Das Kupferchlorid (Cuprichlorid) CuCl_2 , durch Lösen von Kupferoxyd in Salzsäure oder von Kupfer in Königswasser, Abdampfen zur Trockne und Erhitzen auf 100 bis 110° erhalten, bildet in wasserfreiem Zustande eine braungelbe, schmelzbare, ätzend metallisch schmeckende Masse, welche sich beim Glühen unter Entweichen von Chlor in Kupferchlorür verwandelt. An der Luft wird es, indem es Wasser anzieht, grün und zerfließt zu einer grünen Flüssigkeit. Es ist in Wasser leicht mit grüner Farbe löslich und krystallisiert beim Verdampfen der wässerigen Lösung in langen, rechtwinkeligen, vierseitigen Säulen: $\text{CuCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen verlieren die Krystalle ihr Wasser und werden braun. Es löst sich auch in Weingeist und Äther. Kupferchlorid.

Spezifisches Gewicht von Kupferchloridlösungen.

Proz. CuCl_2	10	20	30	40
Spez. Gew.	1,092	1,222	1,362	1,528.

Ein wasserhaltiges Kupferoxychlorid $\text{Cl-Cu-O-Cu-OH} + \text{H}_2\text{O}$ ist Atacamit.
der Atacamit, ein namentlich in Chile und Peru vorkommendes seltenes

Kupfererz, welches rhombische Krystalle von smaragdgrüner Farbe, zuweilen von außerordentlicher Schönheit bildet. Auch künstlich wurde es dargestellt durch Befeuchten von der Luft dargebotenem Kupferblech mit wässriger Salzsäure oder Salmiaklösung, und kam als Braunschweiger Grün in den Handel.

Braunschweiger Grün.

Kupferjodür.

Cuprojodid (Kupferjodür) CuJ läßt sich aus Chilisalpeterlaugen (S. 524 u. 321) mit Kupfervitriol und schwefliger Säure herausfällen und stellt ein bräunlich weißes Pulver dar, welches in der Hitze zu einer braunen Masse schmilzt. Es kann als Ausgangsmaterial für Jodkalium dienen (S. 502). — Ein Kupferjodid CuJ_2 ist nicht beständig; beim Mischen von Cuprisalzlösungen mit Jodiden fällt vielmehr ein Gemenge von Kupferjodür und freiem Jod.

Kupfer und Phosphor.

Mit Phosphor läßt sich das Kupfer in beliebigen Verhältnissen zusammenschmelzen. Ein Phosphorkupfer mit einem Gehalte bis zu 16 Proz. Phosphor erhält man auch durch Glühen von Kupfer mit Kohle und Metaphosphorsäure oder mit Kohle und Calciumphosphat unter Zusatz von Quarzpulver; es dient zur Herstellung der Phosphorbronze, welche nur geringen Phosphorgehalt besitzt, aber stets völlig oxydfrei ist und ähnlich der Manganbronze zu Maschinenteilen Verwendung findet, bei denen es auf besondere Festigkeit ankommt.

Kupferphosphat.

Kupferphosphat $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ erhält man durch Fällung eines löslichen Kupfersalzes mit gewöhnlichem phosphorsaurem Natrium als blaugrünes Pulver. Kupferphosphate von anderer Zusammensetzung kommen in der Natur als Libethenit und als Phosphorochalcit vor.

Kupfer und Arsen.

Arsen vereinigt sich mit Kupfer in sehr verschiedenen Verhältnissen; diese Verbindungen haben zum Teil eine silberweiße Farbe, welche schon die Aufmerksamkeit der Alchymisten erregte (Weißkupfer). Arsenigsaures Kupfer H_2CuAsO_4 scheidet sich als grüner Niederschlag ab, wenn man die Lösung eines Kupfersalzes mit arsenigsaurem Kalium oder Natrium vermischt. Es wird als Scheele'sches Grün in der Ölmalerei gebraucht. — Der Olivenit ist arsensaures Kupfer.

Antimonkupfer.

Mit Antimon gibt das Kupfer die kristallisierten Verbindungen SbCu_2 und Sb_2Cu (Baikoff); letztere scheint sich von einem dem Diamid entsprechenden Antimonwasserstoff $\text{H}_2\text{Sb-SbH}_2$ abzuleiten.

Acetylenkupfer.

Kupferacetylür wird durch Fällen ammoniakalischer Kupferoxydlösung mit Acetylen gas erhalten (S. 438, 441, 709). Ganz frisch dargestellt und rasch im Vakuum getrocknet ist es explosiv und entspricht der Formel $\text{Cu-C}\equiv\text{C-Cu} + \text{H}_2\text{O}$. An der Luft ist es sehr leicht veränderlich und geht in polymere Produkte über, welche nicht sehr explosiv sind. Ammoniakalisches Cuprisulfat, bei 5° längere Zeit mit Acetylen behandelt, gibt ein Acetylid $12\text{C}_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$. — Erhitzt man Kupferpulver oder besser Kupferoxydul im Acetylen gasstrom auf 230°, so geht es unter außerordentlich starker Volumzunahme in ein hellbraunes Produkt über, welches nicht die mindesten explosiven Eigenschaften besitzt (Erdmann und Köthner).

Basisch-kohlensaures Kupfer.

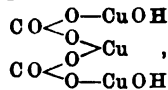
Basisches Cuprikarbonat (basisch-kohlensaures Kupferoxyd) $\text{CO}(\text{O-Cu-OH})_2$. Ein neutrales Salz des Kupfers mit Kohlensäure konnte bisher nicht dargestellt werden. Basisch-kohlensaures Kupfer $\text{CO}(\text{O-Cu-OH})_2$ bildet ein ziemlich häufiges, vor allem im Ural vorkommendes Mineral: den Malachit, welcher im monoklinen Systeme kristallisiert, aber meist faserige und derbe Massen von schön smaragd-

Malachit.

grüner Farbe darstellt und zu Vasen, Dosen, selbst zu größeren Schmuckgegenständen¹⁾ verarbeitet wird. In Sibirien findet sich der Malachit in so großer Menge, daß er dort als Kupfererz zur Ausbringung des Kupfers verwendet wird.

Künstlich erhält man basisch-kohlensaures Kupfer durch Fällung erwärmter Lösungen eines löslichen Kupfersalzes mit kohlensaurem Kalium oder Natrium in Gestalt eines hell blaugrünen Niederschlages (Mineralgrün). Durch Kochen mit Wasser wird es unter Verlust seines Wassergehaltes schwarzbraun.

Ein anderes basisches Kupferkarbonat ist der Kupferlasur:



ein in tief lasurblauen Krystallen des monoklinen Systems oder ebenso gefärbten derben Massen vorkommendes Mineral. Es findet unter dem Namen Bergblau als Malerfarbe Anwendung. Es kann künstlich dargestellt werden, indem man salpetersaures Kupfer mit Kreide und wenig Wasser in Glasröhren einschmilzt und längere Zeit sich selbst überläßt. Bergblau.

Cupriacetat $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$ kann durch Lösen von Kupferoxyd oder -karbonat in Essigsäure gewonnen werden. Grünspan entsteht durch Einwirkung von Essigsäure auf metallisches Kupfer bei Luftzutritt und besteht aus basischen Salzen; ein Doppelsalz von essigsaurem und arsensaurem Kupfer ist das von Sattler 1814 entdeckte Schweinfurter Grün. Auch die höheren Fettsäuren geben mit Kupfer sehr intensiv grün gefärbte Salze; hieran erkennt man sehr leicht, wenn eine Wirkung von Fetten oder Ölen auf kupferne Apparateile stattgefunden hat (S. 699). Grünspan, Schweinfurter Grün.

Kupfercyanür CuCN bildet sich als weißer käsiger Niederschlag unter Cyangasentwicklung beim Eintropfen von Cyankaliumlösung in Kupfervitriollösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung: Kupfercyanür.



es ist in überschüssigem Cyankalium leicht löslich. In weißen Krystallen erhält man das Kupfercyanür synthetisch neben metallischem Kupfer beim Erhitzen von Kupferacetat mit dem doppelten Gewichte konzentrierten Ammoniaks im Autoklaven auf 180 bis 185° (Wittenet). — Ferrocyan-kupfer $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ fällt aus Cuprisalzlösungen auf Zusatz von Ferrocyaniden als brauner, stark wasser- und meist auch alkalihaltiger unlöslicher Niederschlag; es dient zur Herstellung halbdurchlässiger Wände (S. 38). Wirft man in eine Kupfervitriollösung ein Stück gelbes Blutlaugensalz oder in eine Lösung von Ferrocyan-kalium etwas festen Kupfervitriol, so bildet sich um den Krystall ein Häutchen von Ferrocyan-kupfer. Innerhalb dieser geschlossenen, wohl für Wasser, aber nicht für die Ionen des Kupfers oder für das Anion der Ferrocyanwasserstoffsäure durchlässigen Haut entsteht nun eine konzentrierte Salzlösung, deren Volumen sich vermöge ihres hohen osmotischen Druckes (S. 38) ständig vergrößert. So gewinnt man ein Abbild einer wachsenden pflanzlichen oder tierischen Zelle. Ferrocyan-kupfer. Künstliche wachsende Zellen.

Im elektrischen Ofen läßt sich Kupfer und Silicium leicht zusammenschmelzen. Läßt man das Kupfer vorherrschen und destilliert den Kupfer und Silicium.

¹⁾ Die 9 m hohen Säulen in der Isaakkathedrale zu Petersburg sind ganz mit Malachit bekleidet.

Überschuß des Metalles ab, so hinterbleibt stahlgraues Cu_3Si (Vigou-roux) in Nadeln vom spezifischen Gewicht 6,9; mit überschüssigem Silicium und nach Behandlung mit heißer Kalilauge erhält man Cu_2Si_2 (Philips). Das käufliche Kupfersilicium mit 30 Proz. Silicium dient als Reduktionsmittel beim Umschmelzen der Bronzen. Ein Siliciumgehalt vermindert die Leitfähigkeit des Kupfers nicht in dem Grade, wie ein Zusatz fremder Metalle, und die Zunahme an Festigkeit und Härte, die man dem Siliciumzusatz verdankt, ist eine außerordentliche. Siliciumbronze dient daher zu elektrischen Leitungsdrähten, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden (wie z. B. die oberen Zuführungsdrähte der üblichen elektrischen Straßenbahnen mit Schleifkontakt). Cuprosilikat ist ein rotes, Cuprisilikat ein grünes Glas; ersteres wird technisch verwendet (Überfangglas). Natürlich vorkommende Cuprisilikate sind der Diopas oder Kupfersmaragd, ein sehr seltenes, in Sibirien vorkommendes, in smaragdgrünen Rhomböedern krystallisierendes Mineral, und der Kieselmalachit, ein derbes Mineral.

Verwendung der Kupferverbindungen.

Kupfersalze finden eine recht vielseitige Verwendung; zum Teil sind sie selbst Farbstoffe, zum Teil dienen sie der Farbenindustrie als Sauerstoffüberträger (z. B. bei der Darstellung des Methylvioletts) sowie als Fixiermittel für substantive Baumwollfarben, welche durch Nachkupfern auf der Faser an Lichtechtheit und zum Teil auch an Nuance gewinnen. Ferner dienen lösliche Kupfersalze als Schutzmittel (S. 700) gegen Getreidebrand (*Tilletia caries*, *Tilletia laevis*), überhaupt zur Vertilgung von Parasiten und Schmarotzern auf Nutzpflanzen.

Allgemeines über Erkennung und Scheidung der Metalle der Zinngruppe.

Abscheidung des Zinns,

Die Sulfüre dieser Metalle sind alle braun bis schwarz und werden, im Gegensatz zu den Schwefelverbindungen des Quecksilbers und der Edelmetalle, durch Salpetersäure leicht zersetzt. Das Zinn geht dabei in unlösliche Zinnsäure über, während Wismut, Silber und Kupfer leicht und vollständig in Lösung gehen, das Blei aber unvollständig, indem ein Teil sich als unlösliches Bleisulfat abscheidet. Das Zinn ist aber von allen anderen Metallen dieser Gruppe dadurch scharf unterschieden, daß es außer dem dunkelbraunen Sulfür SnS ein hellgelbes Sulfid SnS_2 liefert, welches sich als Thiosäure verhält und daher in Schwefelammonium leicht löslich ist. Man fällt es aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure und bringt das beim Rösten hinterbleibende Zinndioxyd zur Wägung. Zur Erkennung des Zinns können auch die reduzierenden Eigenschaften des Zinnchlorürs dienen (vgl. S. 582, 585). Die Bleisalze zeichnen sich durch ihren süßlichen Geschmack und durch die Fällbarkeit mit Schwefelsäure und mit Chromsäure aus, wodurch sie sich den Salzen der alkalischen Erden nähern; zur quantitativen Bestimmung dient mit Vorliebe das in Wasser sehr schwer lösliche, in Alkohol sowie in verdünnter Schwefelsäure unlösliche Bleisulfat.

Bleis,

Wismuts,

Wismut ist durch seine Fällbarkeit aus seinen nicht allzu viel freie Mineralsäure enthaltenden Lösungen durch Wasser ausgezeichnet. Am besten dampft man die salpetersaure Lösung zur Trockne und nimmt mit wenig Wasser auf: bei Gegenwart von Wismut trübt sich diese konzentrierte Lösung auf

Zugabe von mehr Wasser entweder ohne weiteres, oder doch wenn man etwas Chlorammoniumlösung zufügt; es fällt dann alles Wismut als Oxychlorid BiOCl . Von dem Blei unterscheidet sich das Wismut noch durch die Unlöslichkeit seines Hydroxyds in Alkalilauge und durch die Sprödigkeit des bei der Reduktion auf Kohle vor dem Lötrohre erhaltenen Metallkornes; mit Formaldehydlösung und 10 proz. Natronlauge läßt sich das Wismut aus seinen Lösungen quantitativ als Metall zur Abscheidung bringen (Vanino und Treubert). Die Silbersalze sind durch die Fällbarkeit ihrer Lösungen **Silbers**, durch Salzsäure sowie durch die Eigenschaften des Silberchromats (S. 697) scharf charakterisiert; das Chlorsilber dient auch allgemein zur quantitativen Bestimmung des Silbers. Um jede Verwechslung mit anderen schwer löslichen Chloriden (Quecksilberchlorür, Thalliumchlorür, Kupferchlorür, Antimonoxychlorid, Wismutoxychlorid) auszuschließen, kocht man das Chlorsilber mit verdünnter Salpetersäure, wobei es ganz unverändert bleibt, digeriert es mit Ammoniak, wobei es leicht in Lösung geht, und fällt es aus dieser Lösung mit Salpetersäure als unverändertes Chlorsilber oder mit Jodkalium als gelbes Jodsilber heraus. Die Kupfersalze erkennt man daran, daß die **Kupfers**, meist intensiv blaue ammoniakalische Lösung, nach Entfärbung durch etwas Hydroxylaminsalz, beim Einleiten von Acetylen gas (oder auf Zusatz einer Lösung des Acetylens in Wasser oder Aceton) sofort einen voluminösen rotbraunen Niederschlag fallen läßt (S. 706). Dies Verfahren dient gleichzeitig ganz allgemein zur Scheidung des Kupfers von anderen Metallen; sind Metalle vorhanden, welche durch Ammoniak ausfallen, so kann man diese durch Weinsäure in ammoniakalischer Lösung halten oder die Fällung in schwach essigsaurer Flüssigkeit ausführen. Das feuchte Acetylenkupfer wird mit Salpetersäure vom spezifischen Gewichte 1,15 auf dem Wasserbade zersetzt, geglüht und als Kupferoxyd gewogen (Erdmann und Makowka). **Kadmiums**, Kadmium wird im Filtrat von Acetylenkupfer durch den gelben Niederschlag mit Schwefelammonium erkannt. Handelt es sich nur um die Erkennung oder Abscheidung des Kadmiums, so kann man die blaue ammoniakalische Lösung auch mit Cyankalium entfärben: dadurch verliert das Kupfer seine Fällbarkeit durch Schwefelwasserstoff, während Kadmium sie beibehält.

VII. Gruppe:

Gruppe der Edelmetalle**und ihrer Begleiter.**

<i>Hauptgruppe:</i>	<i>Nebengruppe:</i>
Gold	Osmium
Platin	Ruthenium
Iridium	Tellur.
Rhodium	
Palladium.	

Die Edelmetalle Gold und Platin verbinden mit einem rein metallischen Charakter, hohem Metallglanze, mit Hämmerbarkeit, Schweißbarkeit, hervorragend hohem spezifischem Gewicht und außerordentlich niedriger spezifischer Wärme eine so große Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse, wie wir sie in ähnlicher Weise sonst nur bei einigen Metalloiden (Graphit, Silicium) finden. Vor allen Elementen

sind sie durch Unveränderlichkeit an der Luft und im Feuer ausgezeichnet; bei keiner Temperatur wirkt Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff oder Wasserdampf chemisch auf diese Edelmetalle ein. Bei sechs weiteren, sehr seltenen Elementen, die sich in ihrem Vorkommen und bis zu einem gewissen Grade auch in ihren Eigenschaften eng an das Gold und Platin anschließen, dem Iridium, Rhodium, Palladium, Osmium, Ruthenium und Tellur, finden sich diese Kriterien der Edelmetalle in mehr oder weniger reinem Grade ausgeprägt. Das Iridium und das Rhodium, gegen Säuren und gegen Halogene noch widerstandsfähiger als das Gold und das Platin, zeigen einen so außerordentlich hohen Schmelzpunkt, daß die Möglichkeit, diese Metalle technisch zu verarbeiten, dadurch sehr stark verringert wird; Osmium und Ruthenium sind bei Luftabschluß noch feuerbeständiger, nähern sich aber den Metalloiden auch darin, daß sie nur im kompakten Zustande den atmosphärischen Einflüssen widerstehen, beim Erhitzen an der Luft leicht verbrennen und dabei in äußerst flüchtige sauerstoffreiche Oxyde von saurem Charakter übergehen. Das Tellur teilt mit dem Osmium und dem Ruthenium die leichte Oxydierbarkeit, liefert aber auch eine flüchtige Wasserstoffverbindung und vervollständigt dadurch die Brücke, welche über die Nebengruppe der Edelmetalle zu den Metalloiden, und zwar speziell zum Schwefel und zum Arsen zu führen scheint. Das Palladium endlich nähert sich in seiner Unbeständigkeit gegen Mineralsäuren dem Silber; wie dieses ist es in Salpetersäure leicht löslich und beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt flüchtig.

Gold, Au.

Synonyma: χρυσός (*chrysos*); *Aurum* (*lat.*); *Sol* (*alchemistisch*); *Or* (*franz.*); Золото (*soloto, russ.*); *Oro* (*span.*).

Atomgewicht Au = 195,74. Schmelzpunkt 1064°. Spezifisches Gewicht 19,32 bei 17 $\frac{1}{2}$ °. Ein- und dreiwertig.

Vor-
kommen.

Das Gold kommt meist gediegen in der Natur vor; es begleitet, wenn auch nur in sehr kleinen Mengen, häufig den Quarz. Ein Quarz, welcher ein bläulichweißes Aussehen zeigt, gilt im allgemeinen als goldfrei, während die gelblich gefärbten, mit Eisenhydroxyd durchwachsenen Quarzadern unter Umständen einen geringen Goldgehalt erwarten lassen. Größere Flitter oder Krystalle von Gold finden sich auf Gängen von Quarz mit Vorliebe an verwitterte Pyritkrystalle angewachsen, so daß die Vermutung nahe liegt, daß das Gold ursprünglich in Form einer Verbindung vorhanden war und erst durch Schwefeleisen oder Ferrosulfat metallisch niedergeschlagen wurde. Bei der Zertrümmerung der Quarzmassen durch geologische Vorgänge gelangt das Gold in die Geröllmassen, Kiese und Flußsande, wo es sich infolge seiner hervorragenden Schweißbarkeit häufig zu größeren Klümpchen zusammenballt und vermöge seines ungemein hohen spezifischen Gewichtes kurzerhand zu Boden

fällt und sich so bei der Einwirkung des Wassers in mechanischer Weise bereits von den Hauptmassen des begleitenden Gebirges trennt, die von den Bergströmen viel weiter in die Ebene hinausbefördert werden. Ein Teil des Goldes macht aber diesen Weg mit und findet sich in gelöster Form im Meerwasser wieder.

Selbst wenn sich im Durchschnitt weniger als 0,02 mg Gold im Kubikmeter Meerwasser befindet, kann man den Gesamtgehalt der Ozeane auf etwa 20 Millionen Tonnen Gold schätzen. An einzelnen Stellen soll aber das Meerwasser bis zu 30, ja 60 mg Gold halten (Dewilde), und man hat neuerdings ernstlich daran gedacht, es daraus zu gewinnen.

Auch unsere deutschen Gebirge enthalten Gold, und der Sand z. B. aller von den Alpen kommenden Flüsse ist goldhaltig; am Rhein, an der Schwarza (Thüringen), an der Donau, der Isar, dem Inn hat man früher nicht unbeträchtliche Mengen von Gold aus diesem Sande gewonnen. Diese Arbeit war lohnend, solange die unregulierten Flüsse mit jedem neuen Winterwasser ihr Bett veränderten und eine kräftige Vorschlämmarbeit lieferten. Jetzt wird sie nur noch gelegentlich ausgeführt und gibt dann nur einen sehr kärglichen Gewinn, der zu unseren verhältnismäßig hohen Arbeitslöhnen meist in keinem Verhältnis steht. Die wichtigsten und reichhaltigsten Lager von gediegenem Golde an primärer oder sekundärer Lagerstätte befinden sich in Transvaal, in Australien, in Sibirien (Ural, Altai, Lena, Jenissei), in Ostasien (Jöhol, Hokkaido, Ochotskisches Gebiet, Amur, Nord-Mongolei) und in Alaska; auch in Südamerika und in Kalifornien ist viel gediegenes Gold gewonnen worden. Außer in freiem Zustande kommt das Gold auch in Verbindungen und Legierungen vor, so namentlich als Tellurgold in Ungarn und Siebenbürgen, und mit Silber und Palladium legiert in Brasilien. In geringeren Mengen kommt es sehr verbreitet im Bleiglanz, Kupferkies, Schwefelkies, Arsenkies vor und geht bei der hüttenmännischen Verarbeitung dieser Schwefelmetalle in das Blei oder Kupfer, dann bei der Reinigung der unedlen Metalle in das daraus abgeschiedene Silber über. Daher enthalten alle älteren Silbergeräte und namentlich alle älteren Silbermünzen Gold und Platin, wie überhaupt alles im Verkehr befindliche Silber, welches nicht aus Scheidereien stammt. Gold und Platin werden in den Münzscheidereien durch Behandlung des alten verarbeiteten Silbers mit heißer konzentrierter Schwefelsäure als sogenanntes Scheidegold, welches dabei ungelöst bleibt, abgeschieden, während Silber und Kupfer als schwefelsaure Salze in Lösung gehen (vgl. S. 689). Die Arsenikabbrände sind mitunter so goldreich, daß sie eine Verarbeitung für sich nur um des Goldes willen lohnend erscheinen lassen (z. B. in Schlesien).

Zur Gewinnung des Goldes wird goldhaltiger Quarz gefördert, gebrochen auf Mahlgängen in staubfeines Pulver verwandelt und mit Wasser geschlämmt. Zweckmäßig setzt man bei dem Mahlen Quecksilber hinzu (Amalgamationsverfahren), welches das fein verteilte, sich aus Wasser nur langsam zu Boden setzende Gold leichter aufnimmt, namentlich wenn man durch Zu-

Gold im
Meerwasser.

Gewinnung.

gabe von etwas Natriumamalgam (vgl. S. 520 und 578) dafür sorgt, daß sich auf dem Quecksilber keine Oxydhaut bilden kann. Nach dem Abdestillieren des Quecksilbers hinterbleibt das Rohgold. Dieselben Verfahren lassen sich auch verwenden, wo sich das Gold an sekundärer Lagerstätte befindet; in diesem Falle hat die Natur bereits vorgearbeitet und die Gewinnung des Edelmetalles erleichtert. Beistehende Fig. 298 zeigt, wie man früher in Kalifornien, jetzt in der Nordmongolei mit Hilfe starker Wasserstrahlen die goldführenden Schichten bearbeitet; daneben bedient man sich überall besonderer Goldwaschmaschinen, die je nach der Natur des Materials eine sehr verschiedene Konstruktion zeigen. Das Amalgamationsverfahren leitet schon zu den rein chemischen Methoden der Goldextraktion hinüber, welche eine immer steigende Bedeutung erlangen und bereits die Gewinnung großer Goldmengen aus solchen Materialien ermöglicht haben, welche entweder bei der mechanischen Wäscherei und beim Quecksilberverfahren überhaupt keine lohnende Ausbeute liefern, oder nach einer derartigen Behandlung noch Gold in feiner

Fig. 298.



Bearbeitung goldführender Schichten mit starken Wasserstrahlen.

Verteilung zurückhalten, welches nur durch Überführung in lösliche Goldverbindungen gewonnen werden kann. Es kommen im wesentlichen zwei derartige Methoden in Betracht: das Chlorierungsverfahren und das Cyankaliumverfahren. Das erstere Verfahren, welches namentlich für arsenhaltige Golderze Verwendung findet, beruht auf dem Principe, das abgeröstete Material der Einwirkung von Chlorgas oder Chlorwasser auszusetzen, was in verschiedenartiger Weise geschehen kann (Prozeß von Plattner, Méars, Newbury-Vautin, Cassel, Pollock, Munktell). Beim Auslaugen geht Goldchlorid in Lösung; metallisches Gold kann man aus dieser Lauge in sehr verschiedenartiger Weise abscheiden, z. B. durch Eisenvitriolzusatz oder durch Filtrieren über eine hohe Lage Holzkohle. Die Holzkohle hält aus Goldlösungen, wie schon Rumford im Anfange des 19. Jahrhunderts beobachtete, sämtliches Gold zurück und nimmt dabei eine braune Farbe an. Schließlich verbrennt man die Kohle und behält das Gold im Rückstande. Das Cyankaliumverfahren beruht auf der Tatsache, daß metallisches

Chlorierungsverfahren.

Gold in feiner Verteilung durch Cyankaliumlösung aufgenommen wird. Der Cyanidprozeß gestattet, das in äußerst feiner Verteilung in den Spalten der Pyritkrystalle enthaltene Gold zu lösen, welches sich bei jedem anderen Verfahren der Gewinnung entzieht. Besondere Erfolge hat der Cyanidprozeß in Transvaal, wo die Goldproduktion durch den Import von Cyankalium etwa um die Hälfte des früheren Betrages gestiegen ist; er wird aber auch anderweitig angewandt, z. B. im Ural. Aus der Cyankaliumlösung scheidet man das Gold entweder durch Zinkwolle metallisch ab, oder man schlägt es elektrolytisch auf Bleiplatten nieder, die dann dem Treibherd (S. 675) übergeben werden.

Das Rohgold, gleichgültig, ob es direkt den Wäschereien entstammt, aus dem Amalgam oder auf dem Treibherde gewonnen ist, ein Nebenprodukt der elektrolytischen Kupfer- oder Silbergewinnung (aus dem Anodenschlamme) darstellt oder nach der älteren Methode mit konzentrierter Schwefelsäure als Scheidegold im Rückstande geblieben ist, enthält noch eine Anzahl von Verunreinigungen, unter denen namentlich Platin, Palladium, Silber, Rhodium, Tellur zu erwähnen sind. Hier und da reinigt man noch das Gold auf trockenem Wege durch langes Schmelzen mit Salpeter, wobei schließlich alles Platin in Lösung gehen soll; zuverlässige Resultate liefert aber nur die Lösung des Goldes durch Königswasser, welche meist in Glaskolben in Portionen von je 1 kg Rohgold ausgeführt wird. Chlorsilber, Rhodiummetall, Zinnsäure, Sand und andere Verunreinigungen bleiben zurück; aus der Chlorgoldlösung wird das Gold mit Eisenchlorür gefällt. Aus dem Filtrate gewinnt man die übrigen Edelmetalle, soweit sie mit dem Golde in Lösung gegangen waren, durch Ausfällen mit metallischem Eisen. Das pulverförmige Gold wird eingeschmolzen und kommt in kleinen Barren in den Handel, bei denen ein Feingoldgehalt von 99,98 bis 99,99 Proz. garantiert werden kann. Neuerdings wird aber das meiste Gold elektrolytisch gereinigt.

Das Gold besitzt im kompakten Zustande eine charakteristisch gelbe Farbe, ausgezeichneten Glanz, einen hohen Grad von Polierfähigkeit, ist fast ebenso weich wie reines Silber und Kupfer (Kalkspathärte) und von allen bekannten Metallen das geschmeidigste. Es ist zu Blättchen auszuschlagen, deren Dicke nur $0,1 \mu$ (vgl. S. 4) beträgt¹⁾ und die Licht mit grüner Farbe durchlassen (Blattgold); es läßt sich ferner zu so feinen Drähten ausziehen, daß ein 146 m langer feinsten Golddraht nur 6 cg wiegt. Der Schmelzpunkt des Goldes liegt nach Holborn und Day bei 1064° ; über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verflüchtigt es sich merklich. Läßt man geschmolzenes Gold sehr langsam abkühlen, so krystallisiert es in Würfeln und Oktaedern; im feinverteilten Zustande stellt es ein braunes, glanzloses Pulver dar.

Gold kann auch in nichtmetallischer, wasserlöslicher Form (als ein „Hydrosol“, S. 689) erhalten werden, indem man das Metall durch starke elektrische Entladung unter Wasser verstäubt (Bredig). Bequemer stellt man eine kolloidale Goldlösung her, indem man 125 ccm reines, durch einen Silberkühler destilliertes Wasser mit 15 mg krystallisiertem Aurichlorwasserstoff und etwa 0,6 g Kaliumdikarbonat bis zum Sieden erhitzt und dann etwa 0,01 ccm käuflichen Formaldehyd zugibt. Die hochrote Lösung ist

¹⁾ Unter besonderen Kautelen erhielt Faraday sogar Goldblättchen von nur 5μ Dicke (vgl. Beilage II).

Goldpurpur.

sehr empfindlich gegen Elektrolyte: auf Zusatz von Salzen, Basen oder Säuren schlägt ihre Farbe in Blau um, und dann fällt das Gold aus. Viele Kolloide (Leim, Kasein, Hausenblase, auch Eiweiß und Gummi) verhindern diesen Farbumschlag. Daher kann die hochrote Goldlösung als Reagens auf diese Kolloide dienen, indem man einige Tropfen der zu prüfenden Lösung mit 10 ccm der Goldlösung und 1 ccm Kochsalzlösung versetzt (Zsigmondy). Kolloidale Kieselsäure verhindert den Farbumschlag nicht, aber eine bei Gegenwart von Wasserglas hergestellte kolloidale Goldlösung ist doch weniger empfindlich als eine reine (Küspert). Kolloidales Gold hat die Eigenschaften eines substantiven Farbstoffes; es fixiert sich wie Kongorot aus wässriger Lösung direkt ohne Beize auf Baumwolle. Auch andere amorphe Substanzen nehmen es auf. Kolloidale Zinnsäure bildet damit den Cassius'schen Goldpurpur, welcher in der Porzellan- und Glasmalerei zur Erzeugung roter Farben, sowie zur Darstellung des Goldrubinglases Anwendung findet. Er stellt ein violettfarbened Pulver dar und wird durch Fällung der Goldchloridlösung mittels Zinnchlorür, oder durch Behandlung einer Legierung von Gold, Zinn und Silber mit Salpetersäure dargestellt.

Das Gold hat zum Sauerstoff nur sehr geringe Affinität, es verbindet sich bei keiner Temperatur direkt damit und vermag auch das Wasser nicht zu zersetzen. Wenn es rein ist, verändert es sich an der Luft in keiner Weise; es wird weder von Salzsäure, noch von Salpetersäure und Schwefelsäure angegriffen, von Königswasser aber leicht zu Chlorid gelöst. Von Chlor und Brom wird es schon in der Kälte lebhaft angegriffen, daher auch von Chlorsäure bei Gegenwart von Mangansuperoxyd aufgelöst. Auch von Flußsäure und schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen. Blattgold löst sich bei Gegenwart von Wasser oder auch von Äther im zugeschmolzenen Rohre mit Jod erhitzt zu Goldjodür auf. Auch durch bloße Einwirkung der Sonnenstrahlen erfolgt diese Lösung bei Gegenwart von Äther.

Geschichtliches und Statistisches.

Das Gold ist bereits seit den ältesten Zeiten bekannt, ist aber erst seit der Mitte des 19. Jahrhunderts in solchen Mengen produziert worden, daß es ein allgemeines Verbrauchsmetall und die Grundlage unserer Geldwährung werden konnte. Im Jahre 1848 wurden die Goldlager von Kalifornien entdeckt, welche an Reichtum alle früheren bekannten Goldfundstätten zusammen genommen weit übertrafen; die Gesamtausbeute an Gold erreichte in Kalifornien bis 1893 einen Wert von 5240 Millionen Mark, wobei sich die merkwürdige Tatsache ergab, daß trotz des großen Angebotes der Kaufwert des Goldes durchaus keinen Rückgang erlitt. Gegenwärtig hat die jährliche Produktion in Kalifornien kaum einen Wert von 50 Millionen Mark, da die anfangs zu tage liegenden groben Goldvorkommnisse im Laufe eines halben Jahrhunderts ausgebeutet sind; das Hauptgoldland der Vereinigten Staaten ist Kolorado geworden. Im Januar 1897 wurden auch am Klondykefuß in Alaska (Nordwestamerika) große Goldfunde gemacht; in den drei Sommermonaten des Jahres 1897 erreichte die Ausbeute dort den Wert von 80 Millionen Mark. Daneben sind andere Goldproduktionsstätten in den Vordergrund getreten: seit 1890 ist die Produktion Australiens, seit 1895 auch diejenige Transvaals bedeutend. Die von Australien und Transvaal zusammen produzierte Goldmenge entsprach im Jahre 1895 bereits einem Werte von fast 710 Millionen Mark. Der Rückgang, den die folgende Tabelle für 1900 und 1901 bei Transvaal zeigt, ist nicht durch die natürlichen, sondern durch die politischen Verhältnisse bedingt.

Jährliche Goldausbeute in Tonnen.

Jahr	Australien	Transvaal	Vereinigte Staaten	Weltproduktion
1898	94	118	98	432
1899	119	110	105	469
1900	111	11	118	385
1901	116	7	118	392
1902	124	52	120	448.

In den Zahlen der letzten Rubrik sind noch eine Reihe anderer Produktionsstätten inbegriffen, von denen einige, z. B. Madagaskar und Rhodesia, sich erst im Jahre 1900 entwickelt und den in Transvaal entstandenen Ausfall einigermaßen gedeckt haben. Namentlich ist aber noch die Produktion von Sibirien zu nennen, der Rußland seine großen Goldvorräte und seine im Jahre 1897 eingeführte Goldwährung verdankt. Sie dürfte diejenige von Kalifornien bereits überflügelt haben und ist bei den dort üblichen sehr niedrigen Arbeitslöhnen noch einer großen Entwicklung fähig, da die dortigen Goldfelder zwar nicht sehr reich sind, aber in einer Ausdehnung von vielen Quadratkilometern bei fleißiger Arbeit eine gleichmäßige Rente abwerfen müssen und in endlicher Zeit nicht erschöpft werden können. Das Verhältnis der jährlichen Gesamtproduktion an Gold zu der jährlichen Gesamtproduktion an Silber ergibt sich aus nachstehender Tabelle.

*Weltproduktion an Gold und Silber im jährlichen Durchschnitt
(in Tonnen zu 1000 kg).*

Jahr	Gold	Silber
1800/50	23	645
1851/80	187	1450
1881/90	160	3080
1891/95	235	4730
1896/1900	411	5243
1903	494	5800.

Der Wert der jährlichen Goldproduktion (im Durchschnitt der letzten Jahre gegen 1400 Millionen Mark) beträgt jetzt das Dreieinhalbfache des Wertes der Silberproduktion (400 Millionen Mark). Die Gesamtgoldproduktion seit 1500 bis einschließlich 1905, in allen Goldländern zusammengenommen, läßt sich auf 480 Milliarden Mark schätzen (Hutchins).

Gold legiert sich leicht mit Zink, Kadmium, Quecksilber, Zinn, Blei, Kupfer, Silber. Die Legierungen mit Kadmium sind durch eine grüne Farbe ausgezeichnet; ein Goldamalgam Au_2Hg_3 kommt in weißen Krystallen in Kalifornien vor. Auch die Verbindung Au_2Pb bildet weiße Krystalle (R. Vogel). Technische Bedeutung besitzen namentlich die Legierungen des Goldes mit Kupfer (Rotgold) und mit Silber (Gelbgold, Elektrum), denen man bisweilen zur Erzielung eines grünlichen Tones noch Kadmium zusetzt. Namentlich ein Zusatz von Kupfer zum Golde macht das ungemein weiche Edelmetall härter und daher gegen mechanische Abnutzung widerstandsfähiger, ohne doch, wenn er sich in mäßigen Grenzen hält, die wertvollen Eigenschaften des Goldes sehr erheblich zu beeinträchtigen. So zeigt z. B. die als edelstes Gebrauchsmetall verwendete Legierung von 90 Proz. Gold mit 10 Proz. Kupfer noch fast vollkommen unverändert die schöne Farbe, den hohen Glanz und die hervorragende Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische und

chemische Einflüsse, welche das reine Edelmetall auszeichnet; ihr kommt auch noch der warme Griff (sehr niedrige spezifische Wärme) zu, welcher goldene Gebrauchsgegenstände für das Gefühl so einschmeichelnd und angenehm macht. Bei den ordinären Schmuckgegenständen, die neben Gold viel unedles Metall enthalten, gehen freilich diese wertvollen Eigenschaften größtenteils verloren.

Verwendung.

Früher wurde die Hauptmenge des gewonnenen Goldes zu Münzzwecken verbraucht, und auch jetzt ist dies noch eine der wichtigsten Verwendungen des edlen Metalles. Bezüglich der Goldmengen, welche einerseits für die Münze, andererseits für industrielle Zwecke benutzt werden, ist jedoch in der letzten Hälfte des 19. Jahrhunderts eine sehr bemerkenswerte Verschiebung eingetreten, wie aus folgenden Vergleichszahlen ersichtlich wird.

Verbrauch an Gold für Münzzwecke und für Industriezwecke.

Jahr	Münze	Industrie
1831/50	42 Tonnen	19 Tonnen
1851/70	32 „	32 „
1871/80	73 „	41 „
1881/85	23 „	70 „

Mit der gewaltigen Produktionssteigerung in den letzten Jahren (vgl. vorige Seite) hat freilich der industrielle Konsum nicht Schritt gehalten, da die wertvollen Eigenschaften des reinen Goldes gegenüber den ordinären Goldlegierungen noch nicht genügend bekannt sind. Immerhin wird gerade durch den namhaften Bedarf an Gold für die Zwecke der Industrie und Goldschmiedekunst (100 bis 120 Tonnen im Jahre) ein gleichmäßiger Kaufwert der Goldmünzen gewährleistet. Eine staatliche Garantie für diesen gleichmäßigen Kaufwert liegt in der seit 1873 in Deutschland eingeführten Goldwährung, da die Münze durch Reichsgesetz verpflichtet ist, jedes beliebige Quantum Feingold zum Preise von 2784 Mark pro Kilogramm anzunehmen oder gegen eine Gebühr von 6 Mark daraus für 2790 Mark Reichsmünze zu prägen. Von anderen Ländern hat England seit 1816, Rußland seit 1897 die reine Goldwährung. Auch in Frankreich, Ungarn und den Vereinigten Staaten von Amerika wird viel Gold ausgeprägt. Die Goldmünzen aller Kulturstaaten mit Ausnahme Englands haben den gleichen Feingoldgehalt von 900/1000; unsere Goldmünzen bestehen aus 90 Proz. Gold und 10 Proz. Kupfer. Die Goldwährung bedeutet einen außerordentlichen Fortschritt in dem Zahlungsmodus gegenüber dem früher vielfach üblichen Eintausche von Waren gegen weniger edle Metalle; denn 364 g Feingold haben dieselbe Kaufkraft (1000 Mark) wie 15 kg Silber oder 1000 kg Kupfer.

Goldwährung.

Gewicht der deutschen Geldstücke.

Zahl	Pfennigstücke	Gewicht	Zahl	Markstücke	Gewicht
1	Ein (Kupfer) . . .	2 g	9	Ein (Silber) . . .	50 g
3	Zwei „	10 „	9	Zwei „	100 „
2	Fünf (Nickel) . . .	5 „	9	Fünf „	250 „
1	Zehn „	4 „	1	Zehn (Gold) . . .	4 „
9	Fünfzig (Silber) . .	25 „	1	Zwanzig „	8 „

Vergoldung.

In der Industrie wird das Gold außer zu Schmucksachen auch sehr vielfach zur Herstellung von Goldüberzügen verwandt, welche auf dem

verschiedenartigsten Material hergestellt werden und den betreffenden Gegenständen nicht nur das schöne Aussehen, sondern auch bis zu einem gewissen Grade die Widerstandsfähigkeit gegen atmosphärische Einflüsse verleihen, welche den echten Goldwaren eigen ist. Nicht nur Schmucksachen, sondern auch Präzisionsinstrumente aus unedlem Metall werden daher vielfach vergoldet. Außer der Goldplattierung, durch welche ein relativ dicker Überzug auf anderem Metalle erzeugt wird, kommen die älteren Methoden der Vergoldung (Vergoldung durch Blattgold, Feuervergoldung durch Auftragen von Goldamalgam und nachfolgendes Erhitzen, kalte Vergoldung durch Einreiben mit fein verteiltem Golde oder mit ätherischer Goldchloridlösung) kaum mehr in Betracht gegenüber der wichtigen und rationalen Methode der galvanischen Vergoldung. Diese beruht auf dem Prinzip, den zu vergoldenden Metallgegenstand als Kathode in ein Goldcyanidcyankalium enthaltendes Bad einzutauchen, in welchem als Anode ein Goldblech benutzt wird.

Sehr erhebliche Mengen von Gold (gegen 15 000 kg im Jahre) finden auch zur Vergoldung von Porzellan und Glas Verwendung und zwar in Form von Glanzgold oder von Poliergold. Dies sind sehr eigentümliche schwefelhaltige organische Goldverbindungen, welche im Jahre 1830 von Kühn in Meissen entdeckt worden sind; ihre Darstellung blieb lange ein Geheimnis. Sie haben die Eigentümlichkeit, beim Erhitzen zu schmelzen und bei hoher Temperatur ohne kohligen Rückstand zu verdunsten, wobei das Gold in Form eines glänzenden Überzuges auf dem Porzellan hinterbleibt (vgl. auch S. 730).

Porzellan-
vergoldung.

Zu arzneilichen Zwecken finden Gold und Goldsalze kaum mehr Anwendung; Reste des früheren Glaubens an die wundertätige Heilwirkung des Goldes und der Bestrebung zur Herstellung eines „*Aurum potabile*“ sind das in Arzneischränken als Seltenheit zu findende Goldchloridchlornatrium und das noch in größeren Quantitäten konsumierte „Danziger Goldwasser“. Auch die Sitte des Vergoldens oder Versilberns der Pillen ist in ihren Anfängen auf alchemistische Vorstellungen von dem Stein der Weisen zurückzuführen, der alle menschlichen Krankheiten heilt und gleichzeitig alle unedlen („kranken“) Metalle in edle Metalle überführt. Bedeutend ist aber die Verwendung von Gold und Goldamalgam in der Zahnheilkunde. Goldsalze finden Anwendung in der Photographie zum Tönen der Bilder; in der Färberei könnten bei der großen Färbekraft des Goldes Goldsalze ebenfalls recht wohl Verwendung finden, wenn der Preis nicht ein Hindernis bildete. In der Tat dient bei der Glasfärberei seit Kunkel das Gold an Stelle des Kupfers zur Erzeugung von Silikaten in hervorragend schöner roter Nuance (Goldrubinglas).

Verwen-
dung in der
Medizin,
Photo-
graphie und
Glastechnik.

Goldoxydul Au_2O ist ein braunviolettes Pulver, welches durch Salzsäure in metallisches Gold und lösliches Goldchlorid zerlegt wird; auch Goldoxyd Au_2O_3 ist ein ziemlich unbeständiges, schwarzbraunes Pulver. Beide Oxyde werden durch Erhitzen der entsprechenden Hydroxyde auf 100 bis 200° erhalten. Das Goldhydroxydul $AuOH$ fällt aus eiskalten, durch wässrige schweflige Säure entfärbten Goldsalzlösungen mit Kalilauge als dunkelvioletter, in kaltem Wasser mit indigoblauer Farbe löslicher Niederschlag. Goldhydroxyd $Au(OH)_3$ hinterbleibt beim Behandeln des durch Kochen von Goldchlorid mit Magnesia erhaltenen braunen Niederschlages mit Salpetersäure als gelb-rotes Pulver.

Goldoxyde,
Gold-
hydroxyde.

Aurate. Goldoxyd und Goldhydroxyd lösen sich in Alkalien zu den sogenannten goldsauren Salzen oder Auraten. Dieselben sind nach der Formel AuO_2M (wobei M ein einwertiges Metall bedeutet) zusammengesetzt und leiten sich von einer hypothetischen Metagoldsäure AuO-OH ab. Kaliumaurat $\text{AuO-OK} + 3\text{H}_2\text{O}$ krystallisiert aus der Lösung von Goldoxyd in Kalilauge in hellgelben Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind. Die Lösungen reagieren alkalisch; durch mehrere Metallsalze werden aus ihnen unlösliche Aurate gefällt.

Gold und Stickstoff. Knallgold AuN_2H_2 oder HN=Au-NH_2 bildet sich neben anderen Goldstickstoffverbindungen beim Fällen von Goldsalzen mit Ammoniak und wird am besten durch Einwirkung von Ammoniak auf Goldhydroxyd dargestellt. Es bildet ein olivengrünes Pulver und explodiert durch Stoß, Reibung oder Erhitzen mit großer Gewalt.

Schwefelgold. Durch Zersetzung von Chlorgold mit Schwefelwasserstoffgas in der Kälte bildet sich Schwefelgold als ein braunschwarzer Niederschlag von nicht ganz konstanter Zusammensetzung; es ist in Schwefelnatrium leicht löslich, beim Verdunsten dieser Lösung im Vakuum erhält man ein Doppelsalz des einwertigen Goldes von der Zusammensetzung $\text{Au}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{S} + 8\text{H}_2\text{O}$.

Goldchlorür. Goldchlorür AuCl entsteht beim Erhitzen von Goldchlorid im Kohlendioxidstrom auf 185° und stellt ein schmutzigweißes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Beim Glühen zerfällt es in seine Elemente. Mit Wasser gekocht, zersetzt es sich in Chlorid und Metall.

