Frholz.

Leitfaden der Chemie

insbesondere zum

Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten

von

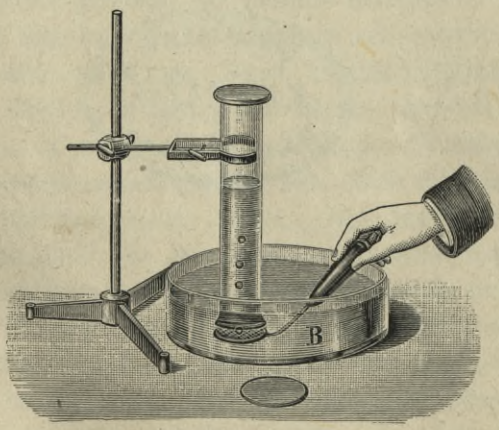
Dr Heinrich Baumhauer,
Professor an der Universität zu Freiburg in der Schweiz.

Erster Teil.

Anorganische Chemie.

Fünfte Auflage.

Mit 34 in den Text gedruckten Abbildungen.



Freiburg im Breisgau. 1907.
Herdersche Verlagshandlung.
Berlin, Karlsruhe, München, Straßburg, Wien und St Louis, Mo.

Buchdruckerei der Herderschen Verlagshandlung in Freiburg.

Vorwort zur ersten Auflage.

Ohne den Wert der auch in die Lehrbücher der Chemie mehr und mehr Eingang findenden rein induktiven Methode zu verkennen, glaube ich behaupten zu dürfen, daß in gewissen Fällen die systematische Behandlung dieser Wissenschaft den Vorzug verdiene. Dies wird namentlich für solche Schulen gelten, wo die Chemie die Stelle einer Hilfswissenschaft einnimmt, und wo es darauf ankommt, den Schüler möglichst bald so weit zu bringen, daß er im stande ist, das Erlernte auf die in andern Disziplinen zur Sprache kommenden Verhältnisse anzuwenden. So schien es mir denn, daß für den chemischen Unterricht an einer landwirtschaftlichen Lehranstalt — wobei ich hauptsächlich die Landwirtschaftsschulen und mehrklassigen Ackerbauschulen im Auge hatte — die systematische Behandlung des Lehrstoffes die geeignetste sei: einerseits ermöglicht sie ein verhältnismäßig rasches Eindringen in den Gegenstand und anderseits erleichtert sie die Übersicht über das Ganze. Damit ist nicht ausgeschlossen, daß hie und da auch induktiv verfahren werden könne. Dies gilt besonders von der Einleitung, in welcher ich die notwendigsten Grundbegriffe möglichst kurz und bestimmt zu entwickeln versucht habe. Diese Einleitung ist, worauf ich speziell aufmerksam machen möchte, recht langsam und schrittweise durchzunehmen; sie wird dann ohne zu große Schwierigkeit von dem Schüler verstanden werden und eine feste Grundlage für das Folgende bilden. Die Valenz der Elemente wird erst nach Besprechung des Wasserstoffs, das Allgemeine über Säuren, Salze und Säure-Anhydride nach der Schwefelsäure behandelt. Auch die Basizität der Säuren, der Unterschied zwischen neutralen und sauren Salzen usw. finden bei passender Gelegenheit ihre Stelle. So bemühte ich mich, den Schüler vor und nach in das Speziellere einzuführen.

Von Nutzen für die Übersicht über die Verbindungen einer Elementgruppe und für die Einprägung der wichtigsten Formeln dürfte die tabellarische Zusammenstellung sein, welche jeder einzelnen Gruppe vorausgeht.

Besondere Rücksicht wurde natürlich auf die landwirtschaftliche Bedeutung der Elemente und Verbindungen resp. auf die Beziehungen derselben zu den Pflanzen und Tieren genommen. Wo es notwendig schien, wurde ein eigener kurzer Abschnitt hierüber beigefügt.

Die anzustellenden Versuche sind nur so weit beschrieben, als es zur Unterstützung des Gedächtnisses des Schülers erforderlich ist; nur in wenigen Fällen sind Vorsichtsmaßregeln angegeben, da das Büchlein ja nicht den Zweck hat, zur eigenen Vornahme von Experimenten anzuleiten.

Schließlich möchte ich noch betonen, daß vorliegendes Werkchen nicht zum Selbstunterrichte bestimmt ist, und daß ich mich dementsprechend in manchen Punkten auf kurze Andeutungen beschränken konnte, deren weitere Ausführung da, wo sie wünschenswert erscheint, dem Lehrer überlassen bleiben muß. Anderseits wird es möglich sein, einzelnes, was für die betreffende Schule zu weit geht, wegzulassen.

Lüdinghausen, im Oktober 1884.

Vorwort zur zweiten Auflage.

Bei der Bearbeitung der neuen Auflage war ich zunächst bestrebt, die Einleitung noch einfacher und verständlicher zu gestalten und damit einem mehrfach geäußerten Wunsche zu entsprechen. Ich habe dieselbe zu dem Zwecke vollständig umgearbeitet. Auch habe ich, dem Vorschlage eines einsichtigen Rezensenten folgend, den für den Anfänger schwierigen Übergang von dem älteren Äquivalenzbegriff zur Atomtheorie dadurch vermieden, daß ich die Grundzüge der letzteren an der betreffenden Stelle der Einleitung in den Vordergrund stellte und davon das Gesetz der multiplen Proportionen ableitete. Das Nähere über diesen Gegenstand wird später für fortgeschrittenere Schüler in dem Abschnitt „Volumtheorie“ gegeben für den Fall, daß der Lehrer überhaupt dieses schwierige Kapitel eingehend durchnehmen will.

Ferner habe ich mich noch mehr wie in der ersten Auflage bemüht, speziellere Angaben später an passender Stelle einzuschalten. Die neueren Forschungen, namentlich hinsichtlich der für den zukünftigen Landwirt wichtigen Dinge, wurden tunlichst berücksichtigt, wie eine aufmerksame Durchsicht des Werkchens lehren wird.

Daß ich bei den einzelnen Elementen (z. B. Wasserstoff, Sauerstoff, Chlor) und den wichtigsten Verbindungen (z. B. Säuren) nicht, wie es in einer Besprechung gewünscht wurde, die experimentelle Darstellung mehr in den Vordergrund gestellt habe, ist nicht so zu verstehen, als halte ich es für zweckmäßig, beim Vortrage genau den im Buche verfolgten Weg einzuschlagen. Das Buch soll dem Schüler einen Anhalt für das häusliche Studium bieten, und dazu scheint mir die Anordnung nach Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften die zweckmäßigste zu sein. Im Unterrichte selbst hingegen wird der Lehrer zuerst das betreffende Element oder die Verbindung darstellen und damit die wichtigsten Versuche ausführen. Dazu kann er sich aber der einen oder der andern angegebenen Methode bedienen und würde wahrscheinlich nicht wünschen, in dieser Beziehung an eine bestimmte Angabe des Buches gebunden zu sein. Erst nachdem er den Schüler mit den Haupteigenschaften des betreffenden Stoffes bekannt gemacht hat, wird er — so ist es meine Absicht — den letzteren systematisch nach Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften besprechen. Diesen Weg, welchen ich selbst seit Jahren verfolge, halte ich für den richtigen: der Schüler wird daraufhin nach dem Leitfaden zu Hause leicht studieren können. So wird auch dem Lehrer die wünschenswerte Freiheit der Bewegung gelassen, welche man — wie ich gleichfalls aus eigener Erfahrung weiß — leicht vermißt, wenn man, nach einem rein induktiven Lehrbuche unterrichtend, jedesmal wieder genau den einmal von dem Verfasser des Buches gewählten und bis ins Detail ausgearbeiteten Weg einschlagen und einhalten muß.

Lüdinghausen, im Februar 1892.

Vorwort zur fünften Auflage.

Diese neue Auflage unterscheidet sich insbesondere dadurch von der vorigen, daß nunmehr, womit ich nicht länger glaubte zurückhalten zu dürfen, die ältere dualistische Benennung der Salze durch die jetzt übliche ersetzt wurde. Indessen wurde in den betreffenden Überschriften sowie auch sonst an passenden Stellen im Texte die ältere Benennung in Klammern beigefügt, um so möglichst den Zusammenhang mit den früheren Auflagen zu erhalten. Hierdurch häufen sich allerdings, wie es ein solcher

Übergang bedingt, stellenweise die verschiedenen Namen, allein anderseits ist dadurch die Möglichkeit gegeben, daß die vorige Auflage neben dieser neuen benutzt werden kann.

Eine kleine Vermehrung hat der Inhalt des Buches durch Hinzufügung eines kurzen, anhangsweise beigegebenen Abschnittes über das periodische System der Elemente erfahren.

Hinsichtlich der jetzt im Vordergrunde der Forschung stehenden Erscheinungen der Radioaktivität und des sog. Atomzerfalles habe ich insbesondere mit Rücksicht auf die Definition von Element und Atom und bei der Besprechung des Radiums einige Sätze beigefügt, indem ich es im übrigen dem Lehrer überlassen möchte, über diese noch im vollen Flusse der Entwicklung befindlichen Fragen je nach Bedürfnis weitergehende Ausführungen zu machen. Es war auch noch möglich, während des Druckes eine kurze Angabe über die neuesten Entdeckungen Ramsays einzuschalten.

Freiburg i. d. Schweiz, im Oktober 1907.

Der Verfasser.

Inhaltsverzeichnis.

Einleitung.

Physikalische und chemische Erscheinungen, chemische Verbindungen, Elemente, Aufgabe der Chemie, Atom, Molekül, chemische Zeichen, Verwandtschaft.

1. **Physikalische und chemische Erscheinungen.** Während die Naturgeschichte uns mit den verschiedenen Naturkörpern (Tieren, Pflanzen und Mineralien) bekannt macht, indem sie dieselben beschreibt und die Merkmale angibt, woran man sie erkennen kann, beschäftigt sich die Naturlehre mit den mannigfaltigen, an den Körpern zu beobachtenden Veränderungen, welche man als Naturerscheinungen bezeichnet.

Ein jeder von uns hat häufig Gelegenheit, derartige Veränderungen wahrzunehmen, oder ist im stande, an bekannten Körpern solche Erscheinungen hervorzurufen. Einige Beispiele werden dies zeigen.

Wir wissen alle, daß ein Stein, losgelassen, aus der Höhe zur Erde herabfällt. Die Naturerscheinung, herbeigeführt durch die Anziehungskraft, welche die Erde auf alle Körper ausübt, besteht hier darin, daß der Stein seinen Ort ändert. — Schlagen wir eine Stimmgabel oder eine Glocke an, so nehmen wir einen Ton wahr. Die Stimmgabel oder die Glocke gerät aus der Ruhe in Schwingungen und teilt dieselben der Luft mit, indem sie darin die sog. Schallwellen erzeugt, welche unser Ohr treffen. Nach kurzer Zeit ist der Ton verklungen, die Stimmgabel oder die Glocke hat aufgehört zu schwingen. — Das bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Wasser erleidet bei starker Abkühlung eine auffallende Veränderung, indem es in einen festen Körper übergeht, welchen wir Eis nennen. Umgekehrt taut bei genügender Erwärmung das Eis wieder auf, es wird wieder zu Wasser. — Wenn man eine Glas- oder Siegellackstange mit einem wollenen Tuche reibt, so erhält dadurch die Stange die Eigenschaft, leichte Körperchen, wie Papier- oder Strohschnitzel, anzuziehen. Diese Anziehung schreiben wir einer bestimmten Kraft zu, der Elektrizität, welche durch die Reibung in der Stange erregt wurde. Jene Eigenschaft ist keine bleibende, sondern sie verliert sich nach kurzer Zeit wieder.

Bei den hier angeführten Naturerscheinungen erleiden die betreffenden Körper nur eine vorübergehende Veränderung ihres Zustandes; der Stein, das Wasser, der Stahl der Stimmgabel, das Glas und der Siegellack haben keine wesentliche Veränderung erfahren, sie sind geblieben, was sie vorher waren.

Wir beobachten aber auch noch ganz andere Veränderungen an den verschiedenen Körpern. Jeder weiß, daß, wenn man blankes Eisen einige Zeit der feuchten Luft aussetzt, dasselbe seinen Glanz verliert. Es bedeckt sich allmählich mit einer braunen, in dickerer Schicht abbröckelnden Substanz, welche wir Rost nennen. Dauert die Einwirkung der feuchten Luft lange genug, so kann alles Eisen in Rost verwandelt werden. Überzieht man hingegen das Eisen mit einer Ölschicht oder mit Firnis, wodurch man die Berührung desselben mit der Luft verhindert, so findet jene Veränderung nicht statt. Rost ist aber nicht mehr Eisen, er zeigt keine einzige Eigenschaft, woran wir Eisen erkennen. Das Eisen ist also in einen ganz neuen Stoff übergegangen. Ähnlich wie das Eisen verhält sich das Kupfer; an der feuchten Luft verliert es seinen Glanz und seine Farbe, es geht allmählich in einen ganz andern Stoff über, welchen man Grünspan nennt.

Sehr bekannt ist die Erscheinung des Verbrennens. Eine angezündete Wachskerze nimmt mehr und mehr ab, das Öl in der brennenden Lampe schwindet. Freilich sehen wir in diesem Falle nicht, was etwa aus dem Wachs der Kerze oder dem Öl der Lampe geworden ist, da die bei der Verbrennung entstehenden neuen Stoffe gasförmig sind und in die Luft entweichen; allein wir bezweifeln nicht, daß auch hier wesentliche Veränderungen der beiden genannten Körper stattgefunden haben.

Das Rosten des Eisens oder des Kupfers, das Verbrennen von Wachs oder Öl sind Erscheinungen, wobei die betreffenden Stoffe in ganz andere übergehen; sie beruhen nicht nur auf einer vorübergehenden Veränderung des Zustandes, sondern auf einer dauernden Veränderung des Stoffes.

Wir haben also zwei wesentlich verschiedene Arten von Naturerscheinungen kennen gelernt. Die ersteren bezeichnen wir als physikalische: mit ihnen beschäftigt sich der eine Zweig der Naturlehre, die Physik; die andern heißen chemische: mit ihnen befaßt sich der andere Zweig der Naturlehre, die Chemie. Chemische Erscheinungen sind demnach solche, welche auf einer stofflichen Veränderung der Körper beruhen.

2. **Einwirkung von Natrium auf Wasser.** Betrachten wir nun noch ein uns neues Beispiel einer chemischen Erscheinung etwas näher!

Man kennt ein Metall, Natrium, welches bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich ist und sich mit dem Messer schneiden läßt. Es ist leichter als Wasser und schmilzt schon bei mäßigem Erwärmen. Bringt man ein kleines, etwa linsengroßes Stückchen dieses Metalls auf Wasser[1], welches sich in einem weiten Gefäße befindet (Fig. 1), so sieht man, wie das Metall zu einer Kugel schmilzt, die auf dem Wasser zischend herumfährt, allmählich kleiner wird und verschwindet. Fängt man eine solche kleine Natriumkugel mit einem Löffel aus Drahtnetz auf und drückt sie unter einen mit Wasser ganz gefüllten und in Wasser umgekehrten Zylinder (Fig. 2), so bemerkt man, daß in dem Zylinder Gasblasen aufsteigen. Durch Wiederholung des Versuches kann man den Zylinder ganz mit dem farblosen Gase füllen. Schließt man dann den Zylinder unter Wasser mit einer Glasplatte und stellt ihn aufrecht, so kann man das Gas anzünden: dasselbe ist also brennbar. Dieses Gas werden wir später unter dem Namen Wasserstoff näher kennen lernen. Das in dem Gefäße B befindliche Wasser enthält jetzt einen weißen, salzähnlichen, ätzenden Körper gelöst, welchen man durch genügendes Abdampfen daraus gewinnen kann: Natriumhydroxyd oder Natron, eine Substanz, deren Auflösung die Fähigkeit besitzt, rote Lackmustinktur blau zu färben. Das Metall ist als solches nicht mehr wahrzunehmen. Dasselbe und ein Teil des Wassers haben aufeinander chemisch eingewirkt und dabei ihre besondern Eigenschaften vollständig eingebüßt, indem sie sich in neue Körper (Wasserstoff und

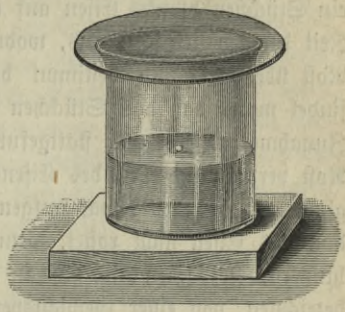


Fig. 1.

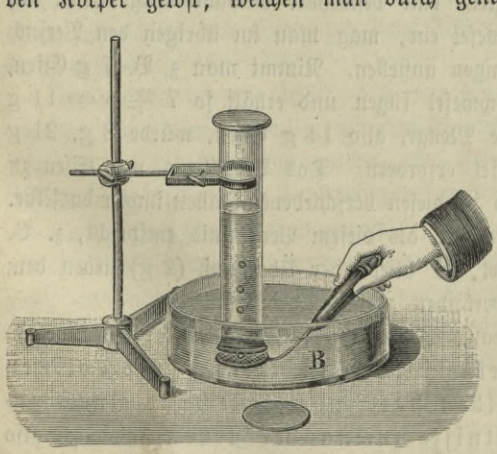


Fig. 2.

[1] Es ist notwendig, das Natriumstückchen durch Drücken zwischen Fließpapier sorgfältig von anhängendem Steinöl (worin das Metall aufbewahrt wird) zu befreien; andernfalls könnte bei der Einwirkung desselben auf das Wasser eine Explosion eintreten. Auch bedeckt man vorsichtshalber das Gefäß (Fig. 1) mit einer Gasplatte.

Natron) verwandelten. Die durch die heftige Einwirkung erzeugte Wärme verursachte das Schmelzen des Metalls.

3. Gewichtsverhältnisse bei chemischen Erscheinungen. Wägt man ein Stückchen blankes Eisen auf einer feinen Wage, setzt es hierauf längere Zeit der feuchten Luft aus, wodurch es sich mit einer dickeren Schicht von Rost überzieht, und bestimmt dann wiederum das Gewicht desselben, so findet man, daß das Stückchen schwerer geworden ist. Es hat also eine Zunahme an Materie stattgefunden. Wir müssen schließen, daß der in Rost verwandelte Teil des Eisens, indem er in diesen neuen Stoff überging, aus der Luft etwas aufgenommen habe, um so mehr, als wir wissen, daß das Eisen nicht rostet, wenn wir seine Berührung mit der Luft verhindern. Wir sehen also, daß die chemische Erscheinung, welche wir als Rosten bezeichnen, von einer Gewichtsveränderung begleitet ist.

Das Studium der Gewichtsverhältnisse bei den chemischen Erscheinungen ist für die Kenntnis derselben von der größten Bedeutung. Der folgende Versuch lehrt uns in dieser Hinsicht eine wichtige Gesetzmäßigkeit kennen.

Wenn man Eisenfeile oder Eisenpulver und feinpulverigen Schwefel (sog. Schwefelblumen) innig mengt und das Gemenge, etwa in einer Glasröhre erhitzt, so verwandelt sich dasselbe unter lebhaftem Erglühen in eine neue, bronzefarbene Substanz, welche in ihren Eigenschaften von Schwefel und Eisen wesentlich verschieden ist und Schwefeleisen genannt wird. Dabei wirkt nun stets eine bestimmte Gewichtsmenge Eisen auf eine bestimmte Menge Schwefel ein, mag man im übrigen den Versuch mit kleinen oder großen Mengen anstellen. Nimmt man z. B. 7 g Eisen, so muß man dazu 4 g Schwefel fügen und erhält so $7 + 4 = 11$ g Schwefeleisen. Die doppelte Menge, also 14 g Eisen, würde 8 g, 21 g Eisen würden 12 g Schwefel erfordern. Das Verhältnis von Eisen zu Schwefel (7 : 4) bleibt also in diesen verschiedenen Fällen immer dasselbe. Wendete man mehr Schwefel an, als diesem Verhältnis entspricht, z. B. auf 7 g Eisen 6 g Schwefel, so bliebe der Überschuß (2 g) neben dem gebildeten Schwefeleisen unverändert zurück.

Wir sehen hieraus, daß, wenn zwei Körper chemisch aufeinander einwirken, eine solche Einwirkung stets zwischen Gewichtsmengen derselben stattfindet, welche in einem unveränderlichen Verhältnisse zueinander stehen, wodurch also auch für jeden einzelnen Fall die Menge der dabei entstehenden neuen Stoffe eine bestimmte sein muß. Hiermit haben wir ein zweites wichtiges Merkmal der chemischen Erscheinungen kennen gelernt.

Dieses Ergebnis können wir auch auf die vorhin besprochene Erscheinung, die Einwirkung von Natrium auf Wasser, anwenden. Es wird

stets einer und derselben Gewichtsmenge Natrium bedürfen, um eine bestimmte Menge Wasserstoffgas aus Wasser zu entwickeln, und die Menge des dabei erhaltenen Natrons wird ebenfalls stets dieselbe sein.

Auch auf die Erscheinung des Rostens findet diese Gesetzmäßigkeit ihre Anwendung, indem gleiche Gewichtsmengen von Eisen, wenn sie vollständig in Rost übergegangen sind, eine gleiche Menge dieses neuen Stoffes liefern.

4. **Mechanisches Gemenge und chemische Verbindung.** Wenn man, wie wir es zum Zweck des vorigen Versuches getan haben, Eisenfeile und pulverigen Schwefel in einem Mörser innig mengt, so erhält man am Ende ein Pulver, welches bei oberflächlicher Betrachtung weder die äußeren Eigenschaften des Eisens noch jene des Schwefels zeigt, so daß man auf den ersten Blick wohl glauben könnte, es sei schon jetzt, also vor dem Erhitzen, aus beiden ein neuer Körper entstanden. Dem ist aber nicht so. Denn betrachtet man das scheinbar gleichförmige Pulver genauer unter der Lupe oder dem Mikroskop, so kann man leicht die einzelnen Schwefelteilchen von den Eisenteilchen unterscheiden. Übergießen wir dieses innige Gemenge von Schwefel und Eisen mit Wasser, so sehen wir, wie der leichtere Schwefel sich in dem Wasser verteilt und allmählich durch wiederholte Erneuerung des Wassers und Abgießen desselben von dem Eisen getrennt werden kann, welch letzteres als schwererer Körper am Grunde des Gefäßes liegen bleibt.

Das Eisen wird bekanntlich vom Magneten angezogen. So können wir denn auch durch wiederholtes Eintauchen eines Magneten in das Gemenge allmählich das Eisen von dem Schwefel, welcher nicht angezogen wird, trennen.

Es versteht sich von selbst, daß wir Eisen und Schwefel in jedem beliebigen Gewichtsverhältnisse miteinander mengen können. Ein solches Gemenge, welches seine Bestandteile, wie hier Eisen und Schwefel, vollkommen unverändert und selbständig nebeneinander enthält, bezeichnet man als ein mechanisches Gemenge.

Erst bei dem Erhitzen des Gemenges von Eisen und Schwefel entsteht, wie wir gesehen haben, daraus ein ganz neuer Körper, und es müssen Eisen und Schwefel, damit weder von dem einen noch von dem andern ein Überschuß bleiben soll, in dem Verhältnis von 7 : 4 gemischt werden. In diesem Verhältnis sind sie auch in der neuen Substanz, dem Schwefeleisen, enthalten.

Pulvern wir das erhaltene Schwefeleisen, so können wir weder mit Hilfe der Lupe oder des Mikroskops darin Eisen und Schwefel nebeneinander erkennen noch auch durch Schlämmen mit Wasser oder mit Hilfe des Magneten eine Trennung beider bewirken. Das Schwefeleisen ist ein durch und durch gleichartiger Stoff und verrät in seinen äußeren Eigen-

schaften in keiner Weise, daß es aus Schwefel und Eisen besteht. Eine solche Vereinigung verschiedener Stoffe bezeichnet man im Gegensatz zu einem bloß mechanischen Gemenge als eine chemische Verbindung.

Eine chemische Verbindung unterscheidet sich also von einem mechanischen Gemenge dadurch, daß sie einmal ganz andere Eigenschaften zeigt als die sie zusammensetzenden Bestandteile und zugleich diese Bestandteile stets nach demselben bestimmten Gewichtsverhältnisse enthält.