Goldchlorid. Goldchlorid AuCl_3 bildet sich bei der Einwirkung von Chlorgas auf Goldpulver bei 200° . Es ist eine zerfließliche, gelbbraune Masse, die in Wasser und auch in Alkohol und Äther mit charakteristischer gelbroter Farbe löslich ist. Die wässrige Lösung enthält die zweibasische Säure $\text{H}_2\text{AuCl}_3\text{O}$, deren Silbersalz die Zusammensetzung $\text{Ag}_2\text{AuCl}_3\text{O}$ besitzt.

Aurichlorwasserstoffsäure. Wird die Auflösung des Goldes in Königswasser langsam verdunstet, so erhält man lange, gelbe, nadelförmige Krystalle $\text{HAuCl}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$; diese Verbindung von Goldchlorid mit Chlorwasserstoffsäure bildet das unter dem Namen „Goldchlorid“ im Handel befindliche Präparat, welches beim Erhitzen neben Wasser und Salzsäure auch Chlor verliert und ein Gemenge von Goldchlorür und Goldchlorid zurückläßt. Die Auflösung des Goldchlorids färbt die Haut dunkel purpurfarben; durch die meisten reduzierenden Agentien wird das Gold aus dieser Lösung als hell bronzebraunes Pulver, welches unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt, gefällt: so durch Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisen, Kupfer und andere Metalle, Eisenvitriol und viele organische Substanzen. Formaldehyd (S. 713), Kohlenoxydgas (Donau), auch Methyl- und Äthylalkohol (Vanino) reduzieren unter geeigneten Umständen zu kolloidalem Gold.

Natriumgoldchlorid. Die Aurichlorwasserstoffsäure bildet gut krystallisierende Salze mit den Alkalien und Erdalkalien, sowie mit den meisten organischen Basen; diese Salze (z. B. $\text{NaAuCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$) werden auch als „Doppelsalze“ der entsprechenden Chloride mit Goldchlorid bezeichnet.

Goldkarbid Au_2C_2 wird als gelber explosiver Niederschlag erhalten, wenn man in eine mit Natriumthiosulfat und Ammoniak versetzte Goldchloridlösung Acetylgas einleitet; ohne die genannten Zusätze tritt Reduktion zu metallischem Gold ein. Goldkarbid.

Zur Prüfung von Goldwaren reibt man diese an einem harten, glatten, dunkelfarbigem Proberstein und betupft den hinterbleibenden Strich mit Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,36. Reines Gold bleibt bei dieser Probe ganz unverändert, während der durch Legierungen erzeugte Strich, je nach deren Goldgehalt, mehr oder weniger vollständig verschwindet. Durch Vergleich mit Legierungen von bekanntem Gehalt läßt sich so auch der Goldgehalt annähernd bestimmen, ohne daß man nötig hätte, eine wägbare Menge des kostbaren Stoffes für die Analyse zu opfern. Ferner prüft man mit Silbernitratlösung durch Betupfen: echtes Gold bleibt unverändert, während bei Vergoldungen ein schwarzer Fleck von metallischem Silber entsteht, und zwar um so schneller, je schwächer die Vergoldung ist. Unterscheidung des Goldes von goldähnlichen Legierungen.

Platin, Pt.

Synonyma: Platine (franz.); Platinum (engl.); ПЛАТИНА (platina, russ.); Platino (span.).

Atomgewicht Pt = 193,34. Schmelzpunkt über 1700°. Spezifisches Gewicht 21,48. Zwei- und vierwertig.

Das Platin findet sich in der Natur gediegen, aber gewöhnlich nicht rein, sondern mit Palladium, Iridium, Ruthenium, Rhodium und Osmium, welche Metalle stete Begleiter des Platins sind und daher auch Platinerzmetalle genannt werden, zuweilen auch mit Eisen und Kupfer gemengt. Es stellt meist kleine, stahlgraue, metallglänzende Körner dar, ist aber auch schon in Stücken von 1 bis 8 kg Gewicht und meist sehr unregelmäßiger Form (Fig. 299) aufgefunden worden. Die Hauptproduktionsstätte des Platins ist der Ural; Kalifornien, Brasilien, Borneo (Jahresausbeute 300 bis 400 kg), Domingo und Australien liefern weit geringere Mengen. Vor- kommen.

Das Platinerz wird nirgends an primärer Lagerstätte gewonnen, sondern nur aus den Eluvionen oder aus den Alluvionen des zu Schutt oder Sand zerfallenen Gesteins; man bedient sich lediglich eines mechanischen Waschverfahrens. Platinerz- metalle.

Das von dem begleitenden tauben Gestein und auch von den schweren Nebenmineralien (Chrom Eisenstein, Titaneisen, Magneteisen, Bleiglanz) durch Abschlämmen befreite Platinerz enthält meist zwischen 73 bis 86 Proz. Platin; der Rest besteht nicht allein aus den selteneren Platinmetallen, sondern es ist regelmäßig auch Eisen und häufig Gold darin. Eine exakte Scheidung ist auf hüttenmännischem, sowie überhaupt auf trockenem Wege nicht möglich. Zur Gewinnung reinen Platins behandelt man vielmehr mit Königswasser, am besten in Glasretorten unter 1 bis 3 m Wasserdruck (der Überdruck beschleunigt die Lösung), wobei allmählich alles Platin in Lösung geht, die übrigen Edelmetalle aber nur teilweise. Aus der Lösung wird durch konzentrierte Salmiaklösung das Platin als schwer lösliches Ammoniumplatinchlorid Gewinnung.

Rein- darstellung.

gefällt; der gelbe Niederschlag wird in einer Filterpresse ausgesüßt, getrocknet und gegläht. Das Platin hinterbleibt in poröser Form als Platinschwamm, welcher im Kalktiegel durch das Knallgasgebläse zusammengeschmolzen wird. Trotz der scheinbaren Einfachheit dieser Operationen ist es doch keineswegs leicht, das Platin so in chemisch reinem Zustande zu erhalten, denn die seltenen Edelmetalle, obwohl in ihren analytischen Eigen-

Fig. 299.



*Platinersklumpen von 6,9 kg Gewicht, gefunden in Nishni-Tagil 1894.
(Natürliche Größe.)*

schaften vom Platin weit verschieden, ändern ihr Verhalten bei Gegenwart von Platin außerordentlich und besitzen große Neigung, das Platin zu begleiten. So löst sich z. B. das in Königswasser an sich ganz unlösliche Rhodium, und ebenso auch das Iridium in Königswasser auf, wenn es mit Platin legiert ist. Namentlich macht es Schwierigkeiten, das Platin vollkommen vom Iridium und Ruthenium zu scheiden; iridiumhaltiges Platin ist technisch noch verwendbar, aber ruthenhaltiges oder osmiumhaltiges zeigt

die äußerst unangenehme Eigenschaft, beim Glühen an der Luft unter Abdunsten von Ruthentetroxyd oder Osmiumtetroxyd an Gewicht ständig abzunehmen. Ein Iridiumgehalt des Platinsalmiaks verrät sich durch die viel dunklere Farbe des Niederschlages, selbst Spuren des an sich schwarzvioletten Iridiumsalmiaks färben den Platinsalmiak rot. Indem man die Königswasserlösung des Platinerzes zur Trockne dampft und den Rückstand auf 125° erhitzt, bewirkt man die Abscheidung des Eisens als basisches Salz, Iridium und Palladium gehen in niedere Chloride über, und nunmehr fällt durch Salmiaklösung das Platin hellgelb in wesentlich reinerer Form. Um das Platin absolut chemisch rein zu erhalten, muß aber der rohe Platinschwamm nochmals in Königswasser gelöst und die Fällung mit Salmiak in nicht zu konzentrierter Lösung wiederholt werden.

Das metallische Platin hat eine weiße, etwas ins Bläuliche ziehende Farbe, vollkommenen Metallglanz und im geschweißten Zustande eine bedeutende Härte; im geschmolzenen Zustande aber ist es weißer und weicher; ebenso weich, als es das reine Kupfer ist. Es ist in hohem Grade geschmeidig, hämmerbar, schweißbar und läßt sich zu sehr dünnen Drähten ausziehen. Eine nur sehr geringe Verunreinigung mit anderen Metallen beeinträchtigt seine Geschmeidigkeit aber bedeutend, so daß das käufliche, gewöhnlich iridiumhaltige Platin viel spröder ist, als vollkommen reines.

Das Platin schmilzt nach Holborn und Henning sowie nach Harker bei 1710°, nach Nernst und Wartenberg erst bei 1777°. Bei Weißglut läßt es sich zusammenschweißen, ohne daß man es bis zu der nur mit besonderen Hilfsmitteln (S. 137) erreichbaren Schmelztemperatur zu erhitzen braucht. Das geschmolzene Platin zeigt im Augenblicke des Erstarrens die bereits beim Silber erwähnte Erscheinung des Spratzens. Eine eigentümliche Beziehung zeigt es auch zum Wasserstoffgase, insofern es nämlich im rotglühenden Zustande für dieses Gas leicht durchdringlich ist, während es andere Gase, wie z. B. Sauerstoff, nicht hindurchgehen läßt.

An der Luft verändert sich das Platin, selbst in der stärksten Hitze, nicht sichtbar. Es wird von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und Fluorwasserstoffsäure nicht angegriffen. Von Königswasser aber wird es gelöst, wenngleich viel schwerer als Gold.

Von Kalium-, Natrium- und Lithiumhydroxyd, sowie von Chlorlithium wird das Platin ziemlich stark angegriffen, noch mehr von einem Gemenge von Salpeter und Kaliumhydroxyd. Auch eine Mischung von Kieselerde und Kohle greift Platingefäße stark an, indem sich dabei sprödes Kieselplatin bildet. Das in Kohlentiegeln geschmolzene Platin nimmt aus diesen Kohlenstoff und Silicium auf und wird daher sehr spröde. Es ist dies wegen der Vorsicht beim Gebrauch der Platintiegel wichtig zu wissen, man darf aus diesem Grunde Platintiegel nicht in der leuchtenden Flamme erhitzen.

Kolloidales Platin erhält man durch Reduktion einer verdünnten Platinchloridlösung (1 : 2000), bei Gegenwart von Gummi arabicum (1 : 200), mit einigen Tropfen Hydrazinhydratlösung (1 : 2000) bei gewöhnlicher Tem-

Kolloidales
Platin.

peratur (Gutbier). Das Hydrosol ist braun, das feste Sol schwarz (Paal und Amberger).

Anwendungen.

Von 1828 bis zum Jahre 1845 verwertete Rußland die reichen Platinvorkommen im Ural zu Münzzwecken; diese Verwendung mußte aber aufgegeben werden, da das Platin bezüglich seines äußeren Ansehens mit den bestechenden Eigenschaften des Goldes nicht wetteifern kann. Platin ist dagegen ein hervorragend wertvolles Gebrauchsmetall für chemische und elektrochemische Zwecke, es dient zur Anfertigung chemischer Geräte (Tiigel, Schalen, Blech, Draht), zur Anfertigung von Retorten für Schwefelsäurekonzentration (S. 263), Schwefelsäuredestillation und Flußsäureherstellung (S. 334, 337); in Form von Drahtnetz als nahezu ganz chlorfestes Anodenmaterial in elektrolytischen Betrieben und in Form von Draht als rostsichere, gegen schmelzendes Glas beständige Stromzuleitung bei Glühlampen. Gegenstände, welche mechanisch sehr stark in Anspruch genommen werden und doch stets eine oxydfreie Oberfläche besitzen müssen, wie z. B. Blitzableiterspitzen, werden mit Platinblech plattiert. Wegen der Unbeständigkeit des Silbers an der Luft stellt man für bessere Zwecke statt der Silber Spiegel (S. 691) auch Platinspiegel auf Glas her. Auch kann man eine beständige „Versilberung“ auf Porzellan oder ähnlichem Material nur mit Hilfe von Platin erreichen.

Produktion und Preis des Platins.

Die Unersetzlichkeit des Platins für diese vielfachen technischen Verwendungen bedingt einen regelmäßigen, von dem geforderten Preise ziemlich unabhängigen jährlichen Absatz; diesem steht aber eine sehr ungleichmäßige, wesentlich von der Niederschlagsmenge auf dem Ural abhängige Produktion gegenüber. In regenreichen Jahren kann viel Platin gewaschen werden, in trockenen Jahren wird sehr wenig produziert; im Durchschnitt beträgt die Jahresproduktion im Ural etwa 5000 bis 6000 kg und in den übrigen Ländern zusammengenommen noch nicht 500 kg, denn im Altai und in Japan wird noch kaum Platin gewaschen, die übrigen bisher entdeckten Vorkommnisse sind arm, und aus den Laugen der Goldproduktion ist die Ausbeute an Platin auch nicht beträchtlich. Auf den Muldener Hütten z. B., wo das in Sachsen gewonnene Gold für Münzzwecke gereinigt wird, und zwar noch nach dem alten hüttenmännischen Verfahren durch Schmelzen mit Salpeter, werden als Nebenprodukt jährlich nur 1 bis 2 kg Platin erhalten. Infolge der unregelmäßigen und im Vergleich mit der jährlichen Goldernte sehr geringen Produktion an Platin ist nun der Preis des Platins ein ganz außerordentlich wechselnder, da größere Vorräte an dem Edelmetall, wie sie doch von Gold überall in Form von Schmucksachen und Münzen vorhanden sind, nirgends aufgehäuft werden und die Fabriken sich beeilen, das mehr oder weniger vollständig gereinigte Platin so schnell als möglich dem Gebrauch zu übergeben.

Preise des Platins pro kg.

1870	600	Mark
1893	1800	"
1895	700	"
1901	3400	"
1905	2825	"
Anfang 1906	3000	"

Das Platin ist erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts bekannt. Um diese Zeit wurde es in dem goldhaltigen Sande mehrerer Flüsse Südamerikas gefunden und wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina, von dem spanischen *plata*, Silber, genannt. Wood brachte es 1741 nach Europa. Als eigentümliches Metall wurde es zuerst von Wollaston und Scheffer erkannt und beschrieben. Um das nähere Studium desselben und seiner Verbindungen haben sich vorzugsweise Marggraf, Tennant, Wollaston, Berzelius und Döbereiner verdient gemacht, während H. St. Claire Deville und Debray Apparate zum Schmelzen des Platins im großen und Methoden zur Ausbringung des Platins aus seinen Erzen auf trockenem Wege ersonnen haben.

Geschichtliches.

Das Platin legiert sich mit den meisten Metallen sehr leicht; viele dieser Legierungen sind leicht schmelzbar, und man darf daher in Platingefäßen Metalle oder Verbindungen, woraus sich Metalle leicht reduzieren können, nicht zum Glühen erhitzen. Gießt man auf eine glühende Platinplatte geschmolzenes Gold, so verbinden sich beide Metalle an der Berührungsfläche so innig miteinander, daß man durch Auswalzen der Platte ein goldplattiertes Platinblech erhält, welches für Schwefelsäurekonzentration an Stelle von reinem Platin mit Vorteil Verwendung findet, da das Gold gegen siedende konzentrierte Schwefelsäure beständiger ist als Platin.

Platinlegierungen.

Platin nimmt in feiner Verteilung schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf, bei 100° beträgt die Sauerstoffaufnahme etwa 2 Proz., bei 300° bis gegen 2½ Proz. (L. Wöhler). In reinem Zustande werden Oxyde des Platins, nämlich das grauviolette Platinoxydul PtO und das schwarze Platinoxyd PtO₂, durch gelindes Erhitzen der entsprechenden Hydroxyde erhalten. Platinoxyd zerfällt bei 300° in Platinoxydul und Sauerstoff. Platinhydroxydul Pt(OH)₂, fällt aus der Lösung von Kaliumplatinchlorür K₂PtCl₆ in Wasser (1 : 12) durch Kochen mit der berechneten Menge Natronlauge als schwarzes Pulver, welches mit starken Basen unlösliche, mit Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und schwefliger Säure aber lösliche Salze bildet. Platinhydroxydul Pt(OH)₂, fällt aus der beim Kochen von Platinchlorid mit Natronlauge entstehenden Flüssigkeit mit Essigsäure als weißer, sich leicht gelb bis rostbraun färbender Niederschlag; es besitzt die Eigenschaften einer schwachen Säure und läßt sich etwa mit der Zinnsäure Sn(OH)₄ (S. 671) vergleichen.

Oxyde des Platins.

Platinoxide und -hydroxyde vermögen Oxydationswirkungen der energischsten Art schon bei gewöhnlicher Temperatur, ja selbst bei — 190° (Hemptinne), hervorzurufen. Sie verwandeln schweflige Säure in Schwefelsäure, Ammoniak in Salpetersäure, Weingeist in Essigsäure, und bewirken nicht selten die Entflammung brennbarer Stoffe an der Luft. Auf einem Gehalt an Platinoxydul und Hydroxydul beruht auch die ähnliche Wirkung fein verteilten Platins in Form von Platinmohr und Platinschwamm (S. 136). Diese Stoffe geben ihren Sauerstoff an oxydierbare Substanzen ab und regenerieren sich sofort wieder durch Aufnahme von Luftsauerstoff, so daß sie anscheinend bei solchen Oxydationen gar nicht verändert werden, also katalytisch (S. 103) wirken.

Oxydationswirkungen der Platinoxide und des fein verteilten Platins.

Platinmohr. Zur Darstellung des Platinmohrs löst man nach Löw 50 g Platinchlorid in 50 ccm Wasser, fügt 70 ccm 40prozentige Formaldehydlösung und dann unter Umrühren und Abkühlen 50 g Ätznatron (in 20 ccm Wasser gelöst) hinzu. Der größte Teil des Platins scheidet sich sofort aus, so daß nach zwölfstündigem Stehen nur noch geringe Mengen von Platin sich in Lösung befinden. Filtriert man ab und wäscht das rückständige Platin mit Wasser aus, so geht, sobald das Platin fast rein ist, eine tiefschwarze Flüssigkeit durch das Filter. Man unterbricht alsdann das Auswaschen und setzt dasselbe erst nach einiger Zeit fort, bis alles Chlornatrium entfernt ist. Der Platinmohr wird abgepreßt und über Schwefelsäure getrocknet. Er bildet ein kohlschwarzes, schweres Pulver, welches stark abfärbt und durch Druck weiße Farbe und Metallglanz annimmt. — **Platinschwamm** hinterbleibt beim Glühen von Ammoniumplatinchlorid als graue, schwammige, weiche Masse, welche in Weißglühhitze und bei starkem Drucke in schweißbares Platinmetall übergeht. Die Eigenschaft des Platinschwammes, Verbrennungserscheinungen einzuleiten, findet Verwendung bei Gasselatzündern (vgl. S. 136) und in der Brandmalerei.

**Platin-
schwamm.**

**Platin-
asbest.**

Besonders wirksam ist Platinschwamm in der Form von Platinasbest (S. 259, 274). — Daß auch Platinblech oder Draht in gewissem Grade die Fähigkeit der Sauerstoffübertragung besitzt, kann man zeigen, indem man ein heißes, dünnes Platinblech in das einem nicht angezündeten Bunsen-

Fig. 300.



Fig. 301.

*Davy's Glühlampe.*

**Davy's
Glühlampe**

brenner entströmende Gasgemenge hält. Hierauf beruht auch die Davy'sche Glühlampe. Bringt man über dem Dochte einer gewöhnlichen, mit einem Gemenge von Alkohol und Äther gespeisten Weingeistlampe (Fig. 300) eine Spirale von sehr dünnem Platindraht an, zündet hierauf die Lampe an und löscht sie, wenn die Spirale glüht, rasch aus, so fährt letztere fort zu glühen, indem sich dabei das Gemenge von Alkohol und Äther fortwährend oxydiert, und zwar unter einer Wärmeentwicklung, die hinreicht, um das Platin glühend zu erhalten. Eine etwas andere Versuchsordnung, bei welcher man unter den störenden Wirkungen des Luftzuges nicht zu leiden hat, zeigt Fig. 301. Ähnliche Konstruktionen von Glimmlampen sind zur Zimmerluftreinigung und zur Rauchbeseitigung im Gebrauch.

**Platin und
Wasserstoff.**

Metallisches Platin absorbiert naszierenden Wasserstoff und bildet damit eine Legierung, welche aus Silbersalzen metallisches Silber ausfällt; die Neigung des Platins zur Aufnahme von Wasserstoff ist jedoch erheblich geringer als diejenige des Palladiums (vgl. S. 124 und 731).

In Salpetersäure löst sich Platinhydroxyd im Gegensatz zu Zinnsäure zwar auf, fällt aber beim Verdünnen mit Wasser ähnlich wie Wismutsalz wieder heraus. Beständiger ist die Verbindung des zweiwertigen Platins mit salpetriger Säure: das Wasserstoffplatonitrit $H_2Pt(NO_2)_4$, welches mit Alkalien, alkalischen Erden und Schwermetallen gut krystallisierende Salze bildet.

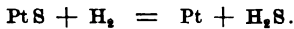
Platin und Stickstoff.

Durch die Einwirkung des Ammoniaks auf Platinchlorür entstehen sehr merkwürdige, Stickstoff, Wasserstoff und Platin enthaltende Verbindungen, die starke Basen darstellen und in ihrem ganzen Charakter und namentlich in ihren Verbindungen mit Säuren die größte Analogie mit Ammoniumbasen zeigen. Durch Ersetzung der Säurereste in diesen Verbindungen durch Hydroxyle entstehen aus ihnen platinhaltige Basen, welche in ihren Eigenschaften den kaustischen Alkalien gleichen. Eine der hierher gehörigen Verbindungen erhält man, wenn man Platinchlorür längere Zeit mit kaustischem Ammoniak kocht. Aus der Lösung scheidet sich beim Verdunsten chlorwasserstoffsaures Diplatosamin $Pt(NH_4)_2Cl_2$ in blaßgelben Krystallen ab. Durch Digestion mit Silberoxyd bildet sich Chlorsilber und freies Diplatosamin $Pt(NH_3)_4(OH)_2$. Diplatosamin ist eine starke Base, welche in Wasser leicht löslich und fast so ätzend wie Kali ist. Mit Säuren bildet es wohlcharakterisierte, in ihrem Typus und Verhalten den Ammoniaksalzen ähnliche Salze. Wird es erhitzt, so verliert es Wasser und Ammoniak und verwandelt sich in eine neue Base: das Platiniak oder Platosamin $Pt(NH_3)_2O$, die mit Säuren ebenfalls krystallisierte Salze bildet.

Platinbasen.

Platinsulfür PtS bildet sich beim Erhitzen von Platinsalmiak mit Schwefel, sowie beim Zusammenschmelzen von Platin mit viel Schwefelkies unter Zusatz von etwas Borax; es ist grau bis schwarz und erglüht spontan beim Überleiten von Wasserstoffgas:

Schwefelplatin.



Das Platinsulfid PtS_2 erhält man in reinem Zustande durch Erhitzen einer mit Schwefeldioxyd entfärbten Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 im zugeschmolzenen Rohre auf 120° ; beim Glühen unter Luftabschluß geht es in das Sulfür über. In Schwefelalkalien ist es schwer löslich und wird aus der Lösung durch Salzsäure, leichter bei Gegenwart anderer saurer Sulfide (Sn, Sb, As) wieder gefällt. Bei Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Platinchloridlösungen fällt auch in der Kälte Schwefelplatin, aber meist nicht rein, sondern mit Platinmetall gemengt.

Platinchlorür $PtCl_2$ entsteht beim Überleiten von Chlorgas über Platinschwamm bei 240 bis 250° und bildet ein braunes bis blaugrünes, in Wasser unlösliches Pulver.

Platinchlorür.

Mit Kohlenoxyd verbindet sich Platinchlorür direkt in drei Verhältnissen:

Kohlenoxydverbindungen.

$CO + PtCl_2$, goldgelbe, bei 195° schmelzende, bei 250° sublimierende Nadeln;

$2 CO + PtCl_2$, blaßgelbe, bei 142° schmelzende Nadeln;

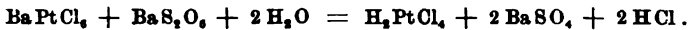
$3 CO + 2 PtCl_2$, fester, orangegelber, bei 130° schmelzender, bei 250° sich in Kohlenoxyd und Platinchlorür spaltender Körper.

Diese Verbindungen können als Monokarbonylplatinchlorür, Di-karbonylplatinchlorür und Sesquikarbonylplatinchlorür bezeichnet werden.

Das Platinchlorür löst sich leicht in Salzsäure oder Metallchloridlösungen unter Bildung von Platinochlorwasserstoffsäure H_2PtCl_4 und deren Salzen.

Platinochlorwasserstoffsäure.

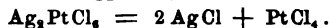
Die Platinochlorwasserstoffsäure H_2PtCl_4 entsteht auch durch Reduktion der Platinichlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 sowie durch Reduktion von Baryumplatinchlorid mittels Baryumthionat nach der Formel:



Zur Darstellung des Kaliumplatinchlorürs K_2PtCl_6 kocht man Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 (100 g) mit Wasser (1000 ccm) und kristallisiertem Kaliumoxalat (37 g) bis zur Lösung und läßt die entstandene dunkelrote Flüssigkeit erkalten (Vezeš). Das Doppelsalz kristallisiert in rubinroten vierseitigen Prismen; es dient in der Photographie zur Erzeugung von Lichtbildern in hervorragend schönen, an Stahlstiche erinnernden Tönen (Platinbilder).

Platinchlorid.

Wasserfreies Platinchlorid $PtCl_4$ läßt sich nicht durch Auflösen von Platin in Königswasser und Abdampfen der Lösung zur Trockne ohne weiteres erhalten, weil die sich dabei bildende Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 beim Erhitzen nicht nur Salzsäure, sondern auch Chlor abspaltet; dagegen kann man es durch Erhitzen der Platinchlorwasserstoffsäure im Chlorstrome bei 360° erhalten. Platinchlorid ist leicht löslich in Wasser; seine wässerige, rotbraune Lösung wird auch erhalten, wenn man das in kaltem Wasser unlösliche Silbersalz der Platinchlorwasserstoffsäure Ag_2PtCl_6 mit heißem Wasser digeriert:



Aus der wässerigen Lösung kristallisieren große monokline Prismen von der Zusammensetzung $H_2PtCl_4O + 4H_2O$. Das Platinchlorid verhält sich also dem Goldchlorid ganz analog: es addiert Wasser unter Bildung einer zweibasischen Säure (Hittorf und Salkowski).

Platinchlorwasserstoffsäure.

Mit Salzsäure und Chloriden vereinigt sich das Platinchlorid langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen zu äußerst beständigen Verbindungen: der Platinchlorwasserstoffsäure und deren Salzen. Die Platinchlorwasserstoffsäure H_2PtCl_6 ist diejenige Verbindung, welche gemeinhin als Platinchlorid bezeichnet zu werden pflegt; sie hinterbleibt direkt beim Abdampfen der Königswasserlösungen des Platins unter öfterem Salzsäurezusatz (zur Zersetzung von Nitrosoverbindungen), ist dunkel rotbraun, zerfließlich, leicht löslich in Wasser, Alkohol, Äther und kristallisiert mit 6 Mol. Krystallwasser. Bemerkenswert ist die Schwerlöslichkeit ihrer Salze mit Kalium, Ammonium, Rubidium, Cäsium (S. 537), sowie mit sehr zahlreichen organischen Basen, auf der die vielfache Verwendbarkeit der Platinchlorwasserstoffsäure in der Analyse beruht.

Kaliumplatinchlorid.

Kaliumplatinchlorid K_2PtCl_6 fällt aus einer nicht gar zu verdünnten Lösung der Platinchlorwasserstoffsäure auf Zusatz eines Kaliumsalzes in Gestalt eines schön zitronengelben, schweren, krystallinischen Pulvers

nieder, welches unter dem Mikroskope sich aus kleinen Oktaedern bestehend erweist. Ist in Wasser, wengleich schwierig, löslich und krystallisiert aus der wässerigen Lösung in pomeranzengelben Oktaedern. In Weingeist ist es unlöslich. Beim Erhitzen gibt es Chlorgas ab und hinterläßt ein Gemenge von Chlorkalium und metallischem Platin. Wenn die Kaliumsalzlösungen sehr verdünnt sind, so bewirkt Platinchlorid darin keinen Niederschlag, da eben das Kaliumplatinchlorid in vielem Wasser löslich ist. Werden aber die mit überschüssigem Platinchlorid versetzten Kaliumsalzlösungen im Wasserbade zur Trockne abgedampft und der Rückstand mit Weingeist ausgezogen, so bleibt alles Kalium als Kaliumplatinchlorid ungelöst zurück.

Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid sind, wie schon bei den Kobaltnitritdoppelsalzen erwähnt wurde (S. 643), viel schwieriger löslich in Wasser als Kaliumplatinchlorid, dem sie sonst in allen Stücken gleichen.

Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid.

Ammoniumplatinchlorid (NH_4PtCl_6 , (Platinsalmiak) wird aus Platinchloridlösungen durch Salmiak und andere Ammoniumsalze als schön gelber, krystallinischer, schwerer Niederschlag gefällt, der, mit Ausnahme eines etwas niedrigeren spezifischen Gewichts von dem Kaliumplatinchlorid durch seine Beschaffenheit nicht zu unterscheiden ist; wie letzteres krystallisiert das Ammoniumplatinchlorid in Oktaedern und ist in heißem Wasser ziemlich löslich, unlöslich dagegen in Alkohol und Äther. Beim Glühen hinterläßt es Platin als sogenannten Platinschwamm; es ist deshalb die Darstellung dieser Verbindung der Ausgangspunkt für die Darstellung des Platins auf nassem Wege.

Ammoniumplatinchlorid.

Natriumplatinchlorid $\text{Na}_2\text{PtCl}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$ ist in Wasser und Weingeist sehr leicht löslich und krystallisiert aus konzentrierter wässriger Lösung in großen, hellroten, triklinen Prismen. Aus einem Gemenge von Kalium- und Natriumsalzen fällt daher überschüssiges Platinchlorid nur das Kalium. Dies Verhalten benutzt man zur Unterscheidung und Trennung von Kalium und Natrium (S. 537).

Natriumplatinchlorid.

Mit Kohlenstoff verbindet sich das Platin beim Erhitzen leicht unter Bildung einer porösen brüchigen Masse; Platingerätschaften dürfen daher bei Abschluß der Luft nicht mit Kohle oder organischen Substanzen erhitzt werden. Mit Cyan bildet Platin eine Reihe von Verbindungen, so das Platincyannür $\text{Pt}(\text{CN})_2$, den Platinocyanwasserstoff $\text{H}_2\text{Pt}(\text{CN})_4$ und Salze, welche sich von der Platinocyanwasserstoffsäure ableiten, z. B. das Platincyankalium $\text{K}_2\text{Pt}(\text{CN})_4 + 3\text{H}_2\text{O}$, das Platincyanmagnesium $\text{MgPt}(\text{CN})_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ und das Platincyanybarium $\text{BaPt}(\text{CN})_4 + 4\text{H}_2\text{O}$. Diese Cyandoppelsalze sind durch große Krystallisationsfähigkeit und hervorragend schöne Fluoreszenzfarben ausgezeichnet; sie sind von Wichtigkeit für das Platiniere unedler Metalle auf galvanischem Wege und können auch Verwendung finden, um Kathodenstrahlen, Radiumstrahlen oder Röntgenstrahlen sichtbar zu machen, denn sie werden durch solche Strahlen zum Fluoreszieren angeregt (vgl. S. 560).

Platin und Kohlenstoff.

Iridium, Ir.

Atomgewicht Ir = 191,56. Schmelzpunkt 2200°. Spezifisches Gewicht 22,42.

Das Iridium kommt im Platinerz als Platiniridium, außerdem aber als Hauptbestandteil des Osmiridiums vor, welches in seinem

Vorkommen.

Vorkommen nicht so eng an das Platin erz gebunden ist, vielmehr auch als selbständiges Mineral auftritt.

Bein-
darstellung.

Zur Darstellung des Iridiums bieten sich zwei Ausgangsmaterialien dar. Das Platiniridium geht bei der Behandlung des Platinerzes mit Königswasser in Lösung, und das darin enthaltene Iridium fällt beim Eindampfen der nach der Abscheidung des Platins durch Salmiaklösung hinterbleibenden Lauge, falls reduzierende Einflüsse ferngehalten werden, als violette-schwarzer Iridiumsalmiak $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$, der zwar schon in 20 Teilen Wasser löslich ist, aber nicht in mit Chlorammonium gesättigtem Wasser. Das andere Ausgangsmaterial für die Gewinnung des Iridiums sind die beim Behandeln des Platinerzes mit Königswasser hinterbleibenden Rückstände, in welchen sich das unveränderte Osmiridium befindet. Man löst das Osmiridium, weil es sich auch im Stahlmörser nicht pulvern läßt, bei Glühhitze in geschmolzenem Zink und behandelt die entstandene Legierung mit Salzsäure; das Zink geht in Lösung, und die Edelmetalle hinterbleiben in Form eines zarten schwarzen Pulvers. Dieses Pulver wird innig mit Chlornatrium gemengt und bei mäßiger Glühhitze mit Chlorgas aufgeschlossen; auch aus den Laugen von der Platinfällung pflegt man die seltenen Edelmetalle, sei es durch Eisen, sei es auf elektrolytischem Wege, als ein feines schwarzes Pulver auszufällen und kann dieses dann ebenfalls mit Chlornatrium und Chlorgas aufschließen. Aus der wässrigen Lösung der Fritte fällt konzentrierte Salmiaklösung zuerst Iridiumsalmiak, der beim Glühen metallisches Iridium hinterläßt.

Eigen-
schaften.

Iridium schmilzt erst bei sehr hoher Temperatur, welche von Holborn und Henning zu 2000° , von Nernst zu 2300° angegeben wird. Es ist dem Platin ähnlich, jedoch spröde, rein weiß, poliertem Stahl ähnlich sehend, bei Rotglut etwas hämmerbar. In einem elektrisch geheizten Iridiumrohr lassen sich sehr hohe Temperaturen erzielen, und im Iridiumofen wird das Hanauer Glas (S. 474) geschmolzen. Im ungeschmolzenen Zustande bildet Iridium ein graues Pulver; in dessen ist es bei Gegenwart von Kolloiden auch als braunes, im auf fallenden Lichte blaugraues Hydrosol erhalten worden. Iridiummetall ist in allen Säuren und selbst in Königswasser unlöslich, es oxydiert sich aber beim Glühen an der Luft, namentlich beim Schmelzen mit Kali und Salpeter. Mit Chlornatrium gemengt und in Chlorgas geglüht, verwandelt es sich in Chlorid.

Iridium-
legierungen.

Platin und Iridium legieren sich leicht miteinander, und das in den Handel gebrachte Platin ist meist iridiumhaltig. Die Platin-Iridiumlegierungen sind spröder wie Platin, aber bis zu 20 Proz. Iridiumgehalt noch hämmerbar und von großer Widerstandsfähigkeit. Wegen letzterer Eigenschaft hat man wiederholt eine aus 90 Proz. Platin und 10 Proz. Iridium bestehende Legierung für technische Zwecke, z. B. für Eichmaße nach dem Gutachten der Pariser Meterkommission (vgl. S. 3), neuerdings auch wieder für Tiegel und Schalen versuchsweise angewendet.

Oxyde und
Hydroxyde.

Iridium bildet ein Sesquioxid Ir_2O_3 und ein Dioxid IrO_2 ; ersteres ist nur als blauschwarzes Pulver, letzteres auch in metallglänzenden Nadelchen erhalten worden; diese Oxyde vertragen im Gegensatz zu denjenigen des Goldes und des Platins ein Erhitzen auf mäßige Rotglut, ja das Dioxid läßt sich sogar durch Erhitzen des fein verteilten Metalles im Sauerstoffstrom direkt erhalten. Bei hoher Temperatur

scheint es flüchtig, denn Iridiummetall zerstäubt im Sauerstoffstrome schon unter seinem Schmelzpunkte. Die entsprechenden Hydroxyde $\text{Ir}(\text{OH})_3$ und $\text{Ir}(\text{OH})_4$ unterscheiden sich wesentlich durch ihre Farbe; das Hydroxydul $\text{Ir}(\text{OH})_3$ ist gelbgrün, oxydiert sich aber leicht an der Luft zu dem indigoblauen Hydroxyd $\text{Ir}(\text{OH})_4$.

Die dunkel braunrote Lösung, welche nach dem Aufschließen von Iridium mit Kochsalz und Chlorgas durch Auslaugen erhalten wird, enthält Iridiumtetrachlorid IrCl_4 , welches rein gewonnen werden kann, indem man die braune Lauge mit Alkali fällt, den blauen Niederschlag in Salzsäure auflöst und im Vakuum unter Vermeidung von Erwärmung über 40° zur Trockne verdampft. Es ist fast schwarz, dunkelrot durchscheinend und sehr zerfließlich; von dem Platinchlorid unterscheidet es sich außer durch die violettschwarze Färbung seiner ziemlich schwer löslichen Doppelsalze mit den Metallen der Kaliumgruppe durch die Leichtigkeit, mit der es beim Erwärmen Chlor verliert und dabei in olivengrüne Chlorüre IrCl_3 und IrCl_2 übergeht. Das dreiwertige Iridium bildet eine große Zahl von Ammoniakverbindungen, welche den Ammoniumbasen des Kobalts (S. 642), des Chroms und des Rhodiums analog sind.

Verbindungen mit anderen Metalloiden.

Das Iridium findet in Form seines Sesquioxids Verwendung zur Erzeugung eines glühbeständigen Schwarz auf Porzellan oder Glas; durch Mischen mit Zinkoxyd erhält man graue Porzellanfarben.

Verwendung.

Rhodium, Rh.

Atomgewicht Rh = 102,23. Schmelzpunkt gegen 1700° . Spezifisches Gewicht 12,6. Meist dreiwertig.

Das Rhodium begleitet hier und da das Gold und das Platin in sehr geringer Menge. Es ist das kostbarste aller Edelmetalle und wird seiner wertvollen Eigenschaften wegen mit mehr als dem fünffachen Preise des Goldes bezahlt. Es ist silberweiß, metallglänzend, sehr dehnbar und hämmerbar, schmilzt nach Holborn und Henning bei 1650° und widersteht der Einwirkung aller Säuren, auch derjenigen des Königswassers, selbst in fein verteiltem Zustande vollständig. Auch wenn man das Rhodium mit viel Platin legiert, bleiben diese wertvollen Eigenschaften erhalten. Eine Legierung von nur 30 Proz. Rhodium mit 70 Proz. Platin wird von Königswasser noch nicht angegriffen, ist immer noch höchst strengflüssig und dabei sehr geschmeidig; sie würde sich daher vorzüglich zur Anfertigung chemischer Gerätschaften eignen, wenn nicht der hohe Preis des Rhodiums diese Verwendung verhinderte. Platinlegierungen mit sehr geringem Rhodiumgehalt werden natürlich von Königswasser angegriffen, und zwar geht in diesem Falle nicht nur das Platin, sondern auch das Rhodium in Lösung. Rhodiumwismutlegierungen werden, soweit ihr Rhodiumgehalt nicht den der Verbindung RhBi_4 (12 Proz.) übersteigt, sogar schon von heißer Sal-

Rhodium.

Glanzgold.

petersäure klar gelöst (Rössler). Anders verhalten sich die Legierungen des Rhodiums mit Gold; aus ihnen krystallisiert das Rhodium, sobald seine Menge mehr als 1 Proz. des Goldes beträgt, beim Erkalten heraus, und diese Rhodiumkrystalle bleiben dann bei dem Lösen des Goldes in Königswasser als schweres, schwarzes Pulver vollkommen unlöslich zurück. Das Rhodium spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung und Nuancierung des Glanzgoldes (S. 717). Durch Zusatz von Rhodium (neben Wismut und Antimon) läßt sich ein Goldpräparat erhalten, welches beim Glühen eine auf dem Porzellan festhaftende feuerbeständige Vergoldung hinterläßt.

Rhodiumverbindungen.

Schließt man Rhodium mit Chlornatrium und Chlorgas bei 400 bis 440° auf, löst die prachtvoll rosenrote Fritte in Wasser und versetzt mit Sodalösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, aber beim Erhitzen auf dem Wasserbade fällt sämtliches Rhodium als lehmgelbes Rhodiumhydroxyd $\text{Rh}(\text{OH})_3$. Beim Lösen des Hydroxyds in Salzsäure und Eindampfen hinterbleibt Rhodiumchlorid $\text{RhCl}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$ als dunkelrote, zerfließliche, in Wasser und Alkohol leicht lösliche Masse, welche weder beim Erhitzen noch beim Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure Chlor oder Salzsäure verliert; gießt man die mit konzentrierter heißer Schwefelsäure erhaltene Lösung in viel Wasser, so fällt das dem violetten Chromchlorid CrCl_3 ähnliche wasserfreie Rhodiumchlorid RhCl_3 als ein rotes, in Wasser und Säuren ganz unlösliches Krystallpulver. Mit Alkalichloriden bildet Chlorrhodium charakteristische Doppelsalze, welche in ihrer Zusammensetzung an den Kryolith Na_3AlF_6 erinnern, indem sie sich auch von einer sechsfachen Halogenwasserstoffsäure ableiten. Das Natriumrhodiumchlorid $\text{Na}_2\text{RhCl}_6 + 9 \text{H}_2\text{O}$ krystallisiert in großen, stark glänzenden, tief kirschroten, triklinen Prismen, die sich bereits in dem anderthalbfachen Gewichte Wasser auflösen und bei 50° in ihrem Krystallwasser schmelzen. Mit Ammoniak, mit Pyridin und mit vielen anderen Stickstoffbasen bildet das Rhodium sehr beständige, gut krystallisierende, komplexe Verbindungen, welche sehr an diejenigen des Kobalts (S. 642) erinnern. Das Rhodiumcyankalium $\text{K}_2\text{Rh}(\text{CN})_6$ ist isomorph dem analog zusammengesetzten Ferricyankalium oder roten Blutlaugensalz (S. 636). Nach Piccini gibt das Rhodium auch Alaune.

Palladium, Pd.

Atomgewicht Pd = 105,74. Schmelzpunkt gegen 1550°. Spezifisches Gewicht 11,9.

Vorkommen.

Das Palladium ist ein steter Begleiter des Platins in den Platinerzen. Auch in einem Golderze Brasiliens, *Oure poudre* (faules Gold), kommt es vor. In Europa ist es bei Tilkerode im Harz mit Gold und Selenblei gefunden worden. In kleinen Mengen kommt das Palladium offenbar sehr verbreitet vor, denn das auf dem Treibherde gewonnene Silber ist fast nie frei davon.

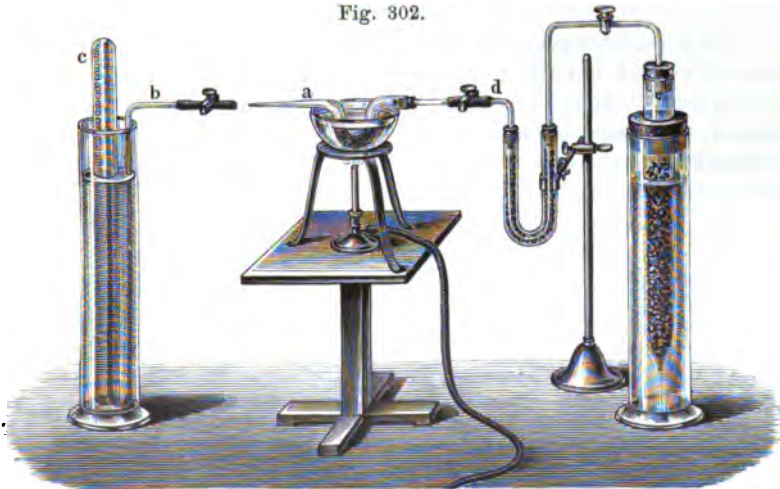
Gewinnung.

Das Palladium ist am leichtesten aus dem brasilianischen Goldstaube darzustellen, welchen man mit Silber zusammenschmilzt, granuliert und mit Salpetersäure behandelt: das Palladium geht dann mit dem Silber in Lösung und kann nach dem Ausfällen des Silbers mit Salzsäure durch metallisches Zink abgeschieden werden.

Das Palladium ist ein dem Silber in Farbe und Glanz, dem Platin in der Geschmeidigkeit ähnliches Metall. Es ist strengflüssiger als Silber, aber unter den Platinerzmetallen das am leichtesten schmelzbare. Über seinen Schmelzpunkt (nach Holborn und Henning 1535°) erhitzt, verflüchtigt es sich unter Ausstoßung grünlicher Dämpfe. Beim Erhitzen an der Luft läuft es stahlblau an. Elektrolytisch abgeschieden, ist es besonders hart und glänzend und kann daher als Spiegelmetall (vgl. S. 691) Verwendung finden, indem man die parabolischen Scheinwerfer aus Silber zur Erhöhung der Haltbarkeit und Lichtreflexion mit einem elektrolytischen Überzuge von Palladium versieht (Cowper-Coles). Palladium schwärzt sich nicht an der Luft wie das Silber, wird aber durch Säuren noch leichter angegriffen als dieses. Es löst

Eigen-
schaften.

Fig. 302.



Beladung von Palladium mit Wasserstoff nach Wöhler.

a Palladiumrohr, b Gasleitungsrohr, c Eudiometerrohr von 100 ccm Inhalt, d Zuführungsrohr für Wasserstoff.

sich nicht nur in Salpetersäure, in heißer Schwefelsäure und in Königswasser, sondern auch in Jodwasserstoffsäure auf. Kolloidales Palladium wird als fast schwarze Flüssigkeit leicht nach den üblichen Methoden (S. 689) erhalten, auch durch Reduktion mit Kohlenoxyd (Donau).

Palladiumoxydul PdO ist eine schwarze, metallglänzende Masse, welche durch direkte Vereinigung der Elemente erhalten werden kann. Palladiumdioxid PdO_2 ist ebenfalls schwarz, bildet mit Säuren keine bestimmten Salze und entwickelt mit Salzsäure Chlor.

Ein sehr merkwürdiges Verhalten zeigt das Palladium, wie wir auf S. 124 gesehen haben, gegen Wasserstoff. Beistehende Fig. 302 zeigt den von Wöhler benutzten Apparat zur Darstellung des Palladiumwasserstoffs. 2 g Palladium (Palladiumrohr, elektrolytisch ab-

Palladium-
hydrür.

geschiedenes Palladium oder ausgeglühtes Palladiumblech) werden in α durch eine siedende Chlorcalciumlösung auf etwa 120° erhitzt, während durch den Apparat reines Wasserstoffgas streicht; dann läßt man im Wasserstoffstrome erkalten, schließt d , verbindet die Spitze von a bis b und erhitzt das Palladiumrohr zur Entbindung des Wasserstoffs auf freier Flamme.

Das mit Wasserstoff vollständig gesättigte Palladium entspricht in seiner Zusammensetzung etwa der Formel Pd_2H_2 (Mond, Ramsay und Shields). Diese wasserstoffreiche Substanz ist aber als Legierung von freiem Wasserstoffmetall mit der Verbindung Pd_2H aufzufassen (Troost und Haute-feuille; Krakau), denn nur die Verbindung Pd_2H besitzt eine konstante Dissoziationsspannung. Das gewöhnliche Wasserstoffpalladium enthält demnach eine 600 Volumen Gas entsprechende Menge Wasserstoff im gebundenen Zustande und außerdem etwa halb so viel im gelösten Zustande.

Palladium-
zink.

Wird feinkörniges, mit Alkohol und verdünnter Säure sorgfältig gereinigtes Zink mit einer 1- bis 2prozentigen angesäuerten Palladiumchlorürlösung versetzt, so überzieht es sich mit einer festhaftenden Schicht von Palladiummohr. Dieses Palladiumzink ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel. Das Palladium wirkt in ihm als Wasserstoffüberträger (Zelinsky).

Palladium
und Stick-
stoff.

Mit Ammonium bilden die Salze des Palladiums die Palladamine, basische Verbindungen, welche den Platinbasen analog sind. Aus einer ammoniakalischen Palladiumlösung fällt durch Salzsäure das in kaltem Wasser und in verdünnter Salzsäure unlösliche, in Ammoniak leicht lösliche Palladosaminchlorid $Pd(NH_3)_2Cl_2$, welches beim Glühen reines Palladium hinterläßt und daher zur Reindarstellung des Palladiums benutzt wird. Das Palladiumnitrat $Pd(NO_3)_2$ ist leicht löslich und kristallisiert aus der konzentrierten Lösung des Palladiums in Salpetersäure in zerfließlichen, braungelben, rhombischen Prismen, deren wässrige Lösung sich leicht unter Abscheidung eines basischen Salzes zersetzt.

Palladium-
chlorür.

Palladiumchlorür $PdCl_2 + 2H_2O$ hinterbleibt beim Abdampfen der Lösung des Palladiums in Königswasser und bildet rotbraune Kristalle; die Lösung besitzt die Eigenschaft, Kohlenoxydgas zu absorbieren. Das Palladiumchlorid $PdCl_2$ ist in freiem Zustande nicht bekannt, weil es sofort unter Chlorgasentwicklung zerfällt. Wohl aber lassen sich Doppelverbindungen des Palladiumchlorids mit anderen Chlormetallen herstellen, die den korrespondierenden Platinverbindungen analog sind (Kalium- und Ammonium-Palladiumchlorid).

Palladium-
jodür.

Aus Jodsalzen (Jodkaliumlösung) fallen Palladiumsalze alles Jod in Form des schwarzen, voluminösen, in Wasser, Alkohol und Äther unlöslichen Palladiumjodürs PdJ_2 .

Osmium, Os.

Atomgewicht Os = 189,55. Bei heller Weißglut nicht schmelzbar. Spezifisches Gewicht 22,48.

Vorkommen
und Gewinn-
nung.

Das Osmium kommt als Newjanskit (Osmiridium) und Systerkit (Iridosmium) in der Natur vor, auch fehlt es nie im Platinerz.

Man gewinnt es aus den flüchtigen Destillaten, welche beim Kochen des Platinerszes mit Königswasser oder beim Erwärmen der rohen Iridiumchloridlösung mit Salpetersäure erhalten werden, auch aus den Dämpfen, welche beim Aufschließen von Osmiridium mit Chlornatrium und feuchtem Chlor auftreten. Die Destillate können mit Salzsäure und metallischem Quecksilber oder auch mit Schwefelammonium (unter Erwärmen) gefällt werden; im ersteren Falle erhält man Osmiumamalgam, im zweiten Schwefelosmium, welche beide beim Erhitzen im Wasserstoffstrome freies Osmium hinterlassen.

Das Osmium krystallisiert in würfelförmigen, metallglänzenden Rhomboëdern von bläulich weißer Farbe. Meist erhält man es jedoch, namentlich wenn es aus Lösungen ausgefällt wird, als schwarzes Pulver, welches erst unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt. Es ist der schwerste aller Körper, härter als Glas und unschmelzbar selbst bei einer Temperatur, bei der das Platin verdampft. Eigenschaft.

Um diese Unschmelzbarkeit für die Glühlampenindustrie nutzbar zu machen, mischt man Osmiumpulver mit organischen Bindemitteln zu einer zähen Paste, die unter hohem Druck durch Edelsteindüsen zu feinen, bügelförmigen Fäden gepreßt wird. Nach dem Ausglühen in einer reduzierenden, aber wasserhaltigen Atmosphäre schließt man diese Fäden in Vakuumbirnen ein (Auer v. Welsbach). Das Osmiumlicht eignet sich nur für niedrige Spannungen (bis 55 Volt), gibt aber dabei eine sehr gute Ausnutzung der elektrischen Energie (S. 612). Osmiumlampe.

Von den Metallverbindungen des Osmiums ist die wichtigste das Osmiridium, welches in den Platinsanden und auch hier und da in den Goldsandern als Erz in breiten, glänzenden Blättern auftritt, das spezifische Gewicht 18,8 bis 21,2 besitzt und außer Iridium und Osmium noch wechselnde Mengen von Ruthenium und Rhodium enthält. Osmiridium.

Ein Osmiumtrioxyd oder eine Osmiumsäure H_2OsO_4 ist im freien Zustande nicht bekannt. Osmiumsaurer Kalium K_2OsO_4 erhält man, wenn eine Lösung von Osmiumtetroxyd in Kalilauge mit etwas Alkohol oder salpetrigsaurem Kalium versetzt wird. Es bildet violette, in Wasser lösliche Oktaëder. Osmiumtrioxyd.

Im Sauerstoffstrome oder an der Luft erwärmt, mit Chromtrioxyd und konzentrierter Schwefelsäure oder irgend welchen anderen Oxydationsmitteln behandelt, verwandelt sich fein verteiltes Osmium leicht in das überaus charakteristische Osmiumtetroxyd OsO_4 . Dieses bildet farblose, monokline Krystalle, welche bereits beim mäßigen Erwärmen wachsartig erweichen, dann schmelzen und bei etwa 100° sieden. Der Dampf besitzt eine Dichte von 8,89, bezogen auf Luft = 1. Osmiumtetroxyd besitzt einen durchdringenden, chlorähnlichen Geruch und greift die Respirationsorgane sowie die Augen heftig an. Osmiumtetroxyd.

In Wasser ist es leicht mit neutraler Reaktion löslich. Die Lösung ist leicht reduzierbar; daher werden Osmiumtetroxyddämpfe durch Eisenvitriollösung vollständig zurückgehalten (v. Knorre). Relativ beständig gegen Aldehyd und Ameisensäure, schwärzt sich Osmiumtetroxyd sofort bei Gegenwart ungesättigter organischer Verbindungen (Neubauer). Löslichkeit.

Physiologische Wirkung.

Osmiumtetroxyd bewirkt sehr eingreifende Veränderungen in allen organischen Geweben, mit denen es in Berührung kommt, und ist daher ein starkes Gift. Die Dämpfe reizen die Schleimhäute heftig, erzeugen schmerzhaftige Hautausschläge und Atembeklemmungen. In den Geweben, welche Osmiumsäure resorbiert haben, findet allmählich durch Ausscheidung metallischen Osmiums eine Schwärzung statt, welche namentlich im Auge verhängnisvoll werden kann. Die medizinische Verwendung des Osmiumtetroxyds oder des osmiumsauren Kaliums beschränkt sich daher auf Subkutaninjektionen bei epileptischen Anfällen. Dagegen wird die Osmiumsäure in der Histologie sehr vielfach zum Härten mikroskopischer Präparate verwendet.

Anwendung

Ruthenium, Ru.

Atomgewicht Ru = 100,91. Spezifisches Gewicht 12,26.

Das Ruthenium ist dem Iridium in seinen Eigenschaften sehr ähnlich, zeigt aber eine noch viel größere Neigung zur Oxydation und nähert sich in dieser Hinsicht dem Osmium. Es kommt sowohl im Platinerz, als auch im Osmiridium vor, meist nur in untergeordneter Menge. Das Ruthenium ist jedoch nicht so selten wie das Rhodium. Sein Schmelzpunkt scheint dem des Iridiums nahe zu liegen.

Ruthentetroxyd.

Durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel und Erwärmen der Schmelze mit Wasser im Chlorstromerz gewinnt man das flüchtige goldgelbe Ruthentetroxyd RuO_4 . Mit Salzsäure liefert das Tetroxyd Ruthentrichlorid RuCl_3 , dessen rotbraune Doppelsalze mit Alkalichloriden dem Typus $\text{K}_2\text{RuCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen; am beständigsten sind die mit Cäsium und Rubidium. Freies Ruthentrichlorid ist nur in kaltem Wasser oder Weingeist mit orangegelber Farbe löslich; beim Erwärmen auf 50° zersetzt sich die wässrige Lösung unter Dunkelfärbung. Bei sehr vorsichtiger Behandlung mit Salzsäure bei Gegenwart von viel Alkalichlorid kann man auch Oxylorruthenate der Form $\text{K}_2\text{RuO}_5\text{Cl}_4$ und daraus mit konzentrierter Salzsäure Doppelsalze des Ruthentetrachlorids der Form K_2RuCl_6 erhalten. Bei Reduktion des Trichlorids entsteht eine blaue Ruthendichloridlösung, aus welcher Chlorcäsium das grünlichblaue Doppelsalz $\text{Ca}_2\text{Ru}_2\text{Cl}_7 + 2\text{H}_2\text{O}$ abscheidet (J. L. Howe).

Ruthentrichlorid.

Tellur, Te.

Synonyma: Aurum paradoxum; Metallum problematicum.

Atomgewicht 126,64. Schmelzpunkt gegen 450° ; Siedepunkt gegen 1400° . Spezifisches Gewicht 6,2.

Vorkommen.

Tellur ist ein seltenes Element, welches nur in sehr kleinen Mengen gediegen vorkommt, gewöhnlich aber in Verbindung mit Gold, Silber, Blei, Wismut als Schrifterz, Weißtellur, Blättererz, Tetradymit; namentlich in Siebenbürgen, Ungarn, Kalifornien, Virginien, Brasilien, Bolivia und im Altai.

Darstellung.

Tellur wird auf der Blei- und Silberhütte zu Schemnitz in Ungarn dargestellt, indem man die Tellurerze in etwas mehr als das doppelte Ge-

wicht siedender konzentrierter Schwefelsäure einträgt, wobei Gold und Kieselsäure zurückbleiben, Tellur und unedle Metalle in Lösung gehen. Aus der mit Wasser verdünnten Lösung wird das Tellur durch schweflige Säure ausgefällt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und zusammengeschmolzen. — Um aus diesem käuflichen Tellur ein ganz reines Metall zu erhalten, verwandelt man es in das basische Nitrat (siehe unten), reinigt dieses durch häufiges Umkrystallisieren, erhitzt es im Wasserstoffstrom und destilliert das hinterbleibende Tellurmetall im Vakuum. Auch durch Elektrolyse (Ergyel), sowie auf dem Umwege über das Tellurdiphenyl kann das Metall rein gewonnen werden.

Das Tellur krystallisiert wie das Osmium in metallglänzenden Rhomboëdern von bläulich weißer Farbe, die Wärme und Elektrizität mäßig gut leiten; in fein verteiltem Zustande oxydiert es sich leicht an der Luft. Von allen Metallen dieser Gruppe hat es den niedrigsten Schmelzpunkt und Siedepunkt. Im Vakuum des grünen Kathodenlichtes siedet es schon bei 550° (Krafft). In der Wärme vereinigt es sich wie das Palladium direkt mit Wasserstoffgas, aber der entstehende Tellurwasserstoff ist luftförmig wie die Wasserstoffverbindungen der Schwefelgruppe. Man hat daher das Tellur häufig dem Selen an die Seite gestellt, mit dem es jedoch nur eine oberflächliche Ähnlichkeit besitzt. Das Tellur löst sich in rauchender Schwefelsäure mit Purpurfarbe auf und wird durch Wasser wieder in Gestalt eines schwarzen, amorphen Pulvers niedergeschlagen; wird es aber längere Zeit mit der Schwefelsäure erhitzt, so geht das Tellur (wie das Silber, Kupfer und viele andere Metalle) unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in ein Tellursulfat $\text{Te}(\text{SO}_4)_2$ über. Auch im kolloidalen Zustande ist das Tellur bekannt, wie alle Edelmetalle.

Wie das Osmium mit dem Iridium, so vereinigt sich auch das Tellur mit anderen Metallen, namentlich mit Edelmetallen, zu Substanzen, welche trotz ihres metallischen Charakters nicht als Legierungen, sondern als Verbindungen nach festen Verhältnissen aufzufassen sind.

Tellurwismut Bi_2Te_3 findet sich in Norwegen, Ungarn, und Siebenbürgen als Tetradymit, der derbe Massen von körnigem Gefüge, oder hexagonale, gewöhnlich tafelförmige Krystalle von bleigrauer Farbe und vollkommenem Metallglanze bildet. Telluraluminium Al_2Te_3 bildet sich aus dem Gemisch beider Grundstoffe durch Magnesiumzündung nach Art der Goldschmidt'schen Reaktionen (S. 589) unter spontaner Wärmeentwicklung (Forcrand).

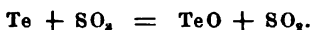
Schrifterz AgAuTe_4 findet sich vorzugsweise in Siebenbürgen. Tellurgold enthaltende Mineralien sind ferner das Weißtellur (Au, Ag, Pb, Te und Sb) und das Blättererz (Au, Ag, Cu, Pb, Sb, Te und S), beide ebenfalls in Siebenbürgen vorkommend. — Tellurplatin PtTe_2 erhält man durch gelindes Erhitzen beider Grundstoffe in fein verteiltem Zustande und Entfernen des Überschusses an Tellur durch kochende Kalilauge als graues krystallinisches Pulver. In Form von Oktaëdern krystallisiert erhält man es durch Schmelzen der Metalle unter einer Boraxdecke und Ausziehen der Schmelze mit kalter, verdünnter Salpetersäure.

Das Atomgewicht des Tellurs ist bestimmt größer als dasjenige des Jods. Es fanden:

Berzelius . . . 1812 u. 1818	127,9
Berzelius 1832	127,3
v. Hauer 1857	126,9
Wills 1879	126,8
Brauner 1889	126,5
Staudenmaier . . . 1895	126,3
Metzner 1898	126,9
Chikashigé 1898	126,6
Köthner 1901	126,7
Pellini 1901	126,7
Gutbier 1902	126,6
Scott 1902	126,7

Mittel Te = 126,73.

Telluroxyd. Gießt man die beim Digerieren von gepulvertem Tellur mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene purpurrote Lösung in viel Wasser, so enthält der entstehende dunkle Niederschlag neben freiem Tellur ein Telluroxyd TeO . In reinerem Zustande erhält man dieses braunschwarze Oxyd durch Behandeln von Tellur mit Schwefeltrioxyd und Erhitzen im Vakuum:



Tellurdioxyd und tellurige Säure.

Das Tellurdioxyd ist farblos, sublimiert in kleinen Oktaedern und schmilzt bei Rotglut; die tellurige Säure H_2TeO_3 ist ziemlich schwer löslich und sehr unbeständig; sie zerfällt schon beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung auf 40° unter Abscheidung von Tellurdioxyd.

Tellurtrioxyd und Tellursäure.

Die Tellursäure krystallisiert als normales Hydrat $\text{Te}(\text{OH})_6$ in hexagonalen Prismen, die langsam, aber reichlich mit neutraler Reaktion in Wasser löslich sind und beim Trocknen in der Wärme kein der Schwefelsäure entsprechendes Hydrat H_2TeO_4 geben (Gutbier), sondern bereits bei 160° in orangegelbes Tellurtrioxyd TeO_3 übergehen. Die Salze der Tellursäure zeigen nur wenig Analogie mit den Sulfaten; so krystallisiert z. B. das Baryumsalz mit Krystallwasser und ist in Salzsäure leicht löslich; die Tellurate der Schwermetalle sind dagegen unlöslich. Ein dem Glaubersalz analoges Salz mit 10 Mol. Krystallwasser liefert nicht nur die Selensäure, sondern auch die Chromsäure, Wolframsäure und Molybdänsäure (Funk). Die Tellursäure gehört nicht in diese Gruppe und liefert kein analoges Salz.

Tellurwasserstoff.

Zersetzt man Telluraluminium durch Salzsäure, so erhält man Tellurwasserstoff H_2Te als ein sehr giftiges, farbloses, übelriechendes Gas, das sich in Alkalien mit roter Farbe auflöst. In der Kälte verdichtet es sich zu einer bei -48° erstarrenden, bei 0° siedenden Flüssigkeit. Diese Konstanten zeigen keine Gesetzmäßigkeit, wenn man sie mit den Schmelzpunkten und Siedepunkten des Schwefelwasserstoffs und des Selenwasserstoffs vergleicht (Forcrand und Fonzes-Diacon).

Tellurnitrat.

Durch Eintragen von metallischem Tellur in verdünnte Salpetersäure, Abdampfen und Umkrystallisieren erhält man ein basisches Nitrat $\text{OTe} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{smallmatrix} \text{Te} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NO}_3 \end{smallmatrix}$, welches durch seine große Krystallisations-

fähigkeit ausgezeichnet ist und sich daher besonders zur Reindarstellung von Tellurverbindungen eignet (Köthner).

Leitet man Chlorgas über erhitztes Tellur, so bildet sich unter Flammerscheinung eine dunkelgelbe Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer weißen Krystallmasse von Tellurtetrachlorid TeCl_4 erstarrt. Das Tetrachlorid schmilzt bei 224° und siedet ohne Zersetzung bei 380° . Mit den Chloriden von Kalium, Rubidium und Cäsium verbindet es sich ganz wie das Platinchlorid zu regulär krystallisierenden Alkalisalzen der Tellurchlorwasserstoffsäure H_2TeCl_4 .

Tellurtetrachlorid,
Tellurchlorwasserstoffsäure.

Die löslichen und namentlich die flüchtigen Verbindungen des Tellurs besitzen, wie diejenigen des Osmiums und Rutheniums, sehr starke physiologische Wirkungen und erzeugen schon beim Einatmen leicht hartnäckige Erkrankungen des Nervensystems und speziell der Augen. Hat eine Aufnahme von Tellur durch den Organismus stattgefunden, so erkennt man dies sofort daran, daß der Atem und Schweiß einen sehr widerwärtigen Knoblauchgeruch annimmt. An diesem lästigen Übelstande sind auch die Versuche gescheitert, Tellurverbindungen in die Heilkunde einzuführen. Aus demselben Grunde müssen die für medizinischen Gebrauch bestimmten Wismutsalze (S. 687) sehr sorgfältig von dem im Rohwismut häufig enthaltenen Tellur befreit werden. Fällt man eine aus Pechblende erhaltene Chlorwismutlösung mit etwas Zinnchlorür, so ist der Tellurniederschlag radioaktiv. Man hat darin ein besonderes Radiotellur vermutet (Marckwald).

Physiologische Wirkung.

Radiotellur.

Allgemeines über die seltenen Edelmetalle und deren Begleiter.

Osmium und Iridium wurden im Jahre 1803 von Tennant entdeckt, das Palladium im selben Jahre von Wollaston. Im Jahre 1804 entdeckte Wollaston auch das Rhodium, während das Ruthenium erst im Jahre 1845 von Claus aufgefunden wurde. Das Tellur wurde von den früheren Mineralogen als *Aurum paradoxum* oder *Metallum problematicum* bezeichnet, bis es Müller v. Reichenstein 1782 und Klaproth 1798 näher untersuchten und als Grundstoff erkannten, dem sie den Namen Tellur (vom lateinischen *tellus*, die Erde) gaben. Das Iridium verdankt seinen Namen der Vielfarbigkeit seiner verschiedenen Salze und Oxyde, das Osmium (*ὄσμις*, *osme*, der Geruch) den seinen dem penetranten Geruch seines flüchtigen Tetroxydes, das Rhodium ist nach der rosenroten Farbe seiner Salze (vom griechischen *ῥοδινός*, *rhodinos*, rosenrot) benannt worden.

Geschichtliches.

Von den seltenen Edelmetallen nimmt das Rhodium insofern eine Sonderstellung ein, als es nächst dem Golde am leichtesten und schnellsten durch Reduktionsmittel oder durch Beizenfarbstoffe aus seinen Lösungen fällbar ist; man hat es dann nur noch von dem Golde zu trennen, was bei der Unlöslichkeit des Rhodiums in Königswasser, die durch die Anwesenheit von Gold nicht wesentlich beeinflusst wird, eine sehr leichte Aufgabe ist. Beim Tellur kommt in erster Linie die Trennung von Gold in Frage, da das Tellurgold in der Natur vorkommt. Man scheidet dieses von unedlen Erzen (Antimon, Arsen) durch Ausziehen mit heißer Salzsäure, löst in Königswasser, fällt nach Entfernung der überschüssigen Salpetersäure das Gold durch Eisenvitriollösung und das Tellur aus dem Filtrat durch Schwefel-

Erkennung und Scheidung.

dioxydgas. Die Scheidung des Osmiums von den übrigen Edelmetallen bietet, wenn die Aufschließung der Erze gelang, die meist keine leichte Operation ist, keine besonderen Schwierigkeiten; sie gründet sich auf die Flüchtigkeit des Osmiumtetroxyds. Schwieriger ist schon die Trennung des Platins vom Iridium trotz der erheblichen Löslichkeitsunterschiede ihrer Salmiakdoppelsalze, und die quantitative Scheidung des Iridiums vom Ruthenium ist noch ein ganz ungelöstes Problem. Das Palladium ist, ähnlich wie das Silber, durch mehrere unlösliche Salze sehr scharf gekennzeichnet; an dem schwarzen Jodür wird es leicht erkannt, und auch die Trennung von den übrigen Edelmetallen gestaltet sich relativ einfach.



Schlußkapitel.

Allgemeines über die Eigenschaften der Elemente und ihrer Verbindungen.

Eine nähere Betrachtung der Atomgewichte läßt nahe Beziehungen derselben zu den Eigenschaften der Elemente, zu ihrem chemischen Charakter, in unzweifelhafter Weise erkennen. So beobachtet man, daß gewisse chemisch sich sehr nahestehende Grundstoffe auch ähnliche Atomgewichte haben, so z. B. folgende Gruppen von je drei Grundstoffen:

Chrom,	Nickel,	Silber,	Gold,	Blei,
Mangan,	Kobalt,	Palladium,	Platin,	Thallium,
Eisen;	Kupfer;	Rhodium;	Iridium;	Quecksilber.

Aber andere Elemente, welche ebenfalls natürliche Gruppen von Triaden. je drei Gliedern (Triaden) bilden, zeigen außerordentlich verschiedene Atomgewichte. In diesen Fällen ist das Atomgewicht des mittleren Gliedes meist annähernd das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten des ersten und letzten Gliedes:

	Differenz		Differenz
Kalium 38,85	46,00	Chlor 35,18	44,18
Rubidium 84,85	47,04	Brom 79,36	46,65
Cäsium 131,89		Jod 126,01	
Silicium 28,18	49,75	Magnesium 24,18	40,73
Germanium 71,93	46,17	Zink 64,91	46,64
Zinn 118,10		Kadmium 111,55	

Wie man sieht, sind die Differenzen einander ähnlich, aber nicht völlig gleich; in jeder Reihe ist die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Gliede etwas kleiner, als die Differenz zwischen dem zweiten und dritten.

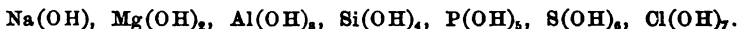
Ordnet man ferner die Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte in Reihen (periodische Reihen), so läßt sich mit dem Ansteigen des Atomgewichtes eine stufenweise Änderung der Eigenschaften wahrnehmen. Welche Grundstoffe miteinander vergleichbar sind, ist in der auf Seite 69 gegebenen Tabelle der Atomgewichte bereits durch Querstriche angedeutet; noch deutlicher tritt dies in nachstehender Anordnung hervor (periodisches System).

Natürliches System der chemischen Grundstoffe.

Hydroxyde Hydrüre:	M(OH) ₁ MH	M(OH) ₂ MH ₂	M(OH) ₃ MH ₃	M(OH) ₄ MH ₄	M(OH) ₅ MH ₅	M(OH) ₆ MH ₆	M(OH) ₇ MH	M(OH) ₈ MH ₈	M(OH) ₉ —	M(OH) ₁₀ M ₂ H ₂
H 1,00					He 4					
Li 7	Be 9	B 11	C 12	N 14	O 16	F 19			Ne 20	
Na 23	Mg 24	Al 27	Si 28	P 31	S 32	Cl 35			A 39½	
K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 48	V 51	Cr 52	Mn 54½		Fe 55	Ni 58	Co 59
Cu 63	Zn 65	Ga 70	Ge 72	As 74	Se 78½	Br 79			Kr 81	
Rb 85	Sr 87	Y 88	Zr 90	Nb 93	Mo 95			Ru 101	Rh 102	Pd 106
Ag 107	Cd 112	In 114	Sn 118	Sb 119		J 126		Te 126½	X 127	
Cs 132	Ba 136	La 138	Ce 139	Pr 139½	Nd 143	Sa 149				
Gd 155		Tb 159		Er 165		Tu 170				
		Yb 172		Ta 182	W 183			Os 190	Ir 192	Pt 193
Au 196	Hg 199	Tl 203	Pb 205	Bi 207						
	Ra 223		Th 231		U 237					

Periodi-
sches Sy-
stem.

Der Charakter dieser Elemente verändert sich mit wachsender Größe der Atomgewichte periodisch, d. h. in allen Horizontalreihen auf gleiche Art, so daß entsprechende Glieder der Reihen Analoga sind und gleiche Formen von Verbindungen bilden, gleiche Wertigkeit zeigen. Bei den Elementen der dritten Reihe z. B., welche sich mit Ausnahme des Argons alle mit Sauerstoff verbinden, beobachten wir, daß den sieben Gliedern mit dem Ansteigen der Atomgewichte sieben verschiedene Hydroxylderivate entsprechen, indem das Natrium nur ein Hydroxyl zu binden imstande ist, die folgenden Grundstoffe aber je ein weiteres Hydroxyl, bis zu dem gegen Hydroxyl in der Überchlorsäure (S. 296) siebenwertigen Chlor:



Dieser Ordnung entspricht gleichzeitig ein Abnehmen der basischen und Wachsen der sauren Eigenschaften.

Wechsel
der Valenz.

Es zeigt sich ferner, daß nicht nur die Hydroxyde, sondern auch die Hydrüre der Grundstoffe in ihrer Zusammensetzung periodische Regelmäßigkeiten aufweisen, daß aber die Valenz der Elemente (vgl. S. 85, 89) gegen Wasserstoff eine andere ist als gegen Hydroxyl. Gegen Sauerstoff haben einige Elemente (z. B. Natrium, Kalium, Rubidium, Baryum) wieder eine ganz abweichende Wertigkeit, so daß also die Valenz sicher nicht eine

konstante Eigenschaft der chemischen Atome genannt werden kann. Wohl aber sind die Eigenschaften der chemischen Verbindungen in hohem Grade von der Valenz abhängig, mit der das betreffende Element auftritt, häufig in höherem Grade, als von dem Atomgewicht. So sind z. B. sechs auf das Scandium folgende Grundstoffe (Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt), so lange sie dreiwertig auftreten, dem Aluminium nahe verwandt und fähig zur Bildung von Alaunen (Piccini). In diesem und noch in anderen Fällen, wie z. B. bei den auf das Ruthenium, auf das Lanthan und auf das Osmium folgenden Elementen überwiegt die Analogie der Horizontalreihen und wir haben dann eine mehr oder weniger große Anzahl ähnlicher Elemente, die sich in ihrem Atomgewichte sehr nahe stehen. In den meisten Fällen überwiegt jedoch die Analogie der Vertikalreihen, und zwar sind hier die einander analogen Elemente meist noch durch ein in seinem Atomgewicht dazwischenstehendes Element getrennt, welches einer Nebenreihe angehört (die Hauptreihen sind oben kursiv gedruckt). So ist z. B. das Germanium und das Zinn dem Silicium sehr viel ähnlicher als das Titan und das Zirkon, welche mit Cer und Thor die Nebenreihe der vierwertigen Elemente bilden; an das Magnesium schließt sich auf das engste das Zink und das Kadmium, dann auch das Quecksilber an, während Calcium, Strontium, Baryum hier die Nebenreihe bilden. Dieser Mangel des Systems wird vermieden durch die in Beilage III dieses Buches gewählte graphische Konstruktion.

Hauptreihen und Nebenreihen.

Durch einen Nullpunkt geht ein Bündel von 10 Strahlen oder 20 Halbstrahlen, die also lauter Winkel von 18 Grad miteinander bilden. Vom Nullpunkt aus gerechnet wird auf jeden Strahl der Reihe nach das Atomgewicht der verschiedenen Grundstoffe in beliebiger Längeneinheit aufgetragen. Die (in Beilage III rot gezeichnete) Verbindungskurve aller dieser Punkte ergibt eine Spirale von großer Regelmäßigkeit. Jede Familie der Grundstoffe kommt auf einen durchgehenden Strahl zu liegen, und zwar verteilen sich die beiden Zweige jeder Familie so auf die beiden Hälften des Strahles, daß die Hauptreihe sich auf der einen, die Nebenreihe auf der anderen Hälfte befindet (Erdmann und Köthner). Die benachbarten Elemente mit ähnlichen Eigenschaften finden sich bei der gewöhnlichen Anordnung stets auf aufsteigendem Kurvenaste bei schwacher Krümmung, die typischen Elemente (Helium bis Fluor) dagegen auf absteigendem Kurvenast bei starker Krümmung. Eine Abweichung vom Kurvenzug kommt nur bei mangelhaft untersuchten Elementen vor und läßt einen Schluß auf ungenau bestimmtes Atomgewicht selbst dann zu, wenn das Atomgewicht noch zwischen die Atomgewichte der Nachbarelemente fällt.

Spiral tafel des periodischen Gesetzes.

Auch auf das Atomvolumen läßt sich nach Lothar Meyer und K. Seubert eine Klassifikation der Grundstoffe aufbauen; es ergeben sich eine Reihe von Gesetzmäßigkeiten, wenn man die Atomgewichte als Abszissen, die Atomvolumina als Ordinaten aufträgt (Fig. 303).

Andere Gesetzmäßigkeiten lassen sich wieder besser durch Tabellen erläutern. So zeigen z. B. die schweren wie die leichten Edelmetalle, zu denen wir hier auch trotz seiner geringen Luftbeständigkeit das Silber hinzunehmen wollen, mit sinkendem Atomgewicht merkwürdigerweise ein noch stärkeres Sinken des Atomvolumens, so daß für die spezifischen Gewichte beim Osmium ein absolutes und beim Ruthenium ein relatives Maximum entsteht. Dabei äußert sich die Abnahme der metallischen Eigenschaften durch den in der letzten Rubrik verzeichneten Absturz im Leitvermögen.

	Atom- gewicht	Differenz	Spezifisches Gewicht	Atomvolum	Elektrische Leitfähigkeit
Gold	195,74		19,32	10,1	45
Platin	193,34	2,40	21,48	9,0	8
Iridium	191,56	1,78	22,42	8,6	8,8
Osmium	189,55	2,01	22,48	8,4	—
Silber	107,11		10,6	10,2	63
Palladium	105,74	1,37	11,9	9,0	8
Rhodium	102,23	3,51	12,6	8,5	—
Ruthenium	100,91	1,32	12,26	8,2	—

Die typischen Elemente (erster absteigender Kurvenast auf Beilage III, zweite Horizontalreihe im System S. 740) schließen sich im allgemeinen näher an die zugehörige Hauptreihe (auf S. 740 kursiv gedruckt), als an die Nebenreihe an (Mendelejeff). So ist der Kohlenstoff dem Silicium (Germanium, Zinn, Blei) näher verwandt als dem Titan (Zirkon, Cer, Thor), der Stickstoff steht dem Phosphor (Arsen, Antimon, Wismut) näher als der Vanadingruppe, der Sauerstoff und das Fluor gleichen zweifellos mehr dem Schwefel bzw. dem Chlor als dem Chrom und dem Mangan. Indessen ist bemerkenswert, daß die ersten der typischen Elemente in ihrem Verhalten merkwürdig zu der nächstfolgenden Hauptgruppe hinneigen: das Lithium ahmt bezüglich der Löslichkeit (freilich nicht bezüglich der Zusammensetzung) seiner Verbindungen das Magnesium ganz täuschend nach, das Beryllium zeigt eine anomale Analogie mit dem Aluminium, das Bor mit dem Silicium. Umgekehrt zeigen die letzten der typischen Elemente bereits eine gewisse Ähnlichkeit mit Grundstoffen von geringerem Atomgewicht: das Neon mit dem Helium und dem Stickstoff, das Fluor mit dem Sauerstoff¹⁾. Auch die letzten, schwersten aller Elemente nähern sich in ihren Eigenschaften den vorherstehenden Vertikalreihen; das Quecksilber und das Thallium ahmen das Silber hinsichtlich der Zusammensetzung und der Eigenschaften einiger ihrer Verbindungen nach, das Gold folgt zwar den Alkalimetallen, insofern es ein Hydroxydul AuOH und ein Chlorür AuCl liefert, aber schließt sich andererseits dem Kobalt, Rhodium, Iridium mit einem Hydroxyd $\text{Au}(\text{OH})_3$ an; das Blei tritt mit Vorliebe zweiwertig auf, und seine entsprechenden Salze sind dann denen der alkalischen Erden zum Verwechseln ähnlich; das Wismut bildet gern in dreiwertiger Form basische Salze, wie das Aluminium. Das Element mit dem höchsten Atomgewicht, das Uran, zeigt in seinem gesamten Auftreten eine unverkennbare Unsicherheit, liefert die mannig-

¹⁾ Nach Weinland ersetzt F leicht den Sauerstoff, wenn es mit Si, B, As, Mo, J, Mn, Bi verbunden ist; Fluor stände demnach zwischen dem Sauerstoff und den Halogenen.

fältigsten Verbindungen mit stets wechselnder Valenz und scheint die ganze Schar der Elemente nachahmen zu wollen. Dieses höchst auffällige Verhalten der letzten Glieder unseres Systems macht es sehr wahrscheinlich, daß mit dem Uran die ganze Reihe in der Tat zu Ende ist; die Auffindung von neuen Grundstoffen mit noch höheren Atomgewichten ist nicht zu erwarten. Wohl aber zeigt das System noch eine Reihe von Lücken, welche voraussichtlich in den nächsten Jahrzehnten noch ausgefüllt werden. Das rationelle Studium der seltenen Erden ist z. B. erst in neuester Zeit ermöglicht, seit große Mengen von Thor und Cer für Beleuchtungszwecke gefördert werden; hier sind am ersten neue Aufschlüsse zu erwarten, und die Stellung der Gadolinitmetalle im System bedarf noch der Bestätigung. Das Tellurmetall gehört auf Grund neuerer Forschungen zur Osmiumgruppe und ahmt nur in einigen seiner Verbindungen den Schwefel und das Selen in ähnlicher Weise nach, wie das Blei das Baryum nachahmt.

Geschicht-
liches.

Döbereiner machte im Jahre 1829 auf jene Gruppen sehr ähnlicher Grundstoffe aufmerksam, welche er als Triaden bezeichnete. Im Jahre 1856 hat dann Hinrichs, 1862 Chancourtois, 1864 Newlands Betrachtungen über die Abhängigkeit der Eigenschaften der Elemente von ihrem Atomgewicht angestellt, aber erst 1869 hat Mendelejeff es bestimmt ausgesprochen, daß die Eigenschaften der Grundstoffe periodische Funktionen ihres Atomgewichtes sind, und ungefähr gleichzeitig veröffentlichte Lothar Meyer Spekulationen über den gleichen Gegenstand, in denen er namentlich das Atomvolumen der Elemente der Betrachtung zugrunde legte. Eine spiralförmige Anordnung der chemischen Grundstoffe nach steigendem Atomgewicht hat zuerst H. Baumhauer im Jahre 1870 versucht. Mendelejeff verdanken wir jene kühnen Voraussagungen neuer Elemente, welche später durch die Entdeckung des Scandiums, des Galliums und namentlich des Germaniums eine glänzende Bestätigung fanden. Damit schien das System, bis auf die seltenen Erden, für welche es an Scheidungsmethoden mangelt, im wesentlichen abgeschlossen. Am Ende des 19. Jahrhunderts hat dieses System aber durch die Entdeckung der Edelgase eine unerwartete, sehr wichtige Ergänzung erfahren. Seit wir nun wissen, daß es Gase gibt, welche an Indifferenz mit den Edelmetallen wetteifern und daher sehr schwer zu charakterisieren sind, gewinnt die Annahme an Wahrscheinlichkeit, daß auch die zwischen Wasserstoff und Helium, sowie zwischen Helium und Lithium bestehenden Lücken noch einmal ausgefüllt werden könnten.

ALPHABETISCHES SACHREGISTER.

Abkürzungen:

a.	= auch.	ff.	= und folgende Seiten.	Prod.	= Produktion.
Anm.	= Anmerkung.	Fig.	= Figur.	Red.	= Reduktion.
aq.	= Wasser (aqua).	g.	= gegen.	spez. Gew.	= spezifisches Gewicht.
Atomgew.	= Atomgewicht.	Hist.	= Historisches.	Tab.	= Tabelle.
b.	= bei.	i-	= Iso-.	Temp.	= Temperatur.
Best.	= Bestimmung.	Konst.	= Konstanten.	v.	= von.
chem.	= chemisch.	m-	= Meta-.	Verbb.	= Verbindungen.
Darst.	= Darstellung.	n-	= Normal-.	Verh.	= Verhalten.
Eig.	= Eigenschaften.	o-	= Ortho-.	Verw.	= Verwendung.
elektr.	= elektrisch.	p-	= Para-.	vgl.	= vergleiche.
Erk.	= Erkennung.	phys.	= physikalisch.	Vork.	= Vorkommen.
Exp.	= Experimente.	physiol.	= physiologisch.	Zust.	= Zustand.

A.

Abbinden des Zementes 600.
 Ableitung vgl. Differentialquotient.
 Abraumsalze 507, 537, Bildungsweise 568, 569.
 Absaugen von Niederschlägen 244 (Fig. 99 bis 102).
 Absoluter Nullpunkt vgl. b. Nullpunkt.
 Absoluter Siedepunkt ist kritische Temperatur.
 Absolutes Maßsystem 7.
 Absolute Temperatur vgl. bei Temperatur.
 Absorptionsbänder, -spektra, -streifen 615.
 Absorptionsgesetz von Bunsen 147.
 Accumulatoren vgl. Akkumulatoren.
 Acetessigester 520.
 Acetilen ist Acetylen.
 Aceton 438, 468, 535.
 — dicarbonsäure 428.
 Acetylen, Bild., Vork., Darst. (Fig. 197, 198), 437, 443, Reinigung 437, 544, phys. u. chem. Eig., Löslichkeit, Eig. im komprimierten Zust. 438, Verh. d. spezif. Wärmen 438, Verbrennungswärme 439, 454, 455, Leuchtkraft, Rentabilität 439, 447, Konstitution, Polymerisation 440, Nachweis, physiol. Wirkung 441, Verw. als Normallicht 447, Bild. aus Leuchtgas 442; vgl. auch Calciumkarbid.

Acetylen-kalium 503.
 — -kupfer 706.
 — -natrium 531.
 — -tetrabromid 441, 537.
 — -tetrachlorid 441, 537.
 Acetylenautomaten 443.
 Acetylenblaubrenner 458.
 Acetylenbrenner 444.
 Acetylenentwickler nach Bucher 443 (Fig. 197 u. 198).
 Acetylenflamme 439.
 Acetylenknallgas 439.
 Acetylenmetalle vgl. auch Metallkarbide.
 Acetylen-schwarz 406, 439.
 Achat 472.
 Achromatische Linsen vgl. Linsen, achromatische.
 Achsenschnitte, Gesetz der rationalen 86.
 Acide antimonique anhydre vgl. Antimonpentoxyd.
 — azoteux ist salpetrige Säure.
 — azotique ist Salpetersäure.
 — azotique anhydre ist Stickstoffpentoxyd.
 — borique ist Borsäure.
 — carbonique vgl. Kohlendioxyd u. Kohlensäure.
 — chloreux ist chlorige Säure.
 — di-, tri-, tétra-, pentathionique ist Di-, Tri-, Tetra-, Pentathionsäure.
 — fluorhydrique ist Fluorwasserstoff.
 — hydrobromique ist Bromwasserstoff.

Acide hydrochlorique ist Chlorwasserstoff.
 — hydrojodique ist Jodwasserstoff.
 — hypoazoteux ist untersalpetrige Säure.
 — hypochloreux ist unterchlorige Säure.
 — hypophosphoreux ist unterphosphorige Säure.
 — hypophosphorique ist Unterphosphorsäure.
 — hyposulfureux ist hydroschweflige Säure.
 — nitreux ist salpetrige Säure.
 — nitrique ist Salpetersäure.
 — persulfurique ist Überschwefelsäure.
 — phosphoreux ist phosphorige Säure.
 — phosphorique ist Phosphorsäure.
 — sélénhydrique ist Selenwasserstoff.
 — sélénieux ist selenige Säure.
 — sélénique ist Selensäure.
 — siliceux vgl. Siliciumdioxyd u. Kieselsäure.
 — sulfurique ist Schwefelsäure.
 — thiosulfurique ist Thioschwefelsäure.
 Acidimetrie 179.
 Ácido arsénico ist Arsensäure.
 — bórico ist Borsäure.
 — bromhídrico ist Bromwasserstoff.
 — chlorhídrico ist Chlorwasserstoff.
 — di-, tri-, tetra-, pentatiónico ist Di-, Tri-, Tetra-, Pentathionsäure.
 — fosforoso ist phosphorige Säure.
 — hipocloroso ist unterchlorige Säure.
 — hipofosforoso ist unterphosphorige Säure.
 — hiponitroso ist untersalpetrige Säure.
 — nítrhídrico ist Stickwasserstoffsäure.
 — nítrico ist Salpetersäure.
 — nitroso ist salpetrige Säure.
 — ortofosfórico ist Phosphorsäure.
 — sulfhídrico ist Schwefelwasserstoff.
 — sulfúrico ist Schwefelsäure.
 — tiosulfúrico ist Thioschwefelsäure.
 Acidum ist Säure.
 — arsenicum ist Arsensäure.
 — arsenicum anhydricum ist Arsenpentoxyd.
 — arsenicosum vgl. Arsensesquioxyd u. arsenige Säure.
 — boricum ist Borsäure.
 — carbonicum vgl. Kohlendioxyd u. Kohlensäure.
 — hydrobromicum vgl. b. Bromwasserstoff.
 — hydrofluoricum vgl. b. Fluorwasserstoff.
 — hydrojodatum vgl. b. Jodwasserstoff.
 — hydrojodicum vgl. b. Jodwasserstoff.
 — muriaticum vgl. b. Chlorwasserstoff.
 — nitricum ist Salpetersäure.

Acidum nitricum fumans ist rote rauchende Salpetersäure.
 — nitrosium ist salpetrige Säure.
 — phosphoricum ist Phosphorsäure.
 — phosphoricum glaciale ist m-Phosphorsäure.
 — phosphorosum ist phosphorige Säure.
 — subnitrosium ist untersalpetrige Säure.
 Actinium 59.
 Adamas ist Diamant.
 Addition 59.
 Ae wird, wenn ä gesprochen, Ä geschrieben, und die damit anfangenden Wörter sind so registriert, als ob sie mit A anfangen.
 Ärogengas 453.
 Ärolithe sind Meteorsteine.
 Affinität 85.
 Affinitäten, freie vgl. bei Ionen.
 Aggregatzustände 20 ff.
 Agrikulturohemie ist landwirtschaftliche Chemie.
 Agua ist Wasser.
 Agua oxigenada ist Wasserstoffsperoxyd.
 Akkumulatoren 50, 267, 270, 677, 683.
 Aktiver Sauerstoff vgl. b. Sauerstoff u. Ozon.
 Alabaster 542.
 Alaune 488, Darst. 593, Eig., Schmelzpunkte 594, Möglichkeit ihrer Bildung 741.
 Alaunschiefer 593.
 Albit 596 u. Fig. 274.
 Albitsäure 476.
 Alchemie, Alchymie 55.
 Aldehyde 430.
 Alfenide 700.
 Algarotpulver 391, 686.
 Alkali, flüchtiges vgl. Ammoniak.
 — mineralisches vgl. Soda.
 — rotes 537.
 — vegetabile fixum vgl. Kaliumkarbonat.
 Alkali-erdmetalle 487, 538.
 —hydroxyde 487.
 —metalle 487, physiol. Wirkung, Erk., Scheidung, Best. 536, Hist. 537, allg. Eig. 487, Spektra 489 u. Taf. III.
 Alkalimetrie 180, 497, 537.
 Alkalische Erden vgl. Erden, alkalische.
 — Luft vgl. Ammoniak.
 Alkaloide, Verh. g. poröse Kohle 406, Trennung 682, Untersuchung 615.
 Alkohol 430, 435, Bildung aus Äthylen, Acetylen 436, Prüfung 703.
 Allemontit 384.

Allgemeine Chemie vgl. unter Chemie.
Allotrope Modifikationen 110, 251, 284,
341, 371, 385, 402, 583, 669.

Алмаз ist Diamant.

Aluminate 591, 592.

Aluminit 593.

Aluminium, Konst., Vork. 586, Darst.,
Fig. 587, Atomgew., Elektr. Verh.,
Wärmeleitvermögen, chem. Eig. 588,
Passivität, aktives (amalgamiertes),
Hist. 589, Stat. Verw., Legierungen
590, Verbb. 591 ff., Erk., Best. 615;
Anwendung zu Metallreduktionen
vgl. Goldschmidts Schweißver-
fahren.

—bromid vgl. Bromaluminium.

—chlorid vgl. Chloraluminium.

—doppelsilikate 596.

—fluorid vgl. Fluoraluminium.

—fluorwasserstoffsäure 595.

—hydroxyd 591, Eig. 591, Anwendung
592.

—jodid vgl. Jodaluminium.

—karbid 431, 596.

—karbonat 596.

—lot 690.

—magnesium vgl. Magnalium.

—phosphat 595, basisches 596.

—sesquioxyd 591.

—silikate 596, Doppelsilikate 596.

—sulfat 593, Anwendung 593.

—sulfid vgl. Schwefelaluminium.

Aluminiumdreifuß 588 (Fig. 272).

Aluminiumgries 589.

Amalgame 578.

Amazonenstein 596.

Amblygonit 584.

Ameisensäure 428, Synthese 429.

Ameisensaures Kalium 494.

Amerikanisches Erdöl vgl. b. Erdöl.

Amethyst 472.

Amide der Schwefelsäure 283.

Amidodimethylanilin 281.

Amidoguanidin 464.

Amidomethandisulfosäure 466, Darst.
des K-salzes 469.

Amidosulfonsäure 282.

Аммиак,

Ammonia,

Ammoniac ist Ammoniak.