5. **Chemische Zerlegung. Elemente. Aufgabe der Chemie.** In den Beispielen einer chemischen Erscheinung, welche wir etwas näher kennen lernten, wirkten stets mehrere verschiedene Körper aufeinander ein und erzeugten dabei einen oder mehrere neue Körper. So entstand aus Schwefel und Eisen Schwefeleisen, aus Natrium und Wasser Natriumhydroxyd und

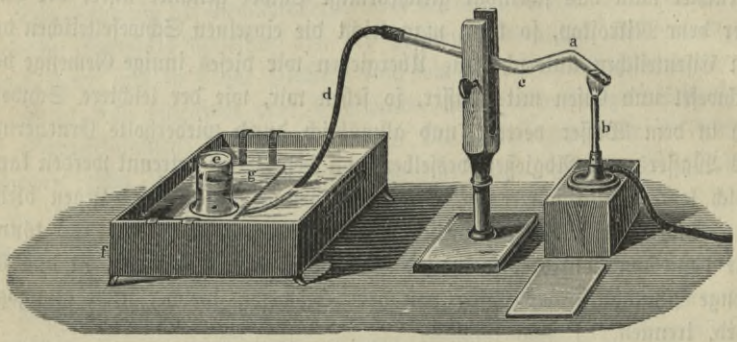


Fig. 3.

Wasserstoff. Wir können aber auch häufig aus einer Substanz allein durch eine chemische Zersetzung mehrere davon ganz verschiedene Körper erhalten. Erhitzt man z. B. rotes Quecksilberoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasröhre zum Glühen (Fig. 3), so zerfällt dasselbe geradeauf in metallisches Quecksilber, das sich an dem nicht heißen Teile c der Röhre ansetzt, und in ein farbloses Gas, Sauerstoff, welches aus der Röhre entweicht und in einem Glasgefäße über Wasser aufgefangen werden kann. Taucht man einen glimmenden Holzspan in dieses Gas, so fängt derselbe darin sofort lebhaft zu brennen an, ein einfaches Mittel, um den Sauerstoff zu erkennen. Daß im Quecksilberoxyd neben Quecksilber und Sauerstoff kein anderer Bestandteil mehr enthalten ist, geht daraus hervor, daß man umgekehrt durch Vereinigung von Quecksilber und Sauerstoff wieder Quecksilberoxyd erhalten kann.

Ein anderes schönes Beispiel einer chemischen Zerlegung ist das folgende. Das Wasser gehört ebenso wie das Quecksilberoxyd zu den

zusammengesetzten Körpern, es ist eine chemische Verbindung. Doch kann man es nicht auf so einfache Weise wie das Quecksilberoxyd durch Erhitzen in seine Bestandteile zerlegen. Es geht dabei in Dampf über, aber es gibt keinen neuen Körper ab, es zersetzt sich nicht. Außer der Wärme ist aber die Elektrizität eines der wirksamsten Mittel, wenn es sich darum handelt, eine chemische Verbindung zu spalten. Der elektrische Strom wirkt stets zersetzend auf flüssige Verbindungen ein, falls dieselben ihm den Durchgang gestatten. Leitet man denselben nun durch Wasser, welches zur Erhöhung der Leitungsfähigkeit mit etwas Schwefelsäure [1] versetzt wurde, indem die beiden Polplatten einer galvanischen Batterie in die mit dem Wasser gefüllten Schenkel des in Fig. 4 abgebildeten Apparates eintauchen, so bemerkt man, daß an beiden Platten Gasblasen aufsteigen. Man kann sich leicht davon überzeugen, daß sich an dem negativen Pole Wasserstoff, an dem positiven Sauerstoff entwickelt, indem das erstere Gas sich anzünden läßt, während in dem andern ein glimmender Span sich entflammt. Wir sind geneigt, aus dieser Beobachtung den Schluß zu ziehen, daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff zusammengesetzt sei. Dieser Schluß ist richtig, denn wenn man in einem hierzu geeigneten Apparate Wasserstoff und Sauerstoff mischt und das Gemisch entzündet, so sind nach der (unter Explosion stattfindenden) Verbrennung Wasserstoff und Sauerstoff verschwunden, und es hat sich Wasserdampf gebildet, welcher sich bei der Abkühlung zu Wassertropfen verdichtet.

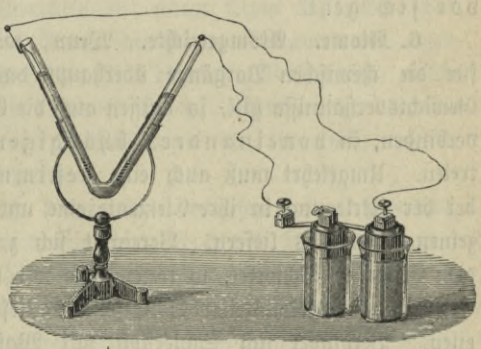


Fig. 4.

Wir sehen also, daß wir gewisse Substanzen in ihre Bestandteile zerlegen können, daß wir demnach im stande sind, vom Zusammengesetzten zum Einfacheren zu gelangen. Wir werden uns nun fragen: Wieweit kann man bei einer derartigen Zerlegung gehen? Lassen sich Quecksilber, Sauerstoff und Wasserstoff auch wieder in ungleichartige Bestandteile spalten, oder sind sie einfacher, nicht zusammengesetzter Natur?

---

[1] Die genauere Erklärung der Rolle, welche die Schwefelsäure dabei spielt sowie des Vorganges der hier stattfindenden Zersetzung wird erst später gegeben werden.

Bis jetzt ist es nun den Chemikern nicht gelungen, die genannten Stoffe in andere zu zerlegen. Man bezeichnet deshalb das Quecksilber, den Sauerstoff und den Wasserstoff als Grundstoffe oder Elemente und nennt so überhaupt alle diejenigen Stoffe, welche man chemisch nicht weiter zerlegen kann, welche also insofern die letzten Bestandteile der Körper bilden. Es sind deren gegen 80 bekannt (s. Tabelle der Elemente S. 11). Zu ihnen gehören alle Metalle, also auch Eisen, Kupfer und Natrium, ferner der Schwefel.

Es ist nun die Aufgabe der Chemie, die zusammengesetzten Körper in ihre Elemente zu zerlegen und umgekehrt durch Vereinigung der letzteren erstere darzustellen. Die Chemie hat zugleich die Gesetze zu ermitteln, nach welchen die Verbindung und die Trennung der Elemente vor sich geht.

6. Atome. Atomgewichte. Wenn, wie wir oben gesehen haben, für die chemischen Vorgänge überhaupt das Gesetz der unveränderlichen Gewichtsverhältnisse gilt, so müssen auch die Elemente, falls sie sich chemisch verbinden, in voneinander abhängigen Gewichtsmengen zusammentreten. Umgekehrt muß auch eine bestimmte Menge einer Verbindung bei der Zerlegung in ihre Elemente eine unveränderliche Menge jedes einzelnen Elementes liefern. Vereinigt sich z. B. das Element Eisen mit dem Elemente Schwefel, so treten, wie wir bereits wissen, 7 Gewichtsteile Eisen zu 4 Gewichtsteilen Schwefel und liefern 11 Gewichtsteile Schwefeleisen. Verbindet sich Sauerstoff mit Wasserstoff (s. vorige Seite) zu Wasser, so bilden sich stets aus 8 Gewichtsteilen Sauerstoff und 1 Gewichtsteil Wasserstoff 9 Gewichtsteile Wasser.

Umgekehrt zerfallen z. B. 107 Gewichtsteile Quecksilberoxyd beim Erhitzen stets in 99 Gewichtsteile Quecksilber und 8 Gewichtsteile Sauerstoff.

Man nimmt nun an, daß die Vereinigung der Elemente zwischen kleinsten, bei dem betreffenden Vorgange wirksamen Teilchen derselben stattfinde, welche Atome genannt werden. Diese Atome erleiden bei den verschiedenen chemischen Vorgängen (Verbindungen oder Zerlegungen), an welchen das betreffende Element beteiligt ist, keine weitere Zerteilung, sie bleiben also dabei ihrer Masse bezw. ihrem Gewichte nach unverändert[1]. Nun kann man zwar ein solches äußerst kleines Teilchen nicht für sich erhalten und deshalb auch nicht durch direkte Wägung ermitteln, welches absolute Gewicht, etwa in Teilen eines Grammes ausgedrückt, es besitzt. Man hat aber, wie wir späterhin (s. Volumtheorie)

[1] Siehe auch die Bemerkung auf S. 10.

sehen werden, gefunden, daß, wenn man das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als Einheit wählt, also = 1 setzt, man für die Atomgewichte der uns schon bekannten Elemente Sauerstoff, Schwefel, Eisen und Quecksilber folgende Zahlen erhält:

Sauerstoff = 16 Eisen = 56
Schwefel = 32 Quecksilber = 198.

Diese Zahlen sollen nur ausdrücken, daß ein kleinstes Teilchen oder Atom Sauerstoff 16mal, ein Atom Schwefel 32mal, ein Atom Eisen 56mal und ein Atom Quecksilber 198mal so schwer ist als ein Atom Wasserstoff. Sie geben somit nur das Verhältnis zwischen dem Gewichte eines Atoms Wasserstoff und demjenigen eines Atoms der andern Elemente, d. i. das relative Gewicht der Atome, an. Nun hat man ferner gefunden, daß bei der Vereinigung irgend zweier Elemente sich in der Regel etwa je ein Atom des einen Elementes mit einem Atom des andern verbindet oder auch wohl je zwei Atome des einen Elementes mit einem Atom des andern und dergleichen. Es sind dies also Verhältnisse, welche sich durch ganz einfache Zahlen darstellen lassen. Wenden wir das Gesagte auf die früher besprochenen Erscheinungen an, so wird uns die Bedeutung desselben leicht klar werden.

Wir wissen z. B., daß sich 7 Gewichtsteile Eisen mit 4 Gewichtsteilen Schwefel zu Schwefeleisen vereinigen. Die beiden Zahlen 7 und 4 stehen aber in demselben Verhältnisse zueinander, wie die Zahlen 56 und 32, welche wir oben als die Atomgewichte des Eisens und des Schwefels kennen lernten. Das Verhältnis 7 zu 4 geht bei der Multiplikation seiner beiden Glieder mit 8 in das Verhältnis 56 zu 32 über. Anstatt also zu sagen: 7 Gewichtsteile Eisen verbinden sich mit 4 Gewichtsteilen Schwefel, können wir ebensogut sagen: 56 Gewichtsteile Eisen verbinden sich mit 32 Gewichtsteilen Schwefel, oder was dasselbe ist, je ein Atom Eisen verbindet sich mit einem Atom Schwefel; denn wir drücken dadurch ganz dasselbe unveränderliche Gewichtsverhältnis aus.

Bei der Zerlegung von Quecksilberoxyd durch Erhitzen erhält man aus 107 Gewichtsteilen dieser Verbindung 99 Gewichtsteile Quecksilber und 8 Gewichtsteile Sauerstoff. Umgekehrt vereinigen sich 99 Gewichtsteile Quecksilber mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff zu Quecksilberoxyd. Die Zahlen 99 und 8 stehen aber in demselben Verhältnis zueinander, wie die Zahlen 198 und 16, das sind die Atomgewichte von Quecksilber und Sauerstoff; erstere gehen bei der Multiplikation mit 2 in letztere über. Anstatt also wieder zu sagen: 99 Gewichtsteile Quecksilber verbinden sich mit 8 Gewichtsteilen Sauerstoff, können wir ebensogut sagen: 198 Ge-

wichtsteile Quecksilber vereinigen sich mit 16 Gewichtsteilen Sauerstoff, oder: ein Atom Quecksilber vereinigt sich mit einem Atom Sauerstoff; das Gewichtsverhältnis ist das nämliche.

Betrachten wir endlich noch die Verbindung von Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser. Es vereinigen sich dabei 8 Gewichtsteile Sauerstoff mit 1 Gewichtsteil Wasserstoff. Durch Multiplikation mit 2 erhalten wir das Verhältnis: 16 Gewichtsteile Sauerstoff zu 2 Gewichtsteilen Wasserstoff. 16 ist nun die Zahl für das Atomgewicht des Sauerstoffs, 2 die doppelte Zahl für das Atomgewicht des Wasserstoffs. Hieraus folgt, daß sich bei der Bildung des Wassers ein Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff vereinigt.

Daß aber in der Tat die auf S. 8 angegebenen und hier benutzten Zahlen (Eisen = 56, Schwefel = 32 usw.) und nicht etwa Bruchteile oder Vielfache derselben die (auf Wasserstoff = 1 bezogenen) Atomgewichte der betreffenden Elemente darstellen, soll, wie gesagt, später ausführlicher gezeigt werden. Fassen wir das in diesem Abschnitte Gelernte noch einmal zusammen, so erhalten wir folgende beiden Sätze:

1. Unter dem Atomgewichte eines Elementes versteht man das Gewicht eines kleinsten, chemisch wirksamen Teilchens oder Atoms desselben, bezogen auf das Gewicht eines Atoms Wasserstoff als Einheit.

2. Die Atomgewichte der Elemente drücken die Gewichtsteile aus, nach denen oder deren einfachen Vielfachen die verschiedenen Elemente sich untereinander verbinden.

Während man bis vor kurzem jedes Element als einen unveränderlichen Stoff ansah, welcher ja auch aus einer chemischen Verbindung stets wieder als solcher abgeschieden werden kann, hat man in neuerer Zeit in einzelnen Fällen beobachtet, daß ein als Element betrachteter Stoff von selbst, wenn auch sehr langsam, einen andern Stoff abspalten kann, der nach seinem Verhalten ebenfalls als ein Element betrachtet wird. In einem solchen Verhältnis stehen, wie wir später sehen werden, Radium und Helium zueinander. Diese Tatsache hat man auf einen Zerfall der Atome des ersteren Elementes zurückgeführt, woraus folgt, daß ein solches Atom noch aus kleineren Teilchen zusammengesetzt sein muß. Da indessen dieser Zerfall von Atomen nicht unter dem Einflusse chemischer Kräfte eintritt und auch nicht willkürlich herbeigeführt oder beschleunigt werden kann, sondern nur von selbst (spontan) stattfindet, so können wir an unserer, auf die eigentlich chemischen Vorgänge gegründeten Definition der Atome und Elemente festhalten.

7. **Chemische Zeichen.** Um die verschiedenen Elemente, anstatt jedesmal durch den ausgeschriebenen Namen, in kürzerer und bequemerer Weise ausdrücken zu können, bedient man sich gewisser Zeichen und wählt dazu die Anfangsbuchstaben oder zwei Buchstaben ihrer lateinischen Namen. So

ist H das Zeichen für Wasserstoff, entnommen von dem lateinischen Namen Hydrogenium, O für Sauerstoff von Oxygenium, S für Schwefel von Sulphur. Diese Zeichen sollen aber nicht nur die Art des betreffenden Elementes, sondern zugleich ein Atom desselben ausdrücken. So stellt H 1 Gewichtsteil Wasserstoff, O 16 Gewichtsteile Sauerstoff, S 32 Gewichtsteile Schwefel dar. In der folgenden Tabelle sind die bis jetzt genauer bekannten Elemente mit ihrem Zeichen und Atomgewicht[1] aufgeführt und dabei die wichtigsten durch fetten Druck hervorgehoben:

Name.	Zeichen.	Atomgewicht.	Name.	Zeichen.	Atomgewicht.
Aluminium	Al	27	Lanthan	La	138
Antimon (Stibium)	Sb	119,5	Lithium	Li	7
Argon	Ar	39,5	**Magnesium**	Mg	24
Arsen	As	74,5	Mangan	Mn	54,5
Baryum	Ba	136,5	Molybdän	Mo	95,5
Beryllium	Be	9	**Natrium**	Na	23
Blei (Plumbum)	Pb	205,5	Neon	Ne	20
Bor	B	11	**Nickel**	Ni	58,5
Brom	Br	79,5	Niobium	Nb	93,5
Cäsium	Cs	132	Osmium	Os	189,5
Calcium	Ca	40	Palladium	Pd	105,5
Cerium	Ce	139	**Phosphor**	P	31
Chlor	Cl	35	Platin	Pt	193,5
Chrom	Cr	52	**Quecksilber** (Hydrargyr.)	Hg	198,5
Eisen (Ferrum)	Fe	55,5	Radium	Ra	223,5
Erbium	Er	164,5	Rhodium	Rh	102
Fluor	F	19	Rubidium	Rb	85
Gallium	Ga	69,5	Ruthenium	Ru	101
Germanium	Ge	72	**Sauerstoff** (Oxygenium)	O	16
Gold (Aurum)	Au	195,5	**Schwefel**	S	32
Helium	He	4	Selen	Se	78,5
Indium	In	114	**Silber** (Argentum)	Ag	107
Jod	J	126	**Silicium**	Si	28
Iridium	Ir	191,5	**Stickstoff** (Nitrogenium)	N	14
Kadmium	Cd	111,5	Strontium	Sr	87
Kalium	K	39	Tantal	Ta	181,5
Kobalt	Co	58,5	Tellur	Te	126,5
Kohlenstoff (Carbo)	C	12	Thallium	Tl	202,5
Krypton	Kr	81	Thorium	Th	231
Kupfer (Cuprum)	Cu	63	Titan	Ti	47,5

[1] Die Atomgewichte sind der Einfachheit wegen auf Ganze und Halbe der Einheit abgerundet. Aus demselben Grunde wurde in obiger Einleitung das Atomgewicht des Eisens gleich 56 (anstatt 55,5) und das des Quecksilbers gleich 198 (anstatt 198,5) gesetzt.

Name.	Zeichen.	Atomgewicht.	Name.	Zeichen.	Atomgewicht.
Uran	U	236,5	Xenon	Xe	127
Vanadin	V	51	Yttrium	Y	88,5
Wasserstoff (Hydrogen.)	H	1	Zink	Zn	65
Wismut (Bismutum) .	Bi	207	Zinn (Stannum) . . .	Sn	118
Wolfram	W	182,5	Zirkonium	Zr	90

8. **Chemische Formeln und Gleichungen.** Wollen wir jetzt mit Hilfe obiger Zeichen z. B. ausdrücken, daß sich 1 Atom (= 56 Gewichtsteile) Eisen mit 1 Atom (= 32 Gewichtsteilen) Schwefel zu Schwefeleisen verbindet, so schreiben wir einfach die Gleichung:

$$Fe + S = FeS.$$

Vor dem Erwärmen des Gemisches von Eisen und Schwefel sind die beiden Elemente nebeneinander und unverbunden vorhanden, demnach ihre Zeichen auf der linken Seite der Gleichung durch + getrennt; nach dem Erhitzen sind sie zur Verbindung Schwefeleisen zusammengetreten, ihre Zeichen demgemäß auf der rechten Seite der Gleichung dicht aneinandergerückt. Das Schwefeleisen erhält so die chemische Formel FeS. Dieselbe drückt zweierlei aus: 1. daß die Verbindung aus den beiden Elementen Eisen und Schwefel besteht, 2. daß sie diese beiden Elemente in dem Verhältnisse von 56 zu 32 enthält.

Gibt man von einer Verbindung bloß an, aus welchen Elementen sie besteht, so drückt man damit die qualitative Zusammensetzung derselben aus; gibt man aber zugleich an, wieviel von jedem Elemente in einer bestimmten Menge der Verbindung enthalten ist, oder in welchem Verhältnisse die Elemente in der Verbindung vorhanden sind, so bezeichnet man damit die quantitative Zusammensetzung der betreffenden Verbindung. Nach dem Gesagten gibt die Formel FeS sowohl die qualitative als auch die quantitative Zusammensetzung des Schwefeleisens an.

Ganz ähnlich wie die Bildung des Schwefeleisens können wir die des Wassers durch eine chemische Gleichung darstellen. Es verbinden sich 2 Atome (= 2 Gewichtsteile) Wasserstoff mit 1 Atom (= 16 Gewichtsteilen) Sauerstoff, also:

$$HH + O = HHO,$$

oder kürzer: $2H + O = H_2O$.

Die Formel H_2O für das Wasser sagt uns wieder, 1. daß das Wasser aus Wasserstoff und Sauerstoff besteht, und 2. daß es diese beiden Elemente im Gewichtsverhältnisse von 2 zu 16 enthält.

9. **Molekül. Molekulargewicht.** Wenn sich ein Atom, also ein nicht weiter teilbares, d. i. kleinstes Teilchen Eisen mit einem Atom oder kleinsten

Teilchen Schwefel verbindet, so muß offenbar die dabei entstehende Menge von Schwefeleisen das kleinste Teilchen dieser Verbindung darstellen, welches für sich bestehen kann. Ebenso wird diejenige Menge von Wasser, welche bei der Vereinigung von einem Atom Sauerstoff mit zwei Atomen Wasserstoff entsteht, das kleinste Teilchen von Wasser bilden, welches für sich existieren kann. Man bezeichnet nun die kleinste für sich bestehende Menge oder das kleinste Teilchen einer chemischen Verbindung als das Molekül (Massenteilchen) derselben. Nach dem Gesagten stellt die Formel FeS ein Molekül Schwefeleisen, die Formel H_2O ein Molekül Wasser dar.

Addiert man die Gewichte der in dem Schwefeleisen beziehungsweise im Wasser verbundenen Atome, so erhält man das (auf 1 Atom Wasserstoff als Einheit bezogene) Gewicht eines Moleküls Schwefeleisen beziehungsweise Wasser; man nennt diese Zahl das Molekulargewicht der betreffenden Verbindung. Das Molekulargewicht des Schwefeleisens ist demnach $56 + 32 = 88$, dasjenige des Wassers $2 + 16 = 18$.

10. Chemische Verwandtschaft. Die Kraft der gegenseitigen Anziehung, welche die Vereinigung der chemischen Elemente bewirkt, nennt man Verwandtschaft oder Affinität derselben. Man spricht demnach von großer oder geringer Verwandtschaft, je nachdem ein Element sich leicht oder schwierig mit einem andern Elemente verbindet. So hat z. B. Wasserstoff eine große Verwandtschaft zu Sauerstoff, ebenso Eisen zu Sauerstoff und Schwefel, während die sog. edeln Metalle, wie Gold und Silber, nur eine geringe Neigung zeigen, sich mit Sauerstoff zu vereinigen. Doch ist auch die Neigung derselben beiden Elemente, sich chemisch zu verbinden, nicht immer gleich groß, ihre Größe hängt noch von verschiedenen äußeren Umständen ab. Von Einfluß hierauf ist z. B., ob die beiden Elemente (oder eines derselben) fest, flüssig oder luftförmig sind, ferner die Verteilung derselben, endlich die Mitwirkung gewisser physikalischer Kräfte, wie Licht, Wärme und Elektrizität.

Betrachten wir einige Umstände, welche auf die Neigung der Elemente, sich zu vereinigen, von Einfluß sind, etwas näher!

Vor allem muß eine innige Berührung der Körper, welche sich chemisch miteinander verbinden sollen, herbeigeführt werden. Deshalb wird eine Vereinigung derselben im flüssigen oder luftförmigen Zustande viel leichter erfolgen als im festen, weil dabei die einzelnen ungleichartigen Teilchen zur unmittelbaren gegenseitigen Berührung gelangen. Häufig ist es auch hinreichend, wenn einer der beiden Körper flüssig ist. So verbindet sich das bei gewöhnlicher Temperatur schon flüssige Quecksilber mit festem Schwefel beim bloßen Zusammenreiben der beiden Elemente in einer Reibschale zu schwarzem Schwefelquecksilber.

Auch der Grad der Verteilung eines Elementes ist von Einfluß auf seine Neigung, sich chemisch zu verbinden. Dies erklärt sich dadurch, daß, je kleiner die einzelnen Teilchen der aufeinander wirkenden Stoffe sind, um so größer auch die gesamte Oberfläche derselben ist, wodurch der eine Stoff dem andern um so mehr Angriffspunkte darbietet.

Von größtem Einfluß auf die Affinität sind Licht, Wärme und Elektrizität. Sie können sowohl die Vereinigung als auch die Trennung der Elemente bewirken. Beispiele hierfür werden wir später kennen lernen. Nur hinsichtlich der Wärme sei hier noch folgendes bemerkt.

Die Wärme befördert, mäßig zugeführt, alle chemischen Verbindungsvorgänge. Anderseits gibt es jedoch für jede Verbindung eine bestimmte, höher gelegene Temperatur, bei welcher dieselbe wieder in ihre Elemente zerfällt. So haben wir Quecksilberoxyd durch starkes Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt, während das Quecksilber sich umgekehrt bei schwächerem Erhitzen in Sauerstoffgas mit demselben zu Quecksilberoxyd verbindet.

Vereinigen sich zwei Elemente, so wird meist auch Wärme erzeugt, jedoch bei verschiedenen Elementen in sehr verschiedenem Grade. Je größer die Verwandtschaft ist, welche zwischen den sich verbindenden Körpern herrscht, um so größer ist im allgemeinen auch die Menge der bei der Vereinigung sich entwickelnden Wärme. Bei der Verbindung von Eisen mit Schwefel beobachten wir ein lebhaftes Erglühen der Masse. Die meiste Wärme, zugleich mit Licht, entsteht bei den Verbrennungsvorgängen, welche, wie wir bald lernen werden, auf der Verbindung der betreffenden verbrennenden Körper mit dem (in der Luft enthaltenen) Sauerstoff beruhen.