Ammoniak 168, 171, Konst., Vork. 210,
Bild., Darst. 211, 216, 217, Eig. 212,
214, Löslichkeit 213, Verbb. mit
Metallsalzen, Hydrat, Verw., Erk.
u. Best. 215, 216, Zersetzung 216,
Verdichtung 217, Exp. 216 ff., als
Nebenprodukt bei der Leuchtgas-
bereitung 212.

Ammoniakemaschine von Carré 218
(Fig. 82), 416.

Ammoniaksooaperozeß 583.

Ammonium 214, 513.

Ammonium carbonicum ist Ammonium-
karbonat.

— carbonicum pyrooleosum vgl. Hirsch-
hornsalz.

Ammonium-alaun 594.

—amalgam 513.

—basen 513.

—borfluorid 399.

—carnallit 568.

—chromat 656.

—cyanat 463.

—dichromat 656.

—dikarbonat 517.

—eisenalaun 631.

—ferrosulfat 630.

—hydrosulfid 514, analytische Verw.
515.

—hydroxyd 214, 513.

—hypophosphit 516.

—karbonat 517, spez. Gew. v. Lö-
sungen 517 (Tab.).

—magnesiumarsenat 375.

—magnesiumphosphat 350, 569, 585.

—molybdat 350, 661.

—nitrat 514.

—nitrit 159, 221, 514.

—palladiumchlorid 732.

—persulfat 270, 515.

—phosphat 516.

—platinichlorid 719, 727.

—plumbichlorid 680, 681.

—salze vgl. Ammoniumverbindungen.

—sesquikarbonat 517.

—stannichlorid 673.

—sulfat 515, spez. Gew. von Lösun-
gen 516 (Tab.).

—sulfhydrat vgl. Ammoniumhydro-
sulfid.

—thiosalze 515.

—vanadinat (m-) 223, 613, 614.

—verbindungen 214 u. 513.

Amoniac ist Ammoniak.

Amorphe und krystallisierte Körper 86.

Ampère 47.

Ampèrerekunde s. Coulomb.

Amylacetatlampe 446 (Fig. 207).

Analcim 596.

Analytische Chemie vgl. b. Chemie.

Anatas 607.

Angewandte Chemie vgl. b. Chemie.

Ангидрид борной кислоты ist Borses-
quioxid.

Ангидрид мышьяковой кислоты ist Arsen-
pentoxyd.

Angleit 679.

Anhidrido antimónico ist Antimonpent-
oxyd.

—antimonioso ist Antimonsesqui-
oxyd.

—arsénico ist Arsenpentoxyd.

—arsenioso ist Arsensesquioxid.

—bórico ist Borsesquioxid.

- Anhidrido carbónico ist Kohlendioxyd.
 — cloroso ist Chlordioxyd.
 — nítrico ist Stickstoffpentoxyd.
 — nitroso ist Stickstoffsquioxid.
 — silíceo ist Siliciumdioxyd.
 — sulfúrico ist Schwefeltrioxyd.
 — sulfuroso ist Schwefeldioxyd.
 Anhydride vgl. Säureanhydride.
 — antimonieux ist Antimonsequioxid.
 — antimonique ist Antimonpentoxyd.
 — arsénieux ist Arsensquioxid.
 — arsénique ist Arsenpentoxyd.
 — azoteux ist Stickstoffsquioxid.
 — azotique ist Stickstoffpentoxyd.
 — borique ist Borsesquioxid.
 — disulfurique ist Schwefelhexoxyd.
 — nitreux ist Stickstoffsquioxid.
 — sulfurique ist Schwefeltrioxyd.
 — sélénieux ist Selendioxyd.
 Anhydrit 542, 543.
 Anhydrosäuren vgl. Polysäuren.
 Anion 44, 182.
 Anode 45.
 Anodenschlamm 698.
 Anorthit 596.
 Anthracen 317.
 Anthrazit 401.
 Antichlor vgl. Natriumthiosulfat.
 Antilogarithmus vgl. b. Logarithmus.
 Antimoine ist Antimon.
 Antimon, Konst., Vork., Gewinnung,
 Darst. 384, Eig., gelbes —, Verh.
 385, Hist., Statistik 386, Verbb.
 mit S (Thiosalze) u. Cl 388 ff., mit
 Halogenen 390 ff., Erk. u. Best.
 392.
 — aluminium 596.
 — blüte 386.
 — butter 391.
 — chlorid vgl. Antimonpentachlorid.
 — chlorür vgl. Antimontrichlorid.
 — dioxyd 387.
 — fluochlorid 392.
 — glanz 389.
 — hexoxyd vgl. Antimonsequioxid.
 — kupfer 706.
 — magnesium 388, 569.
 — nickel 640.
 — nickelglanz 640.
 — ocker 386.
 — oxychloride 391, 686.
 — oxyd vgl. Antimonsequioxid.
 — oxydsalze 386.
 — oxyfluorid 392.
 — oxysulfide 390.
 — pentachlorid 389, Bild., Eig. 391,
 Verw. 392.
 — pentafluorid 392.
 — pentajodid 392.
 — pentasulfid, Bild., Darst., Eig., Verw.
 390, 530.
 — pentoxyd, Darst., Eig. 387.
 Antimonperchlorid vgl. Antimonpenta-
 chlorid.
 — säure (m-) 387.
 — säureanhydrid vgl. Antimonpent-
 oxyd.
 — sesquioxid, Vork., Eig., physiol.
 Wirk. 386.
 — silber 392, 696.
 — sulfid vgl. Antimonpentasulfid.
 — sulfid-Schwefelnatrium vgl. sulf-
 antimonisches Natrium.
 — tribromid 392.
 — trichlorid 389, Bild., Darst., Eig.,
 Verw. 390 f.
 — trifluorid 392.
 — trijodid 392.
 — trioxyd vgl. Antimonsequioxid.
 — trisulfid, Vork., Reindarst., Eig. 389,
 Anwendung 390.
 — wasserstoff SbH₃, Bild., Darst., Eig.,
 Verh. b. niederer Temp. 388; Sb₂H₄,
 706.
 Antimoniate 387.
 Antimonic oxide ist Antimonpentoxyd.
 — sulfide ist Antimonpentasulfid.
 Antimonige Säure vgl. Antimonsequi-
 oxyd.
 Antimonio ist Antimon.
 Antimonite 386.
 Antimonous chloride ist Antimontri-
 chlorid.
 — oxide ist Antimonsequioxid.
 — sulfide ist Antimontrisulfid.
 Antimony ist Antimon, A. trichloride
 Antimontrichlorid, A. hydride Anti-
 monwasserstoff.
 Antipyrin 520.
 Antozon 117.
 Apatit 286, 339, 546 (Fig. 251).
 Apophyllit 211, 551.
 Aqua ist Wasser, A. chlorata Chlor-
 wasser, A. regia Königswasser.
 Äquivalent, elektrochemisches 47.
 Äquivalentgewicht vgl. b. Gewicht.
 Ar 5.
 Aragonit 252, 550 (Fig. 258), 553.
 Aräometer 13 (Fig. 4), 15.
 Arbeit 18; bei elektrolytischen Pro-
 zessen 49.
 Archimedes' Prinzip 15.
 Argent ist Silber.
 Argentan vgl. Neusilber.
 Argentum ist Silber, A. nitricum Silber-
 nitrat, A. vivum Quecksilber.
 Argon 159, Vork., Darst. 228, Eig. 232,
 chem. Verh., Hist. 233, Spektra 232
 und Tafel II.
 Argyrie 694.
 Argyrodit 482, 484, 696.
 "ἄργυρος ist Silber.
 Arragonit vgl. Aragonit.
 Arrhenit 606.

- Arrhenius'sches Widerstandsgefäß
vgl. b. Widerstandsgefäß.
- Arschin 5.
- Arsen, Konst., Vork. 369, Gewinnung
370, Eig., allotrope Modif., gelbes
370, 374, 379 ff., braunrotes 371,
graues XXVI, Verh., physiol. Eig.
371, Verbb. mit S 377, mit den Ha-
logenen 378, Erk., Best. 377, 380 ff.
(Fig. 170 bis 173), Statistik, Hist.,
Exp. 378; Gegengift bei Arsenvergif-
tungen 372, 374.
- Arsen-antimon 384.
- calceum 376, 546.
- chlorür ist Arsenichlorid.
- hexoxyd ist Arsensesquioxyd.
- kies 370.
- kupfer 378.
- metalle 376.
- natrium 530.
- nickel 637.
- nickelglanz 640.
- oxychlorid 378.
- oxyfluorid 378.
- pentachlorid 378.
- pentafluorid 378.
- pentasulfid 377.
- pentoxyd 374.
- säure 375; Anhydrid vgl. Arsen-
pentoxyd; Salze vgl. Arsenate und
bei den betr. Metallen.
- sesquioxyd, Konst., Vork., Darst.
372, Eig., glasiges, amorphes 373,
Reduktionswirkungen, Konstitution,
Verw. 374, Nachweis 379.
- silber 376, 696.
- silbernitrat 376, 696.
- spiegel 370, 376, 382.
- subsulfür 377.
- sulfür 377.
- tribromid 378.
- trichlorid 378, 383.
- trifluorid 378.
- trioxyd vgl. Arsensesquioxyd.
- trisulfid 377.
- wasserstoff, Konst. 375, Bild., Darst.,
Eig., Verh., Brennbarkeit, Zerfall 376.
- Arsenate 375.
- Arsenic ist Arsen.
- acid ist Arsensäure.
- oxide ist Arsenpentoxyd.
- trihydride ist Arsenwasserstoff.
- Arsenicum metallicum vgl. Arsen.
- Arsenige Säure 373.
- Arsenigsäureanhydrid vgl. Arsensesqui-
oxyd.
- Arsenik, weißer vgl. Arsensesquioxyd.
- Arsenikblumen vgl. Arsensesquioxyd.
- Arsenikblüte 372.
- Arsenikkobaltkies 644.
- ³Αρσηνικόν vgl. Arsen.
- Arsenious oxide vgl. Arsensesquioxyd.
- Äs cyprium vgl. b. Kupfer.
- Asbest 570; platinierter vgl. Platin-
asbest.
- filter,
- häuser,
- mörtel,
- pappe,
- schnur 571.
- Äschynit 224, 607, 611.
- Азотъ ist Stickstoff.
- Азотистая кислота ist salpetrige Säure.
- Азотистая окись ist Stickoxyd.
- Азотиния кислота ist Salpetersäure.
- Азотная окись ist Stickstoffdioxyd.
- Азотоватистая кислота ist untersalpe-
trige Säure.
- Азотоводородная кислота ist Stick-
wasserstoffsäure.
- Astrakamit 566.
- Atacamit 286, 705.
- Atemluft vgl. Sauerstoff.
- Äther 430, 437, 637.
- Ätherin vgl. Äthylen.
- Äthin vgl. Acetylen.
- Äthiops martialis 626.
- Äthiops mineralis 580.
- Äthylarsin 383.
- nitrat 221.
- sulfat 260, 274.
- Äthylen, Konst., Vork., Bild., Darst.,
Eig., Löslichkeit, Leuchtkraft 435,
Explosivität, Verh. b. Erhitzen,
Konstitution, Verh. gegen Halogene
436, Techn. u. Exp. 437, Heizwert
454, 455.
- Äthylen-bromid, -chlorid, -jodid 436.
- Äthylenreihe der Kohlenwasserstoffe,
Verw. 436.
- Atmolyse 233.
- Atmosphärendruck vgl. b. Barometer.
- Atmosphärische Luft vgl. Luft.
- Atmungsprozeß 99.
- Atome 66, relative Häufigkeit 118,
Größenordnung, absolute Größe:
Beilage II.
- Atomgewichte 58, 69 (Tabb.), Best. 71,
79, 80; Gesetzmäßigkeiten 739.
- Atomlehre 7, 65.
- Atomvolumina der Grundstoffe, graphi-
sche Darstellung 741 u. Fig. 303;
der Edelmetalle 743 (Tab.).
- Atomwärme vgl. Molekularwärme.
- Ätzen von Glas vgl. b. Glas.
- Ätzkali vgl. Kaliumhydroxyd.
- Ätzkalk vgl. Calciumoxyd u. Kalk.
- Ätznatron vgl. Natriumhydroxyd.
- Ätzstein vgl. Kaliumhydroxyd.
- Auerbrenner 453.
- Auerlicht 137, 453, 612, Theorie, Exp.
mit — 612.
- Auflösung, physikalische, chemische
178.

Aufschließen der Silikate 476.
 Augit 472, 475, 570 (Fig. 287).
 Auramin 574.
 Aurate 717.
 Aureol 157.
 Aurichalcit 701.
 Aurichalcum 701.
 Aurichlorid 718.
 Aurichlorwasserstoffsäure 718.
 Aurlpigment 377.
 Aurochlorid 718.
 Aurum ist Gold.
 Aurum paradoxum ist Tellur.
 Aurum potabile 717.
 Ausdehnung und Zusammenziehung der Körper 28.
 Ausdehnung des Quecksilbers 577.
 Ausdehnungskoeffizient der Gase 29.
 Ausaigern 250, 683.
 Aussalzen 568.
 Ausströmungsgeschwindigkeit der Gase 35, 72 (Fig. 9), 80.
 Austernschalen 539, 550.
 Autoklaven 283.
 Automatischer Entwickler für O_2, H_2 vgl. b. Acetylenentwickler.
 Autoxydation 154.
 Avogadro's Regel 36, 81.
 Axinit 393.
 Ацетилен ist Acetylen.
 Azine 210.
 Azimid ist Stickwasserstoffsäure.
 Azote, Azotum ist Stickstoff.
 Azoture de bore ist Borstickstoff.
 Azoverbindungen 160.
 Azufre ist Schwefel.

B.

Backpulver 534.
 Bakterien, salpeterzerstörende 159, 184.
 Bankazinn 668.
 Бапитъ,
 Bario ist Baryum.
 Barometerstand 237.
 Baryhydrat ist Baryumhydroxyd.
 Barytcolestin 554.
 Barytwasser 556.
 Baryum, Konst. 554, Vork., Darst., Eig., Verbb. mit O u. H 555, mit N, S 556, mit Cl 557, mit C, Si u. F, Anwendung der Salze 558.
 Baryum-amalgam 555.
 —-karbid 558.
 —-chlorat 557.
 —-chlorid vgl. Chlorbaryum.
 —-chromat 657.
 —-cyanamid 558.
 —-ferrat 627.
 —-hydrosulfid 556.
 —-hydroxyd 555.

Baryum-hydrür 555.
 —-jodat 557.
 —-karbonat 558.
 —-manganit 649.
 —-nitrat 556.
 —-nitrit 556.
 —-oxyd 555.
 —-perjodat 557.
 —-persulfat 557.
 —-phosphat 558.
 —-silikat 552; o- und m- 558.
 —-sulfat, Eig., Verw. 556, 557.
 —-sulfid 556, 561.
 —-superoxyd 555, hydrat 556.
 —-tetrachromit 655.
 Basalt 596.
 Basen 179, 181, 214.
 Basizität 180.
 Bastardmetalle vgl. Halbmetalle.
 Baumhauerit 674.
 Bausteine, Porosität 245 (Fig. 104).
 Bauxit 591, 607.
 Beckmann'sches Thermometer vgl. b. Thermometer.
 Bedil vgl. Zinn (Hist.).
 Beggiateen 249.
 Beinschwarz vgl. Tierkohle.
 Beizenfarbstoffe 592.
 Benzalazin 210.
 Benzaldehyd 210.
 Benzhydroxamsäure 223.
 Benzinidin 562, 572.
 Benzoësäureester 523.
 Benzol 440.
 Benzol-sulfinsäure 223.
 —-sulfochlorid 222.
 —-sulfosäure 223.
 Benzoylazoimid 523.
 Benzoylchlorid 223.
 Benzoylhydrazin 523.
 Benzylsulphhydroxamsäure 223.
 Bergblau 707.
 Bergkieserit 492.
 Bergkork 477.
 Bergkrystall 472, 473.
 Bergmilch 550.
 Berilio ist Beryllium.
 Berliner Blau 462, 636 (lösliches, unlösliches).
 Berliner Brenner 456 (Fig. 214).
 Berthelot'sche Bombe 453.
 Beryll 584.
 Beryllerde vgl. Berylliumoxyd.
 Beryllium, Konst., Vork., Eig., Verbb. 584, Hist. 585.
 Beryllium-hydroxyd 584.
 —-oxyd 583.
 —-silikate, Doppelsilikate 584.
 —-sulfat 584.
 Berzelianit 283.
 Bessemerbirne 620 (Fig. 281).
 Bessemerprozeß 620.

- Bewegung, innermolekulare 42.
 Bewegungsgröße 36.
 Bichromate vgl. Dichromate.
 Bimsstein 599.
 Binäre Verbindungen vgl. b. Verbindungen.
 Bindung, ringförmige 171.
 Binnendruck 21.
 Biotit 597.
 Bioxyde de chlore ist Chlordioxyd.
 Bisemutum,
 Bismuth ist Wismut.
 Bismutit 687.
 Bismuto,
 Bismutum ist Wismut; B. peroxydatum 685; B. subgallicum ist basisch gallussaures Wismut; B. subnitricum ist basisches Wismutnitrat.
 Bittermandelöl vgl. Benzaldehyd.
 Bittermandelwasser 462.
 Bittersalz vgl. Magnesiumsulfat.
 Bitterwässer 566.
 Blacklead vgl. Graphit.
 Blanc fixe vgl. Baryumsulfat.
 Blattaluminium vgl. Aluminium.
 Blättererz 734, 735.
 Blattgold 713, unechtes 294.
 Blattsilber 688.
 Blausäure vgl. Cyanwasserstoffsäure.
 Blei, Vork., Gewinnung 674, Reindarst., Eig. 675, Verh. 676, Legierungen, physiolog. Wirkung 676, Verw., Statistik, Hist., Verbb. 677, Anwendung der Verbb. 682, Erk., Best. 708.
 Blei-acetat, Darst. 681, Anwendung 682.
 — -chlorid 286, 680.
 — -chlorit 306.
 — -chromat 682, basisches 682.
 — -dichlorid vgl. Bleichlorid.
 — -dioxyd 677.
 — -essig vgl. Bleiacetat.
 — -glanz 674, 679.
 — -gläser vgl. unter Glas.
 — -glätte 675, 677.
 — -hydroxyd 678.
 — -jodid vgl. Jodblei.
 — -karbonat 681, basisches 681.
 — -kolik 677.
 — -molybdat 682.
 — -nitrat 679.
 — -oxyd 677.
 — -oxydhydrat vgl. Bleihydroxyd.
 — -oxydkalk vgl. Calciumplumbit.
 — -pfaster 682.
 — -phosphat, pyro- 350, 681, o- 681.
 — -plumbat, o- 679.
 — -sammler vgl. Akkumulatoren.
 — -säure, o-, m- 678, Salze vgl. z. B. Calcium-o-plumbat.
 — -schrot vgl. Schrot.
 Blei-silikate 681.
 — -stifte 404, 407.
 — -suboxyd 677.
 — -sulfat 679.
 — -sulfid 679.
 — -superoxyd vgl. Bleidioxyd.
 — -tetrachlorid 681.
 — -vergiftung vgl. Gegengifte.
 — -vitriol 674, 679.
 — -weiß 681, 682.
 — -zucker vgl. Bleiacetat.
 Bleichkalk vgl. Chlorkalk.
 Bleichsalze vgl. Hypochlorite.
 Bleikammer-krystalle 264, 274.
 — -prozeß 263.
 Blenden vgl. Schwefelmetalle.
 Blitzableiterspitzen 722.
 Blockkarbid 548.
 Blutlaugensalz, gelbes ist Ferrocyan-kalium, rotes ist Ferricyan-kalium.
 Bodenkörper 144.
 Bohnerz 614, 637.
 Bologneser Leuchtsteine 561.
 Bolometrische Methoden 32.
 Болометръ газ vgl. Methan.
 Bor (Grundstoff), Vork., Bild., Darst., Reindarst. 393, Eig. des krystallisierten und amorphen, spez. Wärme 394, Hist. 395, Verbb. mit P, S, Cl, Br, J, F 399.
 Bor (veraltete Bezeichnung) 537.
 Bor-aluminium und -aluminiumbronze 596.
 — -bromid, -chlorid 400.
 — -diamanten 394 (Fig. 174 u. 175).
 — -fluorid 400.
 — -fluorwasserstoffsäure 400.
 — -jodid 400.
 — -phosphor 399.
 — -säure 302, Vork. 395, Darst. 396, Eig., o- u. m- 397, Erk. u. Best. 398, Salze s. bei den betr. Metallen; Anhydrid vgl. Borsesquioxid.
 — -säureester 397.
 — -sesquioxid 395.
 — -sesquisulfid 399.
 — -stickstoff, Bild., Darst., Eig. 398, 399.
 — -sulfid 399.
 — -trioxyd ist Borsesquioxid.
 — -verbindungen, Prod. 492.
 Борт ist Bor.
 Boracit 393, 492, 567.
 Borate, Eig., Verw. 398.
 Boratgläser vgl. Glas (Bild.).
 Borax, Eig., Verw. 398, Juwelier-, Anwendung 530, vgl. auch Natrium-tetraborat.
 Bore ist Bor.
 Boric acid ist Borsäure.
 Boric oxide ist Borsesquioxid.
 Borith 537.

Борная кислота ist Borsäure.
 Борный азот ist Borstickstoff.
 Boro ist Bor.
 Borocalcit 393, 546.
 Boron ist Bor; B. nitride ist Borstickstoff.
 Boronatrocalcit 393, 546.
 Borylphosphat 398, 399.
 Boulangerit 389.
 Bournonit 389.
 Brandmalerei 722.
 Brauneisenocker 626.
 Brauneisenstein 626.
 Braunit 644, 646.
 Braunkohle vgl. b. Kohle.
 Braunschweiger Grün 706.
 Braunstein 646, Anwendungen 646, Wertbest. 647, Regeneration 647, 648.
 Brausepulver 534.
 Braybrenner 445 u. Fig. 201 bis 203.
 Brechweinstein vgl. weinsaures Antimonoxydkali.
 Brennbare Luft vgl. Wasserstoff.
 Brennen mit Flamme vgl. Flamme.
 Brenner verschiedener Konstruktionen 444, 456 ff.
 Brennstahl 634.
 Brigg'sche Logarithmen vgl. b. Logarithmen.
 Brimstone ist Schwefel.
 Brisanztechnik 499, 514, 583.
 Britanniametall 385, 700.
 Bröggerit 665.
 Brom, Konst., Vork. 311, Darst. 312, Eig. 313, Löslichkeit, Hydrat, Verh., physiol. Wirkung 314, Prod., Versand, Verw., festes, Exp., Nachweis 315, Prüfung, Reinigung, Hist. 316, Verbb. mit O u. OH 318, Verbb. mit N, S u. Cl 319; Geruch (Wahrnehmungsgrenze b. Verdünnung) 37.
 Brom-aluminium 595.
 — -calcium 544; Oxoniumverbindung 544.
 — -eisen vgl. Ferro- u. Ferribromid, käufliches 315, 502, 632.
 — -kalium 315, 502.
 — -kohlenstoff 467.
 — -magnesium 312, 569.
 — -methyl 467.
 — -natrium 315, 529.
 — -phosphonium 518.
 — -rubidium 315, 509.
 — -säure 319.
 — -schwefel 319.
 — -silber 315, 695.
 — -stickstoff 319.
 — -wasserstoff, Konst., Bild. 316, Darst. 317, Eig., Hydrat, Verh. 318.
 — -zink 574.
 Бромъ,

Brome ist Brom.
 Bromide, Chloride, Unterschied 314, physiol. Wirkung 315.
 Bromine ist Brom.
 Бромисто-водородная кислота vgl. Bromwasserstoff.
 Bromo ist Brom.
 Bromoform 467, 537.
 Bromum solidificatum vgl. Brom, festes.
 Bronzen 700.
 Brookit 806.
 Brucit 564.
 Brückensauerstoff 170.
 Brunnen, artesischer 139.
 Buchers Acetylenentwickler vgl. bei Acetylenentwickler.
 Buff'scher Apparat 48 (Fig. 8).
 Bullrichs Salz 534.
 Bunsenbrenner 456, 457.
 Bunsenelement 511.
 Bunsens Gesetz 35, 72, 80.
 Buntkupfererz 697, 703.
 Burgemeisters Gaserzeuger vgl. Gaserzeuger.
 Butylalkohol 535.
 Butyrum Antimonii vgl. Antimontrichlorid.

C.

Vgl. a. b. K und Z.

Cadmea ist Galmei.
 Cadmio ist Cadmium.
 Calamus Rotang 472.
 Calcio ist Calcium.
 Calcit 252.
 Calcium, Vork., Bild. 538, Darst., Eig., Atomgew. 539, Verbb. 539 ff.
 Calcium-arseniat 546.
 — -borat 393, 546.
 — -bromid vgl. Bromcalcium.
 — -chromat 657.
 — -cyanamid 551.
 — -dikarbonat 415, 551.
 — -doppelsuperphosphat 546.
 — -fluorid vgl. Fluorcalcium.
 — -hydrosulfid 541.
 — -hydroxyd 540.
 — -hydrür 540.
 — -hypochlorit 303, 544.
 — -jodid vgl. Jodcalcium.
 — -karbid 232, Verh. g. Wasser 437, 442 (Fig. 197, 198), Eig., Darst. 546, 548, Wertbest. 548, Hist., Prod. 549.
 — -karbonat 550, Dissoziationspannung 551 (Tab.).
 — -magnesiumkarbonat 570.
 — -magnesiumsilikat 570.
 — -manganit 649.
 — -monoxyd vgl. Calciumoxyd.

Calcium-nitrat 541, Darst. aus Luftstickstoff, basisches 541.
 — -nitrid 231, 541.
 — -oxychlorid 544.
 — -oxyd 539.
 — -permanganat 651.
 — -phosphat 350, 545, achtbasisches 545.
 — -plumbat, o- 678.
 — -plumbit 678.
 — -pyrophosphat 350.
 — -silicid 551.
 — -silikat 551.
 — -sulfat 542, Doppelsalze 543.
 — -sulfid vgl. Schwefelcalcium.
 — -sulfid 542.
 — -superoxyd 540, Hydrat 540.
 — -superphosphat 546.
 — -tetrajodid 544.
 — -wolframat 663.
 Caliche 304, 524.
 Canfieldit 482, 484.
 Caput mortuum 625, 630.
 Carbo ist Kohle.
 Carbon ist Kohlenstoff.
 Carbón ist Kohle.
 Carbon monoxide ist Kohlenoxyd.
 Carbonado 401, 407.
 Carbone,
 Carboneum ist Kohlenstoff.
 Carboneum sulfuratum ist Schwefelkohlenstoff.
 Carbonic acid ist Kohlensäure.
 Carbonic oxide ist Kohlenoxyd.
 Carboneo ist Kohlenstoff.
 Carbonyl vgl. Karbonyl.
 Carboxyl vgl. Karboxyl.
 Carboxuro de silicio ist Siliciumkarbid.
 Carnallit 158, 211, 286, 492, 537, 563, 567, 603.
 Carnallitindustrie 312.
 Carolinum 59, 611.
 Caro'sche Säure 270, 271.
 Carrés Eismaschine vgl. bei Eismaschine.
 Cäsium, Cæsium 512, Erk. 643.
 Cäsium-alau 594.
 — -aluminiumsilikat 512.
 — -bromojodid 512.
 — -hydroxyd 512.
 — -pentajodid 512.
 — -platinichlorid 727.
 — -rutheniumchlorid 734.
 Cassis 261.
 Cassius' Goldpurpur vgl. Goldpurpur.
 Caustique soda ist Natriumhydroxyd.
 Cementit 633.
 Cer, Vork., Darst., Verbb. 609, Hist. 610, Verw. für Gasglühlicht 612, Erk., Best. 616.
 Cerit 606, 609, 610.
 Ceriterden 606, 616.
 Cerssitt 681.

Erdmann, Anorgan. Chemie. 4. Aufl.

Cesio ist Cäsium.
 Chalcedon 472.
 Χαλκός vgl. Kupfer.
 Chamäleon, mineralisches 650.
 Chamotte siehe Schamotte.
 Charakteristik ist Kennziffer.
 Charbon ist Kohle.
 Charcoal vgl. Kohle.
 Chemie 1, 53, Experimental- (Elementar-) 53, allgemeine (theoretische), angewandte (technische): Hütten-, Farben-, Parfüm-, Nahrungsmittel-, pharmazeutische, Agrikultur-, Elektro- 54, physikalische, analytische, physiologische, anorganische 54, organische 54, 429; Etymologie des Wortes 55.
 Chemische Rechentafel vgl. Rechentafel, chemische.
 Chemisches Gleichgewicht vgl. Gleichgewicht, chemisches.
 Chlinalpeter, Prüfung auf Überchlorsäure 524; vgl. auch Natriumnitrat.
 Chinasilber 700.
 Chloanthit 640.
 Chlor, Molekulardurchmesser 37, Konst., Vork. 286, Bild., Darst., Eig. 287, flüssiges 287, 293, aktives 290, Verh. 288 ff., Verw., Atomgw., Hist., Techn. u. Exp. 290, physiol. Wirkung, Gegenmittel 287, 290, Verbb. mit H und O 296, mit N und S 307, Erk., Best. 311.
 Chlor-aluminium, wasserfreies 594, wasserhaltiges 595, Verw. 595.
 — -ammonium 515, Dampfdichte, Dissoziation 516, spez. Gew. von Lösungen 516 (Tab.).
 — -äthyl 468.
 — -baryum 555, 557.
 — -beryllium 584.
 — -blei vgl. Bleichlorid.
 — -brom 319.
 — -calcium 543, wasserfreies 543, als Trockenmittel für Gase u. Flüssigkeiten, anomale Gefrierpunktserniedrigung, Hydrate 543, 544.
 — -chromsäure 659.
 — -chromsaures Kalium 659.
 — -dioxyd 305, 307.
 — -heptoxyd 305.
 — -hydrat 288, 298.
 — -jod 322, 329.
 — -kalium 500.
 — -kalk 92, 103, 291, 302, 303, 437, 443, 544.
 — -knallgas 295 und Fig. 138, 139, 140.
 — -kobalt (wasserfreies u. wasserhaltiges) 643.
 — -kohlenoxyd vgl. Phosgen.
 — -kohlenstoff vgl. Tetrachlorkohlenstoff.

- Chlor-lithium 535.
 — -magnesium, Darst., Eig., wasserfreies, wasserhaltiges 566, 567.
 — -methyl 468, 467.
 — -monoxyd 303, flüss., Darst. 306 (Fig. 147).
 — -natrium, Vork., Gewinnung 527, Eig. 528.
 — -nickel 639.
 — -peroxyd vgl. Chlordioxyd.
 — -phenol 37.
 — -phosphonium 518.
 — -phosphor 356.
 — -phosphorsäure vgl. Phosphoroxychlorid.
 — -phosphorstickstoff 360.
 — -phosphoryl vgl. Phosphoroxychlorid.
 — -rubidium 509.
 — -säure 296, Bild., Darst. 303, 306, Eig. 304, Exp. 307, Erk., Best. 311.
 — -saure Salze vgl. Chlorate.
 — -schwefel 309.
 — -silber 286, 695.
 — -silber-Ammoniak 215.
 — -silicium, Darst. 481.
 — -stickstoff 308.
 — -strontium 554.
 — -sulfonsäure 310.
 — -überträger 380, 359, 392, 467, 631.
 — -verbindungen, Erk., Best. 311.
 — -wasser 288, 292 (Fig. 135).
 — -wasserstoff, Konst., Vork., Bild., Darst., Eig. 297, Verh., Hydrat 298, Techn. u. Exp. 299.
 — -wasserstoffsäure vgl. Chlorwasserstoff.
 — -wismut 686.
 — -zink 573, spez. Gew. der Lösungen 573 (Tab.).
 — -zinkammoniak 574.
 Хлоръ ist Chlor.
 Chlorate 304, Erk., Best. 311.
 Chlore ist Chlor.
 Chloride 289; Unterschied von Bromiden 314.
 Chlorige Säure 306.
 Chlorine ist Chlor; -peroxide ist Chlordioxyd.
 Хлористая кислота ist chlorige Säure.
 Хлорная кислота ist Überchlorsäure.
 Хлорноватая кислота ist Chlorsäure.
 Хлорноватистая кислота ist unterchlorige Säure.
 Chloroform 467, Anwendung zur Temperaturmessung vgl. b. Thermometer.
 Chlorophyll 617, 637.
 Chlorüre 289.
 Christoflemetall vgl. Chinasilber.
 Chrom, Konst., Vork., Gewinnung, Eig., Pulsationen, aktives und passives, Legierungen, Verbh. mit O 658, mit S 657, mit Cl 658, mit F, P, C 659.
 Anwendung der Verbh. 659, physiol. Wirkung, Hist. 660, Erk., Scheidung, Best. 667.
 Chrom-alaune 658.
 — -amalgam 653.
 — -chlorid vgl. Chromchlorid.
 — -chlorür vgl. Chromochlorid.
 — -eisenstein 653, 655.
 — -fluorid 659.
 — -gelb vgl. Bleichromat.
 — -grün 655.
 — -hydroxyd vgl. Chromhydroxyd.
 — -hydroxydul vgl. Chromohydroxyd.
 — -hydroxyduloxyd 654.
 — -karbid 659.
 — -karbonat 659.
 — -lack 659.
 — -ocker 655.
 — -oxyd 653, Darst., magnetisches 654.
 — -oxydhydrat vgl. Chromhydroxyd.
 — -oxydul 653.
 — -phosphid 659.
 — -rot vgl. Bleichromat, basisches.
 — -säure 157, 655, Chlorhydrin vgl. Chlorchromsäure; Salze vgl. Chromate.
 — -sesquioxyd vgl. Chromoxyd.
 — -silicid 659.
 — -sulfid 657.
 — -tetroxyd 654, 657.
 — -trioxyd 654.
 — -zinnober vgl. Bleichromat, basisches.
 Chromate 656.
 Chrome,
 Xpovit ist Chrom.
 Chromi-acetat 659.
 — -chlorid 658.
 — -hydroxyd 655.
 — -sulfat 657.
 Chromite 655.
 Chromium ist Chrom.
 Chromo-acetat 659.
 — -chlorid 658.
 — -hydroxyd 654.
 — -sulfat, Doppelsalze 657.
 Chromotropsäure 607.
 Chromsäureelement 656.
 Chromylechlorid 449, 658.
 Chrysoberyll 584, 592.
 Χρυσος ist Gold.
 Χυρός άργυρος ist Quecksilber.
 Clark'sches Element 704.
 Cleveit 224, 227, 665.
 Cloro ist Chlor.
 Coal ist Kohle.
 Cobalto ist Kobalt.
 Cobre ist Kupfer.
 Cesium ist Cäsium.
 Cohenit 633.
 Colemanit 393, 546.
 Cölestin 553, 554.

Concentration vgl. Konzentration.
 Copper ist Kupfer.
 Coprolithe vgl. Koprothithe.
 Coquimbit 630.
 Cotunnit 680.
 Coulomb 47.
 Cromo ist Chrom.
 Crookesit 283, 603.
 Crownlas vgl. unter Glas.
 Cuivre ist Kupfer.
 Cupri-acetat 707.
 — -ammoniumsulfat vgl. Kupfersulfat-ammoniak.
 — -chlorid, Eig., spez. Gew. der Lösungen 705.
 — -hydroxyd 702.
 — -karbonat, basisches 699, 706.
 — -nitrat 702.
 — -nitrit 702.
 — -oxyd vgl. Kupferoxyd.
 — -silikat 708.
 — -sulfat vgl. Kupfersulfat.
 — -sulfid 703.
 Cupro-chlorid, Eig., Darst. 705.
 — -cyanid 707.
 — -hydroxyd 702.
 — -jodid 706.
 — -oxyd vgl. Kupferoxydul.
 — -silikat 708.
 — -sulfid 702.
 Cuprum ist Kupfer.
 Curcuma 179, 180, 397, 398.
 Cyan 462.
 Cyan-baryum 558.
 — -cäsium 512.
 — -kalium 505, 635.
 — -natrium 462, 520, 534.
 Cyansaure 462, i- 463.
 Cyansaure Salze vgl. die betr. Metallcyanate.
 Cyanverbindungen 461.
 Cyanwasserstoffsäure, Darst. 462, 469, Eig., physiol. Wirkung, chem. Umsetzungen 462.

D.

Dampf 26, vgl. auch „Gase und Dämpfe“.
 Dampfbad vgl. Wasserbad.
 Dampfdichte, Best. unter normalem oder vermindertem Druck 74, 75; vgl. auch unter Molekulargewicht.
 Dampfdruck vgl. Tension.
 Dampfkessel für Gasfeuerung 153 (Fig. 61).
 Daniell'sches Element 704.
 Danziger Goldwasser 717.
 Datolith 393, 551.
 Davys Sicherheitslampe 434 (Fig. 195 u. 196).
 Davys Glühlampe 724 (Fig. 300 und 301).

Deaconprozeß 387.
 Decipium 59.
 Dekadische Logarithmen vgl. b. Logarithmen.
 Dekadisches Zahlensystem vgl. Zahlensystem, dekadisches.
 Dekagramm 8.
 Dekrestitutionswasser 528.
 Deltametall 700.
 Delvauxit 638.
 Demantbord 403, 404.
 Dephlogistisierte Luft ist Sauerstoff, D. Salzsäure ist Chlor.
 Dermatol ist basisch gallussaures Wismut.
 Dessauer Brenner 456, 457 u. Fig. 217.
 Dessauer Kocher 154 (Fig. 63), 457 (Fig. 216), 588.
 Destillation 27, unter vermindertem Druck 174, 244.
 Devilles Ofen 459.
 Dezigramm 8.
 Diabolus metallorum vgl. Zinn.
 Dialysator 474 (Fig. 229).
 Dialyse 475, 626, 632, 661.
 Diamant, Konst., Vork. 400, Bild. 402, Eig. 403, Bearbeitung, Verw. 407, spez. Wärme 409; Verbrennung 423.
 Diamante ist Diamant.
 Diamantspat vgl. Korund.
 Diamid ist Hydrazin.
 Diammoniumphosphat 516.
 Diamond ist Diamant.
 Diana vgl. Silber.
 Dianisidin 582.
 Diaspor 591.
 Diazoguanidin 464; Nitrat 206.
 Diazohippuramid 513.
 Diazomethan 463.
 Diazomethandisulfosäure 208, 463, Darst. 466.
 Diazoverbindungen 160, 190, 196.
 Dicalciumphosphat 545.
 Dichlormethanal vgl. Phosgen.
 Dichromate 656.
 Dichromsäure 656.
 Dichromsaure Salze vgl. Dichromate.
 Dichte 11, kritische 25, vgl. auch Volumgewicht und Gewicht, spezifisches.
 Dicyan vgl. Cyan.
 Dicyandiamid 551.
 Didym 59, 610.
 Diferroheptakarbonyl vgl. Eisenheptakarbonyl.
 Differentialrechnung 6, -quotient 7.
 Diffusion vgl. bei Gase, Diffusion.
 Dihydroxylamin 172.
 Dihydroxylaminsulfosäure 263, 282.
 Dikaliumphosphat 503.
 Dikarbonate 415.
 Dikarbonylplatinchlorür 726.

- Dimensionen, Rechnung mit mehr als drei 6.
 Dimethylpyron 113.
 Dinatriumphosphat 349, 529.
 Dioptas 475, 708.
 Diorit 596.
 Diphenylamin 185.
 Diphenylaminioldihydrotriazol 185.
 Diphenyljodonium 605.
 Diplatosamin 725.
 Dissociation 43, 149, 186, 516, 632.
 — elektrolytische, hydrolytische 50.
 Diäthen 596.
 Disulfite 257.
 Dithionic acid ist Dithionsäure.
 Dithionige Säure vgl. Thioschwefelsäure.
 Dithionsäure 255, 257, 269.
 Divanadylsulfat 223.
 Diwolframsäure 663.
 Döbereiner'sches Feuerzeug 128, 135, (Fig. 52), 136.
 Dolanbrenner 445 u. Fig. 205.
 Doli 9.
 Dolium Galea 261.
 Dolomit 415, 563, 570.
 Doppelbrenner 444 (Fig. 199).
 Doppelspat ist Kalkspat.
 Doppelsuperphosphat 546.
 Doppelkohlen-saures Ammonium ist Ammoniumdikarbonat.
 Doppelverbindungen (Theorie) 509.
 Doppelzentner 9.
 Dornenwände 527.
 Dowsonapparat 451.
 Dowsongas 451, Heizwert 454, 455 (Tabb.).
 Dreifach-Chlorantimon vgl. Antimontrichlorid.
 Dreifach-Chlorphosphor vgl. Phosphorchlorür.
 Druck, kritischer 25, Normal- 120, osmotischer 38, 76, 179.
 Druckfestigkeit 600.
 Drummonds Kalklicht 108, 136.
 Duckstein vgl. Tuffstein.
 Dufrenoyzit 674.
 Dulcin 506.
 Dunsthöhle 411.
 Dürkheimer Salzsole 512.
 Duarths Nachweis des Phosphors 364.
 Dutch oil ist Äthylenchlorid.
 Dyne 18.
 Dyskrasit 626.
- E.**
- e (Basis der natürl. Logarithmen) 2.
 Eau ist Wasser.
 Eau forte ist Scheidewasser.
 Eau de Javelle vgl. Kaliumhypochlorit.
- Eau de Labarraque vgl. Natriumhypochlorit.
 Eau oxygénée ist Wasserstoffsäureoxyd.
 Edelerden 487.
 Edelgase 89, 90, 223 ff., Gehalt d. Luft 235.
 Edelmetalle 182, 487, 709, Hist., Erk., Scheidung 737.
 Edelsalze 491, 507.
 Edisonakkumulator 683.
 Effekt der Arbeit 20; vgl. auch Kalorimetrischer u. Pyrometrischer Effekt.
 Effektkohlen des Bremerlichts 545.
 Einheit von Länge, Zeit und Gewicht 7; der spez. Gewichte 11, 12; der Atomgewichte 68, 124; des elektrischen Widerstandes 43, 577.
 Einleitungsrohr für Gase 292 (Fig. 134).
 Einlochbrenner 445 (Fig. 204).
 Eis, spez. Gew. 143, Eig., Ausdehnungskoeffizient, Schmelzpunkt 144, Kristallform 146 (Fig. 57 u. 58).
 Eisen, Konst., Vork. 617, Bild. 618, Verhüttung 618 bis 621, technisches, chemisch reines 622, Fig. 622, pyrophorisches 622, Magnetismus, Rosten, Passivität, Anstriche, Hist 623, Prod., Statistik 624, Verb. mit O u. H 624, mit N 627, mit S 628, mit Cl 631, mit Br, J 632, mit P, As, C 633; Erk., Scheidung, Best. 667.
 Eisen-bromid vgl. Ferribromid.
 — -bromür vgl. Ferrobromid.
 — -chlorid vgl. Ferrichlorid.
 — -chlorür vgl. Ferrochlorid.
 — -cyanür 635.
 — -disulfid 628.
 — -heptakarbonyl vgl. Kohlenoxydeisen.
 — -hydroxyd vgl. Ferrihydroxyd.
 — -hydroxydul vgl. Ferrohydroxyd.
 — -jodid vgl. Ferriiodid.
 — -jodür vgl. Ferrojodid.
 — -karbide 633.
 — -karbonyl vgl. Kohlenoxydeisen.
 — -mangane 622.
 — -oxalat 624, 634.
 — -oxyd 625.
 — -oxydhydrat vgl. Ferrihydroxyd.
 — -oxydul 624.
 — -oxydulhydrat vgl. Ferrohydroxyd.
 — -oxyduloxyd 624.
 — -pentakarbonyl vgl. Kohlenoxydeisen.
 — -pyrophosphat 633.
 — -säure 627.
 — -saures Kalium vgl. Kaliumferrat.
 — -sesquisulfid vgl. Ferrisulfid.
 — -silicid 637.
 — -sulfid vgl. Ferrisulfid.
 — -sulfür vgl. Ferrosulfid.

- Eisen-vitriol** vgl. Ferrosulfat.
 — -wasserstoff 625.
Eisenauna 631.
Eisenerze 617.
Eisenglanz 625 (Fig. 283).
Eisenglimmer 625.
Eisenglimmerschiefer 625.
Eisengruppe 487, 617, Erk., Scheidung 667.
Eisenkiese 628.
Eisenerze 635.
Eisenquellen 148.
Eisenrost vgl. Ferrihydroxyd.
Eisensäuerlinge 617, 635.
Eisenverbindungen, organische 637.
Eisessig 523.
Eiskalorimeter vgl. unter Kalorimeter.
Eismaschine von Carré 218 (Fig. 82), 416.
Eispunkt vgl. Gefrierpunkt.
Ekaaluminium ist Gallium.
Ekaabor ist Scandium.
Ekaspennin ist Germanium.
Ekaasilicium ist Germanium.
Elayl ist Äthylen.
**Elektrische Öfen für Widerstandser-
 hitzung** 461 (Fig. 223), 546 (Fig. 252);
 f. Flammenbogen 461 u. Fig. 222,
 547 (Fig. 253 u. 254), 587 (Fig. 270
 u. 271).
Elektrizitätsdruck vgl. b. Lösungs-
 druck.
 — -leiter, metallische, nicht metallische,
 geschmolzene, feuchte 44 ff. u. 148.
Elektrochemie 44 ff., 54, Elektrizitäts-
 u. Wärmeleitung der Metalle 43,
 der Nichtmetalle 44, elektrolytische
 Zersetzung (Iontentheorie) 45, Gesetz
 von Faraday 47 ff., Elektrizitäts-
 druck, Lösungsdruck, Theorie von
 Clausius, elektrolytische u. hydro-
 lytische Zersetzung 50, Anomalien
 567.
Elektroden 46.
Elektrolyse 45, 48 (Fig. 7, 8).
Elektrolyte 46, 179.
Elektrolytische Dissoziation vgl. b. Dis-
 soziation.
Elektrolytische Metallgewinnung vgl.
 unter Metalle.
Elektromotorische Kraft 704.
Elektronen 45.
Elektrum 715.
Elementaranalyse, organische 682, 702.
Elementarchemie vgl. unter Chemie.
Elemente, chemische vgl. Grundstoffe,
 chemische.
Elemente, galvanische vgl. Galvanische
 Zellen.
Elle 5.
Email 552, 644, 671; vgl. auch
 Glas.
- Emanation** vgl. b. Radium.
Emanium 59.
Emmonit 553.
Enantiotropie 252.
Endotherme Verbindungen vgl. b. Ver-
 bindungen.
Energetik 65.
**Energie, Umwandlung von chemischer
 in Licht-** 439, freie 145.
Englische Maße und Gewichte vgl. die
 betr. Maße u. Gewichte.
Englischrot 625.
Enteisenung 635.
Entfärbungsmittel 406.
Entglasung 553.
Entropie 145.
Entzündungstemperatur vgl. Tempe-
 ratur.
Equisetum arvense, -hiemale 472.
Erbium 615.
Erdball, Zusammensetzung 60 (Tab.).
Erden 487, 586, Erk., Best. 615.
 — alkalische 487, 538, Allgemeines,
 Erk., Scheidung, Spektre 561 (Tafel
 IV), Hist., physiol. Wirk. 562.
Erdmeridian 3.
Erdmetalle 487, 586.
Erdöl, amerikanisches 432, von Baku
 437, Heizwert 454, 455.
Erdquadrant 3 u. Anm.
Erdrinde, Zusammensetzung 60.
Erg 18.
Erstarrung 22.
Essigsäure Salze vgl. die betr. Ace-
 tate.
Estaño ist Zinn.
Ester 274, 430.
Estroncio ist Strontium.
Étain ist Zinn.
Эталеъ,
Etileno ist Äthylen.
Euchlorin vgl. Chlordioxyd.
Eudiometer 238, 246 ff. (Fig. 105 bis
 111).
Eudiometrische Methoden 238, Ver-
 suche 246.
Eukairit 283.
Euklas 584.
Europium 59.
Eutektische Legierungen vgl. b. Legie-
 rungen.
Euxenit 224, 605, 606, 611, 614.
Euxenium 59.
Experimentalchemie vgl. unter Chemie.
**Explosion, Versuche zur Theorie und
 Praxis.**
Explosionswelle, Fortpflanzung 433
 u. Fig. 192.
Exponenten 2.
Exsikkator vgl. Vakuumexsikkator.

F.

- Fahlerz 389, 576.
 Faraday'sches Gesetz 47, 48.
 Farben, Maler- u. Anstrich- 567, 572, 575, 598, 625, 655, 682, 707.
 Farbenchemie vgl. unter Chemie.
 Farbigen Glas vgl. unter Glas.
 Farblacke 592.
 Fasergyps 542.
 Faules Gold 730.
 Fayalit 637.
 Fayence 598.
 Federalaun 593.
 Federwage 8.
 Fehler, wahrscheinlicher 2.
 Feinkeramik 598.
 Feldspat 472, 519, 596.
 Fer ist Eisen.
 Fergusonit 224, 606.
 Ferri-arseniat 633.
 — -arsenit 633.
 — -bromid 316, 632.
 — -chlorid 631, spez. Gew. d. Lösungen 632 (Tab.).
 — -cyanalkalium 636.
 — -cyanwasserstoffsäure 636.
 — -ferroammoniumkarbonat 635.
 — -hydroxyd 626, lösliches 626.
 — -jodid 632.
 — -nitrat 627.
 — -phosphat 350, 633.
 — -rhodanid 636.
 — -silikate 637.
 — -sulfat, Eig., spez. Gew. d. Lösungen (Tab.) 630, basisches Salz 631.
 — -sulfid 628.
 Ferrit 617, 633.
 Ferro-arseniat 633.
 — -bromid 632.
 — -chlorid 631.
 — -chromit 655.
 — -cyanalkalium 635.
 — -cyanalkalium 462, 469, 505, 635.
 — -cyankupfer 707.
 — -cyanwasserstoffsäure 635, Oxoniumsalz 635.
 — -ferrihydroxyd 626.
 — -hydroxyd 625.
 — -jodid 632.
 — -karbonat 634, saures 635.
 — -nitrat 627.
 — -oxalat 624.
 — -phosphat 633.
 — -silikat 637.
 — -sulfat 629, Löslichkeit 629, spez. Gew. d. Lösungen (Tab.), als Reduktionsmittel, Doppelsalze 630.
 — -sulfid vgl. Schwefeleisen.
 Ferrochrom 653.
 Ferromangan 645.
 Ferronickelit 637.
 Ferrosilicium 622.
 Ferrum ist Eisen.
 — jodatum saccharatum 632.
 — limatum 272, 627.
 Feuer, heilige von Surachani 430.
 Feuerluft vgl. Sauerstoff.
 Feuerwerkerei 488, 564.
 Feuerung vgl. b. Ofen, Brenner und Heizmaterial.
 Fibroferrit 631.
 Filtrieren unter vermindertem Druck 244 u. Fig. 100 bis 102.
 Fire damp vgl. Methan.
 Fixiersalz vgl. Natriumthiosulfat.
 Flächenmaße 5.
 Flamme, Theorie 441, Verh. gegen Drahtgewebe 434 (Fig. 193 u. 194), Kerzen- 432, farbige 488, kühle 363.
 Flammenschutzmittel 434, 531, 664.
 Flammenspektrum 488.
 Flammofenfrischen vgl. Puddeln.
 Fliegengift 371.
 Fliegenstein vgl. Arsen.
 Flintenschrot vgl. Schrot.
 Flintglas vgl. Glas.
 Flores Antimonii vgl. Antimonoesoxyd.
 Flores Zinci vgl. Zinkoxyd.
 Floridaphosphat 546.
 Flüchtigtes Alkali vgl. Ammoniak.
 Flüchtigkeit, Nicht- 24.
 Fluor, Konst., Vork., Darst., 332, 336, Eig., anomale Dichte, Verh. 333, Atomgew., Verhältnis zum Sauerstoff 334, Hist. 336, Exp. 336.
 — -aluminium 595.
 — -bor vgl. Borfluorid.
 — -calcium 334, 545.
 — -kalium 503.
 — -kohlenstoff 467, 468.
 — -methyl 467.
 — -silber vgl. Silberfluorid.
 — -silicium 338, 479, 481.
 — -stickstoff 335.
 — -wasserstoffsäure, Konst., Darst. 334, 337, Eig., Dampfdichte 335, Hist. 336.
 Fluoranfarbstoffe 113.
 Fluoreszenz 727.
 Fluoride 335.
 Fluorine ist Fluor.
 Fluoroform 467.
 Fluorisen 619, 622.
 Flüssigkeiten, Aufbewahrung niedrig siedender 272, 471, vgl. auch unter „Gase“.
 Flußmittel 398.
 — -säure vgl. Fluorwasserstoff.
 — -spat 332, 333, 545 (Fig. 250).
 — -stahl 619, 622.

Formaldehyd 689, 696, 709, 713.
 Formeln, chemische 70.
 Formen,
 Formène,
 Formeno ist Methan.
 Forsunkafeuerung 460.
 Fosfamina ist Phosphorwasserstoff.
 Фосфоръ ist Phosphor.
 Фосфористая кислота ist phosphorige Säure.
 Фосфорный водородъ ist Phosphorwasserstoff.
 Фосфорноватистая кислота ist unterphosphorige Säure.
 Fosforo ist Phosphor.
 Fosfuro de hidrógeno liquido ist flüssiger Phosphorwasserstoff.
 Fraueneis,
 Frauenglas 542.
 Fraunhofer'sche Linien vgl. Sonnen-spektrum.
 Frisch-blei 675.
 — -prozesse 619.
 — -schlacke vgl. Ferrosilikat.
 Фторъ ist Fluor.
 Фтористо-водородная кислота ist Fluorwasserstoffsäure.
 Fulminate vgl. b. Knallsäure.
 Fumarolen 395, 396.
 Fünffach-Chlorantimon vgl. Antimon-pentachlorid.
 — -Schwefelantimon vgl. Antimon-pentasulfid.
 — -Schwefelcalcium 542.
 Funkenspektrum 488.
 Funktion 6.
 Фунтъ 9.
 Fuß 5.
 Futter, saures 620, basisches 621.

G.

Gadolinit 605, 606, 611, 615.
 Gadolinium 615.
 Gahnit 592.
 Galio ist Gallium.
 Gallium, Konst., Hist., Vork., Darst., Eig., Verb. 601, Nachweis 602.
 Gallium-dichlorid 601.
 — -hydroxyd 601.
 — -nitrat 601.
 — -oxyd 601.
 — -sulfat 601.
 — -sulfid 602.
 — -trichlorid 601.
 Gallone 6.
 Galmei 571, 574, 701.
 Galvanische Zellen 50, umkehrbare vgl. Akkumulatoren.
 Garkupfer 698.
 Gas, Ölbildendes 486, vgl. auch Äthylen.

Gas de los pantanos ist Methan.
 — sylvestre vgl. Kohlendioxyd.
 Gase, Dichte 17, Unterschied von Dämpfen 24, 26, vollkommene Gase 25, 89, unvollkommene Gase 25, ideale Gase 34, 89; Aufsammlung der Gase 100, 106 (Fig. 22 bis 25), 300, Entwickeln 101, 103, 127, 129, 165, 301, Waschen, Trocknen 129 (Fig. 38 bis 40), Diffusion 238, 245 (Fig. 103), Aufbewahrung verflüssigter Gase 131 (Fig. 42 u. 43), 236 (Fig. 94), 272 (Fig. 119 bis 124); vgl. auch Schallgeschwindigkeit in Gasen; Exp. über die Leuchtkraft der — 448.
 Gas-behälter 107 (Fig. 24 u. 25).
 — -beleuchtung 439, 445.
 — -brenner vgl. b. Brenner.
 — -dichte vgl. Dichte.
 — -erzeuger von Burgemeister 453 (Fig. 212).
 — -gesetze 23, 28, 32, 34 ff., 42, 65.
 — -glühlicht vgl. Auerlicht.
 — -ionen, negative vgl. Elektronen.
 — -messung 247.
 — -moleküle, lebendige Kraft 34, Konst. 36, 37 (Tab.), Dissoziation und Polymerisation 43, absolute Größe und Geschwindigkeit 37 und Beilage II.
 — -ofen für gelinde Erhitzung 455 (Fig. 213).
 — -öl 445.
 — -reinigungsmasse 635.
 Gasometer vgl. Gasbehälter.
 Газобразный фосфорный водородъ ist Phosphorwasserstoffgas.
 Gasselbstzünder 136, 724.
 Gay-Lussacturm 263 u. Fig. 116.
 Gaylussit 551.
 Gaz de marais ist Methan.
 Gaz du paradis ist Stickoxydul.
 Gaz sulfureux ist Schwefeldioxyd.
 Gebrannter Gyps, Kalk, Marmor vgl. bei Gyps, Kalk.
 Gefälle vgl. Differentialquotient.
 Gefäße, halbdurchlässige 38.
 Gefrierpunkt 29.
 Gefrierpunktserniedrigung 40, 76, Konst. (Tab.) 77, 544, 567.
 Gegengifte gegen Arsen 372, 374, 683, gegen Blei 677.
 Geisslerrohr 225.
 Gelb, Kasseler vgl. Bleichlorid, basisches.
 Gelbbleierz 660, 674, 682.
 Gelbeisenstein 626.
 Gelbes chromsaures Kalium vgl. Kalium-chromat.
 Gelbglas 377.
 Gelbgold 715.
 Gelbguß vgl. Messing.

- Genauigkeit naturwissenschaftl. Beobachtungen 1.
 Generatorgas 451, Heizwert 454, 455 (Tabb.).
 Geokronit 389.
 Geräteglas vgl. unter Glas.
 Germanium, Konst., Vork. 482, Darst., Eig., spez. Wärme, Wertigkeit 483, Erk., Best., Hist. 484.
 Germanium-chloroform 484.
 — -dioxyd 484.
 — -disulfid 484.
 — -fluorwasserstoffsäure 484.
 — -hydroxydul 484.
 — -kaliumfluorid 484.
 — -oxychlorid 484.
 — -sulfür 484.
 — -tetrachlorid 484.
 — -tetrafluorid 484.
 — -wasserstoff 484.
 Geruchssinn, Empfindlichkeit 37.
 Geschützbronze 700.
 Geschwindigkeit chemischer Reaktionen vgl. Reaktionsgeschwindigkeit.
 Gesetz, periodisches vgl. System der Grundstoffe.
 Gesteine (Theorie) 558.
 Getränke, moussierende 415, 416, 418.
 Gewicht 8, absolutes der Gasmoleküle 37, absolutes der Atome vgl. unter Atome, Verbindungs-, Äquivalent-47, 63, 67, 71, spez. Gew. 9, Tabb. a. S. 11, 12, 17, Graphische Darstellung in Größenordnungen 19, Gehaltsbestimmung von Lösungen 11, Methoden zur Ermittlung 13.
 Gewichte, metrische 7, ältere u. fremdländische 9.
 Gewicht und Masse 7.
 Gewichtseinheit 8, 9.
 Gewichtskonstanz b. Reaktionen und Lösungsprozessen 57.
 Gewichtssystem 7, 8.
 Geysir 148, 472.
 Gibbsit 595.
 Gicht 618.
 Гидрацинь ist Hydrazin.
 Гидроксимаминъ ist Hydroxylamin.
 Giftfänge 373.
 Giftmehl vgl. Arsensesquioxyd.
 Glanze vgl. Schwefelmetalle.
 Glanzgold 717, 730.
 Glanzkobalt 644.
 Glas, Löslichkeit in Wasser 148, Ätzen 388, Bildung 551, Fabrikation 553, verschiedene Arten, farbiges, leicht- u. schwerschmelzbares Geräteglas (Jenaer) 552, Hanauer 474, Fenster-, Kali-, Spiegel-, Krystall-, Thalliumfint-, Flint-, Crown-, Blei- 552, 682, Hist. 553; Gläser (Theorie) 551.
 Glaser'scher Verbrennungsofen 228, 231 (Fig. 93).
 Glasfeder 225 u. Fig. 86.
 Glashäfen 553 (Fig. 259 bis 261).
 Glasige Phosphorsäure vgl. m-Phosphorsäure.
 Glaskopf, brauner 626.
 Glasröhre, lösende 134 (Fig. 48).
 Glassatz 553.
 Glasur 598, 682.
 Glaubersalz vgl. Natriumsulfat.
 Glaukodym 59.
 Gleichgewicht, chemisches 144.
 Gleichheitsphotometer vgl. Photometer von Lummer-Brodhun.
 Gleichungen, chemische 70.
 Gletscherbildung 144.
 Glimmerschiefer 596, 617.
 Гаммъ ist Aluminium.
 Гаммъ ist Beryllium.
 Glockenmetall 700.
 Gloverturm 263 (Fig. 116).
 Glucinium ist Beryllium.
 Glühlampe von Davy vgl. b. Davy.
 Glühlicht vgl. Gasglühlicht.
 Glycinium,
 Glycium ist Beryllium.
 Glykoside, Untersuchung 615.
 Glycerinborsäure 397.
 Gneis 596.
 Gold, Vork. 710, Gewinnung, Amalgamationsverfahren 711, Chlorierungsverfahren 712, Cyankaliumverfahren, Reindarst., Eig., kolloidales 713, Hist., Statistik 714, Legierungen 715, Verw. f. Münzwecke 716, in der Medizin, Photographie, Glastechnik 717, Verbb. 717 ff., Prüfung 719, Erk., Best. 737. Vgl. a. Blattgold, Faules G., Mannheimer G.
 Gold-amalgam 715.
 — -chlorid vgl. Aurichlorid.
 — -chloridchloronatrium 717, 718.
 — -chlorür vgl. Aurochlorid.
 — -cyanidcyanalkalium 717.
 — -hydrosol 718.
 — -hydroxyd 717.
 — -hydroxydul 717.
 — -karbid 718.
 — -oxyd 717.
 — -oxydul 717.
 Goldextraktion vgl. b. Gold (Gewinnung).
 Goldpurpur, Cassius' 714.
 Goldrubinglas 714, 717.
 Goldsäure, m-, 718; Salze vgl. Aurate.
 Goldschaum, unechter 289.
 Goldschlägerhäutchen 125.
 Goldschwefel ist Antimonpentasulfid.
 Goldwährung 716.
 Goldwaren, Prüfung 719.
 Goldwasser vgl. Danziger Goldwasser.
 Goldschmidts Schweißverfahren 589.

Göthit 626.
 Gradierhäuser 527.
 Grafito ist Graphit.
 Gramm 8.
 Grammäquivalent 49.
 Grammolekül 39, 49.
 Granat 472, 597 (Fig. 275).
 Granatsäure 475.
 Granit 472, 596.
 Graphische Konstruktion des periodischen Gesetzes vgl. unter System der Grundstoffe.
 Graphit, Vork. 401, Bild. 401. Acheson-graphit 402, Eig. 404, Verw. 407, Heizwert 454, 455.
 Graphitsäure 404.
 Graubraunsteinerz 646.
 Grauspießglanzerz 389.
 Greenockit 575.
 Größe, absolute der Atome vgl. unter Atome.
 Größen, variable 6.
 Größenordnungen der in der Natur vorkommenden Entfernungen und Geschwindigkeiten 18, 37 u. Beil. II.
 Groveelement 511.
 Grubengas ist Methan.
 Grubenlampe vgl. Davy'sche Sicherheitslampe.
 Grudekoks 409.
 Grün, Braunschweiger vgl. Braunschweiger Grün.
 Grundiersalz ist Natriumstannat.
 Grundstoffe, chemische 57, Tab. : 58, 69; 740 u. Beilage I. unsichere, angebliche 59, Häufigkeit 60, Allgemeines 88, 486, 739 ff., Wertigkeit 740; typische G. 743.
 Grüneisenstein 633.
 Grünspan 707.
 Guajakharz 112.
 Guanidin, Base, Nitrat, Rhodanat 464.
 Guignets Grün 655.
 Guß, schmiedbarer 622.
 Gußeisen 622.
 Gußstahl 622, 634.
 Gyps 249, Eig., gebrannter 542, totgebrannter 543; Theorie des Erhärtens 543.
 Gyps-spat 542.
 — -stein 542.
 — -zwilling 542 (Fig. 249).

H.

Haarkies 639.
 Haarsalz 566, 593.
 Haftenergie für elektrische Ladung 182.
 Hahnrichter 301 (Fig. 145).
 Haidingerit 546.
 Halbmetalle 378.

Halogene 90, 286, 325; Scheidung 338; Verhalten bei hohen und niedrigen Temp. 330.
 Hämoglobin 617, 637; Verb. mit Sauerstoff, Kohlenoxyd 421.
 Harmonika, chemische 134.
 Harmotom 555.
 Harnstoff 463.
 Harrogate 228, 275.
 Hartblei 385, 676.
 Hartmanganerz 649.
 Hartmarmor 543.
 Hauerit 651.
 Hauptgase 90, Spektre 126 u. Tafel I.
 Hauptsätze der mechanischen Wärmetheorie vgl. Wärmetheorie, mechanische.
 Hausmannit 644, 646.
 Heavy carburetted Hydrogen ist Äthylen.
 Hefnerlicht 447.
 Heilige Feuer vgl. Feuer, heilige.
 Heizgase 420, 450, Darst. 451 ff. Entleuchtung 455.
 Heizwert, Best. 453, Berechnung a. d. Verbrennungswärme 454.
 Hektar 5.
 Hektogramm 8.
 Hektoliter 5.
 Helium, Vork. 223, Darst. 224, Eig. 226 und XXVI, Spektrum 225 ff. und Tafel II, Erk., chem. Verh., Verb., Hist. 227.
 Heliumthermometer 32, 237.
 Helvin 584, 652.
 Hepar vgl. Schwefelleber.
 Herdfrischen 619.
 Heteroklin 652.
 Hidracina ist Hydrazin.
 Hidrato potásico ist Kaliumhydroxyd.
 Hidrógeno ist Wasserstoff.
 — antimoniado ist Antimonwasserstoff.
 — arsenical ist Arsenwasserstoff.
 — siliciado ist Siliciumwasserstoff.
 Hidroxilamina ist Hydroxylamin.
 Hierro ist Eisen.
 Hirschhornsalz 212, 517.
 Hisingerit 637.
 Hochofen 618 (Fig. 280), Phasen des Hochofenbetriebes 618.
 Hofmann'sche Reaktion 208.
 Hofmann'sche Vorlage 272, 470 (Fig. 123, 124, 224).
 Höllenstein ist Silbernitrat.
 Holmium 59.
 Holzäsche 504.
 Holzkohle 401, 405, 409, Verbrennungswärme 454, 455, Absorption von Gasen durch H., entfärbende Kraft 405, 406, 422.
 Holzkohlenroheisen 619.
 Hornblei vgl. Bleichlorid.

Hornblende 472, 570 (Fig. 268).
 Hornsilber vgl. Ohlorsilber.
 Houille vgl. Kohle.
 Hulla ist Kohle.
 Hundredweight vgl. b. Zentner.
 Hundsgrotte 411.
 Hüttenchemie vgl. unter Chemie.
 Hüttenrauch vgl. Arsensequioxyd.
 Hyacinth 608.
 Hyaloserit 637.
 "Йѳаѳ ist Wasser.
 Hydrargillit 591.
 Hydrargyrum ist Quecksilber; H. muriaticum corrosivum ist Quecksilberchlorid; H. muriaticum mite ist Quecksilberchlorür.
 Hydrazin 168, 172, Bild., Darst. 208, Eig. 209, 562, Hydrat 209, 523, Best. 210, Salze 210, 562, Hist. 210.
 Hydrazine ist Hydrazin.
 Hydrazinsulfat 208, 562.
 Hydrazoic acid ist Stickwasserstoffsäure.
 Hydrobromic acid ist Bromwasserstoff.
 Hydrofluoric acid ist Fluorwasserstoff.
 Hydrogen, Hydrogène ist Wasserstoff.
 Hydrogen phosphide ist Phosphorwasserstoff.
 Hydrogen silicoid ist Siliciumwasserstoff.
 Hydrogène antimonié ist Antimonwasserstoff.
 Hydrogène arsénié ist Arsenwasserstoff.
 Hydrogène phosphoré gazeux ist Phosphorwasserstoffgas.
 Hydrogène phosphoré liquide ist flüssiger Phosphorwasserstoff.
 Hydrogène silicié gazeux ist Siliciumwasserstoffgas.
 Hydrogène sulfuré ist Schwefelwasserstoff.
 Hydrogenium ist Wasserstoff; H. peroxydatum ist Wasserstoffsperoxyd.
 Hydrojodic acid ist Jodwasserstoff.
 Hydroperoxyd ist Wasserstoffsperoxyd.
 Hydroschweflige Säure 258.
 Hydrosole 286, 689, 713, 722.
 Hydrostatische Wage vgl. Wage, hydrostatische.
 Hydrosulfide s. bei den betr. Metallen.
 Hydrothionsäure ist Schwefelwasserstoff.
 Hydroxyde de potasse ist Kaliumhydroxyd.
 Hydroxyl 169, 181.
 Hydroxylamin, Konstitution 172, Konst., Bild., Darst. 221, Eig., Reaktionen 222, Nachweis, Best. 223, Chlorhydrat, Sulfat, Phosphat 518.
 Hydroxylamindisulfonsäure 282, K-salz 221.
 Hydroxylamine ist Hydroxylamin.
 Hydroxylaminmonosulfonsäure 282.

Hygroskopische Substanzen vgl. Substanzen, zerfließliche.
 Hypochlorite 303, Erk., Best. 311.
 Hypochlorous acid ist unterchlorige Säure.
 Hyponitrite 195, 196; vgl. auch bei den betr. Metallen.
 Hyponitrous acid ist untersalpetrige Säure.
 — -oxide ist Stickoxydul.
 Hyposulfite vgl. Thiosulfate.
 Hyposulfurous acid ist hydroschweflige Säure.
 Hyrgol 578.
 Hysteresis 625.

I.

Ideale Gase vgl. b. Gas.
 Imid 171, 463.
 Imidosulfonsäure 282.
 Indigoküpe 572.
 Indischer Rohsalpeter vgl. b. Salpeter.
 Indium, Konst., Vork., Hist., Darst., Eig., Verb. 602, Spektrum 561 (Tafel IV).
 Indium-ammoniumalaun 602.
 — -dichlorid 602.
 — -hydroxyd 602.
 — -monochlorid 602.
 — -nitrat 602.
 — -sulfat 602.
 — -sulfhydrat 602.
 — -sulfid 602.
 — -sulfür 602.
 — -trichlorid 602.
 Induktionsapparat 224, 511.
 Infusorienerde vgl. Kieselgur.
 Intensivleuchtgas vgl. Acetylen.
 Iод ist Jod.
 Iодисто-водородная кислота ist Jodwasserstoff.
 Ionen 39, 44 ff., 179, 182, positive, negative, komplexe 45 ff., Gewicht 45.
 Ionen-theorie 45 ff.
 — -wanderung 46.
 Iridium, Konst., Vork. 727, Reindarst., Eig., Legierungen, Verb. 728, 729, Verw. 729, Hist. 737, Erk., Best. 738.
 Iridium-chlorür 729.
 — -hydroxyde 729.
 — -oxyde 728.
 — -salmiak 728.
 — -tetrachlorid 729.
 Iridosmium 732.
 Iron ist Eisen.
 Isomerie, geometrische, Struktur-, Stereo- 197.
 Isoverbindungen vgl. i-Verb. 197.
 Itabirit 625.
 Itacolunit 400.

J.

Jamesonit 389.
 Jaspis 472.
 Jenaer Glas vgl. unter Glas.
 Jod, Konst., Vork. 320, Bild., Darst. 321, Eig., Löslichkeit, Tinktur 322, physiol. Wirkung, Verw., Fabrikation, Entwicklung 323, Nachweis, Best. 323, 328, Hist., Bedeutung der Entdeckung 324, Exp. 330, Verbb. mit O und OH 327, mit N, S, Br, Cl 329.
 — -aluminium 595.
 — -ammonium 329.
 — -arsen 378.
 — -äthyl 323.
 — -blei 681.
 — -calcium 544.
 — -kalium 323, 502, -stärke 112, Titration 328.
 — -kohlenstoff 467.
 — -kupfer 320.
 — -magnesium 569.
 — -methyl 323, 467.
 — -natrium 323, 529.
 — -pentafluorid 327, 336.
 — -pentoxyd 327.
 — -phosphonium 331, 345, 355, 361, 368, 518, Darst. 368.
 — -phosphor 360.
 — -quecksilber vgl. Quecksilberjodid.
 — -rubidium 323, 509.
 — -rubidiumtetrachlorid 509.
 — -schwefel 329.
 — -silber 320, 388, 695.
 — -stickstoff 329, Darst. 331.
 — -trichlorid 330, Darst. 332.
 — -wasserstoff 323, Konst., Darst. 325, 331, Eig. 325, Löslichkeit, Verh., Verw. 326.
 — -wismut 686.
 — -zink 574.
 Jodate 328.
 Jode ist Jod.
 Jodfette 323.
 Jodgorgosäure 321.
 Jodichlorwasserstoffsäure 330, 509; Mg-salz 569.
 Jodide, Unterschied von Bromiden u. Chloriden 338.
 Jodine ist Jod.
 Jodipin 323.
 Jodoform 323, 467.
 Jodol 323.
 Jodometrie 324, 374, 503.
 Jodonium 605.
 Jodoniumverbindungen 605.
 Jodosonaphtalin 605.
 Jodosoverbindungen 605.
 Jodospongine 320.
 Jodothyryn vgl. Thyrojoдин.

Jodsäure 327, 328, Salze vgl. Jodate.
 Jodschnupfen 323.
 Jodstärke 112, 322.
 Jodium ist Jod.
 Jolly'sches Luftthermometer vgl. Luftthermometer.
 Jordanit 674.
 Joule ist Wattsekunde.
 Jungfernequecksilber 575.

K.

Kadmium, Vork., Gewinnung, Eig. 574, Hist., Verw., Verb. 575, Erk., Best. 585, Scheidung von Cu 709.
 Kadmium-amalgame 578.
 — -chlorid 575.
 — -hydroxyd, -oxyd 575.
 — -sulfat 575.
 — -sulfid vgl. Schwefelkadmium.
 Kainit 492, 566.
 Kainosit 606.
 Kakodylverbindungen 372.
 Kal ist Kalorie.
 Kalait 596.
 Kali causticum, K. causticum fusum, K. hydricum, K. hydricum alkoholedeparatum vgl. b. Kaliumhydroxyd.
 Kalk ist Kaliumhydroxyd.
 Kalk ist Kalium.
 Kaliapparate 418.
 — -feldspat 491.
 — -glas vgl. unter Glas.
 — -glimmer 491, 596.
 — -hydrat vgl. Kalilauge.
 — -lauge 496, vgl. a. Kaliumhydroxyd.
 — -salpeter vgl. Kaliumnitrat.
 — -salzlagere 491, 507, 568; Entstehung 491, Prod. der Kaliwerke 492, 493 (Tabb.), Entdeckung 507.
 — -wasserglas 506.
 Kalium, Konst., Vork. 491, Prod. an -Salzen 492, 493, Darst. 492, 493, 497, Eig. 493, Verbb. mit O und H 494, Verbb. mit N 497, S 499, Halogenen 500, F, P, C 503, mit Cyan 505, Rhodan, Si 506, Hist., Statistik 507, Erk. 643.
 — hydricum ist Kaliumhydroxyd.
 — hydroxylaminindisulfosaures 221, 282, 693.
 — methylzosaures 506.
 — sulfuricum ist Kaliumsulfat.
 Kalium-alanin 594.
 — -aluminiumsilikate 596.
 — -amid 497.
 — -aurat 718.
 — -bromid vgl. Bromkalium.
 — -calciumferrocyanid 636.
 — -chlorat 91, 304, 307, 501, Anwendung 501.

Kalium-chlorid vgl. Chlorkalium.
 — -chlorit 305, 501.
 — -chromat 655, spez. Gew. der Lösungen 656 (Tab.).
 — -cyanat 506.
 — -cyanid vgl. Cyankalium.
 — -dichromat 224, 656, spez. Gew. der Lösungen 656 (Tab.).
 — -dikarbonat 505.
 — -dioxyd 494.
 — -disulfat 500.
 — -disulfid 469, 500, 543.
 — -eisensulfid 628, 635.
 — -ferrat 627, Darst. 627.
 — -fluorid vgl. Fluorkalium.
 — -hexaniobat 614.
 — -hydrosulfid 499.
 — -hydroxyd 494, Bild. 494, Reinigung, Darst., Statistik, Eig., spez. Gew. von Lösungen 495, Anwendung. Versand 496, Prüfung 497.
 — -hydrür 494.
 — -hypochlorit 501, Hist. 528.
 — -hypoiodit 502.
 — -jodat 503.
 — -jodid vgl. Jodkalium.
 — -karbid 440, 503.
 — -karbonat 503, elektrolytisches 504.
 — -magnesiumkarbonat 504, 569.
 — -magnesiumsulfat 566.
 — -manganat 650.
 — -manganit 649.
 — -metantimonit 503.
 — -natrium 520.
 — -nitrat 173, 498, Verw. 499.
 — -nitrid 497.
 — -nitrit 497.
 — -osmat 733.
 — -oximidisulfonat ist hydroxylamin-disulfosaures Kalium.
 — -oxyd 494.
 — -palladiumchlorid 732.
 — -perchlorat 305, 502.
 — -perjodat 502.
 — -permanganat 650.
 — -persulfat 500.
 — -m-phosphat 503.
 — -platinchlorid vgl. Kaliumplatinchlorid.
 — -platinchlorür vgl. Kaliumplatinchlorid.
 — -platinichlorid 726.
 — -platinochlorid 714, 726
 — -plumbichlorid 681.
 — -pyroantimoniat 503.
 — -pyrosulfat 500.
 — -rutheniumchlorid 734.
 — -salze, Verarbeitung der natürlichen 492.
 — -silikat 506.
 — -spiegel 497.
 — -stannat 671.

Kalium-sulfat 500.
 — -sulfid 499.
 — -sulfid 500.
 — -thioantimonit 503.
 — -verbb., Prod. 492, 493, Tabb.
Kalk, gebrannter 540, gelöschter 540, totgebrannter, magerer 540, 599.
Kalk-feldspat 596.
 — -hydrat vgl. Calciumhydroxyd.
 — -licht (Drummond) 136.
 — -milch 540, Gehalt an Ätzkalk 541 (Tab.).
 — -sinter 550.
 — -spat 550 (Fig. 257).
 — -stein 415, 539, 550.
 — -stickstoff 546, 551.
 — -wasser 540.
Kalomet vgl. Quecksilberchlorür.
Kalorie, große, kleine, Ostwalds 41.
Kalorimeter von Bunsen 73 (Fig. 10), 453, von Berthelot 453, von Junkers 454.
Kalorimetrischer Effekt 126; vgl. a. Heizwert u. Verbrennungswärme.
Kälteerzeugung vgl. Eismaschinen und Kühlmachines.
Kältegrade vgl. Thermometer.
Kältemaschinen vgl. Kühlmachines, Eismaschinen.
Kältemischungen 428, 544.
Kalzinierte Soda 532.
Kammersäure 263, 274.
Kaolin 596.
Karbamid vgl. Harnstoff.
Karbamidimidazid 464.
Karbaminsäure 463; NH_4 -salz 517.
Karbid 437.
Karbidofen 547 (Fig. 253, 254).
Karboferrit 634.
Karbonatanalyse 505.
Karbonate 415.
Karbonensäuren 430.
Karbonyl 430.
Karbonylchlorid vgl. Phosgen.
Karborund vgl. Siliciumkarbid.
Karboxyl 430.
Karnallit vgl. Carnallit.
Kasdir vgl. Zinn (Hist.).
Kasseler Gelb ist basisches Bleichlorid.
Kασσίτης ist Zinn.
Kastor 534.
Katalyse vgl. Kontaktwirkungen.
Kathode 45, 119.
Kation 44, 182.
Kaustische Soda ist Natriumhydroxyd.
Kaustisches Ammoniak vgl. Ammoniak.
Keilhaut 605, 606.
Kelp 324, 532.
Kelvin'sche Erscheinung 121.
Kennziffer 2.
Keramik 598.
Keriz 139.

- Kerzenfabrikation 432.
 Kerzenflamme 432 u. Fig. 191.
 Kesselstein 148.
 Ketone 430.
 Kienruß 401.
 Kiese vgl. Schwefelmetalle.
 Kiesel vgl. Silicium.
 Kiesel-erde ist Siliciumdioxid; amorphe 474.
 —-fluorbaryum 558.
 —-fluorkalium 506.
 —-fluorstrontium 674.
 —-fluorwasserstoffsäure 479, 482.
 —-glas 474.
 —-gur 473.
 —-malachit 708.
 —-säure, o- u. m-, lösliche 475.
 —-säureanhydrid ist Siliciumdioxid.
 —-sinter 472, 475.
 —-wismut 686.
 —-zinkspat 574.
 Kieserit 493, 565.
 Kilbrickenit 389.
 Kilogramm 8.
 Kilometer 3.
 Kilowatt 20.
 Kilowattstunden vgl. b. Arbeit.
 Kipp'scher Apparat 103 (Fig. 21), 128, 192, 292 (Fig. 138), 301 (Fig. 145), 431, 443.
 Kirschlorbeerwasser 462.
 Кислоро́д vgl. Sauerstoff.
 Kjeldahl's Reaktion 211.
 Klapfen 5.
 Klassifikation d. Elektrizitätsleiter 44, 45.
 Kleinmetalle 664.
 Klumegas ist Acetylen.
 Knallgas 123, Entzündung 123, 135, Bild. aus überhitztem Wasserdampf 149.
 Knallgas-flamme, Temp. 149.
 —-gebläse 136 (Fig. 53 u. 54).
 —-ofen 137 (Fig. 54).
 —-voltmeter 135 (Fig. 50).
 Knallgold 718.
 Knallpulver 499.
 Knallquecksilber 221, 583, Anwend. 583.
 Knallsäure 463, Ag-salz 696, Na-salz 534, Hg-salz vgl. Knallquecksilber.
 Knallsilber ist Stickstoffsilber, Silberamid oder knallsaures Silber.
 Knallsilber Berthelots ist Silberamid.
 Knallluft vgl. Knallgas.
 Knochenasche 332, 389, 545.
 Knochenkohle vgl. Kohle, organische.
 Kobalt, Konst. 640, Vork., Darst., pyrophorisches, Eig., Hist., Verw., Verb. mit O 641, mit O und H, N 642, mit S, Cl 643, P, As, C, Si 644, Erk., Scheidung, Best. 667.
 Kobalt-ammoniumverbindungen vgl. Kobaltiakverb.
 Kobalt-blau 644.
 —-bleierz 679.
 —-blüte 644.
 —-chromat 657.
 —-dioxid 642.
 —-disulfid 643.
 —-glanz 641.
 —-hydroxyd vgl. Kobaltihydroxyd.
 —-hydroxydul vgl. Kobaltohydroxyd.
 —-karbonat 644.
 —-kiea 641, 643.
 —-nickelkiea 643.
 —-oxyd vgl. Kobaltsesquioxid.
 —-oxydul 641.
 —-oxyduloxid 641.
 —-phosphat 644.
 —-sesquioxid 641.
 —-silicid 644.
 —-sulfür 643.
 —-vitriol vgl. Kobaltsulfat.
 Kobaltiakverbindungen 642.
 Kobaltige Säure 642.
 Kobaltihydroxyd 642.
 Kobaltinitrowasserstoffsäure 642.
 Kobaltinitrowasserstoffsäures Natrium 642, Darst. 642.
 Kobaltoxyd vgl. Kobaltsesquioxid.
 Kobalto-arseniat 644.
 —-hydroxyd 642.
 —-nitrat 643.
 —-silikat 644.
 —-sulfat 643.
 Kochsalz vgl. Chlornatrium.
 Koërzibles Gas vgl. Gas, unvollkommenes.
 Kohäsion 20.
 Kohle, fossile, Bild. 401, organische 401, 405, 407, technische Bedeutung 408, als Sprengstoff 410, Absorptionsvermögen 405, 422.
 Kohlefilter 405.
 Kohlendioxid, Gehalt der Luft 234, Konst., Vork. 410, Exhalationen, Bild., Darst. 411, phys. Eig., Gasvolumen 412, flüssiges 413, festes, chem. Eig., Reduktion durch die Pflanzen, Löslichkeit 414, physiol. Wirkung 415, 416, Anwendung, Prod. 416, Erk., Best., Absorptionsapparate für CO₂, Hist. 418, Exp. mit gasförm., flüss. u. festem 423 ff.
 Kohlenoxybromid 469.
 Kohlenoxychlorid vgl. Phosgen.
 Kohlenoxyd, Konst., Vork., Darst. 419, 428, Eig., Brennbarkeit, Reduktionswirkung, Konstitution 420, physiol. Verh., Behandl. v. Vergift., thermochem. Verh. 421, Verw., Nachweis, Best. 422, Heizwert 454, 455, Verdichtung 428, Erlöschen der flamme in trockener Luft 428.

- Kohlenoxyd-eisen 617, 634.
 — -hämoglobin 421.
 — -kalium 420, 495, 503.
 — -nickel 420, 640.
 Kohlenoxysulfid 466.
 Kohlensäure 415, 425, Anhydrid vgl.
 Kohlendioxyd; Salze vgl. die betr.
 Karbonate; Chlorid vgl. Phosgen.
 Kohlenstaubfeuerung 460.
 Kohlenstoff, Konst., Vork. 400, gebun-
 dener 401, Reindarst. 406, allotrope
 Modif., gemeinsame Eig. aller Modif.
 402, thermochemische Konst., spez.
 Wärme 408, Hist., Statistik 409,
 Verbb. mit H 429, Heizwert 454,
 455, Verbb. mit N 461, Verbb. mit
 S 464, Verbb. mit den Halogenen
 466, Exp., Darst. aus CO, 422.
 Kohlenstoff -disulfid vgl. Schwefel-
 kohlenstoff.
 — -gruppe 90, 393; Atomwärmen ihrer
 Elemente 483 (Tab.).
 — -magnesium vgl. Magnesiumkarbid.
 — -metalle vgl. die betr. Metallkarbide.
 — -natrium vgl. Natriumkarbid.
 — -tetrachlorid vgl. Tetrachlorkohlen-
 stoff.
 Kohlensuboxyd 422, 640.
 Kohlenthiochlorid 469.
 Kohlenwasserstoffe 429, ungesättigte
 436; physiol. Wirkungen 441.
 Kohlenwasserstoffgas, schweres vgl.
 Äthylen.
 Koks 405, 406, 409.
 Kolloidales Gold vgl. unter Gold.
 Kolloidales Silber vgl. unter Silber.
 Kolloide 475; Reagens auf — 714.
 Kolumbit 614, 615.
 Kolumbium ist Niob.
 Kompressionskühlmaschinen 416.
 Königsgelb vgl. Bleichromat.
 Königswasser 308.
 Konstanten vgl. Kritische Konstanten.
 Konstitutionsformeln 170.
 Kontaktwirkung 103, 123, 259, 723.
 Kontrastphotometer vgl. Photometer
 von Lummer-Brodhun.
 Konversionssalpeter 498.
 Konzentration, Einfluß auf Sinn und
 Schnelligkeit des chemischen Um-
 satzes 144, 145.
 Konzentrationsänderungen bei Elektro-
 lyten 47.
 Konzentrationsstein 698.
 Koprothite 339, 545.
 Korallen 550.
 Korallenerz 576.
 Korund 591.
 Kraft, Begriff u. Einheit 18.
 Kreide 415, 550.
 Kreisonium 5.
 Кремневая Кислота ist Kieselsäure.
 Кремний ist Silicium.
 Кремнистый углерод ist Siliciumkarbid.
 Кремнистый водород ist Silicium-
 wasserstoffgas.
 Krith 9, 120.
 Kritische Konstanten 26 (Tab.); vgl. a.
 b. Dichte, Druck, Temperatur.
 Krokoit 682.
 Kryolith 332, 335, 534, 587, 591, 593.
 Kryolithionit 534.
 Kryoskopische Methoden 40; vgl. a.
 Gefrierpunktniedrigung.
 Kryptol-masse 461.
 — -ofen 461.
 Krypton 233, Spektrum 226 (Tafel II).
 Krystallbestimmung 87.
 Krystallfolge nach van 't Hoff 569 u.
 Fig. 266.
 Krystallformen 86.
 Krystallglas vgl. unter Glas.
 Krystallklassen 86, 87.
 Krystalloide 475.
 Krystallsoda 531.
 Krystallsysteme 86, 87.
 Krystallwasser 147.
 Kubikdezimeter 5.
 Kubikfuß 5.
 Kubikmeter 5.
 Kubikmillimeter 5.
 Kubikyard 5.
 Kubikzentimeter 5.
 Kubischer Salpeter ist Natriumnitrat.
 Kühlmaschinen, Theorie 416; vgl. a. b.
 Eismaschine.
 Kundt'sche Röhre 80.
 Kunkel'sche Probe 422.
 Kunstmarmor vgl. Hartmarmor.
 Kupfer, Konst., Vork., Gewinnung 697,
 Reindarst. 698, Eig., Verh., physiol.
 Wirkung 699, Statistik, Legierungen
 700, Verbb. mit O 701, mit O und
 H, mit N, S 702 ff., mit Cl 705, mit
 J, P, As, Sb, O 706, mit Si 708.
 Verw. der Verbb. 708, Erk., Best.
 709; Leitfähigkeit 44.
 Kupfer-acetylid 706.
 — -acetylür 708.
 — -aluminium 700.
 — -amalgam 700.
 — -antimon,
 — -arsenat,
 — -arsenit 706.
 — -arsenverbindungen 706.
 — -chlorid vgl. Cuprichlorid.
 — -chlorür vgl. Cuprochlorid.
 — -cyanür vgl. Cuprocyanid.
 — -glanz 697, 702.
 — -hammerschlag 699.
 — -hydroxyd vgl. Cuprihydroxyd.
 — -hydroxydul vgl. Cuprohydroxyd.
 — -indig 703.
 — -jodür vgl. Cuprojodid.

Kupfer-karbonat vgl. Cuprikarbonat.
 — -kies 697, 703.
 — -lasur 707.
 — -nickel 640.
 — -nitrat vgl. Cuprinitrat.
 — -nitritammoniak 702.
 — -oxychlorid 705.
 — -oxyd 701.
 — -oxydammoniak 704.
 — -oxydul 701.
 — -phosphat 706.
 — -phosphid vgl. Phosphorkupfer.
 — -silicid 708.
 — -sulfat 703, spez. Gew. von Lösungen 703 (Tab.).
 — -sulfatammoniak 704, basisches, Eig. 704.
 — -sulfid vgl. Cuprisulfid.
 — -sulfür vgl. Cuprosulfid.
 — -vitriol vgl. Kupfersulfat.
 — -wasserstoff 702.
 Kupferlegierungen vgl. unter Kupfer.
 Kupferschwärze 701.
 Kupfersmaragd vgl. Diopas.
 Kupferstecherfirnis 338.

L.

Labradorit 596.
 Lac sulfuris praecipitatum vgl. Schwefelmilch.
 Lachgas vgl. Stickoxydul.
 Lackmus 179, -tinktur 175, 180.
 Ladung, elektrische 182.
 Lagoni 396.
 Lampe von Mitscherlich vgl. Mitscherlich'sche Lampe.
 Lampenruß 401.
 Lana philosophica vgl. Zinkoxyd.
 Landwirtschaftliche Chemie 54, vgl. auch bei Stickstoff, Phosphorsäure, Thomasschlacke, Kalium, Kaïnit, Natriumnitrat.
 Langbeinit 566.
 Längeneinheit 7.
 Längengmaße 3, ausländische 5, für den Weltenraum 4.
 Lanthan, Vork., Verbb., Hist. 606.
 Lapis causticus vgl. Kaliumhydroxyd.
 — infernalis ist Silbernitrat.
 — lazuli 597.
 — solis vgl. Bologneser Leuchtstein.
 — specularis 542.
 Lasurstein 597.
 Latente Wärme 23, des Dampfes 142, des Wassers 146.
 Laughing gas vgl. Stickoxydul.
 Lead vgl. Blei.
 Lebendige Kraft der Gasmoleküle vgl. b. Gasmoleküle.
 Lebensluft vgl. Sauerstoff.
 Leblanc-Sodaprozeß 504, 532, 538.

Leblanc-Sodarückstände 250, 533.
 Lecithine 339.
 Legierungen 514, leicht schmelzbare 676, eutektische 684, nach Lipowitz, Rose, Wood 684; Anw. zur Temperaturmessung vgl. Thermometer.
 Leguminosen 163.
 Leichtmetalle 486.
 Leistung 20.
 Leiter erster, zweiter, dritter Klasse vgl. Elektrizitätsleiter.
 Leitfähigkeit, elektrische 43 ff. (Tabb.), Anw. zur quantitativen Analyse 510 (Fig. 240), vgl. a. Wärmeleitfähigkeit.
 Leitungswiderstand vgl. Widerstand.
 Lepidolith 508, 534.
 Letternmetall 385, 676.
 Leuchten, Theorie 441.
 Leuchtfarben 561.
 Leuchtgas vgl. Steinkohlenleuchtgas.
 Leuchtkraft, Erhöhung durch Sauerstoffzufuhr 450, durch Benzol 449, durch Acetylen 449.
 Leuchtsteine vgl. Bologneser Leuchtsteine.
 Leucit 508, 596.
 Leucitssäure 475, 596.
 Libethenit 706.
 Lichtarten; Qualität verschiedener — 448.
 Lichtausbeuten 447.
 Lichtgeschwindigkeit 4 und Beilage II.
 Lichtmessung vgl. Photometrie.
 Lichtquellen, Vergleich der gebräuchlichsten 447 u. 612 (Tab.).
 Lievrit 637.
 Limitenbegriff 7.
 Lindeluft 239.
 Linneit 643.
 Linsen, achromatische 552.
 Liquid hydrogen phosphide ist flüssiger Phosphorwasserstoff.
 Liquor ferri sesquijodati 632.
 Liquor Kali caustici vgl. Kalilauge.
 Liquor Natri caustici vgl. Natronlauge.
 Liquor silicum vgl. Wasserglas.
 Liter 5, 8 u. 10.
 Lithargyrum vgl. Bleiglätte.
 Lithionglimmer 603.
 Lithium, Konst., Vork. 534, Darst., Eig. 535, Verbb. 535, Anw. 536, Hist. 537.
 Lithium-aluminiumsilikat 596.
 — -fluorid 536.
 — -hydroxyd 535.
 — -hydrür 535.
 — -karbonat 536.
 — -nitrat 535.
 — -nitrid 535.
 — -oxyd 535.
 — -phosphat 536.