Chemische Verbindungen, bei deren Bildung aus ihren Elementen Wärme entwickelt wird, bezeichnet man als exotherme, solche hingegen, bei deren Bildung Wärme gebunden, gleichsam verbraucht wird, als endotherme. Die letzteren sind unter gewissen Umständen befähigt, unter Wärmeentwicklung wieder in ihre Elemente zu zerfallen. Eine endotherme Verbindung ist z. B. der aus Wasserstoff und Jod bestehende Jodwasserstoff.

Sehr merkwürdig ist die Tatsache, daß manche Verbindungsvorgänge eingeleitet oder beschleunigt werden, wenn die betreffenden Substanzen mit gewissen andern Körpern, welche selbst dabei keine chemische Veränderung erleiden, in Berührung kommen. So besitzt der sog. Platinschwamm, d. i. metallisches Platin in fein verteiltem, schwammartigem Zustande, die Eigenschaft, ein Gemisch von Wasserstoff- und Sauerstoffgas zur Entzündung zu bringen, wobei sich Wasser bildet. Solche Wirkungen, welche auf verschiedene Weise zu erklären sind, bezeichnet man als katalytische oder Kontaktwirkungen.

Einteilung der Elemente.

Man teilte früher die chemischen Elemente allgemein ein in Metalle und Nichtmetalle (Metalloide). Als Nichtmetalle betrachtete man: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom, Jod, Fluor, Bor, Kohlenstoff, Silicium, Phosphor, Schwefel, Selen, Tellur, Arsen, zuweilen auch Antimon. Dabei gab man als wesentliche physikalische Merkmale der Metalle ihren eigentümlichen Glanz (Metallglanz), ihre Undurchsichtigkeit und ihre Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität an, während diese Eigenschaften im allgemeinen den Nichtmetallen fehlen. Das Leitungsvermögen für Wärme und Elektrizität ist jedoch bei den einzelnen Metallen sehr verschieden. Anderseits ist der Kohlenstoff in Form von Graphit ein Leiter, in Form von Diamant ein Nichtleiter der Elektrizität. Jod, Arsen und Tellur zeigen Metallglanz, und das Arsen ist vollkommen undurchsichtig zu nennen, während z. B. Gold, zu sehr dünnen Blättchen ausgeschlagen, Licht mit grüner Farbe durchläßt.

Man hat ferner hervorgehoben, daß die Nichtmetalle mit Sauerstoff und Wasserstoff Verbindungen (die sogenannten Säuren) liefern, welche sich den entsprechenden Verbindungen der Metalle (den Basen) in chemischer Beziehung entgegengesetzt verhalten. Indes stimmen, wie wir später mehrfach bemerken werden, auch in diesem Punkte durchaus nicht alle Metalle überein, indem manche derselben nicht nur Basen, sondern auch Säuren zu bilden vermögen.

Da also die Einteilung in Metalle und Nichtmetalle nicht scharf durchzuführen ist, so teilt man jetzt fast allgemein die Elemente in anderer Weise, und zwar in wirklich natürliche Gruppen ein, wobei die Glieder einer Gruppe entsprechende Affinitäts- und Verbindungsverhältnisse zeigen. Fast alle Elemente lassen sich zu solchen Gruppen zusammenstellen. — Wir werden im folgenden nach diesem Einteilungsprinzip verfahren.

Die wichtigsten natürlichen Gruppen sind:

1. Wasserstoff	2. Fluor	3. Sauerstoff	4. Stickstoff	5. Kohlenstoff
(steht allein)	Chlor	Schwefel	Phosphor	Silicium
	Brom	Selen	Arsen	Titan
	Jod	Tellur	Antimon	Zinn
			Wismut	

6.	7.	8.	9.	10.
Lithium	Calcium	Magnesium	Bor	Chrom
Natrium	Strontium	Zink	Aluminium	Mangan
Kalium	Baryum	Kadmium	Indium	Eisen
Rubidium				Nickel
Cäsium				Kobalt

11.	12.	
Kupfer	Silber	Palladium
Quecksilber	—	Rhodium
Blei	Gold	Ruthenium
	—	Iridium
	Platin	Osmium[1]

Eine natürliche Gruppe bilden auch die neu entdeckten, in der atmosphärischen Luft vorkommenden Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon, welche im Anschluß an den Stickstoff eine kurze Besprechung erfahren sollen.

I. Wasserstoff.

(H = 1.)

Hydrogenium. Brennbare Luft. — Schon im 16. Jahrhundert von Paracelsus gekannt, aber erst 1781 von Cavendish und Watt als Bestandteil des Wassers nachgewiesen.

Vorkommen. Der Wasserstoff kommt nur sehr selten in unverbundenem Zustande in der Natur vor, in großer Menge findet er sich in Verbindung mit andern Elementen. So bildet er mit Sauerstoff das Wasser, welches 11,11 % Wasserstoff enthält. Außerdem enthalten alle organischen Stoffe, pflanzliche sowohl wie tierische, Wasserstoff als wesentlichen Bestandteil.

Darstellung. Das Element wird fast stets aus Wasser oder aus einer sog. Säure, welche gleichfalls Wasserstoff enthält, gewonnen.

1. Zunächst kann man Wasser (nach Zusatz von etwas Schwefelsäure) mit Hilfe des elektrischen Stromes in seine Bestandteile zerlegen (s. S. 7):

$$H_2O = 2H + O.$$

Das Wasserstoffgas sammelt sich hierbei am negativen, das Sauerstoffgas am positiven Pole an. Man bezeichnet eine solche Zerlegung einer chemischen Verbindung durch den elektrischen Strom als Elektrolyse.

2. Gewisse Metalle, zu welchen das Natrium gehört, haben die Fähigkeit, schon bei gewöhnlicher Temperatur aus dem Wasser Wasserstoff abzuscheiden (s. S. 3). Die Einwirkung des Natriums auf Wasser wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$H_2O + Na = NaHO + H.$$

[1] Die zwölfte Gruppe umfaßt Elemente, welche in weniger naher Beziehung zueinander stehen, als es bei den Gliedern der andern Gruppen der Fall ist; wir werden aus derselben nur Silber, Gold und Platin als sog. edle Metalle besprechen.

Das entstehende Natriumhydroxyd oder Natron, NaHO, kann gewissermaßen als Wasser betrachtet werden, in welchem ein Atom Wasserstoff durch ein Atom Natrium ersetzt ist.

3. Andere Metalle zersetzen das Wasser erst bei höherer Temperatur. Wenn man Wasserdampf über glühendes Eisen (etwa über in einem Flintenlauf befindliche glühende Drehspäne) leitet, so wird Wasserstoff frei, indem sich das Eisen mit dem Sauerstoff des Wassers verbindet, nach folgender Gleichung:

$$3\,Fe + 4\,H_2O = Fe_3O_4 + 8\,H.$$

4. Am zweckmäßigsten stellt man Wasserstoff dar, indem man gewisse Metalle (Zink, Eisen) in Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) auflöst. Ein Molekül Salzsäure, HCl, besteht aus einem Atom Chlor und einem Atom Wasserstoff. Bringt man eine wässerige Lösung dieser Säure mit Zink zusammen (Fig. 5), so entwickelt sich unter Aufbrausen Wasserstoff und es entsteht Chlorzink:

$$Zn + 2\,HCl = ZnCl_2 + 2\,H.$$

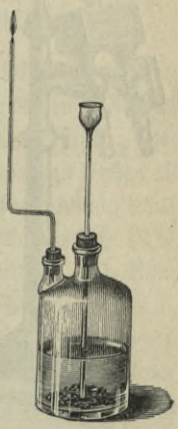


Fig. 5.

Das Gas kann man über Wasser auffangen oder aus einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre ausströmen lassen und anzünden (letzteres darf jedoch erst geschehen, nachdem die im Entwicklungsgefäße befindliche Luft verdrängt ist).

5. Wendet man ~~Zink~~ oder Eisen und verdünnte Schwefelsäure an, so bildet sich neben dem freiwerdenden Wasserstoff im ersten Falle Zinksulfat oder schwefelsaures Zinkoxyd (Zinkvitriol), im zweiten Ferrosulfat oder schwefelsaures Eisenoxydul (Eisenvitriol):

$$\underset{}{Fe} + \underset{\text{Schwefelsäure.}}{H_2SO_4} = \underset{\text{Eisenvitriol.}}{FeSO_4} + 2\,H.$$

Vergleicht man die Formeln der Schwefelsäure und des Eisenvitriols miteinander, so findet man, daß die letztere sich aus der ersteren einfach dadurch ableiten läßt, daß darin zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Eisen ersetzt werden.

Der Eisen- oder Zinkvitriol und ebenso das oben entstandene Chlorzink können durch Abdampfen der nach der Entwicklung des Wasserstoffs zurückgebliebenen Flüssigkeit, in welcher sie aufgelöst sind, erhalten werden.

Derartige Verbindungen bezeichnet man als Salze der betreffenden Säuren. Demnach ist Zinkvitriol ein Salz der Schwefelsäure. Anderseits bezeichnet man ihn auch als ein schwefelsaures Salz, kürzer als ein Sulfat des Zinks. Näheres hierüber s. S. 34.

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, welches sich erst bei sehr niedriger Temperatur (ungefähr —240°) und unter erhöhtem Druck zur Flüssigkeit verdichtet. Jene Temperatur nennt

man die kritische Temperatur (oder den kritischen Punkt) des Wasserstoffs, indem man unter der kritischen Temperatur eines Gases diejenige Temperatur versteht, oberhalb welcher das betreffende Gas auch nicht durch den stärksten Druck verflüssigt werden kann. Das spezifische Gewicht des Wasserstoffs, bezogen auf die Luft als Einheit, beträgt 0,0696; Wasserstoff ist der leichteste Körper (14½mal so leicht als die Luft). Deshalb wird er zum Füllen von Luftballons verwendet. Die ersten, welche einen solchen Ballon herstellten, waren die Franzosen Charles und Gebrüder Robert (1783).

Fig. 6.

Der Wasserstoff zeigt große Verwandtschaft zu den Elementen Sauerstoff und Chlor, mit welchen er sich direkt unter Feuererscheinung vereinigt. Die Flamme des in reinem Sauerstoff (oder in der atmosphärischen Luft) brennenden Wasserstoffs ist nur schwach leuchtend, besitzt jedoch eine sehr hohe Temperatur. In der Flamme des sog. Knallgasgebläses (Fig. 6), bei welchem Wasserstoff und Sauerstoff durch zwei getrennte Röhren bis zu der Stelle geleitet werden, wo sie sich vereinigen sollen, kann Platin, eines der am schwersten schmelzbaren Metalle, geschmolzen werden. Zündet man ein Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff (Knallgas) an, so findet die Vereinigung der beiden Körper unter heftiger Explosion statt (Glasgefäße werden dadurch leicht zertrümmert, daher Vorsicht notwendig bei dem Versuche, Fig. 5). Gefahrlos kann man die Verbrennung von Knallgas zeigen, indem man das durch Elektrolyse von Wasser erhaltene Gemenge von Wasserstoff und Sauerstoff in Seifenwasser leitet und die dadurch an der Oberfläche desselben entstehenden, mit Knallgas gefüllten Seifenblasen mit einem längeren glimmenden Holzspan anzündet. Die Verbrennung findet unter heftigem Knalle statt[1]. Das Produkt der Verbrennung ist Wasserdampf (hält man ein kaltes Becherglas über die Flamme von trockenem, d. i. nicht mit Wasserdampf gemischtem Wasserstoff, so beschlagen sich die Wände desselben mit kleinen Wassertröpfchen). Zwei Atome Wasserstoff verbinden sich mit einem Atom Sauerstoff zu einem Molekül Wasser oder zwei Volumina Wasserstoff mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumina Wasserdampf. — Mit

[1] Es ist notwendig, die Schale mit Seifenwasser vor dem Anzünden der Gasblasen aus der Nähe des das Knallgas liefernden Zersetzungsapparates zu entfernen, damit sich die Entzündung nicht in das Innere des Apparates fortpflanze.

Chlorgas verbindet sich der Wasserstoff, wenn er vorher mit demselben gemischt wurde, unter Einwirkung des Sonnenlichtes direkt zu Salzsäuregas, welcher Vorgang von einer Explosion begleitet ist. Dabei vereinigt sich ein Atom Wasserstoff mit einem Atom Chlor zu einem Molekül Salzsäure oder ein Volumen Wasserstoff mit einem Volumen Chlorgas zu zwei Volumina gasförmiger Salzsäure. Auch mit andern Elementen verbindet sich der Wasserstoff unter Umständen auf direktem Wege, so mit Schwefel zu Schwefelwasserstoff, H_2S, oder nur auf indirektem, wie mit Stickstoff zu Ammoniak, H_3N. Das Nähere über alle hier genannten Verbindungen siehe bei den betreffenden Elementen.

Wertigkeit oder Valenz der Elemente.

Wir haben bereits gesehen, daß sich ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff zu Salzsäure, HCl, ein Atom Sauerstoff hingegen mit zwei Atomen Wasserstoff zu Wasser, H_2O, vereinigt. Wir können deshalb sagen: Das Sauerstoffatom hat die Fähigkeit, doppelt so viel Wasserstoffatome zu binden als das Chloratom, zumal man von Chlor keine weitere Wasserstoffverbindung kennt. Der Stickstoff bildet mit Wasserstoff eine Verbindung, das Ammoniak, H_3N, welches auf ein Atom Stickstoff drei Atome Wasserstoff enthält; ein Atom Kohlenstoff vereinigt sich mit vier Atomen Wasserstoff zu Sumpfgas, H_4C.

Man drückt nun durch die Anzahl der Wasserstoffatome, mit welchen sich ein Atom eines Elementes verbinden kann, die sogenannte Wertigkeit oder Valenz des letzteren aus. Demnach ist Chlor einwertig, Sauerstoff zweiwertig, Stickstoff dreiwertig, Kohlenstoff vierwertig. Andere einwertige Elemente sind z. B. Brom und Jod, zweiwertige Schwefel und Selen, dreiwertige Phosphor und Arsen; ein vierwertiges Element ist noch das Silicium. Die Wertigkeit ist wohl von der Verwandtschaft oder Affinität der Elemente zu unterscheiden. Denn es kann ein Element A (z. B. Stickstoff) eine viel geringere Verwandtschaft zu Wasserstoff haben als ein Element B (z. B. Chlor) und dabei doch mehrwertig sein als dieses.

Häufig benutzt man auch zur Ermittlung der Wertigkeit eines Elementes Verbindungen desselben mit solchen Elementen (Chlor, Sauerstoff), deren Wertigkeit, bezogen auf Wasserstoff, man direkt bestimmen kann. So gibt es z. B. eine Verbindung von Natrium mit Chlor, und da letzteres Element einwertig ist und das Chlornatrium auf ein Atom Natrium ein Atom Chlor enthält, so muß man auch das Natrium selbst als einwertig betrachten. Ein Atom Zink verbindet sich mit zwei Atomen Chlor zu Chlorzink, deshalb rechnet man das Zink zu den zweiwertigen Elementen.

Von der Wertigkeit eines Elementes hängt es auch ab, wie viele Atome Wasserstoff (oder eines andern Elementes) durch ein Atom desselben in einer Verbindung vertreten oder ersetzt werden können. So haben wir schon früher gehört, daß bei der Einwirkung von Natrium auf Wasser ein Atom desselben auch nur ein Atom Wasserstoff verdrängt und ersetzt, wodurch Natriumhydroxyd, NaHO, entsteht. Ein Atom des zweiwertigen Eisens hingegen ersetzt in der Schwefelsäure, H_2SO_4, zwei Atome Wasserstoff unter Bildung von Eisenvitriol, $FeSO_4$. Derartige Vorgänge können uns demnach ebenfalls Aufschluß über die Wertigkeit eines Elementes geben.

Man bezeichnet die Wertigkeit eines Elementes dadurch, daß man die betreffende (römische) Zahl über das Symbol desselben setzt, z. B. $\overset{I}{Cl}$, $\overset{II}{O}$, $\overset{III}{N}$, $\overset{IV}{C}$. Es hat sich übrigens gezeigt, daß die Wertigkeit mancher Elemente nicht immer dieselbe ist. Denn wenn auch z. B. Chlor, Schwefel und Stickstoff auf Grund ihrer Verbindungen mit Wasserstoff als ein-, zwei- bzw. dreiwertig zu betrachten sind, so zeigen doch anderseits die Verhältnisse, in welchen sich dieselben Elemente mit Sauerstoff verbinden, daß ihnen auch eine andere Wertigkeit zukommen kann. So betrachtet man z. B. den Schwefel im Schwefeltrioxyd, SO_3, als sechswertig, indem ein Atom desselben drei zweiwertige Sauerstoffatome bindet. Auch kann ein Element mit demselben andern mehrere Verbindungen bilden und dabei eine verschiedene Wertigkeit zeigen. So verbindet sich z. B. ein Atom Eisen sowohl mit zwei Atomen Chlor zu $FeCl_2$ (Eisenchlorür), als auch mit drei Atomen Chlor zu $FeCl_3$ (Eisenchlorid). Hieraus folgt, daß das Eisen sowohl zweiwertig als auch dreiwertig sein kann. Man spricht demnach von der wechselnden Valenz mancher Elemente, indessen findet ein solcher Wechsel bei jedem derartigen Element nur innerhalb weniger, bestimmter Zahlen statt. Näheres hierüber soll bei der Besprechung der einzelnen Elemente bzw. Gruppen gesagt werden.

II. Sauerstoffgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.			
16	Sauerstoff O	Wasser H_2O	Ozon $O \cdot O_2$	—	Kaliumoxyd K_2O
32	Schwefel S	Schwefelwasserstoff H_2S	Schwefeldioxyd SO_2	Schwefeltrioxyd SO_3	Schwefelkalium K_2S
78,5	Selen Se	Selenwasserstoff H_2Se	Selendioxyd SeO_2	—	Selenkalium K_2Se
126,5	Tellur Te	Tellurwasserstoff H_2Te	Tellurdioxyd TeO_2	Tellurtrioxyd TeO_3	Tellurkalium K_2Te

Den Oxyden entsprechende Säuren.

Schweflige Säure, H_2SO_3.	Schwefelsäure, H_2SO_4.
Selenige Säure, H_2SeO_3.	Selensäure, H_2SeO_4.
Tellurige Säure, H_2TeO_3.	Tellursäure, H_2TeO_4.

Die Sauerstoffgruppe ist namentlich durch analog (entsprechend) zusammengesetzte Wasserstoff- und Sauerstoffverbindungen ihrer Glieder charakterisiert; dabei kann man das Ozon, $O_3 = O \cdot O_2$, als eine Sauerstoffverbindung des Sauerstoffes selbst betrachten. Die Affinität von Sauerstoff zu Wasserstoff ist am größten, doch vereinigen sich auch Schwefel und Selen unter Umständen direkt mit Wasserstoff. Da die Elemente dieser Gruppe in ihren Verbindungen mit Wasserstoff zweiwertig sind, so enthalten die Moleküle jener Verbindungen, in welchen das betreffende Element mit einem Atom vertreten ist, zwei Atome Wasserstoff. Letzterer kann in diesen Verbindungen teilweise oder ganz durch ein Metall ersetzt werden (Beispiele: NaHO, Natriumhydroxyd; CuS, Schwefelkupfer). Auch auf direktem Wege verbinden sich insbesondere Sauerstoff und Schwefel leicht mit den Metallen. — Schwefel, Selen und Tellur verbrennen an der Luft erhitzt zu den Dioxyden SO_2, SeO_2, TeO_2, welche durch weitere Aufnahme von Sauerstoff in SO_3 und TeO_3 übergehen können, während eine Verbindung SeO_3 bis jetzt nicht bekannt ist. Die Elemente dieser Gruppe treten also, wie man hieraus ersieht, in ihren Verbindungen mit Sauerstoff vier- bzw. sechswertig auf. Mit den Elementen des Wassers liefern jene Oxyde zwei Reihen von Säuren (siehe oben). Die Salze einer jeden Reihe sind, falls sie dasselbe Metall enthalten, häufig untereinander isomorph, d. h. sie zeigen dieselbe Kristallform.

Die Verwandtschaft zum Sauerstoff ist beim Schwefel am größten, indem schweflige Säure die selenige Säure unter Entziehung von Sauerstoff in Selen, die tellurige Säure in Tellur überführt (reduziert).

Die Glieder der Sauerstoffgruppe zeigen verhältnismäßig geringe Verwandtschaft zu den Gliedern der Chlorgruppe.

Sauerstoff, Schwefel und Selen zeichnen sich durch die Bildung sog. allotroper Modifikationen aus, in welchen sie mit wesentlich verschiedenen physikalischen (teilweise auch chemischen) Eigenschaften begabt auftreten. — Das Mittel aus den Atomgewichten von Schwefel und Tellur ist fast genau gleich dem Atomgewichte des Selens, welches Element auch nach seinen physikalischen Eigenschaften in der Mitte zwischen Schwefel und Tellur steht.

Sauerstoff.

(O = 16.)

Oxygenium. Feuerluft. Lebensluft. — Wurde 1774 fast gleichzeitig von Scheele und Priestley als Bestandteil der atmosphärischen Luft entdeckt und von ersterem aus Braunstein, von letzterem aus Quecksilberoxyd rein dargestellt. Lavoisier erkannte 1775 seine Bedeutung für den Verbrennungsprozeß.

Vorkommen. Der Sauerstoff findet sich in freiem Zustande in der atmosphärischen Luft, welche im wesentlichen ein mechanisches Gemenge von etwa $\frac{1}{5}$ Sauerstoff (21 % dem Volumen und 23 % dem Gewichte nach) und $\frac{4}{5}$ Stickstoff ist, daneben noch eine geringe Menge von Argon und Kohlendioxyd (sog. Kohlensäure) sowie schwankende Mengen Wasser-

dampf enthält (s. atmosphärische Luft). Mit Wasserstoff verbunden kommt der Sauerstoff im Wasser, mit Wasserstoff, Kohlenstoff und häufig Stickstoff vereinigt in den meisten organischen Substanzen vor. Auch bildet er einen wesentlichen Bestandteil der meisten Mineralien und Gesteine; man nimmt an, daß er etwa $\frac{1}{3}$ des Gewichtes der ganzen Erde ausmache.

Darstellung. Man stellt den Sauerstoff im Laboratorium meist dar 1. aus Wasser oder gewissen Metalloxyden (Verbindungen der Metalle mit Sauerstoff), 2. aus gewissen Salzen, z. B. Kaliumchlorat (chlorsaurem Kali).

I. Wasser, durch den elektrischen Strom zerlegt, liefert am positiven Pol Sauerstoff. II. Quecksilberoxyd zerfällt beim Erhitzen in Quecksilber und Sauerstoff (s. S. 6):

$$HgO = Hg + O.$$

Mangansuperoxyd (Braunstein), MnO_2, für sich oder mit Schwefelsäure erhitzt, gibt beträchtliche Mengen Sauerstoff ab nach den Gleichungen:

III. 1. $3\,MnO_2 = Mn_3O_4 + 2\,O.$

Manganoxyduloxyd.

IV. 2. $MnO_2 + H_2SO_4 = MnSO_4 + H_2O + O.$

Manganosulfat.

V. Am bequemsten und reichlichsten erhält man Sauerstoff durch Erhitzen von Kaliumchlorat, $KClO_3$ (gemischt mit etwas Braunstein, Fig. 7), nach der Gleichung:

$$KClO_3 = KCl + 3\,O.$$

Chlorkalium.

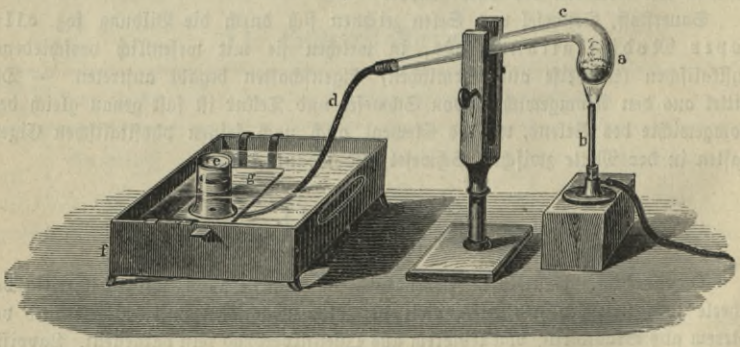


Fig. 7.