Lithium-sulfat 535.
 Lithopon 558, 573, 574, 682.
 Logarithmen (dekadische, natürliche),
 Antilogarithmen 2 und Beilage I.
 Lörandit 608.
 Löslichkeit 568.
 Lösungen, Gehaltsbest. durch spez. Gew.
 11; gesättigte, übersättigte 147, mo-
 lare 39, chemische und physika-
 lische 178, elektrochemische Theorie
 50, anomales Verh. bezügl. des os-
 motischen Druckes 567, feste Lö-
 sungen 552. Vgl. auch Auflösung.
 Lösungsdruck 50.
 Lot (Legierung) 676.
 Lot (Gewicht) 9.
 Löten von Metallen 580.
 Lötrohr 458 (Fig. 219 u. 220).
 Löweil 566.
 Luft, atmosphärische, Konst. 234, Zus.
 234, 235, Eig., Zerlegung in O₂ u. N₂,
 240, Analyse 238, Exp. 239, Verb.
 gegen Mg in der Hitze 228, flüssige
 236, 239 (Fig. 95 u. 96), Exp. 241.
 — brennbare ist Wasserstoff.
 — dephlogistisierte ist Sauerstoff.
 — fixe ist Kohlendioxyd.
 — mephitische, phlogistisierte ist Stick-
 stoff.
 Luftballon 125, 126.
 Luftgas 451, Heizwert 454, 455
 (Tabb.).
 Luftsäure ist Kohlendioxyd oder auch
 Salpetersäure.
 Luftthermometer 237.
 Luftwechsel, hygienische Bedeutung
 237.
 Lugols Jodauflösung 322.
 Luna vgl. Silber.
 Lustgas vgl. Stickoxydul.

M.

Mactaerofen 656.
 Magisterium Bismuti vgl. Wismutnitrat,
 basisches.
 Magnalium 564, 590, 691.
 Magnesia alba 569; usta vgl. Magne-
 siumoxyd.
 Magnesia-licht 137.
 — -mixtur 569.
 — -steine, feuerfeste 564.
 Magnesio ist Magnesium.
 Magnesit 563, 569.
 Magnesitapat 569.
 Magnesium, Konst., Vork., Darst., Eig.,
 aktiviertes 563, Verw. 564, als Re-
 duktionsmittel, Preis, Hist., Verbh.
 mit O u. H 564, mit N, S 565, mit
 Cl 567, mit P, C 569, mit Si 570;
 Erk., Best. 585.

Magnesium-ammoniumphosphat 569,
 585.
 — -chlorid vgl. Chlormagnesium.
 — -doppelsilikate 570.
 — -hydrosulfid 565.
 — -hydroxyd 564.
 — -kaliumkarbonat 504, 569.
 — -karbonat 569, -dikarbonat 569.
 — -kobaltit 642.
 — -nitrat 565.
 — -nitrid 161, 228, 230, 565.
 — -oxyd 564.
 — -phosphate 569.
 — -pulver 564.
 — -pyrophosphat 350, 585.
 — -silikate 570.
 — -sulfat 565.
 — -sulphydrat vgl. Magnesiumhydro-
 sulfid.
 — -sulfid 565.
 — -superoxydhydrat 564.
 — -verbh., Prod. 492 (Tabb.).
 Magnesiumband 564.
 Magnesiumgruppe 487, 563, Allgemeines
 563, 565, Erk. und Best. von Mg,
 Zn, Cd, Hg, Be 585.
 Magneteisenstein 624.
 Magnetische Metalle 623, 637, 641.
 Magnetkies 629.
 Marzit ist Magnesium.
 Malachit 697, 706.
 Malakkasin 668.
 Mangan, Konst., Vork. 644, Darst., Eig.,
 Verh., Legierungen 645, Hist., Statist.
 652, Verbh. 645 bis 652; Erk., Schei-
 dung, Best. 667. Vgl. a. Ekamangan.
 Mangan-salzne 651.
 — -amalgam 645.
 — -chlorid vgl. Manganichlorid.
 — -chlorür vgl. Manganochlorid.
 — -dioxyd 646; vgl. auch Braunstein.
 — -disulfid 651.
 — -eisenlegierungen 645.
 — -heptoxyd 649.
 — -hydroxyd vgl. Manganhydroxyd.
 — -hydroxydul vgl. Manganhydroxyd.
 — -karbid 652.
 — -kiesel 652.
 — -kupfer 700.
 — -oxyd vgl. Manganesquioxyd.
 — -oxydul 645.
 — -oxyduloxyd 646.
 — -sesquioxyd 646.
 — -silicid 652.
 — -sulfid 651.
 — -superoxyd vgl. Mangandioxyd.
 — -superoxydhydrat 649.
 — -superoxydsulfat 652.
 — -tetroxyd 649.
 — -trichlorid vgl. Manganichlorid.
 — -trioxyd 649.
 — -vitriol vgl. Manganosulfat.

- Manganblende 651.
 Manganbronzen 645, 700.
 Manganglanz 651.
 Mangansäure 649; Anhydrid vgl. Mangantrioxyd.
 Manganschaum 649.
 Manganspat 644, 652.
 Manganese,
 Manganèse,
 Manganeso,
 Манганецъ ist Mangan.
 Mangani-chlorid 652.
 — -hydroxyd 649.
 — -phosphat 652.
 — -sulfat 651.
 Manganit 644, 649.
 Manganite 649.
 Mangano-chlorid, wasserfreies, wasserhaltiges 652.
 — -hydroxyd 649.
 — -karbonat 652.
 — -manganit 649.
 — -nitrat 651.
 — -silikat 652.
 — -sulfat 651.
 Mannheimer Gold 700.
 Mantisse 2.
 Maremma di Toscana 395.
 Marienglas 542.
 Mariotte'sche Flasche 153.
 Markasit 628; Best. neben Pyrit 629.
 Marmor 415, 539, 550, gebrannter vgl. Kalk, gebrannter.
 Marshgas ist Methan.
 Marsh'scher Apparat 380, 382.
 Martensit 634.
 Martinprozeß vgl. Siemens-Martin-Prozeß.
 Maßanalyse 324, 497, 630, 651.
 Masse und Gewicht 7.
 Masseneinheit 7.
 Massenwirkungsgesetz 144.
 Massicot 677.
 Maßsystem, metrisches 3, 8.
 Masut 460.
 Materie, Erhaltung der 57.
 — Konstitution 65.
 — Transport in Elektrolyten 45.
 Mathematik, Stellung zur Chemie 1, 51.
 Maughambrenner 136 (Fig. 58).
 Mechanische Wärmetheorie vgl. Wärmetheorie, mechanische.
 Meer, Zusammensetzung 61 (Tab.).
 Meerschaum 570.
 Meerwasser 147.
 Meile 5.
 Mellithsäure 405.
 Mendipit 680.
 Meniskus 25.
 Mennige 679.
 Mephitische Luft ist Stickstoff.
 Mercure ist Quecksilber.
 Mercurio ist Quecksilber.
 Mercurius praecipitatus per se, M. pr. ruber ist Quecksilberoxyd.
 Mercury ist Quecksilber.
 Merkuri-chlorid ist Quecksilberchlorid.
 — -isohyponitrit 579.
 — -nitrat 579.
 — -sulfat 580.
 — -sulfid vgl. Schwefelquecksilber.
 Merкуро-chlorid ist Quecksilberchlorür.
 — -chromat 657.
 — -nitrat 579.
 — -nitrit 579.
 — -salze, Konstitution 581.
 — -sulfat 580.
 Mergel 596.
 Merktapan 37.
 Messing 572, 700, 701.
 Messingblüte 701.
 Metachlorantimonensäure 392.
 Metacinnaborit 580.
 Metalle, Molekulargewichte 40, 73, Konstitution 43, 81, Eig. 88, 486 ff., Einteilung 487, Gewinnung durch Elektrolyse 492, 519, 535, 539, 563, 571, 587, 688, 698; Leitfähigkeit 43 (Tabb.); Dichtung von M. an Glas vgl. unter Glas; Anwendung der M. zur Temperaturmessung vgl. b. Thermometer. Vgl. auch Passive u. Magnetische Metalle.
 Metallbromide, -chloride, -fluoride, -jodide vgl. Brom-, Chlor-, Fluor-, Jod-metalle.
 Metalloide 80, Einteilung 89, 90.
 Metallum problematum ist Tellur.
 Металъ,
 Metano ist Methan.
 Metastabilität 523.
 Metaverbindungen vgl. das Präfix m- bei den betr. Verbh.
 Meteoreisen 617, 637.
 Meter 3.
 Meterkilogramm 20.
 Meterzentner vgl. Doppelzentner.
 Methan, Konst., Vork. 430, Bild., Darst., Reinigung, Eig., Scheidung von CO, Löslichkeit, Brennbarkeit 431, Erk. 432, Homologe des Methans 432 (Tab.), Heizwert 454, 455 (Tabb.); Substitutionsprodd. 467 (Tab.).
 Méthane ist Methan.
 Methanreihe 429, 432, Anzahl der Isomeren 430.
 Methen- 430.
 Methin- 430.
 Methyl- 430.
 Methylen vgl. Methen-.
 — -blaureaktion 281.
 — -bromid 467.
 — -chlorid 467.

- Methylen-fluorid 467.
 — -jodid 467.
 Methylwasserstoff vgl. Methan.
 Metrisches Gewichtssystem, Maßsystem
 vgl. b. Gewichtssystem, Maßsystem.
 Metze 5.
 Miargyrit 389.
 Mikrobrenner 457 (Fig. 215).
 Mikroklin 596.
 Mikron 4.
 Milchglas 671.
 Milchglasplattenphotometer vgl. Photo-
 meter von L. Weber.
 Milligramm 8.
 Millimeter 4.
 Mimetesit 681.
 Mineral-grün 706.
 — -kermes 390.
 — -quellen 472.
 — -spiritus 436.
 — -wässer 148.
 Mineralisches Alkali vgl. Soda.
 Mineralisches Chamäleon vgl. b. Chamä-
 leon.
 Mischgas 445.
 Mischungsgewicht vgl. b. Gewicht.
 Misenit 500.
 Mispickel ist Arsenkies.
 Mitscherlich'sche Lampe 108 (Fig.
 29).
 Mitscherlichs Verfahren zum Nach-
 weis von P 363.
 Mitisguß 623.
 Mittel, arithmetisches 1.
 Мѣзь ist Kupfer.
 Modifikationen, allotrope 251, 341, 370,
 402.
 Mofetten 411.
 Mohr'sches Salz 630.
 Mohr-Westphal'sche Wage 14 (Fig. 5),
 15.
 Mol (Grammmolekül) 39, 49 u. Beil. I,
 S. 6.
 Moleküle 66, absolutes Gewicht und
 Durchmesser 36, 37 (Tab.); vgl. a.
 Gasmoleküle.
 Molekulares Silber vgl. unter Silber.
 Molekulargeschwindigkeit von Gasen
 35, 120.
 Molekulargewicht, absolute Größe 37,
 Berechnung aus dem osmotischen
 Druck 38, Methoden zur Best. 38, 40,
 41, 72 ff., durch Siedepunktserhö-
 hung oder Gefrierpunktserniedrigung
 40, 76 ff., aus der spez. Wärme 40,
 41, 73, durch Messung der Aus-
 strömungsgeschwindigkeit 35, 72, der
 Dampfdichte 72, 74, der kapillaren
 Steighöhe 75, durch Wellenmessg.
 76.
 Molekulartheorie 7.
 Molekularwärme 41, 73.
 Molécule intégrante, élémentaire, con-
 stituante 66.
 Моисеевъ,
 Molibdeno ist Molybdän.
 Molybdän, Konst., Vork., Darst., Eig.
 660, Hist., Verbb. mit O, mit O u.
 H, mit P 661, mit S, Halogenen,
 mit C 662, Erk., Scheidung, Best.
 668.
 Molybdän-blau 661.
 — -chlorür 662.
 — -dioxyd 661.
 — -disulfid 662.
 — -glanz 660.
 — -karbid 662.
 — -oxychloride 662.
 — -pentachlorid 662.
 — -säure 661, normale, lösliche, Poly-
 säuren 661; Anhydrid vgl. Molyb-
 däntrioxyd; Salze vgl. Molybdate
 und bei den betr. Metallen.
 — -sesquioxyd vgl. Molybdänoxoydul.
 — -tetrachlorid 662.
 — -tetrasulfid 662, Thiosalze 662.
 — -trichlorid 662.
 — -trioxyd 661.
 — -trisulfid 662.
 Molybdate 661.
 Molybdène,
 Molybdenum ist Molybdän.
 Molybdonchlorid 662.
 Monadenlehre 7.
 Monazit 224, 610, 611, 613.
 Monazitsand 609, 611, 613.
 Mono-ammoniumorthophosphat 517.
 — -calciumphosphat 546.
 — -chlorjod 329.
 — -kaliumphosphat 503.
 — -karbonylplatinchlorür 726.
 — -natriumphosphat 349.
 Monotropie 252.
 Montanin 479.
 Mörtel 540, Luft-, Wasser- 599.
 Moussierende Getränke vgl. b. Getränke.
 Multiple Proportionen vgl. b. Propor-
 tionen.
 Muntzmetall 572, 700.
 Münzen 638, 700, 716.
 Murano 553.
 Muriatic acid vgl. Chlorwasserstoff.
 Muriumoxyd vgl. Chlor.
 Muschelkalk 539.
 Мышьякъ ist Arsen.
 Мышьяковая кислота ist Arsensäure.
 Мышьяковистая кислота vgl. Arsensesqui-
 oxyd.
 Мышьяковистый водород ist Arsen-
 wasserstoff.
 Musivgold 672, Verw. 674.
 Muskovit 596.

N.

- Nadeleisenerz 626.
 Nahrungsmittelchemie vgl. b. Chemie.
 Naphtha vgl. Erdöl.
 Naphthene 436.
 Нашатырный спирт vgl. Ammoniak.
 Натрий ist Natrium.
 Natrium, Konst., Vork. 518, Bild.,
 Darst., technische Gewinnung, Eig.
 519, Legierungen, Versand, Verw.
 520, Amalgam 520, 578, 712, Verbb.
 mit O und H 520, Verbb. mit ande-
 ren Metalloiden 528 bis 534.
 Natrium hydricum ist Natriumhydr-
 oxyd.
 — phosphoricum ist Natriumphosphat.
 — sulfuricum siccum ist wasserfreies
 Natriumsulfat.
 Natrium-acetat 534.
 — -alaun 594.
 — -amalgam vgl. unter Natrium.
 — -amid 214, 523.
 — -ammoniumphosphat 529.
 — -chlorat 528.
 — -chromat 656.
 — -dichromat 656, spez. Gew. der
 Lösungen 657 (Tab.).
 — -dikarbonat 532.
 — -disulfat 526.
 — -disulfid 256, 525.
 — -eisensulfid 628.
 — -formiat 420.
 — -fulminat 534.
 — -goldchlorid 718.
 — -hydrosulfid 258, 524.
 — -hydroxyd 521, spez. Gew., Eig.,
 technisches 522.
 — -hydrür 521.
 — -hypochlorit 303, 528,
 — -hyposulfid vgl. Natriumthiosulfat.
 — -karbid 531.
 — -karbonat 531, spez. Gew. von Lö-
 sungen 531 (Tab.), Verw. 534.
 — -monosulfid 524.
 — -nitrat 173, 320, 528.
 — -nitrit 524.
 — -oxyd 520.
 — -perjodat, saures 529.
 — -phosphat, -m, -pyro, tertiäres
 529.
 — -platinichlorid 727.
 — -pyroantimoniat 387, 530.
 — -pyrosulfat 526.
 — -rhodiumchlorid 730.
 — -salze, Reagens auf 503.
 — -sesquikarbonat 532.
 — -silikat 534.
 — -stannat 671.
 — -sulfantimoniat 390, 530.
 — -sulfat 525, wasserfreies 525.
 — -sulfid 525, primäres vgl. -disulfid.
 Natrium-superoxyd 520; Darst., Eig.,
 Anw. 521, Hydrate 523.
 — -tetraborat 530.
 — -thioannat 672.
 — -thiosulfat 269, 290, 526.
 — -uranat 666.
 — -wolfram, n- 663, m- 664.
 Natriumlicht, Wellenlänge 4.
 Natron-feldspat 596.
 — -hydrat vgl. Natriumhydroxyd.
 — -lauge 522, spez. Gew. 522 (Tab.).
 vgl. auch Natriumhydroxyd.
 — -salpeter vgl. Natriumnitrat.
 — -wasserglas 534.
 Natürliches System der Grundstoffe
 vgl. b. System.
 Naturwissenschaftliche Beobachtungen,
 beschränkte Genauigkeit, Mittel-
 werte 1.
 Nauheimer Salzsäure 512, 603.
 Nebelbilder 137.
 Nematolith 564.
 Neodym 59, 610, Verbb., Hist. 610.
 Neon 227, Spektrum 228 u. Taf. II.
 Nernstlicht 447, 612.
 Nesslers Reagens 216, 582.
 Neter 537.
 Neulot 9.
 Neusilber 700.
 Neutralität 181.
 Newjanskit 732.
 Nichtmetalle vgl. Metalloide.
 Nickel, Konst., Vork., Darst., Eig. 637,
 Zäugebarkeit, physiol. Wirkung,
 Atomgewicht, Legierungen, Hist.,
 Prod., Preis, Verbb. 638, Erk., Schei-
 dung, Best. 667.
 Nickel-aluminium 638.
 — -arseniat 640.
 — -blüte 640.
 — -borid 640.
 — -chlorid vgl. Chlornickel.
 — -chromat 657.
 — -dioxyd 639, 683.
 — -ferrit 637.
 — -hydroxyd 639.
 — -hydroxydul 639.
 — -karbonat 640.
 — -nitrat 639.
 — -oxyd 639.
 — -oxydul 638.
 — -sesquioxyd 639.
 — -disulfid 639.
 — -silicid 640.
 — -sulfat 639.
 — -sulfür 639.
 — -superoxyd vgl. -dioxyd.
 — -tetrahydroxyd 639.
 — -tetrakarbonyl vgl. Kohlenoxyd-
 nickel.
 — -vitriol vgl. Nickelsulfat.
 Nigromantie 55, Anm.

Niob 223, 614, Vork., Darst., Verbb. 614, Hist. 615.
 Niter ist Kaliumnitrat.
 Nitragin 163.
 Nitramid 197.
 Nitrate 160, 178, 183, Darst. 183, Eig. 184; vgl. auch bei den betr. Metallen.
 Nitrato potásico ist Kaliumnitrat.
 Nitre ist Kaliumnitrat.
 Nitric acid ist Salpetersäure, N. anhydride ist Stickstoffpentoxyd, N. dioxide ist Stickstoffdioxyd, N. oxide ist Stickoxyd.
 Nitride 161.
 Nitrilsulfonsäure 282.
 Nitrieren 183.
 Nitrite 190; vgl. auch bei den betr. Metallen.
 Nitro ist Kaliumnitrat.
 Nitrogen ist Stickstoff.
 Nitrogen peroxide ist Stickstoffdioxyd.
 Nitrogenium ist Stickstoff.
 Nitrógeno ist Stickstoff.
 Nitro-guanidin 464.
 — -kobalt 642.
 — -kupfer 188, 702.
 — -prussidnatrium 223, 636.
 — -prussidwasserstoffsäure 636.
 — -sulfonsäure 263, 264, 274.
 — -urethan 197.
 — -verbindungen 160.
 Nitron 185.
 Nitrosyl-bromid 319.
 — -chlorid 307.
 Nitrosyl-säure ist untersalpetrige Säure.
 — -schwefelsäure ist Nitrosulfonsäure.
 Nitrous acid ist salpetrige Säure.
 — -anhydride ist Stickstoffsessquioxyd.
 Nitrum 537.
 Nitrum flammans vgl. Ammoniumnitrat.
 Nitruro de boro ist Borstickstoff.
 Nivenit 865.
 Nonius 4.
 Nordhäuser Schwefelsäure vgl. Vitriolöl.
 Nordlicht 233.
 Nordlichtlinie, grüne, vgl. b. Krypton.
 Normal-barometerstand vgl. b. Barometerstand.
 — -druck vgl. b. Druck.
 — -kegel vgl. Seger'sche Kegel.
 — -lampe 446 (Fig. 207).
 — -licht von Hefner-Alteneck, von H. Erdmann 447.
 — -maß 3.
 — -temperatur vgl. b. Temperatur.
 — -verbindungen vgl. das Präfix n- bei den betr. Verbb.
 Nullpunkt, absoluter 33.
 Numerus 2.
 Nutschenfilter 243 (Fig. 101, 102).

O.

Oberflächenspannung 21.
 Ockergelb vgl. Greenockit.
 Oe wird, wenn ö gesprochen, Ö geschrieben, und die damit anfangenden Wörter sind so registriert, als ob sie mit O anfangen.
 Ohm als Widerstandseinheit vgl. Einheit, elektrische Widerstands-
 Ohm'sches Gesetz 43.
 Okenit 551.
 Οααα Χλοα ist Chlordioxyd.
 Οααα υααααα ist Kohlenoxyd.
 Ölbildendes Gas.
 Olefiant gas ist Äthylen.
 Oleum vgl. rauchende Schwefelsäure.
 — Martis 631.
 — tartari vgl. Kaliumkarbonat.
 Ölgas 439, 445.
 — -teer 460.
 Oligoklas 596.
 Olivenit 706.
 Olivin 475, 570.
 Orosio ist Zinn.
 Onofrit 580.
 Opal 472, 474.
 Or ist Gold.
 Orangit 610, 612.
 'Οααααααα ist Chemie.
 Organische Chemie vgl. b. Chemie; O. Elementaranalyse b. Elementaranalyse.
 Oro ist Gold.
 Orthit 610.
 Orthoklas 596 u. Fig. 273.
 Orthoverbindungen vgl. das Präfix o- b. den betr. Verbindungen.
 Osmiridium 727, 732, 733.
 Osmium, Konst., Vork., Gewinnung 732.
 Eig., Verbb. 733, Erk., Best. 738.
 Osmium-säure, K-salz 733.
 — -tetroxyd, Eig. 733, physiol. Wirkung, Anwendung 734.
 — -trioxyd 733.
 Osmiumlicht 447, 612, 733.
 Osmotischer Druck vgl. Druck, osmotischer.
 Osteolith 545.
 Ostwald'sche Kalorie vgl. Kalorie.
 Oure poudre 730.
 Oxalsäure, Synthese 429.
 Oxamid 462.
 Oxazine 113.
 Oxichloruro de fósforo ist Phosphor-oxychlorid.
 Oxido de carbono ist Kohlenoxyd.
 — nitrico ist Stickoxyd.
 — nitroso ist Stickoxydul.
 Oxígeno ist Sauerstoff.
 Oxime 222.
 Oximidosulfonsäure ist Hydroxylamin-disulfonsäure.

Oxoniumsalze 113.
 Oxyammoniak ist Hydroxylamin.
 Oxychlorure de phosphore ist Phosphor-
 oxychlorid.
 Oxyd, Oxydul 96, 97.
 Oxydation 96.
 Oxydationsmittel 112, 156, 178, 289,
 646, 654, 678.
 Oxydationsstufen 96.
 Oxyde d'azote ist Stickoxyd.
 Oxyde de carbon ist Kohlenoxyd.
 Oxydometrie 324, 630, 651.
 Oxygen, Oxygène,
 Oxygenium ist Sauerstoff.
 Oxykobaltiakhrodanid 642.
 Oxyolith 521.
 Oxyulfonsäuren des Stickstoffs 282.
 Ozon, Konst., Vork. 110, Darst. 111,
 114, Bild., Eig., Molekulargew. 111,
 Erk., Best. 112, Konstitution 118,
 Exp. 113 ff., Hist. 116, Verflüssigung
 115, Oxydationswirkungen 112.
 Ozonapparat 114 (Fig. 32).
 Ozongehalt der Luft 235.
 Ozonsäure 158.
 Ozonwasser 111.

P.

Packfong 638, 700.
 Palladamine 732.
 Palladium, Konst., Gewinnung 730,
 Eig., Verw., kolloidales, Verbb. 731,
 Legierungen 732, Hist. 737, Erk.,
 Best. 738.
 — Palladium-asbest 431.
 — -chlorid 732.
 — -chlorür 732.
 — -hydrür 124, 731.
 — -jodür 732.
 — -mohr 731.
 — -nitrat 732.
 — -oxyde 731.
 — -wasserstoff vgl. Palladiumhydrür.
 — -zink 732.
 Palladosamine 732.
 Paraffine 432.
 Paraffinum liquidum 508.
 Parameter 86.
 Parameterkoeffizienten 86.
 Paraverbindungen vgl. das Präfix p-
 bei den betr. Verbb.
 Parfümchemie vgl. unter Chemie.
 Parkesprozeß 452, 675, 688.
 Passive Metalle 183, 589, 623, 653.
 Pâte tendre vgl. b. Porzellan.
 Patina 699.
 Pattinsonprozeß 675.
 Pechblende vgl. Uranpecherz.
 Pentachlorure de phosphore ist Phos-
 phorchlorid.
 Pentacloruro de antimonio ist Anti-
 monpentachlorid.
 Pentacloruro de fósforo ist Phosphor-
 pentachlorid.
 Pentanthermometer 31.
 Pentasulfure d'antimoine vgl. Antimon-
 pentasulfid.
 Pentasulfuro de antimonio ist Antimon-
 pentasulfid.
 Pentathionic acid ist Pentathionsäure.
 Pentathionsäure 255, 269.
 Perchlorate, Erk., Best. 311.
 Perchlormethan vgl. Tetrachlorkohlen-
 stoff.
 Перекись Водорода ist Wasserstoffsuper-
 oxyd.
 Перекись серы ist Schwefelheptoxyd.
 Перестрѣна кислота ist Überschwefel-
 säure.
 Pergamentpapier 475.
 Perhydrol 155.
 Periklas 564, 567.
 Periodisches Gesetz der Grundstoffe vgl.
 System der Grundstoffe.
 Periodische Reihen 739.
 Periodisches System vgl. b. System.
 Perjodsäure vgl. Überjodsäure.
 Perlen 550.
 Perlit 633.
 Permanentes Gas vgl. Gas, vollkom-
 menes.
 Permanentweiß 557, 682; vgl. a. Ba-
 ryumsulfat.
 Permeabilität für Luft 237.
 Perowskit 607.
 Peroxidated hydrogen ist Wasserstoff-
 superoxyd.
 Peroxide d'azote ist Stickstoffdioxyd.
 Peróxido de hidrógeno ist Wasserstoff-
 superoxyd.
 Peróxido de nitrógeno ist Stickstoff-
 dioxyd.
 Peroxyde 97.
 Peroxydschwefelsäure,
 Perrots Ofen 459 (Fig. 221).
 Perschwefelsäure ist Überschwefel-
 säure.
 Persulfate 270.
 Perthioschwefelsäure 277.
 Petalit 534, 537, 596.
 Petroleumofen vgl. b. Ofen.
 Pewter 676.
 Pflanzenkohle 405.
 Pferdekraft ist Pferdestärke.
 Pferdekraftstunden vgl. Arbeit.
 Pferdestärke 20.
 Pfund, deutsches, englisches, russi-
 sches 9.
 Pharmakolith 546.
 Pharmakosiderit 633.
 Pharmazeutische Chemie vgl. b. Che-
 mie.
 Phasen 22, 144.
 Phasenregel 144.

- Phenacetin 156.
 Phenanthrenchinon 113.
 Phenakit 475, 584.
 Phenol 183, 185.
 Phenolphthalein 397, 497.
 Phenylendiamin 562.
 Phosphorisches Salz ist Schwefeltri-
 oxyd.
 Phlogistisierte Luft ist Stickstoff.
 Phlogiston vgl. Wasserstoff.
 Phlogistontheorie 52.
 Phosgen 310, 463, 468, Darst. 470
 (Fig. 224), Eig. 468.
 Phospham 356.
 Phosphamide 356.
 Phosphaminsäuren 356.
 Phosphate 349, m- u. p- 350.
 Phosphatgläser vgl. b. Glas.
 Phosphonium 345, 518.
 Phosphonium-halogenverbindungen 361,
 518.
 — -hydroxyd 355, 361, 518.
 — -jodid vgl. Jodphosphonium.
 Phosphor, Verbrennung 109; Konst.,
 Vork., Darst. 339, 361, Eig. des
 weißen 340, 362, Verh., Erk., phy-
 siol. Wirkung, allotrope Modif.,
 roter 341, Eig. des roten 342, Rei-
 nigung 362, orangefarbener 341,
 342; Aufbewahrung, Versand, Prü-
 fung 342, Nachweis bei Vergiftungen
 363, Verw., Statistik, Hist. 343,
 Verbb. mit O 344, 345 u. OH 345,
 mit Cl u. H 345, mit H 352, mit N,
 S, Cl 355, mit Br, J, F 360, Exp.
 361.
 — orangefarbener vgl. Phosphor.
 — roter vgl. Phosphor.
 — weißer vgl. Phosphor.
 Phosphor-aluminium 354, 595.
 — -bromür 342.
 — -bronze 706.
 — -calcium 353, 545.
 — -chlorid 345, Bild., Darst. 357, Eig.,
 Molekulargew., Dissoziation, Verh.,
 Verw. 358, Prüfung, Aufbewahrung
 359, Fabrikation 369.
 — -chlorür 345, Konst. 356, Darst.,
 Eig. 357, 369, Verw. 357.
 — -eisen 633.
 — -fluorid 361.
 — -fluorür 361.
 — -hexoxyd vgl. -sesquioxyd.
 — -hydroxyd 345.
 — -jodid 360.
 — -jodür 360.
 — -kalium 503.
 — -kobalt 644.
 — -kupfer 706.
 — -molybdänsäure 661.
 — -molybdänsaures Ammonium 350,
 662.
 Phosphor-natrium 529.
 — -nickel 640.
 — -oxychlorid 358, Konst., Bild., Darst.,
 Eig. 359, Verh. 360.
 — -oxyfluorid 361.
 — -pentabromid 360.
 — -pentachlorid vgl. Phosphorchlorid.
 — -pentasulfid 356.
 — -pentoxyd 109, 341, 344, Darst. 346,
 365, Eig. als Trockenmittel, Prüfung
 346.
 — -salz vgl. Natriumammoniumphos-
 phat.
 — -sesquioxyd 344, 345, Darst. 366.
 — -silber 696.
 — -sulfchlorid 360.
 — -tetroxyd 344, 346.
 — -tribromid 360, -trioxyd vgl. -sesqui-
 oxyd.
 — -trichlorid vgl. Phosphorchlorür.
 — -trisulfid, Darst., Eig. 356.
 — -wolframsäure 664.
 Phosphore ist Phosphor.
 Phosphorglas vgl. m-Phosphorsäure.
 Phosphorgruppe 89, 90, 339.
 Phosphoric acid ist Phosphorsäure.
 — chloride ist Phosphorchlorid.
 — oxychloride ist Phosphoroxychlorid.
 Phosphorige Säure 345, Bild., Eig. 351,
 Darst. 357, 367; Anhydrid vgl. Phos-
 phoresesquioxyd.
 Phosphorit 339, 545.
 Фосфорная кислота ist Phosphorsäure.
 Phosphorochalcit 706.
 Phosphorous acid ist phosphorige Säure.
 Phosphorous chloride ist Phosphor-
 chlorür.
 Phosphorsäure, n- (dreibasische) 344,
 Konst. 346, Vork., Darst. 347, 365,
 Eig. 347, Erk., Best., Verw. 350,
 Exp. 366, Nachweis 350, 662, m-
 (glasige, einbasische) 344, 348, p-
 (Pyro-) 344, 349, Salze 349, Anhy-
 drid vgl. Phosphorpentoxyd; p- vgl.
 Pyrophosphorsäure; Salze vgl. die
 betr. Phosphats.
 Phosphorstickstoff 355.
 Phosphorus ist Phosphor; P. penta-
 chloratus Phosphorchlorid; P. tri-
 chloratus Phosphorchlorür.
 Phosphorwasserstoff 345, 352, fester
 352, 353, flüssiger 352, Bild.,
 Darst., Eig. 353, gasförmiger
 352, Vork., Darst. 354, Eig. 355,
 selbstentzündlicher 354, 355, 367,
 nicht selbstentzündlicher 355, 368,
 Rauchringe 367, im Acetylen 437.
 Phosphorzündhölzchen 343.
 Photographie 527, 564, 717, 726.
 Photometer 446, von Bunsen, von
 Rumford, von Lummer-Brod-
 hun, von L. Weber 446.

- Photometrie 446.
 Physik 51.
 Physikalische Chemie vgl. unter Chemie.
 Physiologische Chemie vgl. unter Chemie.
 Pikrinsäure 183, 185.
 Pinksalz 673, Anwendung 674.
 Pinnoit 393.
 Пятихлористая сурьма vgl. Antimonpentachlorid.
 Пятихлористый фосфор vgl. Phosphorchlorid.
 Пятиокись азота ist Stickstoffpentoxyd.
 Пятиокись сурьмы vgl. Antimonpentoxyd.
 Пятихлористая сурьма vgl. Antimonpentasulfid.
 Plagioklase 596.
 Plagionit 389.
 Plata ist Silber.
 Plata verde 695.
 Platin, Konst., Vork., Gewinnung, Reindarst. 719, Eig., kolloidales 721, Anw., Prod., Preis 722, Hist., Legierungen 723, Verbb. 723 bis 727, Erk., Best. 738.
 Platin-asbest 219, 259, 724, Darst., Reaktivierung 274.
 —-basen 725.
 —-bilder 726.
 —-chlorid 726.
 —-chlorür, Darst., Verbb. mit Kohlenoxyd 725.
 —-chlorwasserstoffsäure vgl. Platini-chlorwasserstoffsäure.
 —-cyanmetalle vgl. unten.
 —-cyanür 727.
 —-cyanwasserstoffsäure vgl. Platino-cyanwasserstoffsäure.
 —-erz 720 (Fig. 299), 727, 732, 734.
 —-erzmetalle 719.
 —-hydroxyd 723.
 —-hydroxydul 723.
 —-iridium 727.
 —-legierungen 723.
 —-mohr, Eig., Darst. 724.
 —-oxyd 723.
 —-oxydul 723.
 —-salmiak vgl. Ammoniumplatini-chlorid.
 —-schwamm 123, 136, 219, 720, Darst., Eig. 724, Verw. 136, 259, 724.
 —-spiegel 722.
 —-sulfid 725.
 —-sulfür 725.
 —-wasserstoff 724.
 Platina, Платина ist Platin.
 Platincyan -baryum, -kalium, -magnesium 727.
 Platine ist Platin.
 Platiniak 725.
 Platinichlorwasserstoffsäure 536, 726.
 Platino ist Platin.
 Platinochlorwasserstoffsäure 726.
 Platincyanwasserstoffsäure 727.
 Platinum ist Platin.
 Platosamin vgl. Platiniak.
 Plattnerit 677.
 Pleonast 592.
 Plomb ist Blei.
 Plombagina ist Graphit.
 Plomo ist Blei.
 Plückeröhre 37, 126, 225, 590.
 Plumbago ist Graphit.
 Plumbichlorwasserstoffsäure 681.
 Plumbite 678.
 Plumbocalcit 674.
 Plumbochlorid vgl. Bleichlorid.
 Plumbochlorwasserstoffsäure 680.
 Plumbum ist Blei.
 — candidum vgl. Zinn (Hist.).
 — cinereum ist Wismut.
 — nigrum ist Blei.
 Plutonium vgl. Baryum.
 Pneumatische Wanne 101.
 Pol vgl. Elektrode.
 Poliergold 717.
 Pollux 512.
 Polonium 687.
 Polybasit 389, 688.
 Polyhalit 566.
 Polyhalogenverbindungen 488.
 Polykieselsäuren 475.
 Polykras 606, 611.
 Polymerisation 43, 170, 260.
 Polymorphie 251.
 Polyphosphorige Säure 351.
 Porphyr 596, 627.
 Portlandzement vgl. Zement.
 Porzellan 598, Hart- u. Weich- 599.
 Porzellanerde 596.
 Porzellan-malerei 641, 644, 654, 729.
 —-vergoldung 717, 730.
 —-versilberung 722.
 Potasa cáustica ist Kaliumhydroxyd.
 Potasio,
 Potassium ist Kalium.
 Potential, thermodynamisches 145.
 Potenzen 2.
 Pottasche, rohe, gereinigte, kalzinierte 504; vgl. auch Kaliumkarbonat.
 Poudres de succession 677.
 Präparate, mikroskopische, Darst. 654, 734.
 Präpariersalz ist Natriumstannat.
 Praseodym 59, 610, Verbb., Hist. 610.
 Präzipitat, rotes 55, 579; weißes (un-schmelzbares, schmelzbares) 582.
 Probierstein 719.
 Proportionen, Gesetz der multiplen 63, 64, 67.
 Protoxyde d'azote ist Stickoxydul.
 Protuberanzen 223, 227.
 Prozesse, chemische 56, analytische,

synthetische 56, 57; umkehrbare
vgl. b. Reaktion.
Pseudomorphosen 646, Umwandlungs-
u. Verdrängungs- 646.
Ptilomelan 555, 649.
Pud, Пуд 9.
Puddeln 619.
Pulsationen vgl. Chrom.
Puzzolan 599.
Pyknometer 12 (Fig. 3), 13, 16.
Pyridin 535.
Pyrit 255, 625, 628.
Pyro-antimonsäure 387.
— antimonsaures Natrium vgl. Na-
triumpyroantimoniat.
— -chlor 610.
— -lusiit 644, 646.
— -metrischer Effekt 98, 126, 461,
589.
— -morphit 674, 681.
— -phosphate 350.
— -phosphorit 350.
— -phosphorsäure 344, 349, Erk.
350.
— -schwefelsäure 260, 267.
— -sulfurylchlorid 310, 468.

Q.

Quadrat-kilometer 5.
— -meter 5.
— -millimeter 5.
— -zentimeter 5.
Quart 5.
Quarz 472, Rechts-, Links- 473.
Quarzsand 472.
Quecksilber, Konst. 575, 577, Vork.
575, Gewinnung, Reinigung, Eig.
576, Flüchtigkeit, Verh., Anw. zu
Therm., physiol. Wirkung 577,
medizinische Anwendung, Spektrum,
Stat., Amalgame 578, Verbb. 579
bis 583, Hist. 583, Erk., Best. 585,
kolloidales 576.
Quecksilber-bromid 582.
— -bromür 582.
— -chlorid 581, Anw., Verbb. 582.
— -chlorür 580, Darst., Eig. 581.
— -hydroxydul 579.
— -jodid, rotes 332, 583, gelbes 583.
— -jodür 582.
— -nitrid 579.
— -oxyd 579.
— -oxydul 578.
Quecksilberhornerz 580.
Quecksilberlampen 578.
Quecksilberlebererz 576.
Quecksilbersalbe 578.
Quecksilberthermometer 29.
Quecksilberwanne 130 (Fig. 41), 300
(Fig. 144), Bunsens Q. 246 (Fig.
108).

Quellen, heiße 147.
Quecksilber ist Quecksilber.

R.

Radioaktivität 558, 613, 687, 737; vgl.
a. Uranstrahlen.
Radioblei 59, 687.
Radiotellur 59, 737.
Radiothor 613.
Radiowismut 687.
Radium, Vork., Gew. 558, Strahlen 559,
Emanation 224, 227, 560, -metall,
-amalgam 559, -chlorid, -bromid 560,
Veränderung beim Aufbewahren,
Exp. 560, physiol. Wirk., Hist. 561,
Erk. 562.
Raillère 223.
Rapidstahl 664.
Raseneisenstein 633.
Rauchende Schwefelsäure 268.
Rauchschwaches Pulver 514.
Räumliche Gesetzmäßigkeiten bei der
Vereinigung gasförmiger Elemente
81, bei festen Körpern 86.
Raummaße, neue u. ältere 5.
Raummeter vgl. Kubikmeter.
Reagenzpapiere 180.
Reaktion, chemische 52; räumliche Ge-
setzmäßigkeit bei 81.
— saure, alkalische, neutrale 180.
— umkehrbare 144, 149, 289, 309.
Reaktionsgeschwindigkeit 145.
Realgar 377.
Rechentafel, chemische 2, 70, u. Bei-
lage I.
Rechnungen, chemische 70.
Redrouth 534.
Reduktionsmittel 125, 138, 156, 209, 326,
351, 352, 379, 393, 407, 420, 423,
471, 493, 498, 564, 572, 630, 672,
673, 689, 709, 724, 732, neutrales
589.
Regenerativofen 621 (Fig. 282).
Regenwasser 148.
Regulus Antimonii vgl. Antimon.
Reihen, periodische 739, Horizontal-
741, Vertikal- 741, Haupt-, Neben-
741.
Reikum 472.
Reißblei 401.
Respirationsprozeß vgl. Atmungsprozeß.
Retortengraphit 402.
Reykjavik 228.
Rhodan-ammonium 464.
— -eisen vgl. Ferrirhodanid.
— -guanidin 464.
— -kalium 466, 506.
— -wasserstoffsäure 462.
Rhodium, Gewinnung, Eig. 729, Verbb.
Verw. 730, Erk., Best. 737.
Rhodium-ammoniakverbindungen 730.

Rhodium-chlorid 730.
 — -cyankalium 730.
 — -hydroxyd 730.
 — -wismut 729.
 Rhusma 541.
 Rinmanns Grün 644.
 Roborit 583.
 Rohblei 675.
 Roheisen, Darst. 618, Reinigung 619,
 graues, weißes 622.
 Rohgold 712.
 Rohr, spanisches vgl. Calamus Rotang.
 Rohsalpeter vgl. bei Salpeter.
 Rohstein 698.
 Rohton 598.
 Romanzement vgl. Tonerdeindustrie.
 Roscoelit 614.
 Rosenöl 37.
 Roses Metall vgl. Legierungen.
 Rose'scher Tiegel 138.
 Rosettenkupfer 698.
 Rösslers Gas-(Glüh-)ofen 459.
 Rost 52, 626.
 Rosten 674.
 Rot-bleierz 674, 682.
 — -eisenstein 625.
 — -feuer 554.
 — -glas 377.
 — -gold 715.
 — -gültigerz 389, 688, 694.
 — -guß vgl. Tombak.
 — -kupfererz 697, 701.
 — -spießglanzerz 390.
 — -zinkerz 572.
 Rotes chromsaures Kalium vgl. Kalium-
 dichromat.
 Руть vgl. Quecksilber.
 Rubidio ist Rubidium.
 Rubidium, Konst., Vork. 507, Darst.,
 Eig. 508, Salze 509, Erk. 537, 643,
 Best. neben K 510; Spektrum 488
 (Tafel III).
 Rubidium-alau 507, 594.
 — -borfluorid 510.
 — -bromid vgl. Bromrubidium.
 — -carnallit 567.
 — -chlorid vgl. Chlorrubidium.
 — -dikarbonat 508.
 — -dioxyd 508.
 — -disulfat 509.
 — -eisenaun 509, 631.
 — -halogenverb. (Tab.) 509.
 — -hydroxyd 508.
 — -jodid vgl. Jodrubidium.
 — -kadmiumchlorid 575.
 — -karbonat 508.
 — -magnesiumphosphat 569.
 — -perchlorat 510.
 — -platinchlorid 727.
 — -plumbichlorid 680, 681.
 — -plumbochlorid 680.
 — -pyrosulfat 509.

Rubidium-siliciumfluorid 510.
 — -sulfat 509.
 — -verb., Reindarst. 631, 681.
 Rubin 591.
 Ruß 406.
 Ruthenium, Konst., Eig., Verb. 734,
 Erk., Best. 738.
 Rutil 607, 608.

S.

Закръ азора ist Stickoxydul.
 Sal Ammoniacum 211.
 — cornu cervi volatile vgl. Hirschhorn-
 salz.
 — microcosmicum vgl. Natriumammo-
 niumposphat.
 — mirabile Glauberi vgl. Natrium-
 sulfat.
 — mirabile perlatum vgl. Natrium-
 phosphat.
 — sedativum vgl. Borsäure.
 — volatile vitroli ist Schwefeltrioxyd.
 Salinenbetrieb 527.
 Salitre ist Salpeter.
 Salmiak ist Chlorammonium.
 Salmiakgeist,
 Salmiakspiritus vgl. Ammoniak.
 Salpeter, indischer 498, kubischer 523;
 vgl. a. Kaliumnitrat, Natrium-
 nitrat, Ammoniumnitrat, Silber-
 nitrat.
 Salpeter-erde 498.
 — -geist ist Salpetersäure.
 — -plantagen 498.
 Salpetersäure, Konstitution 170, Konst.,
 Vork. 172, Bild. 173, 198 (Fig. 68),
 aus Ammoniak 219 (Fig. 83), Darst.,
 Reinigung 173, 174, 198 ff. (Fig. 69
 bis 72), Eig., spez. Gew. u. Gehalt
 175 (Tab.), Verh. 176, Zerfall 177,
 202, Wirkung als Lösungsmittel, als
 Oxydationsmittel 178, auf orga-
 nische Substanzen 183, Verw., Trans-
 port 184, Prüfung, Nachweis, Best.
 185, Exp. 200; Hydrate 169, 176.
 Rote rauchende S. 174, 188, Darst.
 201. o-Salpetersäure (Acetylierung)
 176. Wasserfreie S. oder S.-anhy-
 drid ist Stickstoffpentoxyd; salpeter-
 saure Salze vgl. Nitrate.
 Salpetrige Säure 170, 189, Bild., Eig.,
 Konstitution 190, Erk., Best. 191.
 Salpetrigsäureanhydrid vgl. Stickstoff-
 sesquioxyd.
 Salpetrigsäure Salze 190, vgl. a. die
 betr. Nitrite.
 Salzbildner vgl. Halogene.
 Salze 179 ff., Löslichkeit 568.
 Salzgärten 527.
 Salzlager vgl. Kalisalzlager, Steinsalz-
 lager.

- Salzsäure (vgl. a. Chlorwasserstoff) 297,
Gehalt an HCl 298, als Lösungsmittel, Erk. u. Best., Prüfung technischer 299, dephlogistisierte vgl. Chlor, oxydierte vgl. Chlor.
- Salzsole 527, Gradieren 527.
- Samarium 610.
- Samaraskit 610, 611, 615.
- Σαρδαρίχη*; vgl. Arsen.
- Sandstein 472.
- Santorinerde 599.
- Saphir 591, 607.
- Sashén 5.
- Sassolin 395.
- Sauerbrunnen 414; vgl. a. Getränke.
- Säuerlinge 148, 414, alkalische 534.
- Sauerstoff, Konst. 90, Vork. 60, 90, Bild. 91, Darst. aus Luft 91, 103, durch Wasserzersetzung, aus sauerstoffreichen Verbb. 91, 101 ff., Fig. 92, als vollkommenes Gas, Verflüssigung 94 u. Fig. 16, 17, Hist. 99, Aktivierung 113, 116, Atomgewicht 100, Exp. 107, Versendung, Verw. 104, allotrope Modifikation, aktiver 110, vierwertiger, sechswertiger 113, freie -Ionen 116, Spektrum 117 u. Tafel I, Darst. aus flüssiger Luft 240, 241 u. Fig. 96, Absorptionsmittel f. Sauerstoff 245, Gewinnung 705.
- Saugpumpe vgl. Wasserstrahlpumpe.
- Saure Salze vgl. b. den betr. Metallen, z. B.: saures schwefelsaures Kalium vgl. Kaliumdisulfat.
- Säureanhydride 181.
- Säurechloride 307, 357.
- Säuren 179, 180.
- Säurigkeit 181.
- Scandium 605, Verbb., Hist. 605, 606.
- Schachtofen vgl. Hochofen.
- Schallgeschwindigkeit in Gasen 79, 226, in Luft Beilage II.
- Schamotte 598.
- Scheel vgl. Wolfram.
- Scheeles Grün 706.
- Scheelit 663.
- Scheffel 5.
- Scheidegold 711.
- Scheidewasser 172, 183.
- Scheidung der Grundstoffe vgl. b. den einzelnen Grundstoffen u. Gruppen.
- Scherbenkobalt vgl. Arsen.
- Schießpulver 499, Theorie seiner Wirkung 499.
- Schilddrüse 321.
- Schilfglaserz 389.
- Schlacke 618.
- Schlagende Wetter vgl. Wetter, schlagende.
- Schlauchdrehpumpe 243.
- Schlempekohle 504.
- Schlippe'sches Salz vgl. Natriumsulfantimoniat.
- Schmelzbarkeit 24.
- Schmelzofen für Knallgas vgl. Knallgasofen.
- Schmelzpunkt 22, Änderung durch Verunreinigung 40.
- Schmelzpunktserniedrigung vgl. Gefrierpunktserniedrigung.
- Schmiedeeisen 622.
- Schminkweiß vgl. Wismutnitrat, basisches.
- Schmirgel 591.
- Schneekristalle 146 (Fig. 57 u. 58).
- Schneewasser 148.
- Schnellfluß 499.
- Schnellot 676.
- Schnittbrenner 448 (Fig. 208).
- Schönit 493, 566.
- Schreibersit 633.
- Schrifterz 734, 735.
- Schrot 370, 676.
- Schrotmetall 370.
- Schwarzkunst 55, Anm.
- Schwarzkupfer 698.
- Schweelkoks 409.
- Schwefel 248, Vork., Bild. 249, Darst. 250, Eig., allotrope Modifik. 251, Verh., Löslichkeit, Prüfung 253, Verbb. mit O und H 254, Exp. 271, Erk., Best. 281, Verbb. mit N 281, Heizwert 454, 455; plastischer S. 253, 271 (Fig. 118); Bildung aus Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd 280 (Fig. 128).
- Schwefel-aluminium 592.
- -ammonium 514, gelbes 515; vgl. a. Ammoniumhydrosulfid.
- -baryum vgl. Baryumsulfid.
- -blei 679.
- -bor 399.
- -calcium 541, 561.
- -chlorür 309.
- -cyan ist Rhodan.
- -dioxyd 254, Konst., Vork., Bild., Darst. 255, Eig. 256, 257, flüssiges 256, Transp., Verw. 258, Exp. 273.
- -diselenid 286.
- -eisen 275, 628; vgl. a. Ferrisulfid u. Eisendisulfid.
- -gold 718.
- -heptoxyd 270.
- -hexafluorid 254, 335.
- -hexoxyd, Konst., Bild., Eig., Konstitution 260.
- -kadmium 575.
- -kalium vgl. Kaliumsulfid.
- -kobalt, Einfach- vgl. Kobaltsulfür. Zweifach- vgl. Kobaltdisulfid.
- -kohlenstoff, Konst., Vork., Darst.,

- phys. Eig. 464, chem. Eig., Entzündlichkeit, Verbrennung, physiol. Wirkung 465, Hist. 466, Exp. 469.
- Schwefel-natrium 524.
- -nickel 639.
 - -peroxyd 254, 270.
 - -phosphor 356.
 - -platin 725.
 - -quecksilber (rotes u. schwarzes) 580.
 - -sesquioxyd 254, 258.
 - -silber 499, Vork. 688, Eig., Verb. 694.
 - -stickstoff 281.
 - -tetrachlorid 309.
 - -tetroxyd 270.
 - -trioxyd 254, Konst., Bild. 258, Darst., Eig. 259, Hist. 268, Exp. 274 (Fig. 125), Hydrate 266.
 - -wasserstoff, Geruch (Wahrnehmungsgrenze bei Verdünnung) 37; Konst., Vork., Bild., Darst. 275, Eig., Unschädlichmachung 276, Verh. 277, Giftigkeit, Exp. 278; Verflüssigung 281 u. Fig. 130.
 - -wismut 683, 686.
 - -zink 572.
- Schwefelalkohol vgl. Schwefelkohlenstoff.
- Schwefelblumen 250, 271.
- Schwefelgruppe 89, 90, 248.
- Schwefelkies 628.
- Schwefelleber 499, 694.
- Schwefelmetalle 249, 253, 261, Bild. 279 (Fig. 126); vgl. auch die betr. Metallsulfide, -sulfide, -polysulfide.
- Schwefelmilch 253, 271.
- Schwefelquellen 148, 275.
- Schwefelsäure 254, 255, Konst., Vork., Bild., Darst. 261, nitrose 263, Eig. der konzentrierten u. der verdünnten 264, 265, Hydrate 266, Prüfung, Versand, Verw. 267, Hist. 268, Exp. 274, Salze vgl. die betr. Sulfate; Anhydrid vgl. Schwefeltrioxyd. Vgl. a. Rauchende Schwefelsäure.
- Schwefelsäuremonochlorhydrin vgl. Chlorsulfonsäure.
- Schwefelwässer vgl. Schwefelquellen.
- Schwefelwasserstoffwasser 276.
- Schweflige Säure 254, 257, 285.
- Schweflige Säure Salze 257, vgl. a. die betr. Sulfite.
- Schwefligsäureanhydrid vgl. Schwefel-dioxyd.
- Schwefligsäureester 254.
- Schweinfurter Grün 707.
- Schweißisen 619, 622.
- Schweißstahl 619, 622.
- Schweißverfahren von Goldschmidt 589.
- Schweitzer'sches Reagens 704.
- Schwerbleierz 677.
- Schwere 7.
- Schwerkraft, Einfluß auf Wägungen 8.
- Schwermetalle 486.
- Schwerspat 555, 556, -metall vgl. Barium.
- Sedativsalz ist Borsäure.
- Seemeile 5.
- Seeschlick 515.
- Seger'scher Kegel 32.
- Seifen 537.
- Seifensiederlauge 179.
- Selbstzünder vgl. Gasselbstzünder.
- Selen, Vork., Darst. 283, Modifikationen, hartes u. weiches, Sensibilisieren, Trägheit 284, Verb. mit O u. H 284 ff., Erk., Best., Verw. 286.
- Селен ist Selen.
- Selen-blei 679, 730.
- -bromür 319.
 - -chlorür 310.
 - -dioxyd 285.
 - -quecksilber 580.
 - -säure 285.
 - -sulfid 286.
 - -tetrabromid 319.
 - -tetrachlorid 310.
 - -wasserstoff 285, 286.
- Selenige Säure 254, 282.
- Selenigsäurechlorid 310.
- Selenit 542.
- Sélénium vgl. Selen.
- Селитра ist Salpeter.
- Жезло ist Eisen.
- Selterswasser 414.
- Senarmontit 386.
- Senkwagen 15.
- Cepespo vgl. Silber.
- Serienschaltung 48.
- Serpentin 570.
- Sesquikarbonylplatinchlorür 726.
- „Sesquioxyd“ 97.
- Sesquioxyde de soufre ist Schwefel-sesquioxyd.
- Sicherheitslampe vgl. Davys Sicherheitslampe.
- Sicherheitszündhölzer 343.
- Σιδηρον vgl. Eisen.
- Sidot'sche Blende 573.
- Sidot'scher Schirm 560.
- Sieden 26.
- Siedepunkt 22, 30, Änderung durch Verunreinigung 40; vgl. a. Absoluter Siedepunkt.
- Siedepunktserhöhung 40, Best. 77, Konst. (Tab.) 79.
- Siedesalz vgl. Ohlornatrium.
- Siemens-einheit vgl. Einheit des elektrischen Widerstandes.
- Siemens'sche Gas-(Generator)-feuerung 452 u. Fig. 211.

- Siemens-Martin-Prozeß 621 u. Fig. 282.
 Signallicht 137.
 Silber, Konst. 687, Vork., Gewinnung, Schwefelsäureverfahren, Reindarst., elektrolytische Scheidung, Eig. 688, kolloidales, molekulares, Verh. 689, Legierungen, Verw. 690, Statistisches 691, 715, Preis 692, Verbb. 692 bis 697, physiol. Wirkung 690, 693, Thiosalze 694, Erk., Best. 709.
 — grünes vgl. Plata verde.
 — oxydiertes vgl. Schwefelsilber.
 — amid 692, 696.
 — arseniat 696.
 — bromid vgl. Bromsilber.
 — chlorid vgl. Chlorsilber.
 — chlorit 306.
 — chromat 697.
 — eisenulfid 628.
 — fluorid oder -fluorür 335, 338, 696.
 — fulminat 696.
 — hydroxyd 692.
 — hyponitrit, Darst. 693.
 — jodid vgl. Jodsilber.
 — karbonat 696.
 — nitrat 693.
 — nitrit 693.
 — oxyd 692.
 — perjodat, saures, neutrales 328, 696.
 — persulfid 694.
 — phosphat 348, 350, 366, 696.
 — platinichlorid 726.
 — silikat 696.
 — subfluorid oder -subfluorür 696.
 — suboxyd 692.
 — sulfat 694.
 — sulfid vgl. Schwefelsilber.
 — sulfid 694.
 — superoxyd 692.
 — thiogermaniat 484, 696.
 Silberamalgam vgl. Silber, Legierungen.
 Silberglanz 688, 694.
 Silberhornerz 688, 695.
 Silberhydrosol 689.
 Silberimitationen 700.
 Silberkupferglanz 688.
 Silberkupferlegierungen 700.
 Silbersalpeter vgl. Silbernitrat.
 Silberschwärze 694.
 Silberspiegel 691.
 Silica,
 Silice,
 Silice ist Siliciumdioxyd.
 Silicio ist Silicium.
 Silicious earth vgl. Siliciumdioxyd.
 Silicium, Konst., Vork., Bild., Eig. des krystallisierten, des amorphen 471, Hist. 472, Verbb. mit N und S, mit den Halogenen 477, Exp. 480, Darst. 480.
 Siliciumdikarbid 480.
 — dioxyd, Konst., Vork. 472, Darst., Eig. 473.
 — disulfid 477.
 — hexachlorid 478.
 — hexajodid 478.
 — karbid 402, Konst. 479, Darst., Eig., Verw. 480.
 — magnesium 476, 480, 570.
 — oxychlorid 478.
 — tetrabromid 478.
 — tetrachlorid, Konst., Darst., Eig. 477, 481.
 — tetrafluorid, Konst., Darst., Eig. 479, 481, Zersetzung durch Wasser 482.
 — tetrajodid 478.
 — thiochlorid 478.
 — triäthylhydrür 476.
 — wasserstoff, Konst., Bild., Darst., Eig. 476, Selbstentzündung 480, flüssiger 477.
 Siliciumameisensäureanhydrid 477.
 Siliciumbromoform 478.
 Siliciumbronze 708.
 Siliciumchloroform 478.
 Siliciumfluoroform 479.
 Siliciumjodoform 478.
 Siliciumoxalsäure 477, 478.
 Silicomethane vgl. Siliciumwasserstoff.
 Silicon vgl. Silicium.
 — chloride ist Siliciumtetrachlorid.
 — fluoride ist Siliciumtetrafluorid.
 — hydride vgl. Siliciumwasserstoff.
 Silikatanalyse 478.
 Silikate 475.
 Silikatgläser vgl. Glas (Bildung).
 Siloxikon 480.
 Silver ist Silber.
 Similigid 700.
 Sipyilit 224.
 Сѣра ist Schwefel.
 Сѣрная кислота ist Schwefelsäure.
 Сѣрнистая кислота vgl. Schwefeldioxyd.
 Сѣрнистый углерод ist Schwefelkohlenstoff.
 Сѣрнистый водород ist Schwefelwasserstoff.
 Skorodit 633.
 Slibowitz 462.
 Smalte 644.
 Smaragd 475, 584, 654.
 Soda vgl. b. Natriumkarbonat und Natriumhydroxyd.
 Soda caustique ist Natriumhydroxyd.
 Soda-fabrikation (Hist.) 532.
 — rücksände 533.
 — wasser 414.
 Sodio,
 Sodium ist Natrium.
 Sodorkapseln 416.
 Sol 689, 722.

- Solen 148.
 Соляная кислота vgl. Chlorwasserstoff.
 Золото ist Gold.
 Solotnik (Золотник) 9.
 Solvay-Sodaprobe 533.
 Sombrierit 339.
 Sonnenspektrum 490, Tafel III, 491.
 Soufre ist Schwefel.
 Spannung, elektrische vgl. unter Elektrizität.
 Spannungsreihe, elektrische 85, 605.
 Spateisenstein 634.
 Speckstein 570.
 Speerkies 628.
 Speiskobalt 641, 644.
 Spektre der Elemente vgl. bei den betr. Elementen oder Gruppen.
 Spektralanalyse 490, 615, vgl. auch Spektroskop.
 Spektralbänder vgl. Absorptionsstreifen.
 Spektroskop 489 (Fig. 233 u. 234).
 Spektrum 126, 163, 227, 488, 615.
 Spezialstahl vgl. Wolframstahl.
 Spezifische Wärme vgl. Wärmekapazität u. Verhältnis der spez. Wärmen.
 Spezifisches Gewicht vgl. Gewicht.
 Sphärosiderit 634.
 Sphen 607.
 Spiegel, Quecksilber- 578, Magnalium- 590, Silber-, Hist. 691, Platin- 722, Palladium- 731.
 Spiegel-bronze 700.
 — eisen 622, 645.
 — glas vgl. unter Glas.
 — metalle 370, 590, 691, 700.
 Spießglanz 390.
 Spießglanz-blumen 386.
 — butter vgl. Antimontrichlorid.
 — glas 390.
 — metall vgl. Antimon.
 — silber 696.
 Spinell 592.
 Spinthariskop 560.
 Spiraltafel des periodischen Gesetzes vgl. unter System.
 Spiritus vgl. Alkohol.
 Spiritus fumans Libavii ist Zinnchlorid.
 — letalis, mineralis vgl. Kohlendioxyd.
 Spodumen 534.
 Spratzen 689, 699, 721.
 Sprengstoff aus Kohle mit flüssigem Sauerstoff 410.
 Sprühvorrichtung zur Spektrallampe 488 (Fig. 232).
 Spurstein 698.
 Stahl 634, gehärteter 634, Raffinieren 634.
 Stahlbronze 596, 700.
 Stahlquellen 617, 635.
 Stalagmiten 550.
 Stalaktiten 550.
 Stangenschwefel 250.
 Stannate 671.
 Stannichlorwasserstoffsäure 673.
 Stanniol vgl. Zinnfolie.
 Stanniphosphat 181, 350.
 Stannoacetat 674.
 Stannosulfat 672.
 Stannum ist Zinn.
 Stärkemolekül, absolute Größe 37 u. Beilage II.
 Staßfurt 312.
 Staßfurter Kalisalzlager vgl. b. Kalisalzlager.
 Staßfurtit 567.
 Statuenbronze 700.
 Status nascendi 124, 513.
 Steingut 598.
 Steinkohle 401.
 Steinkohlenleuchtgas 406, 445, Hist. 445, Karburieren 449 (Fig. 210), Heizwert 454, 455 (Tabb.), Reinigung 635.
 Steinsalz 286, 527, blaues 528.
 Steinsalzlager 491, 527.
 Stercorit 529.
 Stibin vgl. Antimonwasserstoff.
 Stibium ist Antimon; S. oxydatum ist Antimonsequioxyd.
 Stickgas vgl. Stickstoff.
 Stickoxyd 167, Konst., Bild. 191, Darst. 191, 203, Eig., Erk., Abscheidung 192, Exp. 204.
 Stickoxydul 167, 171, Konst. Bild. 193, Darst. 193, 205, Eig. 193, Wirkung auf den Organismus 194, Zersetzung, Scheidung von Stickstoff 195, Exp. 205.
 Stickstoff, Konst., Vork. 158, Bild., Darst., Reingew. 159, 164 ff., Ursprung des Namens 160, Eig. 160, 161, freier und gebundener (Anreicherung im Boden) 162 ff., flüssiger, fester 160 ff., 166 ff., vadoser, juveniler 163, Geschichte 164, Technik u. Exp. 164, Verbb. m. O u. H 167, Atomgewicht 163, Spektrum 163 u. Tafel I, Absorption durch Magnesium 150, 228, 565; Verbb. m. Metallen 161, 207; vgl. auch b. den betr. Metallen.
 Stickstoff-ammonium 207, 513.
 — -blei 207, 679.
 — -calcium 541.
 — -diammonium 562.
 — -dioxyd 167, 170, Konst. 186, Bild. 187, 202, Eig. 187 ff., Darst. 187, 203, Konstitution 188.
 — -eisen 627.
 — -kalium 497.
 — -magnesium 565.
 — -metalle 207.
 — -monoxyd vgl. Stickoxyd.
 — -natrium 523.

- Stickstoff-oxyd vgl. Stickoxyd.
 — -oxydul vgl. Stickoxydul.
 — -pentasulfid 281.
 — -pentoxyd 167, Konstitution 170, Konst., Bild., Darst., Eig. 186.
 — -peroxyd vgl. Stickstoffdioxyd.
 — -quecksilber 579.
 — -sesquioxyd 167, 170, Konst., Bild., Darst., Eig. 189.
 — -silber 692.
 — -silicium 477.
 — -tetrasulfid 281.
 — -tetroxyd vgl. Stickstoffdioxyd.
 — -trioxyd vgl. Stickstoffsquioxyd.
 — -wasserstoffsäure vgl. Stickwasserstoffsäure.
 Stickstoffflamme 173.
 Stickstoffkalk 551.
 Stickwasserstoffsäure 168, 171, 206, Konst., Bild., Darst., Eig. 206, Salze, Hist. 207.
 Stilpnomelan 637.
 Stöchiometrie, Grundgesetz 61.
 Stoische Schule 37.
 Stolzit 674.
 Strahlkies 628.
 Straß 552, 682.
 Stromstärke, elektrische 43.
 Stromverzweigung 510.
 Strontianit 553, 554.
 Strontium, Konst., Vork. 553, Verbb. 554, Anw. der Salze 554.
 Strontium-chlorid vgl. Chlorstrontium.
 — -hydroxyd 554.
 — -karbonat 554.
 — -nitrat 554.
 — -oxyd 554.
 — -sulfat 554.
 — -superoxyd, -hydrat 554.
 Struvit 569.
 Stuckaturarbeiten 543.
 Sublimat vgl. Quecksilberchlorid.
 Sublimation 27, v. J 322, 331 (Fig. 151), v. NH_4Cl 515.
 Suboxyd 97.
 Substanzen, zerfließliche, verwitternde 147.
 Substitution 59.
 Sulfamid 283.
 Sulfatofen 526 (Fig. 244).
 Sulphydrate (Hydrosulfide) vgl. bei den betr. Metallen.
 Sulfide vgl. Schwefelmetalle.
 Sulfido carbónico ist Schwefelkohlenstoff.
 Sulfimid 283.
 Sulfilverbindungen 255.
 Sulfite 257.
 Sulfone 254.
 Sulfonsäuren des Ammoniaks 269.
 Sulfverbindungen 255; vgl. a. Thioverbindungen.
 Sulfur ist Schwefel; *S. auratum* Antimonii: Antimonpentasulfid; *S. jodatum*: Jodschwefel; *S. dioxide*: Schwefeldioxyd; *S. sesquioxide*: Schwefelsesquioxyd; *S. trioxide*: Schwefeltrioxyd.
 Sulfure d'antimoine vgl. Antimontrisulfid.
 Sulfuretted hydrogen ist Schwefelwasserstoff.
 Sulfuric acid ist Schwefelsäure.
 Sulfuro de carbono ist Schwefelkohlenstoff.
 Sulfurylchlorid 309.
 Sulfurylholoxyd 270.
 Sulfuryloxychlorid ist Chlorsulfonsäure.
 Sumpferz 633.
 Sumpfgas ist Methan.
 Superchlorid 289.
 Superoxyd 97.
 Superphosphat 546.
 Surachani 430.
 Сурьма ist Antimon.
 Сурьмянистый водородъ vgl. Antimonwasserstoff.
 Свинец ist Blei.
 Syenit 596.
 Sylvin 286, 492, 501, Probe 537.
 Sylvinit 492, 501.
 Symbole der chemischen Elemente 68, der Krystallformen 86.
 Syssertskit 732.
 System der Grundstoffe 740 (Tab.), 744 (Hist.); Tabelle nach Mendelejeff 740, Spiraltafel nach Baumhauer-Erdmann 741 u. Beilage III.

T.

- Tachhydrit 567.
 Talkerde, Metall der, vgl. Magnesium.
 Talkschiefer 570.
 Talmigold 700.
 Tankwässer 212.
 Tantal 223, Darst., Verbb. 614, Hist. 615.
 Tantalit 614.
 Tantallicht 447, 612, 614.
 Taylor'scher Ofen 464.
 Technische Chemie vgl. b. Chemie.
 Teclubrenner 457.
 Telephonanalyse 510.
 Tellur, Konst., Vork., Darst. 734, Eig. Metallverbb. 735, Atomgew. 736, physiol. Wirkung, Erk., Best. 737.
 Tellur-aluminium 735.
 — -chlorwasserstoffsäure 737.
 — -dioxyd 736.
 — -gold 711, 735.
 — -nitrat, basisches 736.
 — -oxyd 736.
 — -platin 735.

- Tellur-säure 736.
 — -sulfat 735.
 — -tetrachlorid 737.
 — -trioxyd 736.
 — -wasserstoff 736.
 — -wismut 735.
 Tellurige Säure 736.
 Temperatur, kritische 25, gleiche 28, absolute 32; Entzündungs-, Verbrennungs- 98, 408; Normal- 120.
 Temperaturmessung durch Schmelzpunkte v. CHCl_3 , v. Metallen u. Legierungen (Tab.) 31, thermoelektrische 32; vgl. a. b. Thermometer.
 Temperaturschätzung, optische 32.
 Tension des Wasserdampfes 75, 141 (Tab.); vgl. a. b. Wasser.
 Tephroit 652.
 Terbium 615.
 Terra ponderosa vgl. b. Baryum.
 Tesseralkie 644.
 Tetra-borsäure 397, Konstitution 398.
 — -borsaures Natrium vgl. Natrium-tetraborat.
 — -calciumphosphat 545.
 — -chlorkohlenstoff 466, Verw. 467, 537.
 Тетрахлористый кремний,
 Tétrachlorure de silicium,
 Tetracloruro de silicio ist Silicium-tetrachlorid.
 Тетрафлуорур де silicium,
 Tetrafluoruro de silicium,
 Тетрафтористый кремний ist Silicium-tetrafluorid.
 Tetradymit 734, 735.
 Tetrathionic acid ist Tetrathionsäure.
 Tetrathionsäure 255, 269.
 Thalli-chlorwasserstoffsäure 604.
 — -dimethylhydroxyd 604.
 — -nitrat 604.
 — -sulfat 604.
 — -sulfid 604.
 Thallium, Konst., Vork., Darst., Eig. 603, Spektrum 488 (Tafel III), 603, Verb. 603 ff., Hist. 605, Erk., Best. 616.
 Thallium-alaun 604.
 — -bromür 604.
 — -chlorid 604.
 — -chlorür 604.
 — -fluorür 604.
 — -hydroxyd 604.
 — -hydroxydul 604.
 — -jodür 604.
 — -karbonat vgl. Thallokarbonat.
 — -oxydsalze 603.
 — -oxydul 603.
 — -platinchlorid 604.
 — -salze, physiol. Wirkung 605.
 — -sesquioxyd 603.
 — -sulfid vgl. Thallsulfid.
 Thallium-sulfür vgl. Thallosulfid.
 Thalliumflintglas 605; vgl. a. unter Glas.
 Thallo-karbonat 604.
 Tallo-nitrat 604, 694.
 — -silikat 604.
 — -sulfat 604.
 — -sulfid 604.
 *siow ist Schwefel.
 Thenardit 525.
 Thénards Blau 644.
 Theoretische Chemie vgl. unter Chemie.
 Thermen vgl. Quellen, heiße.
 Thermit 589.
 Thermochemie 421, 439, 454.
 Thermodynamisches Potential vgl. Potential.
 Thermelement vgl. Thermometer.
 Thermometer 29, beruhend auf Schmelzen von Chloroform sowie Metallen u. Legierungen 31 (Tab.), thermoelektrische Methode 52, von Beckmann 76, 454.
 Thermophoren 147, 534.
 Thio-antimonite 389.
 — -basen 254.
 — -bernsteinsäure 278.
 — -m-borsäure 399 u. XXVI.
 — -germaniate 484.
 — -kohlenäure 466; Anhydrid vgl. Schwefelkohlenstoff.
 — -salze 515, 604, 628, 662, 672, 694, 696.
 — -schwefelsäure 255, 268.
 — -stannate 672.
 — -sulfate 268; vgl. a. Natriumthio-sulfat.
 — -sulfuric acid ist Thioschwefelsäure.
 — -verbindungen 255, 277.
 Thionylchlorid 309.
 Thiophen 356.
 Thomas-konverter 619, 620.
 — -schlacke 347, 545, 620.
 Thomson'sche Regel 50, 704.
 Thor 223, 497, Vork. 610, Darst., Verb. 611, Verw. f. Gasglühlicht 612, Hist. 613, Erk., Best. 616.
 Thor-dioxyd 611, Verw. 612.
 — -erde vgl. Thoridioxyd.
 Thorianit 610, 611.
 Thorit 610, 612, 613.
 Thulium 615.
 Thyrojojin 321.
 Tiemannit 580.
 Tierkohle 401, 406.
 Tin vgl. Zinn.
 Tinkal 393, 530.
 Tinte, sympathetische 644.
 Titan 223, Vork., Darst. 607, Verb. Hist. 607, 608.
 Titaneisen 607, 608.

- Titanit 607.
 Titansäure 157, 607.
 Titer 157, 185.
 Tolidin 562.
 Toluolthermometer 31.
 Tombak 700.
 Ton 596.
 Tonerde 591, Industrie 598, krystallisierte 591, lösliche 592, amorphe, Eig., Anw. 591, -hydrat vgl. Aluminiumhydroxyd.
 Tonne, metrische 8, englische 9.
 Tonometrische Methoden 40, 79.
 Tonschiefer 472.
 Tonsilber vgl. Aluminium.
 Topas 597 u. Fig. 276.
 Topfstein 570.
 Torfkohle 405.
 Traß 599.
 Traubenzucker vgl. b. Zucker.
 Treibherdprozeß 675.
 Triaden 739.
 Triazojodid 329.
 Tricalciumphosphat 545.
 Trichlorure de phosphore ist Phosphorchlorür.
 Трихлористая сурьма ist Antimontrichlorid.
 Трихлористый фосфор ist Phosphorchlorür.
 Tricloruro de fósforo 356.
 Tidymit 474 u. Fig. 228.
 Trihydroxylamin 172.
 Trinatriumphosphat 349.
 Триокись азота ist Stickstoffsäureoxyd.
 Триокись сурьмы ist Antimonseäureoxyd.
 Triphan 534.
 Triphylin 534, 536.
 Trisulfimid 283.
 Trisulfuro de antimonio 389.
 Trithionic acid ist Trithionsäure.
 Trithionsäure 255, 269.
 Triton 261.
 Трисульфистая сурьма ist Antimonsulfür.
 Trockenmittel 130, 189, 264, 346, 532, 541, 555, 589.
 Trocken 27, 130 (Fig. 39, 40).
 Troilit 628.
 Trona 532 (Fig. 248); vgl. a. Natriumsesquikarbonat.
 Tropfstein 550.
 Tschü 5.
 Tuffstein 599.
 Tungsten,
 Tungstène,
 Tungsteno ist Wolfram.
 Tunkfeuerzeuge 343.
 Türkis 596.
 Turmalin 393, 534.
 Turnbulls Blau 636.
 Turpethum minerale 580.
 Tusche, chinesische 406.
 Typische Elemente 741, 743.
 Typische Verbindungen vgl. Verbindungen.
 Tyrosin 320.
- ## U.
- Überborsäure 398.
 Überbromsäure 319.
 Überchlorsäure 296, Konst., Bild. 304, Darst. 305, Best. 311, 524, 726.
 Überchromsäure 657.
 Überfangglas 708.
 Überführungszahlen 46, 47.
 Überjodsäure 327, 328; Salze vgl. Periodate b. den betr. Met.
 Überkohlenensäure 419.
 Übermangansäure 650, Anhydrid vgl. Manganheptoxyd, Salze vgl. Permanganate.
 Überosmiumsäureanhydrid vgl. Osmiumtetroxyd.
 Überschwefelsäure 270.
 Überuransäure 666.
 Углекислота ist Kohlendioxyd.
 Углерод ist Kohlenstoff.
 Уголь ist Kohle.
 Ultramarin, grüner 598, blauer 598, gelber 657.
 Ultramikroskop 37.
 Umkehrbare Reaktion vgl. bei Reaktion.
 Umrechnung veralteter Thermometerangaben auf Grade der hundertteiligen Skala 30.
 Umsatz, doppelter 59, Grundgesetze des chemischen 55.
 Umwändlungspunkt,
 Umwändlungswärme 252.
 Unguentum cinereum 578.
 Unterbromige Säure 319, Alkalisalze, Verw. 319.
 Unterchlorige Säure 296, Bild., Darst., Eig., Verw. 302; Anhydrid vgl. Chlormonoxyd; Salze vgl. Hypochlorite.
 Unterphosphorige Säure 345, Bild., Eig. 352.
 Unterphosphorsäure 351, 352, Darst. 367.
 Untersalpetersäure vgl. Stickstoffdioxyd.
 Untersalpetrige Säure 170, Konst., Bild., Darst., Eig. 195, 196, Nachw. 196, 693; i- 197.
 Unterschwefelsäure ist Dithionsäure.
 Unterschweiflige Säure vgl. Thioschwefelsäure.
 Uran 223, Konst., Vork., Darst., Eig., Verbb. 665 f., Anwendungen, physiol. Wirkung, Hist. 666, Erk., Scheidung, Best. 668.
 Uran-chlorür 666.
 — gelb 666.

Uran-glimmer 666.
 — -hydroxyd 665.
 — -hydroxydul 665.
 — -karbid 666.
 — -oxyd, -oxydul, -oxyduloxyd 665.
 — -pecherz 224, 558, 614, 665.
 — -rot 666.
 — -säure 665.
 — -salze vgl. Uranate.
 — -strahlen 666.
 — -sulfat 666.
 — -tetroxyd 666.
 Uranate 665; vgl. a. b. den betr. Met.
 Uranin vgl. Uranpecherz.
 Uranit 665.
 Uranooxalat 665.
 Uranyl 665.
 Uranyl-nitrat 666.
 — -phosphat 350, 666.
 — -sulfat 666.
 — -sulfid 666.
 Urao vgl. Trona.
 Ursol 157.

V.

Vakuu-eismaschinen 418.
 — -erzeugung durch CO_2 424 u. Fig. 183.
 — -exsikkator 243.
 — -glocke 243 u. Fig. 98.
 Valenz 85, 89, 740.
 Valenzzahlen 47, 49.
 Vanadin, Vork., Darst., Verbb. 613, Hist., Verw. 614, Erk., Best. 616.
 Vanadinit 681.
 Vanadinstahl 614.
 Vanthofft 566.
 Varc 532.
 Veilchensaft 179.
 Venus vgl. Kupfer.
 Verbindungen, chemische 59, typische 84, komplexe, binäre 168, organische 401, endotherme, exotherme 451, 465; Verbindungsgewicht vgl. unter Gewicht; i-Verbindungen sind b. den betr. Verbb. abgehandelt.
 Verbrennung 97, 107 ff (Fig. 27 bis 31).
 Verbrennungs-ofen 458 (Fig. 218).
 — -temperatur vgl. b. Temperatur.
 — -theorie 97.
 — -wärmen der Heizmaterialien 408, 454, 455 (Tabb.), Best. 453; vgl. a. Heizwert u. kalorimetrischer Effekt.
 Verdampfen 26.
 Verdampfungswärme 27.
 Verdichtung durch Druck 23.
 Verdichtungstemperatur 22.
 Verdunstung, Verdunstungskälte 23.
 Veresterung 221.
 Verflüssigung 21.
 Vergasung 21.

Erdmann, Anorgan. Chemie. 4. Aufl.

Vergoldung, Plattierung, galvanische, Feuer-, Porzellan-, Glas- 717, Unterscheidung echter von unechter 719.
 Verhältnis der spezifischen Wärmen b. konst. Druck u. Volumen 42 (Tab.), 80, 226.
 Vernickelung, galvanische 638.
 Versilberung, Feuer-, kalte, nasse, trockene, galvanische, Glas- 691, Prüfung echter 697, vgl. a. unter Spiegel.
 Vidalfarben 524.
 Vif-argent vgl. Quecksilber.
 Vinegas vgl. Äthylen.
 Vitriol, blauer vgl. Kupfersulfat.
 Vitriolocker 631.
 Vitriolöl (Nordhäuser) 268; vgl. a. Schwefelsäure.
 Vivianit 339, 633.
 Volt 49.
 Volumenometer 16.
 Volumgewicht 10, Einheit 11; Abhängigkeit von der Temperatur 12, vom Druck 13; vgl. a. b. Gase.

W.

van der Waals' Formel 36.
 Wad vgl. Manganschaum.
 Wage, hydrostatische 15 (Fig. 6), 16, Senkwage 15, Mohr-Westphalische Wage 14 (Fig. 5), 15.
 Wahlverwandtschaft vgl. Affinität.
 Wanderung der Ionen vgl. Ionenwanderung.
 Wärmeäquivalent, mechanisches 20.
 Wärmeaustausch 28.
 Wärmegrade vgl. Thermometer.
 Wärmekapazität 41, 73, 213; b. Gasen 42, 80, 226.
 Wärmeleitfähigkeit 43; vgl. a. b. Metalle.
 Wärmetheorie, mechanische 33, 417.
 Wärmetönung 49.
 Wärmewert vgl. Thermochemie.
 Waschflasche 129 u. Fig. 38.
 Wasser, Tension 75 (Tab.), 141, Konst., Vork. 138, Bild., Gewinnung, Filtration, Destillation 139, Destillation im großen 152 (Fig. 60), Reindarst., Eig., Farbe 140, kritische Daten 141, spez. Gew. 143, Ausdehnung 142, Lösungsfähigkeit 147, Leitfähigkeit 148, Verh. b. hoher Temp. 149, elementare Zersetzung 149, chemische 150, elektrolytische 48 (Fig. 7 u. 8), Verunreinigungen des natürlichen Wassers 147, Härte 140, 148, Krystallisationswärme, Schmelzwärme 147, Konstitution 150, Hist. 151, Gefrierung im Vakuum 241 (Fig. 97); Technik u. Exp. 151 ff.;

- vgl. a. Regenwasser und Schneewasser.
 Wasser-bad 152, konstantes 154, Fig. 63.
 — -blei 401.
 — -dampf, spezif. Gewicht 143, spezif. Wärme, überhitzter 142, Tension 75, 141.
 — -gas 450, Heizwert 454, 455 (Tabellen).
 — -gehalt der Luft 235.
 — -glas 148, 473, 474, 506, 534.
 — -kies 628.
 — -strahlpumpe 243 u. Fig. 99.
 Wasserstoff, Konst., Vork. 117, Hist., Bild., Darst. 118, 119, 122, 126, 127 ff. (Fig. 34 bis 37). Eig., spez. Gew., absolutes Gew. 120 (Tab.), Verh. b. niederer Temp. 121, 120 bis 132, Brennbarkeit 122, 133, 135, Verw. zu Heizzwecken 126, 452, zur Füllung von Luftballons, Auftrieb, Tragkraft 125, 126, Heizwert 454, 455, metallische Modifikation, Legierung mit Palladium 123, 124, 732, Diffusion 121, Reduktionskraft 125, 138, Anwendung 125, Erk. im Spektrum 126 (Taf. I), Bereitung im großen 126, 129, 138, Exp. 127 ff., als Grundlage der Gasvolumetrie 12, 38, 119, als Grundlage der Thermometrie 32, 121, als chemische Gewichtseinheit 9, 124, als Grundlage der Atomgewichte 57, 68, 124.
 Wasserstoff-peroxyd vgl. -superoxyd.
 — -persulfid 277, Darst. 280.
 — -platonitrit 725.
 Wasserstoffgas-Zündmaschine vgl. Döbberreiner'sches Feuerzeug.
 Wasserstoffsuperoxyd, Konst., Vork., Bild. 154, Darst., Eig. 155, 156, Konst., Nachw., Best., Anw. 157, Hist. 158.
 Wasserstoffthermometer 32, 237.
 Water ist Wasser.
 Watt vgl. Effekt.
 Wattsekunde 20.
 Wawellit 339, 596.
 Websterit 593.
 Wedro 5.
 Weichblei 675, 676.
 Weihrauch 37.
 Weingeist vgl. Alkohol.
 Weingeistthermometer 31.
 Weinhold'sches Gefäß 131 (Fig. 42 u. 43), 236 (Fig. 94).
 Weinsaures Antimonoxydkali 387.
 Weinsteinöl vgl. Kaliumkarbonat.
 Weißblech 670, 676.
 Weißbleierz 674, 681.
 Weißkupfer 706.
 Weißnickelkies 640.
 Weißsieden 701.
 Weißspießglanzerz 386.
 Weißtellur 734, 735.
 Weldon-Verfahren 159, 647.
 Werkblei 675.
 Werst 5.
 Wertigkeit der Grundstoffe vgl. b. Valenz und b. Grundstoffe.
 Weston-Elemente 575.
 Wetter, schlagende 431.
 Wheatstone'sche Brücke 511.
 Widerstand, elektrischer von Metallen 588, Zunahme beim Erwärmen 44 (Tab.).
 Widerstandsgefäß nach Arrhenius 511 u. Fig. 240.
 Widerstandsofen, elektrischer 461 (Fig. 223).
 Widmannstätten'sche Figuren 617 (Fig. 279).
 Wildbad (Quellen) 228.
 Willemit 574.
 Williamsons Violett 636.
 Windfrischen vgl. Bessemerprozeß.
 Wismut, Konst., Vork., Darst. 683, Eig., Verh., Kolloidales, Legierungen 684, Hist., Verb. mit O und H 685, mit N, S, Cl, J 686, mit P, As, Sb, C, Si 687, physiol. Wirkung, medizinische Verw. 687, Erk., Best. 708.
 —, basisch gallussaures 687.
 Wismut-blende vgl. Kieselwismut.
 — -blüte 685.
 — -chlorid vgl. Chlorwismut.
 — -dioxyd 685.
 — -glanz 686.
 — -hydroxyd 685.
 — -jodid vgl. Jodwismut.
 — -karbonat, basisches 687.
 — -lot 684.
 — -nitrat 685, basisches 686.
 — -ocker 685.
 — -oxychlorid 686.
 — -oxyd 685.
 — -oxyjodid 686.
 — -pentoxyd 685.
 — -säure 685, Kaliumsalz 685.
 — -sesquioxyd vgl. Wismutoxyd.
 — -silikat 686.
 — -sulfid vgl. Schwefelwismut.
 Висмутъ ist Wismut.
 Witherit 555, 558.
 ВОДА ist Wasser.
 Водородъ ist Wasserstoff.
 Wolfram, Vork., Darst., Eig., Legierungen, Verb. 663, Anwendungen, Hist. 664, Erk., Scheidung, Best. 668.
 Wolfram-bronzen 664.
 — -dioxyd 663.
 — -disulfid 664.
 — -hexachlorid 664.

Wolfram-hexafluorid 664.
 —-karbid 664.
 —-mineral 663.
 —-oxychloride 664.
 —-pentabromid 664.
 —-säure 663, lösliche, Polysäuren 663, Anhydrid vgl. Wolframtrioxyd, Salze vgl. Wolframate b. d. betr. Met.
 —-stahl 664.
 —-tetrajodid 664.
 —-trioxyd 663.
 —-trisulfid 664.
Вольфрам ist Wolfram.
 Wollastonit 475, 551.
 Wollwaschwässer 504.
 Woods Metall vgl. Legierungen.
 Woulfe'sche Flasche 128, 129 (Fig. 36 u. 37), 165 (Fig. 66), 382 (Fig. 170), 423, 449.
 Wulfenit 682.
 Würfelerz 633.
 Würfelsalpeter vgl. Natriumnitrat.
 Würtzit 573.
 Wurzelbakterien 163.

X.

Xenon 238, Spektrum 234 u. Tafel II.
 Xenotim 606.
 Xenotit 551.

Y.

Yard 5.
 "Ydow ist Wasser.
 Yodo ist Jod.
 Ytterbium 606, Verbb. 606.
 Yttererde 606, 616.
 Ytterspat 224.
 Yttrialit 606.
 Yttrium 223, 606, Verbb., Hist. 606.
 Ytrotantalit 606, 614, 615.
 Ytrotitanit 605, 606.

Z.

Zaffer 641.
 Zahlensystem, dekadisches 2.
 Zängbarkeit 638.
 Zellen, galvanische vgl. Galvanische Zellen.
 Zement 599, Puzzollan-, Roman-, Portland- 599, Zusammensetzung, Prüfung 600 (Fig. 277, 278).
 Zement-kupfer 698.
 —-stahl 622, 634.
 —-wasser 691.
 Zentigramm 8.
 Zentimeter 4.
 Zentimeter-Gramm-Sekundensystem 6, 7.

Zentner, deutscher, englischer 9.
 Zeolithe 597.
 Zerfließliche Substanzen vgl. b. Substanzen.
 Zersetzungsapparat, Buff'scher 48 (Fig. 8), 114.
 Zimtaldehyd 113.
 Zinc, Zincum ist Zink.
 Zink, Vork., Gewinnung, Eig. 571, Atomgew., Verw., Hist., Legierungen, Verbb. 572, Erk., Best. 585.
 —, amalgamiertes 578, 689, 704.
 Zink-antimon 572.
 —-blech 572.
 —-blende 571, 572.
 —-blüte 574.
 —-blumen 574.
 —-bromid vgl. Bromzink.
 —-chlorid vgl. Chlorzink.
 —-glas 574.
 —-hydrosulfit 578.
 —-hydroxyd 572.
 —-jodid vgl. Jodzink.
 —-karbonat, n- u. basisches 574.
 —-muffeln 571.
 —-natriumhydrosulfit 573.
 —-oxyd 572.
 —-salze, physiol. Wkg. 574.
 —-silikat 552.
 —-spat 574.
 —-staub 572.
 —-sulfat 573.
 —-sulfid vgl. Schwefelzink.
 —-weiß 572, 682.
Цинк ist Zink.
 Zinkate 572.
 Zinkenit 389.
 Zinn, Verh. g. Sb 385, Vork., Gewinnung 668, Eig., graues, enantiotrope Formen, Verh. 669, Hist., Statistik, Anw., Legierungen, Verbb. 670, Verw. der Verbb. 674, Erk., Best. 708.
 Zinn-amalgam 670.
 —-chlorid, wasserfreies, Darst., Verbb. 673.
 —-chlorür, wasserfreies, wasserhaltiges, spez. Gew. der Lösungen 672, alkalische Lösung (Reduktionswirkung) 673, Anw. 674.
 —-dioxyd vgl. Zinnoxid.
 —-fluorid 673.
 —-fluormetalle 673.
 —-fluorstrontium 674.
 —-hydroxyd vgl. Zinnsäure.
 —-hydroxydul 671.
 —-oxyd 670.
 —-oxydul 670.
 —-sulfid 672.
 —-sulfür 671.
 —-tetrabromid 320.
 —-tetrachlorid vgl. Zinnchlorid.

- Zinnasche 669.
Zinnfolie 669, 673.
Zinngeschrei 669.
Zinngranalien 673.
Zinngruppe 487, Erk., Scheidung 708.
Zinnkies 668, 672.
Zinnlacke 674.
Zinnsalz vgl Zinnchlorür.
Zinnsäure, o- u. m-, kolloidale 671, Salze
vgl. Stannate, Anhydrid vgl. Zinn-
oxyd.
Zinnstein 668, 670.
Zinnober 576, 580.
Zirkon 608.
- Zirkonium, Vork., Darst. 608, Verbb.
608, 609.
Zirkonlicht 137, 608.
Zitronensäure 428.
Zonen-gesetz 86.
— -verband 86.
Zucker als Reduktionsmittel 689, 691,
695.
Zugfestigkeitsprüfung 600.
Zündholzfabrikation 343, 432, 501.
Zündhütchen 501.
Zündkirschen 589.
Zündspiegel 501.
Zuschläge beim Hüttenbetriebe 618.
-

NAMENREGISTER.

A.

Abbé 37 u. Beilage II.
 Acheson 402, 407, 471, 480.
 Ahrens u. Stapler 544.
 Al Birûni vgl. Birûni.
 Albert u. Ruff vgl. Ruff
 u. Albert.
 Albertus Magnus 378.
 Alt u. Fischer vgl. Fischer
 u. Alt.
 Altschul 265.
 Amberger u. Paal vgl.
 Paal u. Amberger.
 Ampère 47.
 Anaxagoras 65.
 Andrews 121.
 Angelus Sala 268.
 Arbuckl 572.
 Archimedes 15, 16.
 Arfvedson 537.
 Aristoteles 583.
 Armstrong u. Lowry 271.
 Arndt 514.
 Arrhenius 50, 511, 567.
 Aubel 596.
 Auer v. Welsbach 59, 610,
 733.
 Auerbach 622, 675.
 Auger 375.
 Autenrieth 561, 697.
 Avarami 409.
 Avogadro 36, 65, 66, 81.