Man kann den Sauerstoff im großen auch aus der atmosphärischen Luft gewinnen. Zu dem Zweck leitet man z. B. die (von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreite) Luft unter verstärktem Drucke über erhitztes Baryumoxyd, BaO, welches sich dabei unter Aufnahme von Sauerstoff in Baryumsuperoxyd, BaO_2, verwandelt; letzteres gibt dann bei derselben Temperatur, jedoch unter vermindertem Druck, den aufgenommenen Sauerstoff wieder ab. In neuester Zeit gewinnt man

fast reinen Sauerstoff aus atmosphärischer Luft, indem man dieselbe (bzw. den in ihr enthaltenen Sauerstoff) zuerst in den flüssigen Zustand überführt (s. den Abschnitt über die atmosphärische Luft).

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, läßt sich erst bei sehr niedriger Temperatur (kritischer Punkt ungefähr — 120°) und unter ziemlich hohem Druck zur Flüssigkeit verdichten. Das spezifische Gewicht des Gases (bezogen auf die Luft als Einheit) beträgt 1,1056. Der flüssige Sauerstoff ist hellblau, hat ein spezifisches Gewicht (bezogen auf Wasser als Einheit) von 1,135 bei — 182°, bei welcher Temperatur er unter gewöhnlichem Drucke siedet. Sauerstoff ist nicht brennbar, unterhält aber die Verbrennung; die gewöhnlichen, in der atmosphärischen Luft stattfindenden Verbrennungserscheinungen beruhen sämtlich auf der Verbindung der verbrennenden Körper mit Sauerstoff (Beispiele: Wasserstoff verbrennt zu Wasser, Schwefel zu Schwefeldioxyd, Phosphor zu Phosphorpentoxyd, Kohlenstoff zu Kohlendioxyd). Die Verbrennung ist also an die Gegenwart von Sauerstoff geknüpft und findet in reinem Sauerstoff weit lebhafter (unter stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung) statt als in der atmosphärischen Luft. Eisendraht verbrennt in Sauerstoffgas unter Funkensprühen, Schwefel mit schöner blauer Flamme, Phosphor mit blendendem Lichte. Den Vorgang der Verbindung eines Körpers mit Sauerstoff nennt man Oxydation, das Produkt derselben ein Oxyd. Von dem betreffenden Elemente sagt man, es sei oxydiert. Wird dem Oxyde der Sauerstoff wieder entzogen, so bezeichnet man dies im Gegensatze zur Oxydation als Reduktion (reduzieren).

Häufig geht ein Element mehrere Verbindungen mit Sauerstoff ein. Dann bezeichnet man wohl diejenige, welche am wenigsten Sauerstoff enthält, als Oxydul, die folgende als Oxyd, die sauerstoffreichste als Superoxyd (Überoxyd). Nach der Anzahl der in einer Verbindung eines Elementes mit Sauerstoff enthaltenen Atome des letzteren bezeichnet man die betreffende Verbindung auch als Monoxyd (bzw. Oxyd), Dioxyd, Trioxyd usw.

Ebenso wie die Verbrennung, kann die Atmung der Tiere und Pflanzen nur bei Gegenwart von Sauerstoff stattfinden. Dieselbe beruht auf einem langsam verlaufenden Verbrennungs- oder Oxydationsprozeß, bei welchem Wärme entsteht. Sauerstoff wird eingeatmet und Kohlendioxyd ausgeatmet. Ein erwachsener Mann verbraucht in 24 Stunden etwa 750 g Sauerstoff und atmet etwa 870 g Kohlendioxyd aus. Bei den Pflanzen findet die Atmung am lebhaftesten während der Keimung und der Blüteperiode statt. Über die von der Atmung wohl zu unterscheidende Assimilation der Pflanzen (Aufnahme von Kohlendioxyd und Abgabe von Sauerstoff) siehe näheres bei der atmosphärischen Luft und bei Kohlen-

dioxyd. Verwesung und Fäulnis sind gleichfalls Vorgänge einer langsamen Verbrennung; auch hierbei wird Wärme erzeugt. Der Sauerstoff der Luft trägt durch sein Bestreben, sich mit gewissen Bestandteilen der Gesteine zu verbinden, wesentlich zu deren Lockerung und Verwitterung und damit zur Bildung und fortschreitenden Veränderung der Ackererde bei.

Verbindungen. Von den zahlreichen Verbindungen des Sauerstoffes besprechen wir an dieser Stelle eingehend nur die wichtigste und verbreitetste, das

Wasser, H_2O.

Dasselbe bedeckt ungefähr drei Viertel der Erdoberfläche und ist außerdem in der festen Erdrinde weit verbreitet. Der Tierkörper besteht zu etwa $\frac{7}{10}$, der Pflanzenkörper oft bis zu $\frac{9}{10}$ aus Wasser.

Beim Abkühlen zieht sich das Wasser zusammen, bis es bei $+ 4^0$ C seine größte Dichtigkeit erreicht hat; unter 4^0 dehnt es sich wieder aus und vergrößert sein Volumen stark beim Gefrieren, welches bei 0^0 eintritt. Hierdurch lockert es den Boden und die Gesteine, in deren Spalten es eingedrungen ist, wodurch die Verwitterung derselben befördert wird. Eis ist leichter als Wasser (spezifisches Gewicht etwa 0,9) und schwimmt auf demselben. Bei 100^0 C und einem Luftdruck von 760 mm siedet das Wasser, verdunstet jedoch bei jeder Temperatur, weshalb die Luft stets Wasserdampf enthält. Große Mengen von Wasser verdunsten durch die Blätter der Pflanzen, auch der Tierkörper gibt fortwährend durch Lungen und Haut Wasserdampf ab. Der Wasserdampf verdichtet sich beim Abkühlen zu Wasserdunst (Nebel, Wolken), schließlich zu Tropfen (Tau, Regen). Bei stärkerer Erkaltung bildet sich aus Wasserdampf Reif oder Schnee. Die Entstehung des Hagels ist noch nicht vollständig aufgeklärt, jedenfalls ist sie an die Mitwirkung der Elektrizität gebunden. Das feste Wasser (Eis, Schnee, Reif) kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem; einzelne Kristalle zeigen die Form sechsseitiger Säulen. Auch die Schneesterne sind nach der Sechszahl (seltener Dreizahl) gebaut (Fig. 8). Eis und Schnee sind, wie das flüssige Wasser, schlechte Wärmeleiter und dadurch im stande, die Saaten vor dem Erfrieren zu schützen. Beim Schmelzen derselben wird eine beträchtliche Menge Wärme gebunden. Das Wasser hat von allen Körpern die größte Wärmekapazität oder spezifische Wärme; dieselbe ist etwa fünfmal so groß als die der gewöhnlichen Gesteine. Des-

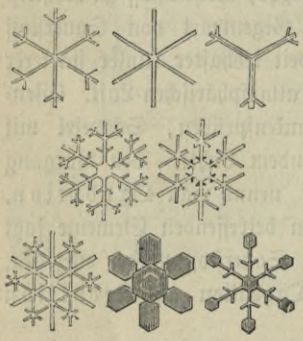


Fig. 8.

halb ist das Wasser im stande, viel Wärme an den Boden und die Pflanzen abzugeben.

Chemisch reines, d. h. von allen Beimengungen befreites Wasser ist geruch-, geschmack- und in dünnen Schichten farblos, in dickeren Schichten erscheint es (ebenso wie das Eis) blau. Da das Wasser die Eigenschaft hat, viele gasförmige und feste Körper aufzulösen, so enthält das mit der Luft und dem Boden in Berührung gekommene Quell- oder Brunnenwasser mancherlei fremde Bestandteile, wie Kohlensäure, die kohlensauren und schwefelsauren Salze von Calcium und Magnesium usw.; man nennt das an solchen Stoffen, namentlich an Calciumkarbonat (kohlensaurem Kalk) reiche Wasser hart. Hartes Wasser hinterläßt beim Verdampfen einen bedeutenden Rückstand (Kesselstein). Schnee- und Regenwasser, welche nur geringe Beimengungen enthalten, werden als weich bezeichnet. Wasser, welches gewisse Stoffe (Kohlensäure, gewisse Salze) aufgelöst enthält, vermag oft von andern Stoffen mehr zu lösen als reines Wasser. Diese Eigenschaft ist von Bedeutung für die lösende Wirkung, welche das Wasser auf gewisse im Boden enthaltene Pflanzennährstoffe ausübt.

Schädlich für die Gesundheit ist der Genuß von Wasser, welches organische, in Zersetzung begriffene Stoffe beigemengt enthält (fauliges Wasser). Trübes oder fauliges Wasser kann durch Filtrieren durch abwechselnde Schichten von Holzkohle und Sand gereinigt und genießbar gemacht werden.

Das Wasser löst feste Körper (Salze, Zucker usw.) bei höherer Temperatur in größerer Menge auf als bei niedriger, umgekehrt lösen sich Gase in der Kälte (und unter starkem Druck) besser als in der Wärme (und unter schwachem Druck). Löst man so viel eines Salzes, z. B. von Salpeter, in heißem Wasser auf, als das Wasser bei der betreffenden Temperatur aufzunehmen vermag, und läßt hierauf die (gesättigte) Lösung erkalten, so scheidet sich ein Teil des Salzes, welcher der nun niedrigeren Temperatur entsprechend im Überschuß vorhanden ist, in Form von Kristallen wieder aus. Häufig verbindet sich das Salz hierbei mit einer bestimmten Menge — ein Molekül des Salzes mit einem oder mehreren Molekülen — Wasser, welches, da es gewissermaßen zur Bildung der Kristalle notwendig ist, Kristallwasser genannt wird. Das Kristallwasser ist nur lose gebunden, meist entweicht es wieder bei gewöhnlicher oder nicht zu hoher Temperatur, wodurch die Kristalle zu einem Pulver zerfallen (verwittern).

Ganz reines Wasser erhält man durch Destillation des gewöhnlichen. Hierbei wird das Wasser durch Erhitzen in den dampfförmigen und der Dampf durch Abkühlung wieder in den flüssigen Zustand übergeführt.

Fig. 9 stellt einen Apparat dar, welcher zur Gewinnung von destilliertem Wasser im großen angewandt wird.

Wie schon mehrfach erwähnt, wird das Wasser durch den elektrischen Strom in seine Bestandteile zerlegt, wobei auf 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff frei wird. Umgekehrt vereinigen sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff beim Entzünden oder Hindurchschlagen des elektrischen Funkens zu Wasser, welches im dampfförmigen Zustande 2 Vol. ausmacht; es findet also hierbei eine Verdichtung statt.

Auch die Einwirkung des Metalles Natrium auf Wasser haben wir schon wiederholt erwähnt und gesehen, daß dabei 1 Atom Wasserstoff aus dem Molekül des Wassers verdrängt und durch 1 (gleichfalls einwertiges)

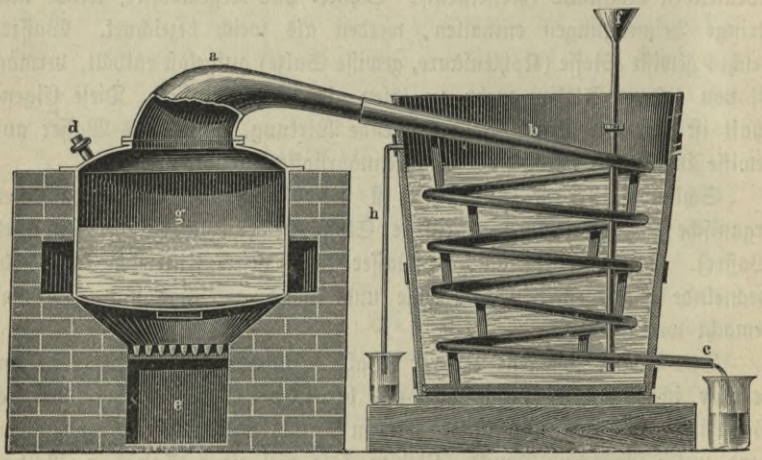


Fig. 9.

Atom Natrium ersetzt wird. Das entstehende Produkt, Natriumhydroxyd, besteht demnach, wie auch der Name andeutet, aus Natrium, Wasserstoff und Sauerstoff. Seine wässerige Lösung hat die Eigenschaft, rote Lackmustinktur blau, und gelbe Kurkumatinktur braun zu färben. Derartige Verbindungen (Hydroxyde), welche im allgemeinen aus einem Metall, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, bezeichnet man als Basen. Eine Basis ist z. B. auch der gelöschte Kalk (Calciumhydroxyd) von der Formel CaH_2O_2; sein Molekül kann gleichsam als ein doppeltes Molekül Wasser (H_4O_2) betrachtet werden, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch ein zweiwertiges Calciumatom ersetzt sind. Ein weiteres wichtiges Merkmal der Basen werden wir später kennen lernen.

Außer dem Wasser kennt man noch eine andere Sauerstoffverbindung des Wasserstoffs, genannt Wasserstoffsuperoxyd, von der Formel

H_2O_2, welche in sehr geringer Menge in der Luft vorkommt. Man erhält dieselbe, wenn man verdünnte Schwefelsäure auf Baryumsuperoxyd einwirken läßt:

$$\underset{\text{Baryumsuperoxyd.}}{BaO_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{Baryumsulfat.}}{BaSO_4} + H_2O_2.$$

Wasserstoffsuperoxyd ist eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit von 1,50 spezifischem Gewicht, erzeugt auf der Haut weiße Flecken. Die Verbindung zersetzt sich leicht in Wasser und Sauerstoff und wirkt infolgedessen auf andere Körper stark oxydierend und auf Farbstoffe bleichend (eine verdünnte wässerige Lösung dient u. a. zum Bleichen von Seide, Federn und Haaren).

Ozon.

Läßt man den elektrischen Funken durch atmosphärische Luft oder Sauerstoff schlagen, so nimmt man einen eigentümlichen Geruch (elektrischen Geruch) wahr, welcher von einer allotropen Modifikation (s. S. 21) des Sauerstoffs herrührt, die unter der Einwirkung der elektrischen Ausgleichung entstanden ist und Ozon (ὄζειν, riechen) genannt wird. Um Ozon in etwas größerer Menge zu erhalten, muß man in einem geschlossenen Raume den elektrischen Funken längere Zeit überspringen lassen. Auch der bei der Elektrolyse des Wassers sich entwickelnde Sauerstoff enthält etwas Ozon, erkennbar an seinem Geruch. Bringt man ein paar Phosphorstangen in eine geräumige Flasche, gießt soviel Wasser hinein, daß die Stangen zur Hälfte davon bedeckt sind, und schließt die Öffnung der Flasche mit einer Glasplatte, so ist die Luft nach einiger Zeit gleichfalls stark ozonhaltig. Das Ozon ist gleichsam verdichteter Sauerstoff, seine Dichtigkeit verhält sich zu der des letzteren wie 3 : 2. Man nimmt an, daß sich drei Atome Sauerstoff zu einem Molekül Ozon, O_3, vereinigt haben. Das Ozon wirkt viel heftiger oxydierend auf andere Körper ein als der gewöhnliche Sauerstoff. Es verwandelt die Metalle, selbst Silber, direkt in Oxyde. Auch besitzt es organischen Farbstoffen gegenüber eine kräftige bleichende Wirkung; Lackmuspapier wird dadurch gebleicht, auch bei der gewöhnlichen Leinwandbleiche wirkt Ozon. Man erkennt die Gegenwart desselben in der Luft daran, daß ein mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister bestrichenes Papier sich blau färbt, indem das Ozon sich mit dem Kalium verbindet und das Jod frei macht, welches seinerseits die Eigenschaft hat, Stärkekleister blau zu färben. Es ist indes zu bemerken, daß auch das in der atmosphärischen Luft fast stets spurenweise auftretende Wasserstoffsuperoxyd ähnlich wie Ozon die Fähigkeit besitzt, jene Bläuung hervorzurufen.

Schwefel.

(S = 32.)

Sulphur. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich ziemlich häufig frei (gediegen) im Kalk, Mergel und Gips, insbesondere tritt er in vulkanischen Gegenden auf, und zwar rein und in deutlichen Kristallen (Pyramiden des rhombischen Kristallsystems) oder innig gemengt mit erdigen Massen. Den meisten Schwefel liefert Sizilien. In weit größerer Menge und viel verbreiteter kommt er vor in Verbindung mit Metallen in den sog. Schwefelmetallen (z. B. Schwefelkies, FeS_2; Bleiglanz, PbS; Zinkblende, ZnS), sowie als Bestandteil schwefelsaurer Salze (z. B. Gips, $CaSO_4 + 2\ H_2O$; Schwerspat, $BaSO_4$). Als pulveriger Absatz aus sog. Schwefelquellen findet er sich z. B. zu Aachen. In den Pflanzen und Tieren spielen schwefelhaltige organische Verbindungen eine wichtige Rolle; dahin gehören namentlich die Eiweißstoffe, der Stoff des Horns und der Haare, ferner gewisse flüchtige scharfriechende Öle (im Senf, Knoblauch, Meerrettich, der Zwiebel).

Darstellung. Der meiste Schwefel wird auf Sizilien durch Ausschmelzen oder Destillieren der mit Schwefel gemengten Erde oder des schwefelführenden Gesteins gewonnen. Jedoch erhält man auch Schwefel durch Erhitzen von Schwefelkies in geschlossenen Röhren und Einleiten der Dämpfe in Wasser ($3\ FeS_2 = Fe_3S_4 + 2\ S$). Der gewonnene sog. Rohschwefel wird zur Reinigung nochmals destilliert, wobei man die Dämpfe in kalte Räume leitet, an deren Wänden sie sich in Form eines feinen Pulvers (Schwefelblumen) ansetzen. Allmählich erwärmen sich die Wände so stark, daß der Schwefel schmilzt und sich am Boden der Verdichtungsräume ansammelt. Man gießt den flüssigen Schwefel in benetzte hölzerne Formen und erhält so den bekannten Stangenschwefel.

Eigenschaften. Der Schwefel ist ein fester, gelber Körper, in Kristallen durchsichtig bis durchscheinend, spröde. Spezifisches Gewicht = 2,05. Er ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektrizität und wird durch Reiben stark elektrisch. Bei 114° C schmilzt er zu einer dünnen gelben Flüssigkeit, bei stärkerem Erhitzen wird er dickflüssig und dunkelrotbraun, bei 250° fast schwarz, steif und zähe, dann wieder flüssiger, bis er bei 448° siedet und sich in braunroten Dampf verwandelt. Der Schwefel kann wie Wasser destilliert werden. Sein Dampf verdichtet sich, wenn er in die kalte Luft tritt, zu Schwefelblumen. An der Luft über 250° erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit bläulicher Flamme zu stechend riechendem Schwefeldioxyd.

Der Schwefel ist unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff; beim Verdunsten der Lösung scheidet er sich in Form von rhombischen Pyramiden (übereinstimmend mit den in der Natur vorkommenden Schwefelkristallen) aus. Anders gestaltete Kristalle erhält man, wenn man Schwefel in einem Tiegel schmilzt und hierauf so weit erkalten läßt, bis sich an der Oberfläche eine feste Decke gebildet hat. Diese durchstößt man und gießt den noch flüssigen Schwefel aus. Die Innenwand des Tiegels zeigt sich dann mit dicht gedrängten, nadelförmigen Kristallen besetzt, welche die Gestalt eines monoklinen (schiefen rhombischen) Prismas besitzen.

Wird über 250° erhitzter Schwefel schnell abgekühlt, indem man ihn in kaltes Wasser gießt, so bildet er eine braune, durchsichtige Masse, welche amorph (nicht kristallisiert) und knetbar ist, sich nur teilweise in Schwefelkohlenstoff löst und erst allmählich wieder in den gewöhnlichen, spröden Schwefel übergeht. Wenn Schwefel aus der wässerigen Lösung gewisser Verbindungen, z. B. von Schwefelkalium, durch Zusatz einer Säure (Schwefel- oder Salzsäure) abgeschieden wird, so bildet er ein zartes, weißes Pulver (Schwefelmilch).

Die Verbindungen des Schwefels mit einem andern Elemente bezeichnet man vielfach als Sulfide, z. B. Kaliumsulfid (Schwefelkalium), K_2S, Zinksulfid (Schwefelzink), ZnS. Verbindet sich das betreffende Element etwa in zwei verschiedenen Verhältnissen mit Schwefel, so nennt man wohl die schwefelreichere Verbindung Sulfid, die schwefelärmere Sulfür (s. Kupfer). Zuweilen unterscheidet man auch Monosulfid, Disulfid usw. (s. Eisen).

Der Schwefel findet Anwendung zur Herstellung von Zündhölzern, zur Fabrikation des Schießpulvers, zum Ausschwefeln von Fässern, in der Landwirtschaft zur Vertilgung von Pilzen. Zur Beseitigung der Traubenkrankheit bestaubt man wohl die Blätter und Beeren mit Schwefelblumen.

Verbindungen. Von den sehr zahlreichen Verbindungen des Schwefels besprechen wir an dieser Stelle nur: Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd, Thioschwefelsäure.

Schwefelwasserstoff, H_2S,

findet sich in den von Vulkanen ausgestoßenen Gasen, gelöst in den sog. Schwefelquellen (z. B. in Aachen); er bildet sich stets beim Faulen schwefelhaltiger organischer Substanzen (in Kloaken, auf Düngerstätten).

Man stellt Schwefelwasserstoff dar, indem man in einer Gasentwicklungsflasche (s. Fig. 5) Schwefeleisen, FeS, mit verdünnter Schwefelsäure übergießt:

$$FeS + H_2SO_4 = FeSO_4 + H_2S.$$

Während sich Schwefel und Wasserstoff, wenn beide Elemente im freien Zustande bei gewöhnlicher Temperatur zusammentreffen, nicht miteinander vereinigen, findet die Vereinigung leicht statt, wenn sie in demselben Augenblicke zusammenkommen, wo sie aus einer andern Verbindung frei werden. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Schwefeleisen tritt das Eisen des letzteren an die Stelle des Wasserstoffs der ersteren, wodurch also Schwefel und Wasserstoff zugleich frei werden. Beide zeigen nun ein gesteigertes Bestreben, sich zu verbinden, wobei Schwefelwasserstoff, H_2S, entsteht. In derselben Weise zeigen überhaupt manchmal zwei Elemente in dem Augenblicke, wo eines oder beide aus einer Verbindung ausgeschieden werden, größere Verwandtschaft zueinander, als wenn sie im freien Zustande zusammengebracht werden.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern (in welchen er sich gleichfalls bildet) riechendes Gas, welches beim Einatmen giftig wirkt. Durch starken Druck läßt es sich zur Flüssigkeit verdichten. Ein Vol. kaltes Wasser löst etwa $3\frac{1}{2}$ Vol. des Gases auf. Aus der Lösung scheidet sich bei Berührung derselben mit der Luft bald pulveriger Schwefel ab, indem sich der Wasserstoff zu Wasser oxydiert. Schwefelwasserstoffgas läßt sich entzünden, es verbrennt zu Schwefeldioxyd und Wasser. Gewisse Metalle verlieren in schwefelwasserstoffhaltiger Luft ihren Glanz und laufen an, indem sie sich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen; Silber schwärzt sich dabei. Von besonderer Wichtigkeit ist die Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs, viele Elemente, namentlich schwere Metalle, aus den Lösungen ihrer Verbindungen niederzuschlagen, indem sich der Schwefel mit denselben vereinigt. Leitet man Schwefelwasserstoffgas in eine wässerige Lösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol), so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer; in der Lösung von Bleinitrat (salpetersaurem Bleioxyd) bildet sich ein solcher von Schwefelblei:

1. $\underset{\text{Kupfervitriol.}}{CuSO_4} + H_2S = \underset{\text{Schwefelkupfer.}}{CuS} + H_2SO_4.$

2. $\underset{\text{Bleinitrat.}}{Pb(NO_3)_2} + H_2S = \underset{\text{Schwefelblei.}}{PbS} + \underset{\text{Salpetersäure.}}{2HNO_3}.$

Der im Stalldünger enthaltene Schwefelwasserstoff (gebunden an das gleichzeitig entstandene Ammoniak, NH_3, s. Schwefelammonium) wird im Boden allmählich zu Schwefelsäure oxydiert, deren Salze jedoch in den Pflanzen bei der Bildung schwefelhaltiger organischer Stoffe wieder eine Reduktion erleiden.

Schwefeldioxyd (Schwefligsäure-Anhydrid), SO_2,

findet sich gleichfalls unter den von Vulkanen ausgestoßenen Gasen. Man stellt es dar

1. durch Oxydation des Schwefels, welcher sich beim Verbrennen an der Luft oder beim Erhitzen mit gewissen Metalloxyden, z. B. Mangansuperoxyd ($MnO_2 + 2\,S = MnS$ [Schwefelmangan] $+ SO_2$), in Schwefeldioxyd verwandelt;

2. durch Reduktion der (sauerstoffreicheren) Schwefelsäure, und zwar, indem man diese in einem Kolben mit Kupferspänen oder Holzkohle erhitzt:

1) a. $H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + 2\,H$.
Kupfervitriol.

b. $2\,H + H_2SO_4 = SO_2 + 2\,H_2O$
(vgl. S. 35).

2) $2\,H_2SO_4 + C = 2\,H_2O + CO_2 + 2\,SO_2$.
Kohlendioxyd.

Im letzteren Falle erhält man ein Gemenge von Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd.

Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, welches eingeatmet erstickend wirkt und die Verbrennung nicht unterhält (deshalb löscht man Feuer in geschlossenen Räumen oder Kaminen durch Anzünden von Schwefel). Durch Druck oder Kälte läßt sich das Gas zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten. In Wasser ist es leicht löslich; dasselbe löst bei 0° sein 80faches Volumen. In der wässerigen Lösung, welche blauen Lackmus stark rötet, d. h. sauer reagiert, nimmt man die Gegenwart einer neuen Verbindung an, H_2SO_3 ($= H_2O + SO_2$), welche als schweflige Säure bezeichnet wird, jedoch nicht für sich allein dargestellt werden kann. Anderseits kennt man Salze der schwefligen Säure, welche man Sulfite nennt.

Schwefeldioxyd hat die Fähigkeit, organische Farbstoffe (welche in Blumen, Weiden, Stroh, Seide und Wolle enthalten sind) zu bleichen, auch wirkt es der Fäulnis (des Hopfens, Gemüses und Fleisches) und andern Zersetzungen entgegen, weshalb es z. B. in der Brauerei und Zuckerfabrikation Verwendung findet. Für Pflanzen und Tiere ist das Gas sehr schädlich.

Schwefelsäure, H_2SO_4, und Schwefeltrioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid), SO_3.

a) Schwefelsäure, H_2SO_4.

Schwefeldioxyd geht bei Behandlung mit einer oxydierenden (Sauerstoff abgebenden) Substanz in Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure, H_2SO_4, über. Läßt man in eine Flasche, in welcher Schwefel verbrannt wurde, einige Tropfen rauchende Salpetersäure fallen und schwenkt hierauf die Flasche mit etwas reinem Wasser aus, so enthält dasselbe Schwefelsäure, welche man an dem bei Zusatz von Chlorbaryumlösung entstehenden weißen Niederschlage erkennt. Hierauf gründet sich das 1744 zuerst in England angewandte Verfahren, die sog. englische Schwefelsäure im großen darzustellen, welches im wesentlichen in folgendem besteht. Das durch Ver-

brennen von Schwefel, hauptsächlich aber durch Rösten von Schwefelkies, FeS_2, oder Zinkblende, ZnS, erhaltene Schwefeldioxyd wird, gemischt mit Dämpfen von Salpetersäure, HNO_3, bzw. andern Oxyden des Stickstoffs, in aus Bleiplatten gefertigte Kammern (Bleikammern) geleitet (Fig. 10). Gleichzeitig strömt Wasserdampf und Luft ein, und es bildet sich infolge der Oxydation des Schwefeldioxyds Schwefelsäure, welche sich, stark mit Wasser verdünnt, am Boden der Kammern ansammelt (Kammersäure).

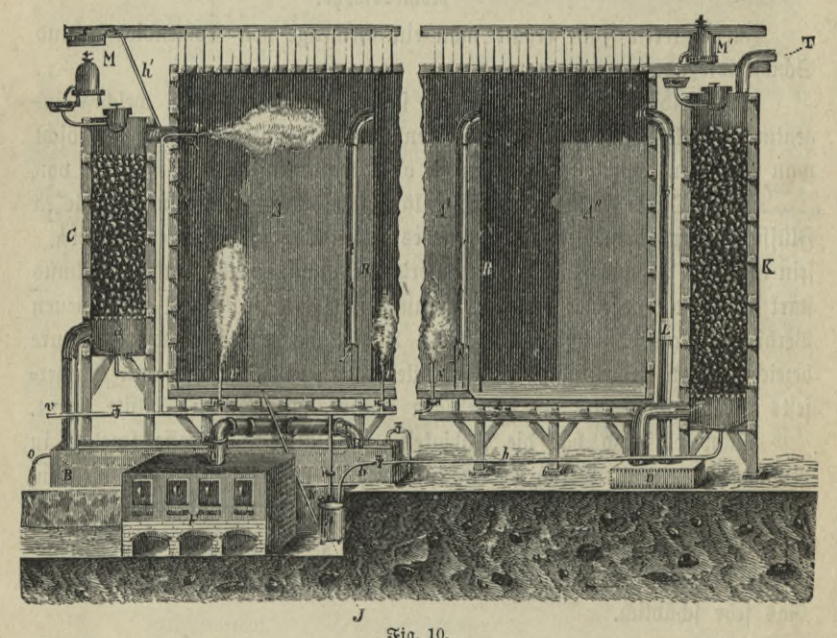


Fig. 10.

Die bei der Bildung der Schwefelsäure in den Bleikammern stattfindenden Prozesse sind im einzelnen noch nicht völlig aufgeklärt. Jedenfalls werden die oxydierend wirkenden Stickstoffverbindungen durch die Einwirkung des Sauerstoffs der Luft und des Wasserdampfes immer wieder aufs neue gebildet, so daß ein eigentlicher Verbrauch derselben nicht stattfindet. In Wirklichkeit geht jedoch stets etwas Salpetersäure verloren.

Die Kammersäure wird durch Eindampfen zuerst in flachen Bleipfannen, dann, nachdem der Siedepunkt über 200° gestiegen ist und mit den Wasserdämpfen auch etwas Schwefelsäure fortgeht, in Retorten von Glas oder besser von Platin konzentriert. Soll sie von aufgelösten Verunreinigungen befreit werden, so muß man sie noch destillieren.

In neuerer Zeit wurde eine andere Methode zur fabrikmäßigen Gewinnung der Schwefelsäure eingeführt, welche allmählich den Bleikammer-

prozeß vollständig verdrängen dürfte (Winklers Kontaktverfahren). Hierbei leitet man die Röstgase von Schwefelkies, gemischt mit Luft und unter Einhaltung einer ganz bestimmten Temperatur über gewisse Substanzen (Platinasbest, Eisenoxyd), welche die Eigenschaft besitzen, ohne selbst eine chemische Veränderung zu erfahren, die Überführung von Schwefeldioxyd in Schwefeltrioxyd SO_3 zu bewirken. Letzteres wird dann durch Vereinigung mit Wasser (Einleiten in verdünnte Schwefelsäure) in Schwefelsäure, H_2SO_4, übergeführt (siehe auch S. 34).

Die Schwefelsäure ist eine farb- und geruchlose, ölartige Flüssigkeit, vom spezifischen Gewicht 1,84, siedet bei 338° und erstarrt bei 0° kristallinisch. Sie hat große Neigung, sich mit Wasser zu vereinigen; deshalb zieht sie aus der Luft Feuchtigkeit an (Anwendung zum Trocknen von Gasen) und erhitzt sich stark beim Vermischen mit Wasser (man darf nie Wasser in konzentrierte Schwefelsäure gießen, sondern muß letztere vorsichtig und unter fortwährendem Umrühren in Wasser fließen lassen). Auf organische Stoffe, welche Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, z. B. Zucker, Holz, wirkt die Schwefelsäure zersetzend (verkohlend) ein, indem sie ihnen die genannten Elemente in Form von Wasser entzieht. Häufig ist sie durch hineingefallenen und verkohlten Staub gelb bis braun gefärbt. Sie färbt selbst in starker Verdünnung blauen Lackmus intensiv rot. Man erkennt die Gegenwart von Schwefelsäure in einer Flüssigkeit daran, daß bei Zusatz der Lösung eines Baryumsalzes (z. B. von Chlorbaryum) ein weißer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag entsteht (siehe Baryum).

Salze der Schwefelsäure oder Sulfate, welche später einzeln besprochen werden, z. B. Calciumsulfat (schwefelsaurer Kalk), $CaSO_4$, kommen sehr verbreitet in der Natur, so auch im Boden, vor. Die Pflanze nimmt einzelne derselben, welche ihr den zur Bildung gewisser organischer Substanzen nötigen Schwefel liefern, durch die Wurzeln auf. Freie Schwefelsäure hingegen ist Pflanzen und Tieren höchst schädlich, ja einer der am ätzendsten wirkenden Stoffe und deshalb ein heftiges Gift.

Die Schwefelsäure dient zur Fabrikation von Natriumsulfat oder schwefelsaurem Natron (Glaubersalz) aus Chlornatrium (Kochsalz), von verschiedenen andern wichtigen Säuren (Salzsäure, Salpetersäure 2c.), zur Herstellung der sog. Superphosphate, findet überhaupt vielfache Verwendung.

b) Schwefeltrioxyd (Schwefelsäure-Anhydrid), SO_3,

bildet sich, wenn man ein trockenes Gemenge von Schwefeldioxyd und Sauerstoff über erhitztes, fein verteiltes Platin (Platinschwamm, Platinasbest) leitet ($SO_2 + O = SO_3$). Man stellt es auch dar, indem man rauchende Schwefelsäure (S. 34) in einer Retorte gelinde erhitzt und die entweichenden Dämpfe in einer gut abgekühlten Vorlage verdichtet; dabei erhält man das Schwefeltrioxyd als eine weiße, schneeähnliche

Masse, welche bei etwa 15° schmilzt und bei 46° siedet. Vollkommen trocken rötet dieselbe Lackmus nicht; in Wasser geworfen verbindet sie sich damit unter Zischen und starker Erhitzung zu Schwefelsäure, H_2SO_4. Verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet dabei an feuchter Luft dicke weiße Nebel von H_2SO_4.

c) Rauchende Schwefelsäure, H_2SO_4 mit SO_3.

Dieselbe wurde früher gewonnen, indem man (durch Erhitzen) von Kristallwasser fast vollständig befreiten und höher oxydierten Eisenvitriol (Ferrosulfat), $FeSO_4$, welcher sich beim Rösten und Verwittern von Schwefelkies, FeS_2, gebildet hatte, in tönernen Retorten glühte und die entweichenden Dämpfe von Schwefeltrioxyd und wenig Wasser in Vorlagen auffing, worin sich etwas verdünnte Schwefelsäure befand (Nordhäuser Vitriolöl). Jetzt gewinnt man die rauchende Schwefelsäure, indem man nach dem Kontaktverfahren (S. 33) erhaltenes Schwefeltrioxyd in konzentrierte Schwefelsäure leitet. Das Produkt ist im wesentlichen als eine Auflösung von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure zu betrachten. Es raucht an der Luft, indem daraus SO_3 verdunstet und sich mit dem Wasserdampf der Luft zu H_2SO_4 vereinigt. Beim Vermischen mit Wasser entwickelt die rauchende Schwefelsäure noch mehr Wärme als die gewöhnliche; sie ist weniger wichtig als diese und findet u. a. Anwendung in der Färberei und Farbenfabrikation.

Säuren, Salze, Säure-Anhydride.

Wir können die Schwefelsäure als das wichtigste Beispiel einer großen Klasse von Verbindungen betrachten, welche sich dadurch auszeichnen, daß sie, falls sie in Wasser löslich sind, einen sauren Geschmack und die Eigenschaft besitzen, blauen Lackmus zu röten, sowie sämtlich Wasserstoff enthalten, welcher leicht durch ein Metall ersetzt werden kann. Solche Körper bezeichnet man als Säuren. (Weitere Beispiele: Salpetersäure, HNO_3, Salzsäure, HCl). Hinsichtlich ihres Verhaltens gegen Lackmus stehen sie im Gegensatz zu den Basen, welche, wie wir schon sahen, roten Lackmus blau färben und neben Wasserstoff und Sauerstoff ein Metall enthalten (Beispiel: Natriumhydroxyd, NaHO).

Wir haben die Schwefelsäure früher schon mehrfach benutzt, um gewisse Elemente (Wasserstoff, Sauerstoff) oder andere Verbindungen (Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd) darzustellen. Bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf Eisen trat das letztere an die Stelle des frei werdenden Wasserstoffs der Säure; dabei entstand Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul), $FeSO_4$. Beim Erwärmen von Mangansuperoxyd, MnO_2, mit Schwefelsäure nahm das Mangan die Stelle des Wasserstoffs ein, wodurch Manganosulfat (schwefelsaures Manganoxydul), $MnSO_4$, entstand; der Wasserstoff verband sich mit dem einen Atom Sauerstoff des Superoxyds zu Wasser, H_2O, während das andere Atom Sauerstoff frei wurde. Aus Schwefeleisen und Schwefelsäure bildete sich durch Austausch des Eisens im ersteren gegen den Wasserstoff der letzteren Schwefelwasserstoff, H_2S, neben Ferrosulfat. Bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Kupfer endlich

Salze entstehen.
a. Metall + Säure

entstand zunächst Kupfersulfat (schwefelsaures Kupferoxyd), $CuSO_4$, worauf der frei gewordene Wasserstoff auf ein zweites Molekül Schwefelsäure reduzierend einwirkte, so daß sich Schwefeldioxyd, SO_2, entwickelte.

Bei allen diesen Vorgängen findet eine Ersetzung des Wasserstoffs der Schwefelsäure durch ein Metall statt. Die Körper, welche dabei entstehen ($FeSO_4$, $MnSO_4$, $CuSO_4$), bezeichnet man als Salze. Sie haben außer der Bildungsweise gemeinsam, daß sie eine bestimmte Kristallform zeigen, in Wasser löslich sind und einen eigentümlichen Geschmack besitzen; doch kommen die beiden letzteren Eigenschaften nicht allen Salzen zu.

Es gibt nun eine sehr große Zahl von Salzen. Dieselben entstehen ganz allgemein durch Ersetzung des Wasserstoffs einer Säure durch eine gleichwertige Menge eines Metalles. Dabei kann das Metall direkt auf die Säure einwirken, oder es kann eine Verbindung, etwa ein Metalloxyd oder ein Hydroxyd, das betreffende Metall liefern. So gibt z. B. Kupferoxyd, CuO, und Schwefelsäure Kupfersulfat und Wasser, wobei die beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure durch das zweiwertige Atom Kupfer ersetzt werden:

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O.$$

Natriumhydroxyd (Natron) und Schwefelsäure geben Natriumsulfat (schwefelsaures Natron) und Wasser, indem zwei einwertige Natriumatome an die Stelle der beiden Wasserstoffatome der Schwefelsäure treten:

$$2\,NaHO + H_2SO_4 = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + 2\,H_2O.$$

Die Oxyde und insbesondere die Hydroxyde der Metalle werden, weil sie auf die genannte Weise gleichsam die Grundlage (Basis) eines Salzes bilden können, Basen genannt. Eine Basis und eine Säure liefern demnach unter Austritt von Wasser ein Salz. Hierauf gründet sich die früher gebräuchliche Bezeichnungsweise der Salze (schwefelsaures Kupferoxyd, schwefelsaures Eisenoxydul, schwefelsaures Natron usw.). Jetzt ist eine andere Bezeichnungsweise üblich. Nach derselben nennt man z. B. alle von der Schwefelsäure abgeleiteten Salze Sulfate, die von der Salpetersäure abgeleiteten Nitrate usw. In jedem einzelnen Falle setzt man diese Benennung hinter den Namen des in dem betreffenden Salze enthaltenen Metalles (z. B. Kupfersulfat = schwefelsaures Kupferoxyd, Ferrosulfat = schwefelsaures Eisenoxydul, Natriumnitrat = salpetersaures Natron). (Über die sauerstofffreien sog. Haloidsalze siehe Chlorgruppe.)

Häufig entsteht auch ein Salz einer Säure, wenn letztere auf ein schon vorhandenes anderes Salz so zersetzend einwirkt, daß dessen Säure (welche man dann als die schwächere bezeichnet) ausgeschieden wird, z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{2\,KNO_3} + H_2SO_4 = \underset{\text{Kaliumsulfat}}{K_2SO_4} + \underset{\text{Salpetersäure}}{2\,HNO_3}.$$

In solchen Fällen sagt man, die stärkere Säure treibe die schwächere aus. Als eine der stärksten Säuren ist die Schwefelsäure zu bezeichnen; sie bildet mit fast allen Basen Salze und zersetzt eine große Zahl von Salzen anderer Säuren, indem sie die letzteren austreibt.

Säuren, welche, wie die Schwefelsäure oder die Salpetersäure, neben Wasserstoff noch Sauerstoff enthalten (Oxysäuren), gehen unter Abspaltung von Wasser in Oxyde über, welche deshalb auch als Säure-Anhydride (wasserfreie Säuren) bezeichnet werden:

$$H_2SO_4 - H_2O = SO_3.$$

Schwefels.-Anhydrid = Schwefeltrioxyd.

$$2\,HNO_3 - H_2O = N_2O_5.$$

Salpeters.-Anhydrid = Stickstoffpentoxyd.

Die Anhydride besitzen für sich nicht die Eigenschaft, blauen Lackmus zu röten, sie erhalten dieselbe erst bei Gegenwart von Wasser, indem sie sich mit den Bestandteilen desselben zu den entsprechenden Säuren verbinden:

$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4,$$

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Von einigen Säuren kennt man mit Sicherheit nur die Anhydride, z. B. SO_2, Schwefligsäure-Anhydrid oder Schwefeldioxyd, CO_2, Kohlensäure-Anhydrid oder Kohlendioxyd. Jedoch hat man Grund, in der wässerigen Lösung der letzteren die Gegenwart der betreffenden Säuren ($H_2SO_3 = SO_2 + H_2O$; $H_2CO_3 = CO_2 + H_2O$) anzunehmen.

Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß, entsprechend den Säuren, die Hydroxyde der Metalle (Basen) unter Abgabe von Wasser in wasserstofffreie Oxyde übergehen, z. B.:

$$CaH_2O_2 - H_2O = CaO.$$

Calciumhydroxyd Calciumoxyd

Umgekehrt kann ein Metalloxyd unter Aufnahme der Bestandteile des Wassers sich in ein Hydroxyd verwandeln:

$$CaO + H_2O = CaH_2O_2.$$

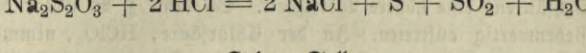
Thioschwefelsäure (unterschweflige Säure), $H_2S_2O_3$,

ist nicht im freien Zustande bekannt. Das wichtigste Salz derselben, Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron), entsteht beim Kochen einer Lösung von Natriumsulfit (schwefligsaurem Natron) mit Schwefel:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Natriumsulfit Natriumthiosulfat

Setzt man zur Lösung von Natriumthiosulfat Salzsäure, HCl, so entsteht Chlornatrium, NaCl; die frei werdende Thioschwefelsäure zerfällt jedoch gleich in Schwefel, Schwefeldioxyd und Wasser:



$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + S + SO_2 + H_2O.$$

Selen, Tellur.

(Se = 78,5, Te = 126,5.)

Das Selen kommt in der Natur nur in seltenen Verbindungen (besonders mit Blei und Quecksilber) vor, ist fest, spröde, von schwarzer Farbe, in dünnen Schichten rot durchscheinend und besitzt einen halbmetallischen Glanz. Es wurde 1817 von Berzelius entdeckt. Sehr selten ist auch das gediegen und in wenigen Mineralien (mit Gold, Wismut) verbunden vorkommende Tellur; spröde, zinnweiß und vollkommen metallglänzend. Dasselbe wurde 1782 von Müller von Reichenstein entdeckt. Die Verbindungen dieser beiden Elemente sind ebenso wie diese selbst für uns ohne besondere Bedeutung.

III. Chlorgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.		
19	Fluor F	Fluorwasserstoff HF	Fluorkalium KF	—
35	Chlor Cl	Chlorwasserstoff HCl	Chlorkalium KCl	Chlorsäure $HClO_3$
79,5	Brom Br	Bromwasserstoff HBr	Bromkalium KBr	Bromsäure $HBrO_3$
126	Jod J	Jodwasserstoff HJ	Jodkalium KJ	Jodsäure HJO_3

Das wichtigste gemeinsame Merkmal dieser vier Elemente besteht darin, daß dieselben sich direkt mit Metallen zu salzartigen Körpern vereinigen (Beispiele: NaCl, Chlornatrium oder Natriumchlorid, KJ, Jodkalium oder Kaliumjodid, CaF_2, Fluorcalcium oder Calciumfluorid). Fluor, Chlor, Brom und Jod nennt man deshalb auch Halogene oder Salzbildner; ihre Verbindungen mit Metallen heißen Haloidsalze (im Gegensatz zu den sauerstoffhaltigen Oxysalzen, z. B. $FeSO_4$, Na_2SO_4). Mit Wasserstoff liefern die Glieder dieser Gruppe Verbindungen, welche das Verhalten starker Säuren zeigen, z. B. Chlorwasserstoff oder Salzsäure; von diesen leiten sich durch Ersetzung des Wasserstoffs durch Metalle die Haloidsalze ab.

Die Verwandtschaft zum Wasserstoff ist beim Fluor am größten und nimmt bis zum Jod stetig ab, so daß z. B. Brom und Jod durch Chlor aus ihren Wasserstoffverbindungen (desgleichen aus ihren Verbindungen mit Metallen) abgeschieden werden. Umgekehrt nimmt die Verwandtschaft zum Sauerstoff vom Fluor (von welchem keine Verbindung mit demselben bekannt ist) bis zum Jod zu, so daß die Sauerstoffsäuren des Chlors durch Brom oder Jod zersetzt werden. Chlor-, Brom-

und Jodsäure, wie die Sauerstoffverbindungen der Elemente Chlor, Brom und Jod überhaupt, zerfallen leicht bei höherer Temperatur unter Abgabe von Sauerstoff.

Während die Halogene in ihren Verbindungen mit Wasserstoff und den Metallen einwertig erscheinen, zeigen sie in gewissen Sauerstoffverbindungen (Oxysäuren) eine höhere Wertigkeit. So kann z. B. Chlor dabei drei-, fünf- und siebenwertig auftreten. In der Chlorsäure, $HClO_3$, nimmt man ein fünfwertiges Chloratom an; vier Valenzen desselben sind dann durch zwei Sauerstoffatome gesättigt, während die fünfte ein drittes Atom Sauerstoff bindet, dessen zweite Wertigkeit durch ein Wasserstoffatom gesättigt ist.

Fluor und Chlor sind bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, lassen sich aber durch Abkühlung und Druck verflüssigen. Brom ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und Jod fest, beide sind indes sehr flüchtig.

Das Atomgewicht des Broms ist nahezu das Mittel aus den Atomgewichten des Chlors und Jods.

Fluor.

(F = 19.)

Das Fluor, welches man schon seit 1810 zu den Elementen zählt, ist 1886 von Moissan im reinen Zustande dargestellt worden.

Vorkommen, Eigenschaften. Fluor kommt in der Natur nur in Verbindung mit andern Elementen vor, namentlich mit Calcium im Flußspat, CaF_2, sowie mit Aluminium und Natrium im Kryolith $AlNa_3F_6$. Die Knochen und Zähne der Wirbeltiere weisen einen kleinen Gehalt an Fluor auf. — Das Fluor wurde durch Elektrolyse von wasserfreier flüssiger Flußsäure rein dargestellt. Es ist ein grünlichgelbes Gas, welches sich sehr leicht mit andern Stoffen, ausgenommen Sauerstoff, verbindet. Es zeichnet sich dadurch aus, daß es das Wasser unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ozon zersetzt. Gepulvertes Eisen verbindet sich nach gelindem Erhitzen damit unter Funkensprühen. Auch auf organische Stoffe, wie Weingeist und Petroleum, wirkt das Fluor so heftig ein, daß sich dieselben entzünden.

Verbindungen. Eine der wichtigsten Verbindungen des Fluors ist der Fluorwasserstoff oder die Flußsäure, HF. Dieselbe wird erhalten, indem man ein Gemisch von gepulvertem Flußspat und Schwefelsäure erwärmt:

$$\underset{\text{Fluorcalcium}}{CaF_2} + H_2SO_4 = \underset{\text{Calciumsulfat}}{CaSO_4} + 2\,HF.$$

Es entwickelt sich ein farbloses, an der Luft rauchendes und stechend sauer riechendes Gas, welches sich durch Abkühlung zur Flüssigkeit verdichten läßt und von Wasser in bedeutender Menge gelöst wird (wässerige Flußsäure). Die Dämpfe der Flußsäure wirken eingeatmet sehr schädlich, die wässerige Säure erzeugt auf der Haut schmerzhafte Blasen.

Die Flußsäure greift Glas an und wird deshalb zum Einätzen von Schrift und Zeichnungen auf Glas benutzt. Zu dem Zwecke überzieht man z. B. eine Glasplatte mit Wachs, graviert die Schrift bzw. Zeichnung ein, indem man das Glas an den betreffenden Stellen bloßlegt, und übergießt die Platte mit verdünnter wässeriger Flußsäure oder setzt sie der Einwirkung der Dämpfe aus, welche sich aus einer Mischung von Flußspat und Schwefelsäure entwickeln. Dabei findet folgende Umsetzung zwischen Flußsäure und dem im Glase enthaltenen Siliciumdioxyd, SiO_2, statt:

$$4\,HF + SiO_2 = 2\,H_2O + \underset{\text{Fluorsilicium}}{SiF_4}.$$

Um reine Flußsäure darzustellen, wendet man deshalb keine Glas- oder Porzellangefäße, sondern solche aus Blei oder Platin an. Die wässerige Säure wird gewöhnlich in Gefäßen von Kautschuk aufbewahrt.

Eine wichtige Anwendung hat die wässerige Flußsäure in neuerer Zeit in der Branntweinbrennerei gefunden. In ganz geringer Menge der gärenden Maische zugesetzt, befördert und sichert sie den günstigen Verlauf der Gärung, indem sie die Entwicklung der gärungsstörenden niedern Organismen unterdrückt und wesentlich zur Bildung einer besonders gärkräftigen Hefe beiträgt. Statt Flußsäure dient auch Fluorammonium, NH_4F, zu demselben Zwecke.

Chlor.

(Cl = 35.)

Wurde schon 1774 von Scheele entdeckt, jedoch erst 1810 von Davy als Element erkannt. Benannt nach seiner grünlichen Farbe (*χλωρός*, gelblichgrün).

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur nur im verbundenen Zustande, namentlich vereinigt mit Natrium im Stein- oder Kochsalz, NaCl. Auch die Pflanzen und Tiere enthalten Chlorverbindungen: Kochsalz, Chlorkalium, im Magensaft der höheren Tiere geringe Mengen von Chlorwasserstoff (Salzsäure).

Darstellung. Zur Darstellung des Chlors im Laboratorium erwärmt man entweder 1. Kochsalz mit Schwefelsäure und Braunstein, MnO_2, oder 2. Salzsäure, HCl, mit Braunstein.

Im ersteren Falle finden zunächst folgende beiden Vorgänge statt:

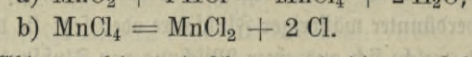
$$\text{a)}\ 2\,NaCl + H_2SO_4 = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + 2\,HCl.$$

$$\text{b)}\ MnO_2 + H_2SO_4 = \underset{\text{Manganosulfat}}{MnSO_4} + H_2O + O.$$

Der bei b) frei werdende Sauerstoff wirkt nun auf die bei a) entstehende Salzsäure so ein, daß er sich mit dem Wasserstoff derselben zu Wasser verbindet und dadurch das Chlor abscheidet:

$$2\,HCl + O = H_2O + 2\,Cl.$$

Bei der zweiten erwähnten Methode der Chlorbereitung bildet sich zuerst Mangansuperchlorid, $MnCl_4$, und Wasser; ersteres zerfällt jedoch alsbald in Manganchlorür, $MnCl_2$, und freies Chlor:

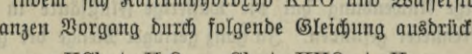


$$a)\ MnO_2 + 4\,HCl = MnCl_4 + 2\,H_2O,$$
$$b)\ MnCl_4 = MnCl_2 + 2\,Cl.$$

Da das Chlorgas bedeutend schwerer als die atmosphärische Luft ist, so kann man es direkt in aufrecht stehenden Glaszylindern, welche man nach der Füllung (erkennbar an der grünlichen Farbe des Gases) sorgfältig verschließt, auffangen.

Im großen stellt man das Chlor jetzt fast nur noch durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chlorkalium dar.

Dabei wird zunächst neben dem am positiven Pol ausgeschiedenen Chlor am negativen Pol Kalium frei, welches jedoch direkt auf das vorhandene Wasser zersetzend einwirkt, indem sich Kaliumhydroxyd KHO und Wasserstoff bilden. Man kann also den ganzen Vorgang durch folgende Gleichung ausdrücken:



$$KCl + H_2O = Cl + KHO + H.$$

Eigenschaften. Das Chlor ist ein gelblichgrünes, nicht brennbares, unangenehm riechendes und die Atmungsorgane stark angreifendes Gas; spez. Gew. = 2,49. Bei einem Drucke von 6 Atm. oder bei Abkühlung auf —40° geht es in eine Flüssigkeit über. 1 Vol. kalten Wassers löst 3 Vol. Chlorgas auf (Chlorwasser); die Lösung besitzt die Farbe und den Geruch des Gases.

Das Chlor zeigt sehr große Verwandtschaft zu Wasserstoff, mit welchem es sich im Sonnenlicht unter Explosion verbindet (siehe Chlorwasserstoff). Wird Chlorwasser dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so zersetzt es sich allmählich, indem sich das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers vereinigt und der Sauerstoff frei wird. Auf demselben Vorgange beruht die stark bleichende und desinfizierende Wirkung des Chlors. Chlor bleicht organische Farbstoffe nur bei Gegenwart von Wasser, dessen freiwerdender Sauerstoff die Farbstoffe oxydiert und zerstört. Auch mit andern Elementen, namentlich den Metallen, verbindet sich das Chlor schon bei bloßer Berührung und oft unter Feuererscheinung; gepulvertes Antimon und unechtes Blattgold (d. i. eine Legierung von Kupfer und Zink) erglühen bei der direkten Vereinigung mit Chlor.

Geht das Chlor mit einem Elemente mehrere Verbindungen ein, so bezeichnet man dieselben nach steigendem Chlorgehalt als Chlorür, Chlorid und Superchlorid.

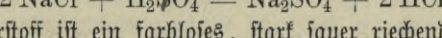
Während freies Chlor für den pflanzlichen und tierischen Organismus ein Gift ist, können die höheren Tiere gewisse Chlorverbindungen (Chlornatrium, Chlorkalium) nicht entbehren; für die Pflanzen hingegen scheint das Chlor auch im verbundenen Zustande nicht zu den notwendigen Nährstoffen zu gehören Man

hat jedoch gefunden, daß sich bei gewissen Pflanzen in den Blättern Stärke anhäuft und die Fruchtbildung eine mangelhafte wird, wenn man denselben Chlor vorenthält; anderseits hat man die Erfahrung gemacht, daß chlorhaltige Düngung die Rüben zuckerärmer und die Kartoffeln stärkeärmer macht.

Verbindungen. Von den zahlreichen Verbindungen des Chlors besprechen wir hier nur solche mit Wasserstoff und Sauerstoff, und auch von den letzteren wählen wir nur die wichtigsten aus.

Chlorwasserstoff (Salzsäure), HCl,

bildet sich durch direkte Vereinigung von 1 Vol. Chlor und 1 Vol. Wasserstoff, langsam im zerstreuten, plötzlich und unter Explosion im direkten Sonnenlichte. Eine Wasserstoffflamme fährt in Chlorgas zu brennen fort, wobei sich die Flamme bläulichweiß färbt und Salzsäure entsteht. Man stellt die Verbindung dar, indem man Kochsalz und Schwefelsäure in einem Kolben erwärmt und das sich entwickelnde Gas wie Chlor in offenen, aufrecht stehenden Gefäßen oder in umgekehrten über Quecksilber auffängt.



$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

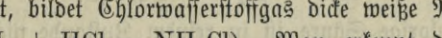
Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stark sauer riechendes und Lackmus rötendes Gas; nicht brennbar, unterhält nicht die Verbrennung. Spez. Gew. = 1,26. Verdichtet sich bei — 80° und gewöhnlichem Druck zur Flüssigkeit. Wird von Wasser begierig gelöst; 1 Vol. Wasser von 0° löst etwa 500 Vol. des Gases. Die rohe wässerige Salzsäure des Handels ist durch Verunreinigungen gelb gefärbt. Das Gas und die konzentrierte wässerige Salzsäure rauchen an der Luft, indem der in derselben enthaltene Wasserdampf sich mit Chlorwasserstoff verdichtet. Mit Ammoniak zusammengebracht, bildet Chlorwasserstoffgas dicke weiße Nebel von Chlorammonium ($NH_3 + HCl = NH_4Cl$). Man erkennt die Salzsäure an dem weißen käsigen Niederschlage von Chlorsilber, den sie in einer Lösung von Silbernitrat (salpetersaurem Silberoxyd) hervorbringt.

Die wässerige Salzsäure dient zur Darstellung des Chlors und vieler Chlorverbindungen, zur „Wiederbelebung" der Knochenkohle bei der Zuckerfabrikation und zu manchen andern Zwecken.

Salzsäure wirkt auf die Pflanzen sowie beim Einatmen auf Menschen und Tiere nachteilig ein. Im Magensaft kommt jedoch eine geringe Menge davon vor, welche für die Verdauung unentbehrlich ist. Konzentrierte wässerige Salzsäure ist ein heftiges Gift.

Chlorsäure, $HClO_3$,

wird erhalten, indem man eine Lösung von Baryumchlorat (chlorsaurem Baryt), $Ba(ClO_3)_2$, so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, als noch ein Niederschlag von Baryumsulfat, $BaSO_4$, entsteht.



$$Ba\,(ClO_3)_2 + H_2SO_4 = 2\,HClO_3 + BaSO_4.$$

In der Flüssigkeit ist dann Chlorsäure gelöst. Dieselbe kann nicht rein erhalten werden, weil sie im konzentrierten Zustande sehr leicht zerfällt, wobei Chlor und Sauerstoff frei werden. Die Lösung der Chlorsäure wirkt heftig oxydierend, entzündet Phosphor, Schwefel usw. Von den Salzen der Chlorsäure (den Chloraten) ist das wichtigste Kaliumchlorat, $KClO_3$, welches beim Erhitzen in Sauerstoff und Chlorkalium zerfällt (siehe Sauerstoff). Kommt dasselbe mit konzentrierter Schwefelsäure zusammen, so entstehen Zersetzungsprodukte der Chlorsäure, welche, wegen ihrer Neigung zu explodieren, höchst gefährlich sind. (Eine Mischung von Kaliumchlorat und Zucker entzündet sich augenblicklich, wenn man einen Tropfen Schwefelsäure darauf fallen läßt.)

Chlormonoxyd (Unterchlorigsäure-Anhydrid), Cl_2O, und unterchlorige Säure, HClO.

Ersteres entsteht bei Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Quecksilberoxyd:

$$HgO + 4\,Cl = \underset{\text{Quecksilberchlorid}}{HgCl_2} + Cl_2O.$$

Es ist ein nach Farbe und Geruch dem Chlor ähnliches Gas, welches in noch höherem Grade bleichend und auf organische Stoffe zersetzend einwirkt als dieses. Zerfällt sehr leicht, beim gelinden Erwärmen unter Explosion, in Chlor und Sauerstoff. In Wasser löst es sich auf unter Bildung von unterchloriger Säure:

$$Cl_2O + H_2O = 2\,HClO.$$

Die unterchlorige Säure ist in reinem Zustande nicht bekannt; ihre wässerige Lösung ist gelblich, riecht chlorähnlich und wirkt ebenfalls stark bleichend. Die Salze der unterchlorigen Säure werden Hypochlorite genannt; das wichtigste derselben ist das im Chlorkalk (Bleichkalk) enthaltene Calciumhypochlorit (unterchlorigsaurer Kalk), $Ca\,(ClO)_2$.

Brom.

(Br = 79,5.)

Das Brom wurde 1826 von Balard entdeckt und hat den Namen von seinem üblen Geruch (βρῶμος, Gestank).

Kommt spärlich und nur in Verbindung mit Metallen (namentlich als Bromnatrium und Brommagnesium) vor, am reichlichsten im Wasser des Toten Meeres, auch im Meerwasser, in Salzquellen und in Steinsalzlagern (Staßfurt). Wird (ähnlich wie Chlor) erhalten durch Erwärmen eines Gemisches von Bromnatrium bzw. Brommagnesium, Braunstein und Schwefelsäure, kann jedoch auch durch Chlor aus den genannten Verbindungen ausgeschieden werden. Dunkelrotbraune

Flüssigkeit, von durchdringendem, chlorähnlichem Geruch und scharfem Geschmack. Spez. Gew. = 3,18 bei 0°. Erstarrt bei −7° und siedet bei 63°. Löst sich in Wasser mit gelbroter Farbe (Bromwasser). Wirkt auf organische Stoffe ähnlich wie Chlor. Heftiges Gift.

Jod.

(J = 126.)

1812 von Courtois in Paris in der Asche der Seepflanzen entdeckt, von Gay-Lussac nach der Farbe seines Dampfes (ἰώδης, veilchenblau) benannt.

Das Jod findet sich gleichfalls nicht frei, sondern ähnlich wie Brom mit Metallen (besonders Natrium) verbunden in geringer Menge im Meerwasser, in den meisten Salzquellen und manchen Mineralwassern. In gewissen Seepflanzen und Seetieren (Tangen und Schwämmen) sammelt sich Jod in Form jodhaltiger organischer Verbindungen an. Auch in mehreren Süßwasser- und Landpflanzen, im Torf und in den Steinkohlen hat man Jod nachgewiesen. Besonders wichtig ist aber das Vorkommen von Natriumjodat (jodsaurem Natron), $NaJO_3$, in den Natronsalpeterlagern von Chile und Peru. Das Jod wird aus der Asche der Seepflanzen ähnlich wie Brom dargestellt; aus Natriumjodat bzw. der Mutterlauge des Chilisalpeters gewinnt man es durch Reduktion mit schwefliger Säure. Es bildet grauschwarze, metallglänzende Blättchen, welche sehr weich und zerreiblich sind. Spez. Gew. = 4,95. Riecht unangenehm chlorähnlich, verdunstet schon bei gewöhnlicher Temperatur stark (ein Stückchen Jod, auf Papier gelegt, bildet alsbald einen Jodflecken), schmilzt bei 114° und siedet bei 184°. Sein Dampf ist veilchenblau, sehr schwer (spez. Gew., bezogen auf Luft, = 8,7) und verdichtet sich abgekühlt zu glänzenden Kristallen (Jod läßt sich sublimieren). In Wasser fast unlöslich, löslich in Weingeist (Jodtinktur), Schwefelkohlenstoff und Äther. Stärkekleister wird noch durch ganz geringe Mengen von Jod tiefblau gefärbt (Jodstärke), was man sowohl zur Erkennung des Jods als der Stärke benutzt. Das Jod findet als Jodtinktur wichtige Anwendung in der Medizin. Die Verbindungen des Jods sind, ebenso wie diejenigen des Broms, im allgemeinen denen des Chlors ähnlich, jedoch von geringerer Bedeutung. Einzelne derselben werden in der Photographie und Medizin benutzt.

Elektrolyse.

Wie bekannt, wird der elektrische Strom durch gewisse Körper, insbesondere Metalle geleitet, ohne daß dieselben dabei eine Veränderung ihrer Substanz erleiden (Leiter erster Klasse). Anderseits gibt es viele flüssige Substanzen (geschmolzene oder in Wasser gelöste Stoffe), welche, indem sie den elektrischen Strom leiten, eine chemische Zersetzung erleiden, wobei dann die Zersetzungsprodukte teils am positiven teils am negativen Pol auftreten (Leiter zweiter Klasse). Den Vorgang der Zersetzung durch den elektrischen Strom bezeichnet man als Elektrolyse, den betreffenden Leiter als Elektrolyten[1]. Taucht man z. B. die am besten in Platin-

[1] In Wirklichkeit schließt dabei der Elektrolyt nicht allein, sondern zugleich mit einem Leiter erster Klasse, etwa einem Kupferdraht, die Strombahn, indem er die von jenem gebildeten Pole verbindet.

platten oder Kohlenstäbe endigenden Poldrähte (die sog. Elektroden) einer galvanischen Batterie in geschmolzenes Chlorkalium KCl, so scheidet sich am positiven Pol, der sog. Anode, Chlor, am negativen, der Kathode, metallisches Kalium ab, entsprechend der Gleichung: $KCl = Cl + K$. Von besonderer Wichtigkeit sind die betreffenden Zersetzungsvorgänge in wässerigen Lösungen von Säuren, Salzen und Basen. Während absolut reines Wasser den elektrischen Strom nur in äußerst geringem Grade leitet, tritt sofort eine verhältnismäßig gute Leitung ein, wenn man dem Wasser z. B. ein wenig Schwefelsäure zusetzt. Gleichzeitig entwickelt sich, wie wir schon früher (S. 7 und 16) sahen, am positiven Pol Sauerstoff, am negativen Wasserstoff, und zwar treten beide Elemente in dem Verhältnisse (1 Volumen Sauerstoff auf 2 Volumina Wasserstoff) auf, wie sie Wasser bilden. Man könnte deshalb glauben, daß es das Wasser sei, welches durch den elektrischen Strom zerlegt werde. In Wirklichkeit ist aber in Übereinstimmung mit ähnlichen Beobachtungen (siehe unten) anzunehmen, daß es nur in sehr geringem Maße das Wasser, vielmehr hauptsächlich die Schwefelsäure ist, welche eine Zersetzung erfährt, indem dieselbe nach folgender Gleichung in zwei elektrisch geladene Bestandteile zerfällt:

$$H_2SO_4 = 2\overset{+}{H} + \overset{-}{SO_4}.$$

Der elektropositive Wasserstoff wandert dabei an die Kathode, die elektronegative Atomgruppe SO_4 an die Anode, weshalb man den ersteren als Kation, die letztere als Anion bezeichnet. Der Wasserstoff gibt nun seine positive Ladung an die Kathode ab, d. h. beide Elektrizitäten gleichen sich daselbst aus; anderseits gibt die Gruppe SO_4 ihre negative Ladung an die Anode ab. In diesem sich stets wiederholenden Vorgange besteht die Leitung des Stromes durch die Flüssigkeit. Indem aber die ihrer elektrischen Ladung beraubte Atomgruppe SO_4 mit Wasser in Berührung kommt, bildet sie damit wieder Schwefelsäure und freien Sauerstoff nach der Gleichung:

$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Der Sauerstoff tritt also an der Anode auf. Auf diese Weise wird die Schwefelsäure immer aufs neue gebildet, während Wasserstoff und Sauerstoff in dem Verhältnisse frei werden, wie sie im Wasser verbunden sind. Man kann deshalb den Vorgang in gewissem Sinne als eine Zersetzung des Wassers in seine Elemente auffassen.

In ähnlicher Weise wie die Schwefelsäure bewirken auch andere in Wasser gelöste Säuren die Leitung des Stromes. Die Art der auf-

tretenden Zersetzungsprodukte richtet sich dabei häufig nach der Konzentration der Lösung. Konzentrierte wässerige Salzsäure liefert am positiven Pol Chlor, am negativen Wasserstoff; eine verdünnte Lösung hingegen gibt, ebenso wie verdünnte Schwefelsäure, an der Kathode Wasserstoff, an der Anode Sauerstoff; das Auftreten des letzteren kann durch die zersetzende Einwirkung des zuerst frei werdenden Chlors auf Wasser erklärt werden (vgl. S. 40). Reine, vollkommen wasserfreie Säuren leiten hingegen den Strom nicht.

Unterwirft man eine wässerige Lösung von Kupfersulfat (Kupfervitriol) $CuSO_4$ der Elektrolyse, so scheidet sich an der Kathode metallisches Kupfer, an der Anode Sauerstoff aus. Der Kupfervitriol zerfällt zunächst in $\overset{+}{Cu}$ und $\overset{-}{SO_4}$. Ersteres wandert an die Kathode, während die Atomgruppe SO_4 an die Anode geht und dort mit Wasser (nach der obigen Gleichung) Schwefelsäure und freien Sauerstoff liefert.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Natriumsulfat Na_2SO_4 scheidet sich an der Kathode Wasserstoff aus, während sich daselbst gleichzeitig Natriumhydroxyd NaHO bildet; an der Anode erscheint Sauerstoff, und in der Flüssigkeit tritt dort freie Schwefelsäure auf (das Auftreten der freien Säure und der Basis an den beiden Elektroden läßt sich bei Anwendung eines geeigneten Zersetzungsgefäßes [siehe Fig. 4] durch Zusatz von Lackmustinktur zur Lösung sichtbar machen). Die stattfindenden Vorgänge kann man durch folgende Gleichungen darstellen:

$$Na_2SO_4 = 2\,\overset{+}{Na} + \overset{-}{SO_4}$$
$$2\,Na + 2\,H_2O = 2\,NaHO + 2\,H$$
$$SO_4 + H_2O = H_2SO_4 + O.$$

Während das an der Kathode zuerst ausgeschiedene Natrium dort mit Wasser Natriumhydroxyd und freien Wasserstoff liefert, bildet die Gruppe SO_4 an der Anode mit Wasser Schwefelsäure und freien Sauerstoff (ein Beispiel der Elektrolyse eines Haloidsalzes in wässeriger Lösung siehe bei Chlor S. 40).

Nach einer auf zahlreiche Tatsachen sich stützenden Annahme findet in den Elektrolyten schon vor dem Durchgange des elektrischen Stromes ein mehr oder weniger vollständiger Zerfall in positiv geladene Atome oder Atomgruppen, d. h. Kationen, und in gleich stark negativ geladene Anionen statt (elektrolytische Dissoziation). Tritt nun der elektrische Strom in den Elektrolyten ein, so wandern die Kationen an die Kathode, die Anionen an die Anode, wo sie nach Abgabe ihrer elektrischen Ladung ausgeschieden werden und dann unter Umständen noch weitere chemische Vorgänge einleiten können; hiernach unterscheidet man primäre und sekundäre Produkte der Elektrolyse (vgl. die obigen Beispiele). Daß die hierbei beteiligten Elemente im Ionenzustande wesentlich andere Eigenschaften zeigen als

im gewöhnlichen Zustande (das Wasserstoff- oder das Kupferion sind z. B. im Gegensatz zu den Elementen im gewöhnlichen Zustande in Wasser leicht löslich, das Natriumion wirkt im Gegensatz zum metallischen Natrium auf Wasser nicht zersetzend ein usw.), wird nach der Jonentheorie hauptsächlich durch die den Jonen anhaftende starke elektrische Ladung erklärt. Alle Säuren enthalten in wässeriger Lösung als Kation Wasserstoff, alle Basen als Anion die sog. Hydroxylgruppe OH, und diesen beiden wird deshalb die Eigenschaft zugeschrieben, blauen Lackmus rot bzw. roten Lackmus blau zu färben.

IV. Stickstoffgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
14	Stickstoff N	Ammoniak NH_3	Chlorstickstoff NCl_3	Stickstofftrioxyd N_2O_3	Stickstoffpentoxyd N_2O_5	—
31	Phosphor P	Phosphorwasserstoff PH_3	Phosphorchlorür PCl_3	Phosphortrioxyd P_2O_3	Phosphorpentoxyd P_2O_5	Phosphorsäure H_3PO_4
74,5	Arsen As	Arsenwasserstoff AsH_3	Arsenchlorür $AsCl_3$	Arsentrioxyd As_2O_3	Arsenpentoxyd As_2O_5	Arsensäure H_3AsO_4
119,5	Antimon Sb	Antimonwasserstoff SbH_3	Antimonchlorür $SbCl_3$	Antimontrioxyd Sb_2O_3	Antimonpentoxyd Sb_2O_5	Antimonsäure H_3SbO_4
207	Wismut Bi	—	Wismutchlorür $BiCl_3$	Wismuttrioxyd Bi_2O_3	Wismutpentoxyd Bi_2O_5	—

Die Elemente dieser Gruppe sind in gewissen Verbindungen dreiwertig, in andern fünfwertig. Hinsichtlich der Verwandtschaft zu manchen Elementen (z. B. zu Sauerstoff und Chlor) stimmt der Stickstoff wenig mit Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut, welche größere Ähnlichkeit in ihrem chemischen Verhalten aufweisen, überein. Auch in Bezug auf seine Verbindungsverhältnisse gleicht der Stickstoff nicht durchgehends den übrigen Gliedern der Gruppe; so hat z. B. die sauerstoffreichste Säure des Stickstoffs, die Salpetersäure, die Formel HNO_3, diejenige des Phosphors, die Phosphorsäure, hingegen die Formel H_3PO_4, die Arsensäure H_3AsO_4. Anderseits treten uns wieder so viele Analogien in den Verbindungen sämtlicher fünf Elemente entgegen, daß ihre Vereinigung zu einer Gruppe wohl gerechtfertigt erscheint. Besonders bezeichnend sind die Verbindungen mit Wasserstoff, nur beim Wismut fehlt eine solche. — Der Stickstoff ist gasförmig; der Phosphor, bei gewöhnlicher Temperatur fest, zeigt große Neigung zur Bildung allotroper Modifikationen, von welchen eine Metallglanz besitzt. Arsen, Antimon und Wismut haben metallisches Aussehen und zeigen in ihren Sauerstoff- und Schwefelverbindungen häufig Isomorphismus (übereinstimmende Kristallform).

Stickstoff. – Indifferent

(N = 14.)

Nitrogenium. — Wurde 1777 fast gleichzeitig von Scheele und Lavoisier als Gemengteil der atmosphärischen Luft erkannt.

Vorkommen. Der Stickstoff bildet ungefähr vier Fünftel der atmosphärischen Luft, in welcher er nicht verbunden, sondern nur gemengt mit Sauerstoff und einer verhältnismäßig geringen Menge anderer Stoffe enthalten ist. Verbunden kommt er vor im Kali- und Natronsalpeter (Nitrogenium von nitrum, Salpeter, und γεννάω, bilde), besonders aber als wesentlicher Bestandteil vieler pflanzlicher und tierischer Stoffe. So enthalten z. B. die sog. Eiweißstoffe (Albumin, Kaseïn, Fibrin) 15—18,5%, die Hornsubstanz 17,2%, der Harnstoff 46,7% Stickstoff. Der Stickstoff ist deshalb für die Pflanzen und Tiere von größter Bedeutung.

Darstellung. Stickstoff wird am einfachsten dargestellt, indem man der atmosphärischen Luft den Sauerstoff durch leicht oxydierbare Stoffe entzieht. Man verbrennt z. B. ein Stückchen Phosphor unter einer mit Luft gefüllten und durch Wasser abgesperrten Glasglocke (Fig. 11), wobei sich der Phosphor in Phosphorpentoxyd (Phosphorsäure-Anhydrid) verwandelt, welches sich im Wasser löst. Nach dem Erlöschen des Phosphors steigt das Wasser in der Glocke um etwa $^1/_5$ des ursprünglichen Volumens der Luft. Auch erhält man Stickstoff durch Überleiten von Luft über glühendes Kupfer, wobei sich letzteres mit dem Sauerstoff zu Kupferoxyd verbindet.

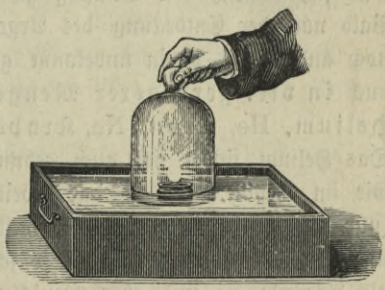


Fig. 11.

Eigenschaften. Farb-, geruch- und geschmackloses, durch erhöhten Druck und bei sehr niedriger Temperatur (von mindestens — 146°) zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtbares Gas; spez. Gewicht = 0,967 (also etwas leichter als Luft, während Sauerstoff etwas schwerer ist). Ist nicht brennbar und kann die Verbrennung und Atmung nicht unterhalten (daher der Name), wirkt jedoch für die letztere insofern günstig, als es den Sauerstoff der Luft gleichsam verdünnt und dessen zu heftige Einwirkung mildert. Der Stickstoff zeigt geringe Neigung, sich mit andern Elementen zu verbinden, wenigstens vereinigt er sich nur selten direkt mit denselben. Infolgedessen sind seine Verbindungen meist ziemlich unbeständig.

Elemente der Argongruppe.

Im Jahre 1895 entdeckten Rayleigh und Ramsay in der atmosphärischen Luft ein neues gasförmiges Element, welches etwa $\frac{1}{108}$ des Volumens der trockenen Luft ausmacht. Sie erhielten es, indem sie den gewöhnlichen Stickstoff der Luft, mit Sauerstoff gemischt, durch Einwirkung des elektrischen Funkens (bei Gegenwart von Kaliumhydroxyd, KHO) sich oxydieren ließen, wobei das erwähnte Gas unverändert zurückblieb. Da dasselbe sich gegen andere Stoffe chemisch völlig unwirksam erwies, wurde es mit dem Namen Argon, Ar, bezeichnet (von *α* privativum und *ἔργω*, wirke). Zweckmäßiger gewinnt man das Argon, indem man (von Kohlendioxyd und Wasserdampf befreite) Luft über glühendes, in einem eisernen Rohr befindliches Magnesium oder Calcium leitet, welche Metalle dabei den Sauerstoff und Stickstoff der Luft zurückhalten, während man das Argon auffangen kann.

Das Argon ist schwerer als Stickstoff (spez. Gewicht = 1,38), löst sich bei gewöhnlicher Temperatur etwa im 25fachen Volumen Wasser und läßt sich ähnlich wie Stickstoff zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten. Bald nach der Entdeckung des Argons zeigte es sich, daß die Luft auch noch andere, bis dahin unbekannt gebliebene gasförmige Elemente, wenn auch in viel geringerer Menge enthält; diese Elemente wurden als Helium, He, Neon, Ne, Krypton, Kr, und Xenon, Xe, bezeichnet. Das Helium findet sich auch gebunden in gewissen seltenen Mineralien, wie im Clevëit. Es ist das zweitleichteste von allen bekannten Gasen (nur doppelt so schwer als Wasserstoff). Schwerer sind Neon, Krypton und Xenon (ersteres etwa halb so schwer, letzteres etwa dreimal so schwer als Argon); sie sind ebensowenig wie Argon in Verbindungen bekannt. Die genannten fünf Stoffe bilden eine natürliche Gruppe von Elementen, deren Atomgewichte (He = 4, Ne = 20, Ar = 39,5, Kr = 81, Xe = 127) man aus gewissen physikalischen Eigenschaften abgeleitet hat. Nur das Helium konnte bis jetzt noch nicht zur Flüssigkeit verdichtet werden (siehe auch S. 50).

Es sei bei dieser Gelegenheit darauf hingewiesen, daß für die Erkennung und Unterscheidung dieser, wie der gasförmigen Elemente überhaupt das Spektrum derselben von ganz besonderer Bedeutung ist. Man erhält ein solches, indem man durch die in sog. Geislersche Röhren eingeschlossenen, stark verdünnten Gase die elektrische Entladung eines Induktionsapparates gehen läßt und das dabei auftretende Licht mit Hilfe eines Spektralapparates zerlegt. Man sieht dann in jedem Falle ganz bestimmte, an gewissen Stellen des Spektrums auftretende Linien oder breite Banden. Im folgenden seien nur einige der wichtigsten erwähnt:

Wasserstoff: eine rote, eine blaue, zwei violette Linien;

Sauerstoff: eine rote Linie;

Stickstoff: zahlreiche Linien und Banden in allen Teilen des Spektrums;
Helium: eine rote, eine sehr helle gelbe, eine grüne und eine blaue Linie;
Neon: insbesondere zahlreiche rote Linien;
Argon: rote, grüne und blaue Linien, deren Auftreten von dem Grade der Verdünnung des Gases abhängt;
Krypton: insbesondere eine helle grüne Linie;
Xenon: mehrere helle blaue Linien.

Die atmosphärische Luft[1]

ist im wesentlichen ein mechanisches Gemenge von Stickstoff (etwa $\frac{4}{5}$), Sauerstoff (etwa $\frac{1}{5}$), sowie geringen Mengen Argon, Wasserdampf und Kohlendioxyd. In 100 Volumteilen sind durchschnittlich enthalten:

77,47	Vol. Stickstoff,	0,84	Vol. Wasserdampf,
20,73	„ Sauerstoff,	0,03	„ Kohlendioxyd.
0,93	„ Argon,		

Nach Abrechnung von Argon, Wasserdampf und Kohlendioxyd enthält die Luft:

Stickstoff 78,90	Volumprozente oder	76,58	Gewichtsprozente.
Sauerstoff 21,10		23,42	

Spurenweise und in wechselnder Menge kommen in der Luft auch Ozon und gewisse Ammoniakverbindungen vor (über Helium, Neon, Krypton und Xenon s. oben).

Daß die Luft Stickstoff und Sauerstoff als solche nebeneinander und nicht chemisch miteinander verbunden enthält, geht daraus hervor, 1. daß die Luft dieselben Eigenschaften wie ihre Bestandteile, nur in schwächerem Grade, zeigt, während sie als eine chemische Verbindung derselben wesentlich andere Eigenschaften besitzen müßte; 2. daß das Gewichtsverhältnis 76,58 : 23,42 sich nicht durch einfache Vielfache der Atomgewichte von Stickstoff und Sauerstoff ausdrücken läßt, und 3. daß in der von Wasser aufgelösten Luft dieses Gewichtsverhältnis in ein neues (61 : 39) übergegangen ist, woraus sich ergibt, daß Stickstoff und Sauerstoff, jeder für sich, gemäß der ihm eigentümlichen Löslichkeit von Wasser absorbiert wird, was nicht der Fall wäre, wenn beide eine chemische Verbindung bildeten.

Durch starke Abkühlung (beim Lindeschen Apparat durch die plötzliche Ausdehnung der vorher stark komprimierten Luft erzeugt) läßt sich die atmosphärische Luft verflüssigen, wobei sich das vorhandene Kohlendioxyd im gefrorenen Zustande abscheidet. Die filtrierte flüssige Luft ist voll-

[1] Hinsichtlich der physikalischen Eigenschaften der Luft, z. B. des Druckes und des Leitungsvermögens für Wärme und Elektrizität, sei auf die Lehrbücher der Physik verwiesen.

kommen klar, von bläulicher Farbe. Sie beginnt bei — 195° zu sieden und kann nur in offenen, gegen Zufuhr von Wärme geschützten Gefäßen aufbewahrt werden. Beim Sieden entweicht zunächst der leichter flüchtige Stickstoff, während der durch seine blaue Farbe ausgezeichnete Sauerstoff flüssig bleibt. Gleichzeitig steigt der Siedepunkt auf etwa — 182°, wobei Sauerstoff und Argon verdampfen. Beim Verdampfen größerer Mengen flüssiger Luft hinterbleiben noch weniger flüchtige Rückstände, in welchen sich Krypton und Xenon angesammelt haben, die dann für sich erhalten werden können. Die an Sauerstoff angereicherte flüssige Luft ist etwas schwerer als Wasser. Ein in dieselbe getauchter glimmender Span brennt darin trotz der im Gefäße herrschenden äußerst niedrigen Temperatur aufs lebhafteste weiter. Absoluter, d. i. wasserfreier Alkohol erstarrt in flüssiger Luft zu einer klingend harten, glasähnlichen Masse.

Auf der ungleichen Flüchtigkeit des Stickstoffs und Sauerstoffs beruht die Gewinnung des letzteren aus der flüssigen Luft. Doch kann man dabei auch so verfahren, daß sich aus der im Lindeschen Apparat behandelten Luft nur der leichter verdichtbare Sauerstoff verflüssigt, während man den noch gasförmigen Stickstoff entweichen läßt.

Während der Stickstoff der Luft nur verhältnismäßig unbedeutende Wandlungen durchmacht (beim Hindurchschlagen des Blitzes durch die Luft vereinigen sich geringe Mengen von Stickstoff mit Sauerstoff und Wasser zu Salpetersäure), geht fortwährend eine große Menge Sauerstoff in Verbindungen über; dies geschieht durch die in der Atmosphäre stattfindenden Verbrennungs-, Atmungs- und Verwesungsvorgänge, wobei Kohlendioxyd entsteht. Daß sich trotzdem das Verhältnis von Sauerstoff und Stickstoff in der Luft nicht merklich ändert, rührt daher, daß die grünen Pflanzenteile unter dem Einflusse des Lichtes aus dem aufgenommenen Kohlendioxyd freien Sauerstoff ausscheiden (Assimilation).

Es wurde schon früher erwähnt, daß der Sauerstoff der Luft für die Verbrennung und Atmung sowie für das Keimen und das fernere Gedeihen der Pflanzen notwendig sei. Der Samen der anzubauenden Pflanzen darf nicht zu tief in die Erde gebracht, und diese selbst muß, wenn nötig, auch später noch gelockert werden, damit die Luft in genügender Menge hinzutreten kann. In der Brauerei ist beim Keimen der Gerste für ausreichenden Zutritt und Erneuerung der Luft zu sorgen. Die in der Ackerkrume eingeschlossene Luft ist weniger reich an Sauerstoff als die über derselben befindliche, was auf der im Boden fortwährend stattfindenden Verwesung (Oxydation) organischer Stoffe beruht.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Stickstoffs besprechen wir hier folgende: Ammoniak, NH_3, Salpetersäure, HNO_3, Stickstoffpentoxyd, N_2O_5, salpetrige Säure, HNO_2, Stickstofftrioxyd, N_2O_3, Stickstoffdioxyd, NO_2, Stickstoffoxyd, NO, Stickstoffoxydul, N_2O.

Ammoniak, NH_3,

entsteht unter gewissen Verhältnissen durch direkte Verbindung der beiden Elemente, hauptsächlich aber bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe an der Luft, sowie beim Erhitzen derselben unter Luftabschluß (trockene Destillation). In beiden Fällen vereinigt sich das Ammoniak mit gleichzeitig entstehendem Kohlendioxyd bzw. mit Kohlensäure, bei der Fäulnis auch mit Schwefelwasserstoff zu flüchtigen Verbindungen. Die Luft, das Wasser und der Boden enthalten geringe Mengen von Ammoniak und Ammoniakverbindungen. Die Ackererde hat die Fähigkeit, bedeutende Mengen von Ammoniak festzuhalten, zu absorbieren. Dennoch ist der Gehalt derselben an Ammoniak meist nur gering,

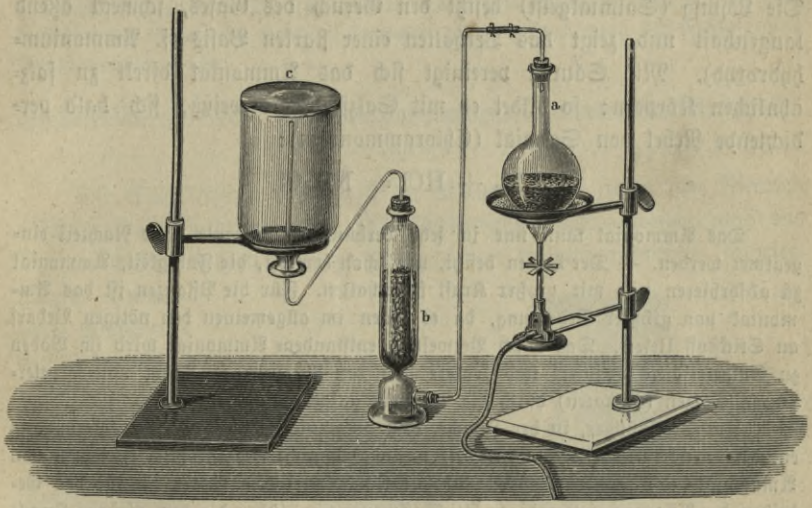


Fig. 12.

weil dieses durch die Berührung mit Sauerstoff und Basen beständig in Salpetersäure bzw. salpetersaure Salze übergeführt wird.

Man stellt Ammoniak dar, indem man in einem Kolben ein Gemenge von Chlorammonium (Salmiak), NH_4Cl, und gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd), CaH_2O_2, erhitzt (Fig. 12). Die Einwirkung beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Das sich entwickelnde Gas leitet man durch einen mit Ätzkalk gefüllten sog. Trockenturm (b) und fängt es über Quecksilber oder direkt in einer umgekehrten Flasche auf. Die Umsetzung findet nach folgender Gleichung statt:

$$2\,NH_4Cl + CaH_2O_2 = \underset{\text{Chlorcalcium}}{CaCl_2} + 2\,H_2O + 2\,NH_3.$$

Im großen gewinnt man das Ammoniak aus dem Gaswasser, welches als Nebenprodukt bei der Darstellung von Leuchtgas aus Steinkohlen erhalten wird. Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem Geruch, das zu Tränen reizt und betäubend wirkt. Spez. Gewicht = 0,59. Läßt sich bei — 40° und gewöhnlichem Druck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei — 80° fest wird. Auf der Verdunstungskälte des durch Druck verflüssigten Ammoniaks beruht die Anwendung desselben zur Herstellung von künstlichem Eise (Eismaschinen von Carré und Linde). Das gasförmige Ammoniak unterhält die Verbrennung nicht, verbrennt mit Sauerstoff gemischt zu Wasser und Stickstoff. Färbt feuchtes rotes Lackmuspapier blau. Wird von Wasser sehr rasch und in großer Menge gelöst; 1 Vol. Wasser nimmt bei 0° gegen 1000 Vol. Ammoniak auf. Die Lösung (Salmiakgeist) besitzt den Geruch des Gases, schmeckt ätzend laugenhaft und zeigt das Verhalten einer starken Basis (s. Ammoniumhydroxyd). Mit Säuren vereinigt sich das Ammoniak direkt zu salzähnlichen Körpern; so bildet es mit Salzsäuregas weiße, sich bald verdichtende Nebel von Salmiak (Chlorammonium):

$$NH_3 + HCl = NH_4Cl.$$

Das Ammoniak kann nur in sehr verdünntem Zustande ohne Nachteil eingeatmet werden. — Der Boden besitzt, wie schon bemerkt, die Fähigkeit, Ammoniak zu absorbieren und mit großer Kraft festzuhalten. Für die Pflanzen ist das Ammoniak von größter Bedeutung, da es ihnen im allgemeinen den nötigen Bedarf an Stickstoff liefert. Das durch Verwesung entstandene Ammoniak wird im Boden zu Salpetersäure oxydiert und letztere von den Pflanzen in Form von salpetersauren Salzen (Nitraten) durch die Wurzeln aufgenommen.

Im Stalldünger, in der Jauche, dem ammoniakhaltigen Guano (Peruguano enthält durchschnittlich 7% Stickstoff, wenn auch nicht ausschließlich in Form von Ammoniak) und andern Stoffen führt der Landwirt dem Boden die für das Gedeihen der Pflanzen notwendigen Stickstoffmengen zu (über die dem gleichen Zwecke dienenden, Nitrate enthaltenden Düngemittel s. unten). Der Verflüchtigung des im Dünger enthaltenen Ammoniaks wird durch Zusatz von Substanzen vorgebeugt, welche dasselbe entweder absorbieren, festhalten (z. B. Torf, humose Erde) oder chemisch binden (z. B. Schwefelsäure, Gips, Kainit).

Aufnahme von freiem Stickstoff durch die Leguminosen. Sehr wichtig ist die Tatsache, daß gewisse Pflanzen, ganz besonders die Hülsengewächse (Leguminosen), wie Lupinen, Erbsen, Kleearten, im stande sind, aus der Luft freien Stickstoff sich anzueignen und zu assimilieren. Wenn man solche Pflanzen in einem an Stickstoffverbindungen armen, aber mit den übrigen Pflanzennährstoffen versehenen Boden aufzieht, und den Stickstoffgehalt vor und nach der Ernte im Boden, Samen und den geernteten Pflanzen bestimmt, so findet man, daß die oberirdischen Teile, die Wurzeln und der Boden an Stickstoff erheblich zugenommen haben. Diese Zunahme ist nur dadurch zu erklären, daß die genannten Pflanzen während ihres Wachstums freien Stickstoff aus der Luft aufgenommen

haben. Die Leguminosen sind hierzu aber nur dann befähigt, wenn sich an denselben die auf das Eindringen gewisser niederer Organismen (Bakterien) zurückzuführenden sog. Wurzelknöllchen entwickelt haben. Schließt man die Bildung derselben durch Fernhalten der Bakterien aus, so sind die Pflanzen nicht mehr im stande, den freien Stickstoff der Luft zu verarbeiten. Wie groß der Nutzen ist, welchen die Leguminosen aus diesem Zusammenleben (Symbiose) mit Bakterien ziehen, geht auch daraus hervor, daß gerade sie von sämtlichen Pflanzen das größte Stickstoffbedürfnis zeigen, da ihre sämtlichen Organe und insbesondere die Samen sehr reich an Stickstoff sind. Dazu kommt, daß der Stickstoff derjenige Pflanzennährstoff ist, welcher meist in zu geringer Menge im Boden enthalten ist.

Es war übrigens schon seit lange den Landwirten bekannt, daß die Leguminosen den Boden verbessern oder bereichern, denn man machte die Erfahrung, daß nach gut geratenen Kleearten, Lupinen ꝛc. Getreide ohne Stickstoffdüngung ebensogut, zuweilen sogar noch besser gerät als nach gedüngten Vorfrüchten (Stickstoffsammler). Bei der sog. Gründüngung nutzt man dies in der Weise aus, daß man Lupinen oder Klee (Seradella) anbaut und schließlich durch Unterpflügen derselben den Boden mit Stickstoff bereichert und zur Ernährung der nachfolgenden Frucht tauglich macht.

Salpetersäure, HNO_3, und Stickstoffpentoxyd (Salpetersäure-Anhydrid), N_2O_5.

Die Salpetersäure kommt in der Natur nur in Form von Nitraten (Kali-, Natronsalpeter) vor; das Regenwasser und zuweilen auch das Brunnenwasser enthält geringe Mengen von Ammoniumnitrat (salpetersaurem Ammoniak). Die Säure entsteht beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein mit Wasserdampf gesättigtes Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff, so auch beim Durchgange des Blitzes durch die Luft, aus welcher die Salpetersäure mit Ammoniak verbunden in die atmosphärischen Niederschläge (Regen, Schnee ꝛc.) übergeht. Besonders wichtig ist die Bildung der Salpetersäure durch Oxydation des im Ammoniak oder in organischen Stoffen enthaltenen Stickstoffs bei Gegenwart starker Basen (Kali, Natron, Kalk). Diese Bildung findet

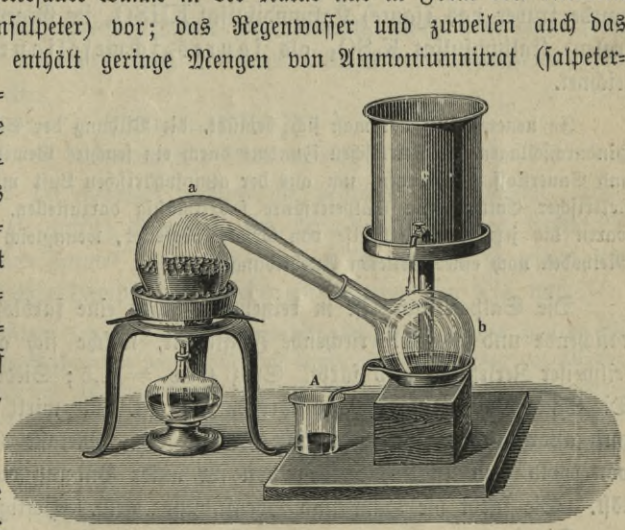


Fig. 13.

in der Ackererde fortwährend statt und ist höchst wahrscheinlich auf die Tätigkeit von im Boden enthaltenen niedern Organismen zurückzuführen. Die hier erzeugte Salpetersäure ist in Form von salpetersauren Salzen das wichtigste Stickstoffnahrungsmittel der Pflanzen. Deshalb führt man auch, wenn nötig, dem Boden salpetersaure Salze als Düngmittel zu, insbesondere den Chilisalpeter (Natriumnitrat).

Salpetersäure wird dargestellt, indem man ein Gemenge von Kalium- oder Natriumnitrat und Schwefelsäure erwärmt und die sich entwickelnden Dämpfe in einer abgekühlten Vorlage verdichtet (Fig. 13):

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} + H_2SO_4 = \underset{\text{Kaliumdisulfat}}{KHSO_4} + HNO_3.$$

Dabei tritt ein Atom Kalium an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Schwefelsäure, und es entsteht ein schwefelsaures Salz, worin das zweite Atom Wasserstoff der Schwefelsäure noch enthalten ist.

Salze, in denen noch ein Teil des Wasserstoffs der Säure vorhanden ist, nennt man saure Salze (Beispiele: $KHSO_4$, $NaHSO_4$); solche hingegen, in welchen aller vertretbare Wasserstoff der Säure durch das Metall ersetzt wurde, neutrale (Beispiele: K_2SO_4, Na_2SO_4). Dementsprechend wurde früher das (saure) Kaliumdisulfat $KHSO_4$ im Gegensatz zum (neutralen) Kaliumsulfat K_2SO_4 als saures schwefelsaures Kali bezeichnet.

In neuerer Zeit hat man sich bemüht, die Bildung der Salpetersäure beim Hindurchschlagen des elektrischen Funkens durch ein feuchtes Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff zu benutzen, um aus der atmosphärischen Luft mit Hilfe kräftiger elektrischer Entladungen Salpetersäure fabrikmäßig darzustellen. Diese Versuche waren bis jetzt schon teilweise von Erfolg begleitet, wenngleich die betreffenden Methoden noch einer weiteren Ausbildung bedürfen.

Die Salpetersäure ist in reinem Zustande eine farblose, an der Luft rauchende und stechend riechende Flüssigkeit, welche sich am Lichte unter teilweiser Zersetzung gelb färbt. Spez. Gew. = 1,5; Siedepunkt = 86°. Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren. Sie wirkt stark oxydierend auf anorganische und organische Körper ein. Metalle (mit Ausnahme von Gold und Platin) werden von ihr unter Bildung von Nitraten gelöst. Sie färbt die Haut und Hornsubstanz gelb. Heftiges Gift.

Die sog. rote oder rauchende Salpetersäure ist eine Auflösung von Stickstoffdioxyd, NO_2, in Salpetersäure; sie wird erhalten durch Erhitzen eines Gemisches von 2 Molekülen Kalium- oder Natriumnitrat mit 1 Molekül Schwefelsäure:

$$2\,KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,HNO_3.$$

Dabei zerfällt 1 Molekül Salpetersäure unter Bildung von Stickstoffdioxyd. Die rauchende Salpetersäure besitzt die oxydierenden Wirkungen der gewöhnlichen Salpetersäure in noch höherem Grade als diese.

Das Stickstoffpentoxyd oder Salpetersäure-Anhydrid, N_2O_5, welches keine praktische Bedeutung hat, wird erhalten durch Überleiten von Chlor über geschmolzenes Silbernitrat:

$$2\,AgNO_3 + 2\,Cl = 2\,AgCl + N_2O_5 + O$$

Es bildet farblose Kristalle, welche sich beim Erhitzen unter Explosion zersetzen und sich in Wasser unter Bildung von Salpetersäure auflösen:

$$N_2O_5 + H_2O = 2\,HNO_3.$$

Ein Gemisch von 1 Teil Salpetersäure und 3 Teilen Salzsäure bezeichnet man als Königswasser, weil es u. a. Gold, den König der Metalle, und Platin auflöst. Dabei verbindet sich ein Teil des Sauerstoffs der Salpetersäure mit dem Wasserstoff der Salzsäure zu Wasser, während sich das frei werdende Chlor direkt mit den Metallen zu löslichen Chlormetallen vereinigt.

Salpetrige Säure, HNO_2, und Stickstofftrioxyd (Salpetrigsäure-Anhydrid), N_2O_3.

Erstere ist im reinen Zustande nicht bekannt, wohl aber kennt man Salze derselben (Nitrite), welche sich beim Glühen der entsprechenden Nitrate bilden, z. B.:

$$\underset{\text{Kaliumnitrat}}{KNO_3} = \underset{\text{Kaliumnitrit}}{KNO_2} + O.$$

N_2O_3 kann nur bei niedriger Temperatur bestehen. Die beiden Oxyde NO_2 und NO (s. unten) vereinigen sich bei -21^0 zu einer tiefblauen Flüssigkeit von der Formel N_2O_3. Steigt die Temperatur, so zersetzt sich diese Flüssigkeit; ihre Dämpfe sind wieder ein Gemenge von NO_2 und NO.

Ammoniumnitrit (salpetrigsaures Ammoniak), NH_4NO_2, welches in sehr geringer Menge beim Verbrennen von Wasserstoff sowie beim Verdunsten von Wasser an der Luft entsteht und sich spurenweise in der Atmosphäre und in den atmosphärischen Niederschlägen findet, bildet ohne Zweifel eine Stickstoffquelle für die Pflanzen. Auch im Boden finden sich häufig Nitrite, welche jedoch sehr bald in Nitrate übergehen.

Stickstoffdioxyd, NO_2 (oder N_2O_4),

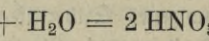
entsteht, wenn Stickoxydgas, NO, mit einem Überschusse von Luft oder Sauerstoff zusammenkommt:

$$NO + O = NO_2;$$

ferner durch Zersetzung der Salpetersäure beim Erhitzen:

$$2\,HNO_3 = 2\,NO_2 + O + H_2O;$$

endlich bei der oxydierenden Einwirkung der Salpetersäure auf Metalle. Stickstoffdioxyd ist ein gelbrotes Gas von unangenehmem, erstickendem Geruch; rötet in feuchter Luft Lackmus, was auf der Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure beruht. Beim Zusammentreffen von Stickstoffdioxyd mit warmem Wasser entsteht Salpetersäure und Stickoxydgas:

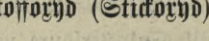


$$3\,NO_2 + H_2O = 2\,HNO_3 + NO.$$

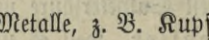
Stickstoffdioxyd wirkt auf organische Stoffe stark oxydierend ein; für die Organismen ist es ein ätzend wirkendes Gift.

Stickstoffoxyd (Stickoxyd), NO,

entsteht, wenn sich gewisse Metalle, z. B. Kupfer, unter Abschluß der Luft in verdünnter Salpetersäure auflösen. Dabei wirkt der aus einem Teil der Salpetersäure durch Eintritt des Metalls zunächst frei werdende Wasserstoff auf einen andern Teil der Säure reduzierend ein:



$$\text{a)}\ 6\,HNO_3 + 3\,Cu = 3\,Cu(NO_3)_2 + 6\,H,$$

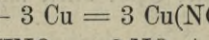


$$\text{b)}\ 6\,H + 2\,HNO_3 = 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Stickoxyd ist ein farbloses Gas, welches jedoch bei Berührung mit Luft bzw. Sauerstoff sofort braunrote Dämpfe von Stickstoffdioxyd bildet. Es unterhält die Verbrennung von Phosphor und glühender Kohle, während brennender Schwefel darin erlöscht. Färbt eine Lösung von Eisenvitriol tief braun.

Stickstoffoxydul (Stickoxydul), N_2O,

wird am leichtesten erhalten durch Erhitzen von Ammoniumnitrat (salpetersaurem Ammoniak), welches dabei in Stickoxydul und Wasser zerfällt:



$$NH_4NO_3 = N_2O + 2\,H_2O.$$

Farbloses, süßlich schmeckendes, beim Einatmen berauschend wirkendes Gas (Lustgas). Unterhält die Verbrennung vieler Körper (Holz, Phosphor, Schwefel u. a.) fast so lebhaft wie reiner Sauerstoff. Läßt sich bei 0° und unter einem Druck von 36 Atm. zu einer Flüssigkeit verdichten, durch deren Verdunstung unter der Luftpumpe eine Kälte von —140° erzeugt werden kann.

Phosphor.

(P = 31.)

1669 von Brandt in Hamburg entdeckt und aus Harn, welcher phosphorsaure Salze enthält, dargestellt. 1769 wurde von Gahn sein Vorkommen in den Knochen nachgewiesen. Der Name (von φῶς, Licht, und φόρος, Träger) deutet auf das Leuchten des Phosphors im Dunkeln hin.

Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, wohl aber in Verbindung mit Sauerstoff als Phosphorsäure bzw.

phosphorsaure Salze oder Phosphate sehr verbreitet, so als Calciumphosphat (phosphorsaurer Kalk) in den Mineralien Apatit und Phosphorit, sowie in geringer Menge in vielen Gesteinen und in jedem Boden. Aus dem Boden gelangt die Phosphorsäure in die Pflanzen (namentlich in den Samen), deren Asche stets phosphorsaure Salze enthält. Durch die Pflanzen geht der Phosphor in den Tierkörper über, wo er teils einen Bestandteil der meisten Gewebe und Flüssigkeiten (Fleisch, Gehirn, Blut, Milch 2c.) bildet, teils sich in den Knochen ablagert, deren Asche (mehr als die Hälfte der Knochensubstanz betragend) vorzugsweise aus Calciumphosphat besteht.

Trockene, fettfreie Knochen erwachsener Menschen und Tiere bestehen durchschnittlich aus $\frac{1}{3}$ Knorpelsubstanz und $\frac{2}{3}$ Aschenbestandteilen. Die Knochenasche enthält etwa 85 % Calciumphosphat, 12 % Calciumkarbonat, ferner kleinere Mengen Magnesiumphosphat (phosphorsaure Magnesia), Fluorcalcium, Chlornatrium 2c.

Darstellung. Der Phosphor wird aus Knochenasche gewonnen. Zu dem Zwecke behandelt man dieselbe zuerst mit Schwefelsäure, wobei sich neben schwer löslichem Calciumsulfat, $CaSO_4$, leicht lösliches saures Calciumphosphat, $CaH_4P_2O_8$, bildet. Die Lösung des letzteren wird eingedampft, mit Holzkohle gemischt und in Tonretorten erhitzt. Die Kohle reduziert die Phosphorsäure unter Bildung von Kohlenoxydgas, CO. Die Dämpfe des freigewordenen Phosphors werden in Wasser geleitet, wo sie sich verdichten. Durch wiederholte Destillation wird der Phosphor gereinigt und zuletzt in Form von Stangen gegossen.

Eigenschaften. Der Phosphor kann in drei verschiedenen allotropen Modifikationen auftreten: 1. als gewöhnlicher Phosphor, dessen Darstellungsweise eben beschrieben wurde, 2. als roter Phosphor und 3. als schwarzer, metallglänzender Phosphor.

1. Der gewöhnliche Phosphor ist fest, farblos oder gelblichweiß, durchscheinend, in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs (läßt sich schneiden). Er schmilzt (unter Wasser!) bei 44,3° und siedet (bei Sauerstoffabschluß) bei etwa 280°. Verdampft langsam bei gewöhnlicher Temperatur; der Dampf oxydiert sich an der Luft zu Phosphortrioxyd, P_2O_3, wobei er im Dunkeln leuchtet. Der Phosphor riecht knoblauchartig, ist in Wasser und Weingeist unlöslich, löslich in Äther und namentlich in Schwefelkohlenstoff; kristallisiert aus seinen Lösungen beim Verdunsten in Rhombendodekaedern. Sehr leicht entzündlich, namentlich in feiner Zerteilung, beim Reiben oder gelinden Erwärmen, muß deshalb unter Wasser aufbewahrt werden (überzieht sich unter Wasser allmählich mit einer weißen, undurchsichtigen Rinde). Liefert beim Verbrennen an der Luft oder in Sauerstoff Phosphorpentoxyd, P_2O_5. Der

freie Phosphor ist für Pflanzen und Tiere ein heftiges Gift, auch Phosphordunst wirkt schädlich. Gewisse Phosphorverbindungen sind jedoch für das Leben der Organismen unbedingt notwendig (s. oben).

2. Der rote (amorphe) Phosphor geht aus dem gewöhnlichen hervor, wenn derselbe längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt oder bei Luftabschluß bis etwa 245° erhitzt wird. Er geht bei stärkerem Erhitzen (260°) wieder in gewöhnlichen Phosphor über, entzündet sich erst bei höherer Temperatur, leuchtet nicht im Dunkeln, ist unlöslich in Äther und Schwefelkohlenstoff, nicht giftig, von dunkelroter bis scharlachroter Farbe.

3. Die dritte Modifikation des Phosphors erhält man, wenn man gewöhnlichen Phosphor in luftleeren, zugeschmolzenen Glasröhren mit Blei zusammenschmilzt. Das geschmolzene Blei löst Phosphor auf, welcher sich beim Erkalten des Metalls in Form von schwarzen, metallglänzenden Kristallen wieder ausscheidet.

Der Phosphor findet hauptsächlich Anwendung zur Fabrikation der Zündhölzchen. (Die Zündmasse der gewöhnlichen Streichzündhölzchen besteht aus gewöhnlichem Phosphor, welchem eine Sauerstoff abgebende Substanz, wie Mennige, Braunstein, Salpeter usw., zugesetzt wurde; die Hölzchen werden mit dem einen Ende zuerst in geschmolzenen Schwefel und darauf in die Zündmasse getaucht. — Die sog. schwedischen Zündhölzchen enthalten keinen Phosphor, ihre Zündmasse besteht im wesentlichen aus einem Gemenge von Schwefelantimon, Kaliumchlorat und Mennige, die Masse der Reibfläche aus rotem Phosphor und Schwefelantimon.) Der gewöhnliche Phosphor dient auch zur Vertilgung von Ratten und Mäusen.

Verbindungen. Die wichtigsten einfacheren Verbindungen des Phosphors sind die mit Wasserstoff und Sauerstoff. Mit Wasserstoff vereinigt er sich in drei Verhältnissen, doch besprechen wir nur den gasförmigen Phosphorwasserstoff, PH_3. Mit Sauerstoff bzw. Sauerstoff und Wasserstoff bildet er eine Reihe von Verbindungen, von welchen für uns von Wichtigkeit sind Phosphorpentoxyd, P_2O_5, und Phosphorsäure, H_3PO_4, sowie, wenngleich in geringerem Maße, Phosphortrioxyd, P_2O_3, und phosphorige Säure, H_3PO_3.

Phosphorwasserstoff, PH_3,

entsteht, wenn man in einem mit starker Kalilauge nahezu gefüllten Kölbchen einige Stückchen Phosphor vorsichtig erwärmt. Wenn die Gasentwicklung beginnt (daran erkennbar, daß sich im Kölbchen kleine Flammen zeigen), setzt man das Gasleitungsrohr auf und taucht das freie Ende desselben in warmes Wasser (Fig. 14). Die aus dem Wasser aufsteigenden Gasblasen entzünden sich, sobald sie mit dem Sauerstoff der Luft in Berührung kommen, unter Bildung schöner Ringe von Phosphorpentoxyd.

Der Phosphorwasserstoff, PH_3, ist ein farbloses, höchst unangenehm riechendes, sehr giftiges Gas. Im reinen Zustande besitzt es nicht die Eigenschaft, sich an der Luft von selbst zu entzünden. Bei obiger Darstellung hat es dieselbe dadurch erlangt, daß ihm etwas gleichzeitig entstandener, selbstentzündlicher flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4, beigemengt ist.

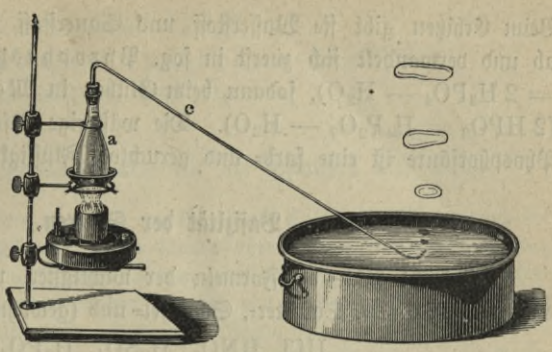


Fig. 14.

Phosphorpentoxyd (Phosphorsäure-Anhydrid), P_2O_5.

Der Phosphor verbrennt an der Luft unter Bildung eines dicken, weißen, zum Husten reizenden Rauches, welcher aus Phosphorpentoxyd besteht. Läßt man die Verbrennung unter einer mit trockener Luft gefüllten Glasglocke (Fig. 15) stattfinden, so verdichtet sich darin der Rauch zu einem weißen, schneeähnlichen Körper, welcher aus feuchter Luft begierig Wasser anzieht oder, in Wasser geworfen, sich mit demselben unter Zischen verbindet. Das Phosphorpentoxyd kann deshalb zum Trocknen von Gasen Anwendung finden. In der Glühhitze verflüchtigt es sich.


Fig. 15.

Gewöhnliche oder dreibasische Phosphorsäure, H_3PO_4.

Dieselbe entsteht, wenn man in einer Retorte etwas roten Phosphor mit Salpetersäure erwärmt:

$$5\,HNO_3 + 3\,P + 2\,H_2O = 5\,NO + 3\,H_3PO_4.$$

Die Lösung wird zur Entfernung der überschüssigen Salpetersäure bis zur Sirupdicke eingedampft. Im großen stellt man die Phosphorsäure durch Zersetzung der Knochenasche mit Schwefelsäure dar.

Die Säure bildet im konzentrierten Zustande eine sirupartige, sauer schmeckende Flüssigkeit, aus welcher sich zerfließliche Kristalle ausscheiden.

Beim Erhitzen gibt sie Wasserstoff und Sauerstoff in Form von Wasser ab und verwandelt sich zuerst in sog. Pyrophosphorsäure ($H_4P_2O_7 = 2\,H_3PO_4 - H_2O$), sodann beim Glühen in Metaphosphorsäure ($2\,HPO_3 = H_4P_2O_7 - H_2O$). Die wässerige Lösung der gewöhnlichen Phosphorsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit.

Basizität der Säuren.

Vergleicht man die Formeln der wichtigsten uns bisher begegneten Säuren, der Salz-, Salpeter-, Schwefel- und (gewöhnlichen) Phosphorsäure:

$$HCl,\ HNO_3,\ H_2SO_4,\ H_3PO_4,$$

so findet man, daß sie entweder nur ein oder zwei oder endlich drei Atome Wasserstoff enthalten, welche, wie wir schon früher bemerkten, durch eine gleichwertige Menge eines Metalls, das in einer auf die Säure einwirkenden Basis enthalten sein kann, vertretbar sind.

Je nachdem eine Säure ein, zwei, drei oder mehr Atome vertretbaren Wasserstoff enthält, bezeichnet man sie als ein-, zwei, drei- oder mehrbasisch. Demnach ist einbasisch: Salzsäure, HCl, Salpetersäure, HNO_3, zweibasisch: Schwefelsäure, H_2SO_4, dreibasisch: Phosphorsäure, H_3PO_4.

Während nun bei der Bildung eines Salzes aus einer einbasischen Säure stets aller Wasserstoff der Säure ersetzt werden muß, bei einer zweibasischen Säure hingegen sowohl beide Atome als auch nur ein Atom Wasserstoff seine Stelle gegen das Metall vertauschen kann, gibt es bei einer dreibasischen Säure drei Möglichkeiten. Es kann entweder nur ein Atom oder es können zwei oder endlich alle drei Atome Wasserstoff durch das Metall ersetzt werden. Dadurch entstehen drei verschiedene Salze, von welchen die beiden ersteren, welche noch Wasserstoff enthalten, saure sind, während das dritte ein neutrales ist.

Die drei Kaliumsalze der Phosphorsäure z. B. erhalten folgende Formeln KH_2PO_4, K_2HPO_4, K_3PO_4. Dementsprechend bezeichnet man sie als Mono-, Di- und Trikaliumphosphat (früher zweifach saures, einfach saures und neutrales phosphorsaures Kali).

Sehr wichtig sind die Calciumsalze der Phosphorsäure. Da das Calcium, Ca, ein zweiwertiges Metall ist, so muß man die Formel der Phosphorsäure verdoppeln, will man davon die Formeln der genannten Salze ableiten. $2\,H_3PO_4 = H_6P_2O_8$. Nun werden entweder nur zwei Atome Wasserstoff durch ein Atom Calcium oder vier Atome Wasserstoff durch zwei Atome oder endlich alle sechs Atome Wasserstoff durch drei Atome Calcium ersetzt, und es entsteht so:

1. Monocalciumphosphat, $CaH_4P_2O_8$,
2. Dicalciumphosphat, $Ca_2H_2P_2O_8$ (= ~~2 $CaHPO_4$~~),
3. Tricalciumphosphat, $Ca_3P_2O_8$.

Bedeutung der Phosphorsäure für die Pflanzen und Tiere.

Alle Pflanzen und Tiere enthalten phosphorsaure Salze, die Tiere jedoch bedeutend mehr als die Pflanzen. Beide können ohne Zufuhr von phosphorsauren Salzen nicht gedeihen. Die Pflanzen nehmen dieselben aus dem Boden auf, weshalb dieser, falls er überhaupt fruchtbar sein soll, eine genügende Menge von phosphorsauren Salzen enthalten muß. Aus den Pflanzen geht die Phosphorsäure in den Tierkörper über. Aus folgender Zusammenstellung ist ersichtlich, wieviel Phosphorsäure die angeführten Pflanzen in den Ernten ungefähr dem Boden entziehen, berechnet auf ein Hektar.

Winterweizen . . .	26,57 kg	Luzerne	43,07 kg
Sommerweizen . . .	21,25 „	Rotklee	30,90 „
Winterroggen . . .	25,48 „	Weißklee	20,56 „
Zweizeilige Gerste . .	16,74 „	Inkarnatklee . . .	10,57 „
Hafer	23,29 „	Kartoffeln	24,28 „
Buchweizen	23,75 „	Futterrunkeln . .	35,83 „
Erbsen	22,44 „	Zuckerrüben . . .	32,40 „
Bohnen	20,00 „	Hopfen	4,93 „
Lupinen	29,22 „	Tabak	11,75 „

Der durchschnittliche Gehalt der Bodenarten von mittlerer Fruchtbarkeit an Phosphorsäure beträgt etwa 0,1 %, die sehr fruchtbare russische Schwarzerde enthält etwa 0,6 %, der arme Boden der Lüneburger Heide nur etwa 0,02 %. Meist ist es nützlich, oft unbedingt notwendig, den Phosphorsäuregehalt des Bodens künstlich zu vermehren bzw. die durch die Pflanzen dem Boden entzogene Phosphorsäure zu ersetzen. Dies geschieht durch Zufuhr von Stalldünger, vollkommener und wirksamer durch Anwendung gewisser künstlicher Düngemittel, namentlich von Knochen (Knochenmehl), Guano, Phosphorit und Apatit. Da dieselben jedoch die Phosphorsäure meist in Form von in Wasser nur sehr schwer löslichem Tricalciumphosphat enthalten, so führt man letzteres gern durch Behandlung mit Schwefelsäure in leicht lösliches Monocalciumphosphat (Superphosphat) über, welches wegen seiner leichteren Löslichkeit sich gleichmäßiger im Boden verteilt und von den Wurzeln der Pflanzen besser aufgenommen werden kann. Eine große Bedeutung als phosphorsäurereiches Düngemittel hat in letzter Zeit die sog. Thomasschlacke gewonnen (s. Eisen).

In den Pflanzen scheint die Gegenwart der Phosphorsäure von wesentlichem Einfluß auf die Bildung der sog. Eiweißkörper zu sein. Diejenigen Pflanzenteile, in welchen diese Stoffe am meisten vertreten sind, sind auch am reichsten an Phosphorsäure; jüngere Pflanzen und Pflanzenteile enthalten mehr davon als ältere, üppig gewachsene mehr als kärglich entwickelte. Zuletzt sammelt sich die Phosphorsäure in dem Samen (namentlich bei den Getreidearten und Hülsenfrüchten, welche etwa 1—2 % Phosphorsäure in ihrer Trockensubstanz enthalten), in den verdickten Wurzelknollen ꝛc. an. Die Pflanzen entnehmen dem Boden bei Beginn ihrer Entwicklung mehr Phosphorsäure als während der Zeit der Blüte und der Reife.

In weit größerer Menge als in den Pflanzen tritt die Phosphorsäure in dem Tierkörper auf, namentlich findet sie sich in Form von Tricalciumphosphat in den Knochen abgelagert. Auch in allen tierischen Geweben und Flüssigkeiten sowie in den Exkrementen sind phosphorsaure Salze enthalten. Der Harn der Fleischfresser ist weit reicher daran als der der Pflanzenfresser.

Phosphortrioxyd, P_2O_3.

Leitet man über gelinde erwärmten Phosphor einen langsamen Strom von trockener Luft, so bildet sich anstatt des beim lebhaften Verbrennen entstehenden Phosphorpentoxyds die sauerstoffärmere Verbindung P_2O_3. Dieselbe erscheint in Form einer weißen, flockigen, sublimierbaren Masse. Mit Wasser zusammengebracht, liefert sie u. a. Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff, ist also in Wirklichkeit nicht als das Anhydrid der phosphorigen Säure zu betrachten, als welches sie wohl bezeichnet wird.

Phosphorige Säure, H_3PO_3,

entsteht, wenn man Dreifach-Chlorphosphor (Phosphorchlorür), PCl_3, mit Wasser behandelt:

$$PCl_3 + 3\,H_2O = H_3PO_3 + 3\,HCl.$$

Auch wenn Phosphor bei gewöhnlicher Temperatur der feuchten Luft ausgesetzt wird, bildet sich u. a. phosphorige Säure.

Die phosphorige Säure ist eine farblose, kristallinische, an der Luft zerfließliche Substanz. Aus der Luft zieht sie allmählich Sauerstoff an, wobei sie sich in Phosphorsäure verwandelt. Die Oxyde des Silbers und Quecksilbers reduziert sie zu Metall. Auch ihre Salze gehen durch Sauerstoffaufnahme leicht in Phosphate über.

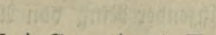
Arsen.

(As = 74,5.)

Das Arsen wurde zuerst von Brandt 1733 aus Arsenigsäure-Anhydrid dargestellt.

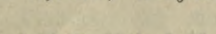
Vorkommen. Das Arsen findet sich gediegen (Scherben- oder Näpfchenkobalt, so genannt wegen seiner schaligen