B.

v. Babo u. Fresenius vgl.
 Fresenius u. v. Babo.
 Bacceti 438.
 Bach 158.
 Badische Anilin- und Soda-
 fabrik 259, 397, 494.
 v. Baeyer 564, 692.
 v. Baeyer u. Villiger 158,
 190, 270, 309.
 Baikoff 706.
 Balard 316, 320.
 Baly 96, 160.

Bamberger 223.
 Bannow 331.
 Barff 623.
 Barnes 608.
 v. Bartal 469.
 Basilius Valentinus 258,
 268, 386, 685.
 Baskerville 59, 611.
 Baskerville u. Bennett 378.
 Baubigny u. Rivals 338.
 Bauer 555.
 Baumann 321.
 Baumé 409, 531, 541.
 Baumhauer 744.
 Baxter u. Richards vgl.
 Richards u. Baxter.
 Bayen 99.
 le Beau vgl. Lebeau.
 Beccaria 39.
 Becher 445.
 Becke 545.
 Becker u. Michaelis vgl.
 Michaelis u. Becker.
 Beckmann 76, 77, 78, 454,
 489.
 Bequerel 558.
 Behn 413.
 Beketoff 520.
 Belck 386.
 Bell 511.
 van der Bellen 570.
 Bellucci u. Clavari 639.
 Bennett u. Baskerville vgl.
 Baskerville u. Bennett.
 v. Berg 569.
 Bergmann 638.
 Bernhardt 256, 268.
 Bernoulli 36.
 Bertheim u. Meyer vgl.
 Meyer u. Bertheim.
 Berthelot 100, 225, 270,
 453, 692.
 Berthollet 692, 696.
 Berzelius 17, 85, 283, 323,
 386, 472, 499, 539, 605,
 610, 613, 723, 736.
 Berzelius u. Dulong 100.
 Besson 360.

Bettendorff 378.
 Billitzer 576.
 Biltz 373.
 Birkeland u. Eyde 541.
 Birûni 15, 16.
 Black 418, 537.
 Blake 689.
 Blanc vgl. Leblanc u. Le
 Blanc.
 Bleier u. Kohn 251.
 Blix u. Wirbelauer 478.
 Blondlot 365.
 Bode 268.
 Büdecker 261.
 Bodman 686.
 Böhm 549.
 Boisbaudran vgl. Lecoq de
 Boisbaudran.
 Bolton 614.
 Boltzmann (L.) 66.
 Borchers 549.
 Boroträger 625.
 Borodowsky 348.
 Böttger 343.
 Bouty 511.
 Boyle 13, 36, 94, 121, 343.
 Boys 135.
 Bradley u. Lovejoy 173.
 Brähmer u. Fischer vgl.
 Fischer u. Brähmer.
 Brande 537.
 Brandt 343, 641.
 Brashear 691.
 Braun 560.
 Braune 584.
 Brauner 607, 736.
 Bredig 713.
 Bresciani u. Francesconi
 vgl. Francesconi u. Bres-
 ciani.
 Brigg 2.
 Brin 104.
 Brisson 409.
 Brode u. Le Blanc vgl.
 Le Blanc u. Brode.
 Brodhun 446.
 Brodie 112.
 Broning 113, 635.

- Brooks u. Rutherford vgl. Clark 704.
 Rutherford u. Brooks. Clarke 60, 118.
 Browne 208. Clarke u. Steiger 596.
 Brühl 420. Claus 737.
 Bruna Galli Valerio 383. Clausius 50, 143.
 Brunck 111, 371, 623, 638, 700, 704. Clavari u. Bellucci vgl. Bellucci u. Clavari.
 Brunner 428. Clayton 445.
 Bruyn vgl. Lobry de Bruyn. Clegg 445.
 Bucher 442, 443. Cleve 59, 227, 606.
 Buchner 697. Clung vgl. Mc Clung.
 Buck u. Schenck vgl. Cohen u. van Eijk 669.
 Schenck u. Buck. Coindet 323.
 Budde 36. Collie 113.
 Buff 48, 114. Colonna 674.
 Bullacke 377. Comte 51.
 Bullrich 534. Condorcet 100.
 Bunsen 35, 72, 73, 74, 80, de Coninck vgl. Öchsner
 111, 143, 147, 247, 295, de Coninck.
 356, 377, 378, 446, 453, Conn u. Michael vgl. Mi-
 455, 537, 562, 564, 589, chael u. Conn.
 586. Constam u. Hansen 410.
 Bunsen u. Kirchhoff 127, Cooke 120, 572.
 490, 491, 512; 537. Cooke u. Richards 100.
 Burgemeister 453. le Coq vgl. Lecoq.
 Busch 185. Coulomb 47.
 Busy 564, 585. Courtois 324.
 C. Cowper-Coles 613, 731.
 Cadet 409. Cronstedt 638.
 Cailliet 94. Crookes 560, 605.
 Callendar u. Griffiths 251. Crusca vgl. Della Crusca.
 Carey Lea 689. Curie 561.
 Carius u. Wanklyn vgl. Curie u. Laborde 560.
 Wanklyn u. Carius. Curtius 172, 207, 210, 523.
 v. Carnall 538. Curtius u. Rissom 207, 513,
 Caro 270, 271. 679.
 Caro u. Frank 558. Cushman u. Richards vgl.
 Caron 137. Richards u. Cushman.
 Carré 218, 219, 416.
 Casciorolus 561.
 Caspari 305.
 Cassel 712.
 Cassius 714.
 Cavendish 118, 164, 197, 198, 203, 232, 233.
 Cayley 430.
 Celsius 30, 33.
 Centnerszwer u. Walden
 vgl. Walden u. Centner-
 szwer.
 Chambers u. Jones vgl.
 Jones u. Chambers.
 Chancel 343.
 Chancourtois 744.
 Chaptal 160.
 Chappuis 251.
 Charles 125.
 Chatelier vgl. Le Chatelier.
 Chasin 321.
 Chaikashigé 736.
 Chruschtschoff 59.
- Clark 704.
 Clarke 60, 118.
 Clarke u. Steiger 596.
 Claus 737.
 Clausius 50, 143.
 Clavari u. Bellucci vgl. Bellucci u. Clavari.
 Clayton 445.
 Clegg 445.
 Cleve 59, 227, 606.
 Clung vgl. Mc Clung.
 Cohen u. van Eijk 669.
 Coindet 323.
 Collie 113.
 Colonna 674.
 Comte 51.
 Condorcet 100.
 de Coninck vgl. Öchsner
 de Coninck.
 Conn u. Michael vgl. Mi-
 chael u. Conn.
 Constam u. Hansen 410.
 Cooke 120, 572.
 Cooke u. Richards 100.
 le Coq vgl. Lecoq.
 Coulomb 47.
 Courtois 324.
 Cowper-Coles 613, 731.
 Cronstedt 638.
 Crookes 560, 605.
 Crusca vgl. Della Crusca.
 Curie 561.
 Curie u. Laborde 560.
 Curtius 172, 207, 210, 523.
 Curtius u. Rissom 207, 513,
 679.
 Cushman u. Richards vgl.
 Richards u. Cushman.
- D.
- Dalton 65, 68, 124.
 Daniell 704.
 Davy 151, 290, 308, 324,
 395, 434, 435, 441, 507,
 537, 562, 564, 724.
 Day u. Holborn vgl. Hol-
 born u. Day.
 Deacon 287.
 Debiérne 59.
 Debray 585, 723.
 Debus 499.
 Defacqz 664.
 Delafontaine 610.
 Delarive vgl. de la Rive.
 Delhujar vgl. d'Elhujar.
 Della Crusca (Akademie)
 409.
 Demarcay 59.
 Demokrit 65.
 Dennis 497.
 Dennstedt u. Göhlich 207.
- Dent u. Thiele vgl. Thiele
 u. Dent.
 Descloizeaux u. Rinne 373.
 Deville 149, 395, 459, 472,
 589, 723.
 Dewar 96, 123, 131, 226,
 577.
 Dewar u. Liveing vgl. Li-
 veing u. Dewar.
 Dewar u. Moissan vgl.
 Moissan u. Dewar.
 Dewilde 711.
 Dickerson 549.
 Diels u. Wolf 422.
 Dietz 574.
 Dilthey u. Moissan vgl.
 Moissan u. Dilthey.
 Dittenberger 232.
 Dittmar u. Henderson 100.
 Ditz 667.
 Divers u. Haga 195.
 Dixon 428, 437.
 Dixon u. Russell 465.
 Döbereiner 128, 135, 136,
 343, 723, 744.
 Doht u. Stock vgl. Stock
 u. Doht.
 Dolomieu 570.
 Donau 718, 731.
 Donnan 80, 232.
 Dorn 232.
 Drechsel 321.
 Drossbach 609, 610, 612.
 Drummond 108, 137.
 le Duc vgl. Leduc.
 Duden 210.
 Duhem 143.
 Dulong 308.
 Dulong u. Berzelius vgl.
 Berzelius u. Dulong.
 Dulong u. Petit 73, 79.
 Dumas 72, 100, 539.
 Dundonald 445.
 Dusart 364, 365.
- E.
- Ebert 45.
 Eckardt u. Gräfe 512.
 Ekeberg 606, 615.
 Eder u. Valenta 232.
 Eidmann u. Möser vgl.
 Möser u. Eidmann.
 van Eijk u. Cohen vgl.
 Cohen u. van Eijk.
 Eisner u. Buff vgl. Ruff
 u. Eisner.
 d'Elhujar 664.
 Ellester u. Ennis 213.
 Elster u. Geitel 528.
 Emich 37, 126.
 Emminghaus 321.

Engler 420.
 Engler u. Weissberg 116.
 Ennis u. Ellean vgl. Ellean
 u. Ennis.
 Epikur 65.
 Erdmann (E.) 103, 160, 241,
 424.
 Erdmann (E.) u. (H.) 152.
 Erdmann (H.) 158, 191,
 305, 374, 423, 431, 447,
 466, 541, 560, 627, 631.
 Erdmann (H.) u. Köthner
 228, 508, 569, 706, 741.
 Erdmann (H.) u. Makowka
 709.
 Erdmann (H.) u. Menke
 512.
 Erdmann (H.) u. Reppert
 XXVI.
 Erdmann (H.) u. v. Unruh
 77, 78, 378, 465, 548.
 Erdmann (O. L.) u. Mar-
 chand 100, 539.
 Ergyel 735.
 Esmark 613.
 Estreicher 96, 161, 226, 325.
 Eulenberg 293.
 Eyde u. Birkeland vgl.
 Birkeland u. Eyde.

F.

Fahrenheit 30.
 Faraday 45, 47, 48, 49,
 308, 418, 692, 713 und
 Beilage II.
 Farrington 339.
 Favre u. Silbermann 421.
 Fehling 321.
 Feige u. Weinland vgl.
 Weinland u. Feige.
 Feit 507.
 Ferchland 496.
 Ferreira da Silva vgl. Silva.
 Feuerstein u. Nölting vgl.
 Nölting u. Feuerstein.
 Fileti 581.
 Fischer (Emil) 383.
 Fischer (Emil) u. Penzoldt
 37.
 Fischer (Fr.) u. Brähler
 XXVI.
 Fischer (G.) u. Ruff vgl.
 Ruff u. Fischer.
 Fischer (K. T.) u. Alt 160,
 161.
 Fleitmann 338.
 Fleming 577.
 Fliegner 41.
 Fock 43.
 Fonzes-Diacon 285.
 Fonzes-Diacon u. de For-

crand vgl. de Forcrand
 u. Fonzes-Diacon.
 de Forcrand 213, 288, 523,
 735.
 de Forcrand u. Fonzes-
 Diacon 286, 736.
 Förster u. Jorre 303, 501.
 v. Foullon 657.
 Francesconi u. Bresciani
 307.
 Frank 315, 316.
 Frank u. Caro vgl. Caro
 u. Frank.
 Frank u. Rossel vgl. Rossel
 u. Frank.
 Frankland 227.
 Fraunhofer 490.
 Fremy 387.
 Fresenius u. Babo 382, 383.
 Fresenius u. Will 505, 647.
 Friedberger u. Müller vgl.
 Müller u. Friedberger.
 Friedel 113.
 Friedel u. Ladenburg 476.
 Friedheim u. Hoffmann 661.
 Fries 118.
 Funk 565, 627, 643, 736.
 Fyfe-Schneider 383, 384.

G.

Gadolin 606.
 Gahn 344, 652.
 Gans u. Vanino vgl. Va-
 nino u. Gans.
 Garzarolli-Thurnlackh 502.
 Garzarolli-Thurnlackh u.
 Schacherl 303.
 Gassendi 65.
 Gattermann 354.
 Gaudin 474.
 Gautier 158, 234, 235, 286,
 321.
 Gay-Lussac 13, 36, 72, 121,
 290, 324, 386, 395, 544.
 Gehlen 377.
 Geisel u. Ruff vgl. Ruff u.
 Geisel.
 Geissler 225, 418.
 Geitel u. Elster vgl. Elster
 u. Geitel.
 Genequand u. Pictet vgl.
 Pictet u. Genequand.
 Gerstenhöfer 575.
 Gibbs 144.
 Giesel 59, 618.
 Gintl 607.
 Girard u. Street 401.
 Glaser 228.
 Glauber 525.
 Glücksmann 528.
 Gmelin 440, 598.

Göhlich u. Dennstedt vgl.
 Dennstedt u. Göhlich.
 Goldschmidt 365, 589, 591,
 645, 653, 735.
 Goldschmidt (M.) 429.
 Goldstein 164.
 Gore 336.
 Göthe (W.) 598.
 Grabowsky 365.
 Gräbe 291.
 Gräfe u. Eckhardt vgl.
 Eckhardt u. Gräfe.
 Gräfenberg 158.
 Graham 124, 475.
 Grandmougin u. Nölting
 vgl. Nölting u. Grand-
 mougin.
 Grätz 156, 680.
 Green 113.
 Gregor 608.
 Griffiths u. Callendar vgl.
 Callendar u. Griffiths.
 Grove 150.
 Grube 676.
 Grüneberg 212.
 Grunmach 76, 193.
 Gubser u. Werner vgl.
 Werner u. Gubser.
 Guignet 655.
 Guldberg u. Waage 144.
 Guntner (W.) 458.
 Guntz 692.
 Gürtel u. Tammann 641.
 Gutbier 185, 689, 722, 736.
 Gutbier u. Lohmann 286.
 Gutbier u. Rohn 286.
 Gutmann 510.
 Guttman u. Stock vgl.
 Stock u. Guttman.
 Guye u. Mallet 100.

H.

Haga u. Divers vgl. Divers
 u. Haga.
 Hahn 613.
 Halász 365.
 Haldane 421.
 Hampson 96, 239.
 Hann 234.
 Hannay u. Hogarth 410.
 Hantzsch 197, 206, 464, 694.
 Hantzsch u. Holl 283.
 Hantzsch u. Lehmann 463,
 506.
 Hantzsch u. Sebaldt 215,
 521.
 Harbord 627.
 Harker 721.
 Hasenbach 187.
 v. Hasy u. Hempel vgl.
 Hempel u. v. Hasy.

- Hatchett 615.
 v. Hauser 736.
 Hauser 608, 635.
 Hauser u. Vanino vgl. Vanino u. Hauser.
 Hautefeuille u. Troost vgl. Troost u. Hautefeuille.
 Haüy 86.
 Heßner-Alteneck 447.
 Heinrici u. v. Mering vgl. v. Mering u. Heinrici.
 Helbig 189.
 Hellriegel 163.
 Helmholtz 50, 143 u. Beilage II.
 Hempel 32, 339.
 Hempel u. v. Hasy 481.
 Hempel u. Seidel 415.
 Hemptinne 723.
 Henderson u. Dittmar vgl. Dittmar u. Henderson.
 Henning u. Holborn vgl. Holborn u. Henning.
 Hentschel 308.
 Heräus 32, 474, 588.
 Hermann 59, 575.
 Heroult 587.
 Herrmann 430.
 Herschel 691.
 Herting 668.
 Hertz, Beilage II.
 Herzfeld 539, 540.
 Heumann 598.
 Heycock u. Neville 40.
 Heydweiller 57.
 Hewitt 113.
 Hill 641.
 Hillebrand 59, 476.
 Hillmayr 265.
 Himstedt u. Meyer 224.
 Hinrichs 744.
 Hinrichsen 539.
 Hisinger 610.
 Hittorf 46, 47.
 Hittorf u. Salkowski 726.
 Helm 661.
 Hofer u. Muthmann vgl. Muthmann u. Hofer.
 van't Hoff 38, 65, 117, 568, 589.
 Hoffmann u. Friedheim vgl. Friedheim u. Hoffmann.
 v. Hofmann (A. W.) 3, 72, 203, 208, 247, 272, 470.
 Holmann (Fr.) 631.
 Hofmann (K. A.) 59, 636.
 Hofmann (K. A.) u. Marburg 582.
 Hogarth u. Hannay vgl. Hannay u. Hogarth.
 Holborn 96.
 Holborn u. Day 713.
 Holborn u. Henning 721, 728, 729, 731.
 Holborn u. Wien 236, 465.
 Holl u. Hantzsch vgl. Hantzsch u. Holl.
 Holmes u. Smith vgl. Smith u. Holmes.
 Holtz 198.
 Hooke (R.) 99.
 Höpfer 571.
 Hoppe-Seyster 431, 542.
 Howe (J. L.) 734.
 Hugot 503, 529.
 v. Humboldt 55.
 Hundeshagen (Fr.) 320.
 Hutchins 715.
 Hüttner 642.
 Hutton u. Petavel 166, 428.
- I.**
- Ilinski u. v. Knorre 641.
 Illovay 441.
 Isaac u. Miers vgl. Miers u. Isaac.
 Izart u. Thomas 384.
- J.**
- Jacobs 556.
 Jäger 37.
 Jakobkin 289.
 Jamin 413.
 Jan Rey vgl. Rey.
 Janssen 227.
 Jaquered vgl. Travers u. Jaquered sowie Travers, Senter u. Jaquered.
 Jaubert 540.
 Joannis 520.
 Jones u. Chambers 567.
 Jordis 481, 558.
 Jordis u. Kanter 475.
 Jorre u. Förster vgl. Förster u. Jorre.
 Junkers 454.
 Jüptner 628.
- K.**
- Kahlbaum 535.
 v. Kalesinszky 17.
 Kanter u. Jordis vgl. Jordis u. Kanter.
 Karsten 675.
 Kassner 104.
 Kehrmann 113, 668.
 Keiser 100.
 Kekulé 440.
 Kelvin 76, 90, 121.
 Kempf 692.
 Kenna vgl. Mc Kenna.
 Kipp 103, 292, 299, 300, 301.
 Kirchhoff u. Bunsen vgl. Bunsen u. Kirchhoff.
 Kirchner 693.
 Kjeldahl 211.
 Klaproth 562, 608, 610, 661, 666, 737.
 Klason 661.
 Knecht 176, 608.
 Knetsch 265.
 v. Knorre 166, 616, 733.
 v. Knorre u. Ilinski vgl. Ilinski u. v. Knorre.
 Kobert 157.
 Kohlrausch 45.
 Kohlschütter 666.
 Kohlschütter u. Rossi 668.
 Kohn u. Bleier vgl. Bleier u. Kohn.
 Kopp 17.
 Köpp (B.) u. Co. 429.
 Koss u. Meyer vgl. Meyer u. Koss.
 Köthner 736, 737.
 Köthner u. Erdmann vgl. Erdmann u. Köthner.
 Köttig 598.
 Krafft 385, 571, 735.
 Krakau 732.
 Krügel u. Ladenburg vgl. Ladenburg u. Krügel.
 Kubierschky 507.
 Kühn 717.
 Kühn u. Siebert vgl. Siebert u. Kühn.
 Kundt 79.
 Kundt u. Warburg 225.
 Kunkel 343, 422, 717.
 Kunz-Krause 275.
 Kurlbaum 32.
 Küspert 689, 714.
- L.**
- Labarraque 92, 303, 528.
 Laborde u. Curie vgl. Curie u. Laborde.
 Lacombe 584.
 Ladenburg 111, 112, 322, 435.
 Ladenburg u. Friedel vgl. Friedel u. Ladenburg.
 Ladenburg u. Krügel 96.
 Lampadius 445, 466, 677.
 Lamy 605.
 Landolt 57, 303.
 Lange 256, 258.
 Langer 634.
 Laurent 657.
 Lavoisier 99, 409.
 Lea (Carey) vgl. Carey Lea.
 Lebeau u. Moissan vgl. Moissan u. Lebeau.

- Leblanc 504, 532, 533.
 Le Blanc u. Brode 519.
 Le Chatelier 32, 550, 558, 679.
 Leclanché 647.
 Lecoq de Boisaudran 601.
 Leduc 100, 120.
 Lehmann 660.
 Lehmann u. Hantzsch vgl. Hantzsch u. Lehmann.
 Leibniz 7.
 Leidenfrost 115, 116, 241, 330, 427.
 Lemery 378.
 Lengyel 539.
 Lennox 437.
 Lepel 173.
 Lewes 449.
 Liebig 225, 418, 564, 691.
 Liebig u. Wöhler 641.
 Liebknecht u. Rosenheim vgl. Rosenheim u. Liebknecht.
 Liebmann 584.
 Linck 378.
 Linde 96, 215, 239.
 Lipowitz 684.
 Lippmann 582.
 Liveing u. Dewar 117.
 Lobry de Bruyn 37, 210, 223.
 Lockyer 227.
 Lohmann u. Gutbier vgl. Gutbier u. Lohmann.
 Lord Kelvin vgl. Kelvin.
 Lorenz 673.
 Losanitsch 430.
 Lossen 223.
 Losurdo vgl. lo Surdo.
 Lothar Meyer vgl. Meyer (Lothar).
 Lottermoser 576.
 Lovejoy u. Bradley vgl. Bradley u. Lovejoy.
 Löw 724.
 Lowry u. Armstrong vgl. Armstrong u. Lowry.
 Lugol 322.
 Lukrez 65.
 Lummer 32, 446.
 Lunge 192, 249, 263, 264, 268, 303, 454.
 Lussac vgl. Gay-Lussac.
 Lussana 44.
 Luzi 404, 410.
- M.**
- Maas u. Spiegel vgl. Spiegel u. Maas.
 Mach 590, 691.
 Macquer 409.
 Magnus vgl. Albertus Magnus.
 Mai 166.
 Majorana 410.
 Makowka u. Erdmann vgl. Erdmann u. Makowka.
 Mallet 212.
 Mallet u. Guye vgl. Guye u. Mallet.
 Manchot 116.
 Maquenne 549.
 Marburg u. Hofmann vgl. Hofmann u. Marburg.
 Marchand 321.
 Marchand u. Erdmann vgl. Erdmann u. Marchand.
 Marckwald 59, 559, 687, 737.
 Marggraf 343, 537, 723.
 Marignac 59, 116, 539, 615.
 Mariotte 153.
 Marquart 343.
 Marroneau 633.
 Marsh 342, 380, 382, 392.
 Marshall 270, 515, 667.
 Martin 451.
 v. Marum 116.
 Matignon 531, 588.
 Matthiessen 76.
 Mattiesson 113.
 Maugham 136, 137, 450.
 Maxwell 36, 65.
 Mayer, Julius Robert 34.
 Mc Clung 45.
 Mc Kenna 668.
 Méars 712.
 Melikoff u. Pissarjewsky 666.
 Mendelejeff 482, 484, 485, 601, 606, 743, 744.
 Menke 512.
 Menke u. Erdmann vgl. Erdmann u. Menke.
 v. Mering u. Heinrich 156.
 Merz u. Tibiriça 429.
 Metzner 736.
 Meunier 564.
 Meusser u. Mylius vgl. Mylius u. Meusser.
 Meyer (J.) 258, 334, 544.
 Meyer (Lothar) 25, 744.
 Meyer (Lothar) u. Seubert 741.
 Meyer (O. E.) 36.
 Meyer (Victor) 72, 74, 81.
 Meyer u. Berthelm 604.
 Meyer u. Himstedt vgl. Himstedt u. Meyer.
 Meyer u. Koss 609.
 Michael u. Conn 305, 319.
 Michaelis 393, 400.
 Michaelis u. Becker 345.
 Miers u. Isaac 524.
 Miller 86.
 Minckeler 445.
 Minet 589.
 Mitchell 404.
 Mitscherlich 108, 363.
 Mödebeck 129.
 Mohr 630.
 Moissan 59, 333, 336, 393, 410, 468, 494, 503, 539, 540, 548, 549, 564, 570, 608, 633, 645, 660.
 Moissan u. Dewar 333.
 Moissan u. Dilthey 551.
 Moissan u. Lebeau 336.
 Moissan u. Smiles 477.
 Mond 634, 732.
 Morley 100, 120.
 Morse 572.
 Mosander 59, 606, 610.
 Möser u. Eidmann 399.
 Mosso 416, 421.
 Mousson 144.
 Muckerji 365.
 Mugdan 270, 271.
 Müller (Erich) 501.
 Müller (Erich) u. Friedberger 328.
 Müller v. Reichenstein 737.
 Munkert 697.
 Munktell 712.
 Murdoch 445.
 Muthmann 661.
 Muthmann u. Hofer 173.
 Muthmann u. Nagel 662.
 Mylius u. Meusser 398.
 Mylius u. Wrochem 657.
- N.**
- Nagel u. Muthmann vgl. Muthmann u. Nagel.
 Napoleon III. 589.
 Natterer 94, 121.
 Naumann 86.
 Nef 420, 462, 469.
 Nernst 45, 50, 447, 612, 728.
 Nernst u. v. Wartenberg 721.
 Nessler 216, 583.
 Neubauer 733.
 Neumann 652.
 Neville u. Heycock vgl. Heycock u. Neville.
 Newbury-Vautin 712.
 Newland 744.
 Newton 7, 691.
 Nilson 594, 606.
 Nölting u. Feuerstein 340.
 Nölting u. Grandmougin 207.
 Nordenskjöld 227, 662.

Norton 59.
Nowak 576.
Noyes 100, 149.

O.

Oberbeck 17.
Öchsner de Coninck 406.
Oddo 259, 260, 330, 359.
Oddo u. Serra 358.
Ogg 581.
Ohm 43.
Olszewski 96, 111, 131,
XXVI.
Olziewski u. Wroblewski
vgl. Wroblewski u. Ol-
szewski.
Orfila 323.
Ostwald 41.
Otsuki 156.
Öttel 134, 135.
Ozonf 411.

P.

Paal u. Amberger 722.
Paalзов 17.
Palmaer 576.
Palmieri 227.
Pannain u. Paternò vgl.
Paternò u. Pannain.
Panting u. Wade vgl. Wade
u. Panting.
Paracelsus 118, 583.
Parkes 572, 675.
Parr 454.
Paternò u. Pannain 506.
Patten u. Mott 519, 535.
Pattinson 675.
Pawlewski 309.
Paxmann 507.
Pechmann 210, 463.
Peligot 657, 666.
Pellini 736.
Penfield 484.
Penzoldt u. Fischer vgl.
Fischer u. Penzoldt.
Perrot 459.
Petavel u. Hutton vgl.
Hutton u. Petavel.
Petit u. Dulong vgl. Dulong
u. Petit.
Pettenkofer 245, 401.
Petersson 594.
Pfaff 320.
Pfaundler u. Schnegg 265.
Pfeffer 38, 76.
von der Pfordten 608, 692.
Philips 708.
Piccard 552.
Piccini 730, 741.
Pictet 95, 123.
Pictet u. Genequand 176.

Piloty u. Stock 377, 383.
Piorry 421.
Pissarjewsky u. Melikoff
vgl. Melikoff u. Pissar-
jewsky.
Plato 52, 99.
Plato u. Ruff vgl. Ruff u.
Plato.
Plattner 268, 712.
Plinius 409, 410, 418.
Plücker 37, 126, 225, 590.
Pollacci 117.
Pollock 712.
Poppenberg u. Stock vgl.
Stock u. Poppenberg.
Pott 685.
Precht 156, 566, 592.
Precht u. Runge vgl. Runge
u. Precht.
Preston 45.
Priestley 99, 100, 130, 164,
192.
Pringsheim 32.
Prior 479.
Proust 386, 688.
Prudhomme 564.
Prütz 243.

Q.

Quincke 634.

R.

Ramsay 40, 79, 138, 188,
227, 413, 613.
Ramsay u. Rayleigh vgl.
Rayleigh u. Ramsay.
Ramsay u. Shields 43, 75,
193, 732.
Ramsay u. Soddy 224.
Ramsay u. Travers 192,
232, 234.
Raschig 189, 263.
Rathenau 539.
Rây 579
Raydt 411.
Rayleigh 100, 120, 233.
Rayleigh u. Ramsay 233.
Réaumur 30.
Rebs 277.
Recklinghausen 356.
Regnault 120.
Reich 602.
Reichenstein vgl. Müller
v. Reichenstein.
Reinhold 321.
Reppert u. Erdmann vgl.
Erdmann u. Reppert.
Retgers 694.
Rey 99.
Rhein 611.
Richards u. Cooke vgl.
Cooke und Richards.

Richards und Wells 290.
Richardson 187.
Richter 602.
Biegler 210.
Riehm 219.
Riesenfeld 657.
Rimbach 575.
Rimini 210.
Rinmann 644.
Rinne 560, 587.
Rinne u. Descloizeaux vgl.
Descloizeaux u. Rinne.
Rissom u. Curtius vgl. Cur-
tius u. Rissom.
Ritter 151.
Rivals u. Baubigny vgl.
Baubigny u. Rivals.
de la Rive 116.
Rivière 313.
Bohmer 383, 392.
Rohn u. Gutbier vgl. Gut-
bier u. Rohn.
Rozeboom 288.
Roscoe 614.
Rose 138, 589, 615, 684.
Rose (Valentin) 531.
Rosenheim u. Liebknecht
327.
Rosse 691.
Rossel u. Frank 361.
Rossi u. Kohlschütter vgl.
Kohlschütter u. Bossi.
Rösler 392, 459, 730.
Rothmund 43.
Rübel 595.
Rurburg 572.
Ruff 243, 281, 329.
Ruff u. Albert 479.
Ruff u. Eisner 664.
Ruff u. Fischer (G.) 309.
Ruff u. Geisel 564.
Ruff u. Plato 608.
Ruff u. Winterfeld 319.
Ruhmkorff 45, 126.
Rumford 446, 712.
Runge u. Precht 560.
Russ 290.
Russel u. Dixon vgl. Dixon
u. Russel.
Rutherford 45, 164.
Rutherford u. Brooks 560.

S.

Sabatier u. Senderens 188,
642.
Sachs 602.
Sainte-Claire Deville vgl.
Deville.
Salet 187.
Salkowski u. Hittorf vgl.
Hittorf u. Salkowski.

Salzer 351.
 Sand 642.
 Sattler 707.
 Say 17.
 Schacherl u. Garzarolli-
 Thurnlackh vgl. Gar-
 zarolli-Thurnlackh u.
 Schacherl.
 Schaum 253.
 Scheel 142, 577.
 Scheele 99, 148, 164, 290,
 336, 344, 409, 562, 652,
 661, 664, 706.
 Scheffer 723.
 Schenck 43, 259, 342.
 Schenck u. Buck 358.
 Schestakoff 208.
 Schieber 651.
 v. Schilling u. Vorländer vgl.
 Vorländer u. v. Schilling.
 Schlippe 390, 530.
 Schnegg u. Pfaundler vgl.
 Pfaundler u. Schnegg.
 Schönbein 108, 116, 653.
 Schröder 691.
 Schrötter 344.
 Schuller 378.
 Schwankhard 336.
 Schweitzer 704.
 Scopoli 336.
 Scott 377.
 Scott 163, 736.
 Sebaldt u. Hantzsch vgl.
 Hantzsch u. Sebaldt.
 Seftström 614.
 Seger 32.
 Seidel u. Hempel vgl. Hem-
 pel u. Seidel.
 Selckmann 524.
 Sell 142, 577.
 Senderens u. Sabatier vgl.
 Sabatier u. Senderens.
 Sennert 65.
 Senter vgl. Travers u.
 Senter sowie Travers,
 Senter u. Jaquerod.
 Serra u. Oddo vgl. Oddo
 u. Serra.
 Setterberg 512, 538.
 Seubert u. Meyer vgl.
 Meyer u. Seubert.
 Shields u. Ramsay vgl.
 Ramsay u. Shields.
 Sidot 560, 573.
 Siebert u. Kühn 474.
 Siebert u. Stock vgl. Stock
 u. Siebert.
 Siedentopf 37, 528.
 Siemens 441, 451, 452 und
 Beilage II.
 Silbermann u. Favre vgl.
 Favre u. Silbermann.

Silva, Ferreira da 634.
 Simon (L. J.) 228.
 Simon (P. L.) 151.
 Simpson 468.
 Sloane 413.
 Smiles u. Moissan vgl.
 Moissan u. Smiles.
 Smith u. Holmes 252.
 Smithells 363.
 Soddy u. Ramsay vgl. Ram-
 say u. Soddy.
 Solvay 532.
 Soret 112, 114.
 Spiegel u. Maas 668.
 Spring 140, 155.
 Städel 155.
 Stahl 52, 99, 184.
 Stapler u. Ahrens vgl.
 Ahrens u. Stapler.
 Stas 57, 64, 100.
 Staudenmaier 405, 736.
 Stavenhagen 663.
 Stefan 27.
 Steiger u. Clarke vgl. Clarke
 u. Steiger.
 Stevenson 90, 401.
 Stock u. Doht 388.
 Stock u. Guttman 385.
 Stock u. Piloty vgl. Piloty
 u. Stock.
 Stock u. Poppenberg 400.
 Stock u. Siebert 379.
 Stock u. Thiel 356.
 Stokes 360, 629.
 Street u. Girard vgl. Gi-
 rard u. Street.
 Strömer 30.
 Stromeyer 575.
 Strüver 651.
 lo Surdo 57.
 Süas 163.

T.

Tafel 523.
 Tammann 529.
 Tammann u. Gürtler vgl.
 Gürtler u. Tammann.
 Tanatar 207, 208, 694.
 Targioni 409.
 Taylor 316, 464.
 Tennant 409, 723, 737.
 Tervet 113.
 Tessié du Motay 104, 650.
 Theel u. Witt vgl. Witt u.
 Theel.
 Thénard 158, 290, 336, 395,
 545, 644.
 Theophrast 378.
 Thiel 602.
 Thiel u. Stock vgl. Stock
 u. Thiel.

Thiele 207, 210
 Thiele u. Dent 419.
 Thierry 235.
 Thiesen 142, 577.
 Thilorier 418.
 Thomas 188, 604.
 Thomas u. Izart vgl. Izart
 u. Thomas.
 Thomsen 100, 119, 120,
 327, 588.
 Thomson 45, 49, 50, 704.
 Thorpe 478.
 Thurnlackh vgl. Garzarolli-
 Thurnlackh.
 Tibirica u. Merz vgl. Merz
 u. Tibirica.
 Tickle 113.
 Traube 270.
 Travers 131, 226, 549.
 Travers u. Jaquerod 121,
 228.
 Travers u. Ramsay vgl.
 Ramsay u. Travers.
 Travers u. Senter 435.
 Travers, Senter u. Jacque-
 rod 32, 96, 226.
 Treadwell 573.
 Treubert u. Vanino vgl.
 Vanino u. Treubert.
 Tripler 239.
 Troost 111, 360.
 Troost u. Hautefenille 732.
 Troschel 261.
 Truchot 664.
 Tschermak 475, 570.
 Turnbull 636.
 Twynam 627.

U.

Uhlenhuth 222.
 Unger 575.
 v. Unruh u. Erdmann vgl.
 Erdmann u. v. Unruh.

V.

Valenta u. Eder vgl. Eder
 u. Valenta.
 Valentin 37.
 Valentin Rose vgl. Rose.
 Valentinus, Basilius vgl.
 Basilius Valentinus.
 Van der Bellen vgl. van
 der Bellen.
 Van der Waals vgl. van
 der Waals.
 Vanino 202, 718.
 Vanino u. Gans 561.
 Vanino u. Hauser 678, 696.
 Vanino u. Treubert 684,
 709.

- Van 't Hoff vgl. van 't Hoff. Weber (L.) 446.
 Vater 550. Wedekind 335.
 Vanquelin 585, 660. Weeren 645.
 Vernadsky 476. Weigert 542.
 Vezes 726. Weinhold 77, 78, 131, 236,
 Vidal 356. 237, 240, 242, 380.
 Vigouroux 471, 708. Weinland 334, 743.
 Villiger u. v. Baeyer vgl. Weinland u. Feige 392.
 v. Baeyer u. Villiger. Weisbach 484.
 Vogel (H. W.) 667. Weiss 86.
 Vogel (R.) 715. Weissberg u. Engler vgl.
 Vögelen 484. Engler u. Weissberg.
 Volta 507. Weldon 159, 647.
 Von der Pfordten vgl. Wells u. Richards vgl.
 von der Pfordten. Richards u. Wells.
 Vorländer u. v. Schilling Werner 274.
 305. Werner u. Gubser 658.
- W.**
- Waage u. Guldberg vgl. Wheatstone 511.
 Guldberg u. Waage. Wibel 685.
 van der Waals 36. Wichelhaus 274.
 Wade u. Panting 419. Widmannstätten 617.
 Walden 113, 256, 378. Wiede 657.
 Walden u. Centnerszwer Wien u. Holborn vgl. Hol-
 256. born u. Wien.
 Walter 404. Will u. Fresenius vgl. Fre-
 Wanklyn u. Carius 625. senius u. Will.
 Warburg 164. Williamson 636.
 Warburg u. Kundt vgl. Wills 736.
 Kundt u. Warburg. Willson 548, 549.
 v. Warfenberg u. Nernst Wilson 117.
 vgl. Nernst u. v. Warten- Winkler (Cl.) 262, 268, 278,
 berg. 395, 484, 485, 617.
 Winkler (L. W.) 94, 192,
 236.
- Winterfeld u. Buff vgl. Ruff u. Winterfeld.
 Wirbelauer u. Blix vgl. Blix u. Wirbelauer.
 Wislicenus (H.) 591. Wislicenus (W.) 207.
 Witt u. Theel 609. Wittenet 707.
 Wöhler (Fr.) 339, 395, 472, 549, 585, 589, 692, 731.
 Wöhler (Fr.) u. Liebig vgl. Liebig u. Wöhler.
 Wöhler (L.) 534, 723.
 Wöhler (P.) 539.
 Wohlwill 501.
 Wolf u. Diels vgl. Diels u. Wolf.
 Wollaston 723, 737.
 Wood 684, 723.
 Woulfe 128, 129, 380, 422, 449.
 Wroblewsky 96, 415.
 Wroblewski u. Olszewski 357.
 v. Wrochem u. Mylius vgl. Mylius u. Wrochem.
 Wunder 212.
- Z.**
- Zelinsky 732.
 Zsigmondy 713.

garithmen.

Logarithmen.



Gewicht
analyt.
Rechnungen

Chemische Rechentafel.

Beilage I

zur vierten Auflage von

Erdmanns Lehrbuch der anorganischen Chemie.

Maß-
analyt.
Rechnungen

Gas-
analyt.
Rechnungen

Inhalt.

Logarithmen	Seite 2
Atomgewichte	„ 4
System der Grundstoffe (abgerundete Atomzahlen)	„ 4
Konstanten zur Analysenberechnung	„ 5
Erläuterungen und Notizen	„ 6
Antilogarithmen	„ 7

Umrechnung
der Atom-
gewichte

Braunschweig

Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn

1906.

Konstanten zur Analysenberechnung.

2	2	3				
2	2	3	Sauerstoff und Sauerstoff.			
2	2	3	= 1,00, O = 15,88.			
1	2	3	Sauerstoffgas wiegt unter Normal-			
1	2	3	bedingung 0,08995 g; bei der absoluten			
1	2	3	$T = t + 273^{\circ}$ und b mm Druck			
1	2	3	Sauerstoff wiegt: $0,08995 \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{b}{760}$			
1	2	3	Sauerstoffgas wiegt: $1,4292 \cdot \frac{273}{T} \cdot \frac{b}{760}$			
1	2	3	Luft wiegt. unter Normalbedin-			
1	2	3	gung 10 g.			
1	2	3	O_2	O_3	O_4	O_5
1	2	3	76	47,64	63,52	79,40
1	2	2	O_7	O_8	O_9	O_{10}
1	2	2	15	127,03	142,91	158,79
1	2	2	1 aq	3 aq	4 aq	5 aq
1	2	2	2,76	53,64	71,52	89,40
1	2	2	1 aq	8 aq	9 aq	10 aq
1	2	2	15	143,03	160,91	178,79.
1	2	2	Kohlenstoff, N = 13,93.			
1	2	2	N_2	N_3	N_4	N_5
1	2	2	4	27,86	41,79	55,72
1	2	2	2	69,65		
1	2	2	Sauerstoffbestimmung.			
1	2	2	Gewicht der angewandten Sub-			
1	2	2	stanz bei der absoluten Temperatur			
1	2	2	$t + 273^{\circ}$ und b mm Druck über			
1	2	2	einem Kalilauge (spez. Gew. 1,22)			
1	2	2	aus aufgefängene Gasvolumen,			
1	1	2	berechnen den Prozentgehalt x aus			
1	1	2	Formel: $\lg(b - s) + ,8525 - (\lg s + \lg T)$			
1	1	2	Werte für s .			
1	1	2	s^{50}	s^{100}	s^{150}	s^{200}
1	1	2	2	7,3	10,2	10,9
1	1	2	s^{180}	s^{190}	s^{200}	s^{220}
1	1	2	1,3	13,1	14,0	19,0.
1	1	2	Schwefel und Chlor.			
1	1	2	= 31,82, Cl = 35,18.			
1	1	2	S_2	SO_2	SO_3	SO_4
1	1	2	378	63,64	63,58	79,46
1	1	2	4	95,34		
1	1	2	Cl_2	Cl_3	Cl_4	Cl_5
1	1	2	31	70,36	105,54	140,72
1	1	2	4	175,90.		

Kohlenstoff, C = 11,91.					
C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	
11,91	23,82	35,73	47,64	59,55	
C_6	C_7	C_8	C_9	C_{10}	
71,46	83,37	95,28	107,2	119,1	
C_{11}	C_{12}	C_{13}	C_{14}	C_{15}	
131,0	142,9	154,8	166,7	178,6	
C_{16}	C_{17}	C_{18}	C_{19}	C_{20}	
190,6	202,5	214,4	226,3	238,2	
CO	CO ₂	CO ₃	NO ₂	NO	
27,79	43,67	59,55	45,68	61,56	
Elementar-		$\lg \frac{H_2}{H_2O} = ,0487$		$\lg \frac{C}{CO_2} = ,4$	
analyse:					
Kalium und Natrium.					
K = 39,10, Na = 22,99.					
$\lg \frac{K_2}{K_2CO_3} = ,7580$		$\lg \frac{K_2}{K_2SO_4} = ,6523$		$\lg \frac{K_2}{K_2PtCl_6} = ,5$	
$\lg \frac{Na_2}{Na_2SO_4} = ,5110$		$\lg \frac{Na}{NaCl} = ,5956$		$\lg \frac{Na_2}{Na_2CO_3} = ,4$	
Calcium und Magnesium.					
Ca = 40,08, Mg = 24,31.					
$\lg \frac{Ca}{CaO} = ,8641$		$\lg \frac{Ca}{CaCO_3} = ,6025$		$\lg \frac{Ca}{CaSO_4} = ,5$	
$\lg \frac{Mg}{MgO} = ,7807$		$\lg \frac{Mg}{MgSO_4} = ,9059$		$\lg \frac{Mg}{Mg_2P_2O_7} = ,8$	
Härte eines Wassers ist n Grad, wenn 100ccm Wasser n mg CaO enthalten. Magnesia ist auf ihr Kalkäquivalent umzurechnen: $\lg \frac{CaO}{MgO} = ,14$					
Daten für einige Schwermetalle.					
$\lg \frac{Ba}{BaSO_4} = ,7698$		$\lg \frac{Zn}{ZnO} = ,9049$		$\lg \frac{Hg}{HgS} = ,9$	
$\lg \frac{Fe_2}{Fe_2O_3} = ,8447$		$\lg \frac{Ag}{AgCl} = ,8766$		$\lg \frac{Cu}{CuO} = ,9$	
Umrechnung zur Wasserstoffeinheit					
$\lg \frac{15,88}{15,96} = ,9978$		$\lg \frac{15,88}{16} = ,9967$			

Größenordnungen der Geschwindigkeiten

(auf der Tafel rot verzeichnet).

Wege, die Licht, Elektrizität und Schall in gegebenen Zeiten zurücklegen.

- L^j = Lichtjahr $9,5 \cdot 10^{12}$ km,
L^t = Lichttag 25 920 Mill. km,
Lst = Lichtstunde 1080 Mill. km,
L^m = Lichtminute 18 Mill. km,
L^s = Lichtsekunde (gewöhnliches Maß der Lichtgeschwindigkeit)
300 000 km,
E^s = Elektrizitätsgeschwindigkeit in Eisendraht nach Siemens
244 000 km,
S^t = Schalltag = 28 000 km,
S^s = Schallsekunde 330 m.

die die Planeten, Sonne und Mond in ihrer Bahn pro Sekunde zurücklegen.

- Me = Merkur 69, V = Venus 34,6, E = Erde 29,5 km,
Ma = Mars 23,9, J = Jupiter 12,9, So = Sonne 12 km,
Sa = Saturn 9,5, U = Uranus 6,7, N = Neptun 5,4 km,
Mo = Mond (um die Erde) 163 m.

Rotationsgeschwindigkeit, gemessen am Äquator.

- J¹ = Geschw. eines Punktes des Jupiteräquators 12,4 km,
O₂ = " " " " Erdäquators 0,465 km.

Geschwindigkeit der Gasmoleküle bei 0° Temperatur.

- H₂ = Wasserstoff 1859 m,
N₂ = Stickstoff oder Kohlenoxyd 497, O₂ = Sauerstoff 465,
CO₂ = Kohlensäure 396 m.

Anfangsgeschwindigkeit der Geschosse.

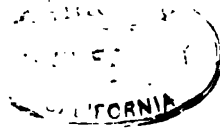
- G⁸⁸ = Infanteriegewehr Modell 88 (Kaliber 7,9 mm) 620,
G^κ = Guedesgewehr (österr.) 530, G¹ = Langgranate der 15 cm Ring-
kanone 500, G^w = Werndlgewehr (österr.) 438, G^m = Mauser-
gewehr 435 m.

Verschiedene irdische Geschwindigkeiten.

- Sturm 50, N^v = Nervenerregung 30, Z = Schnellzug 22, R = Renn-
pferd 12,
F = Fußgänger 1,6 m.

Konstanten der Massenanziehung.

- g = Beschleunigung durch die Schwerkraft 9,8 m,
j = spezifische Anziehungskonstante 66 *mm*.





!

13

4

YC 21800

Re

Erdmann
153448
8D151
E7
1906

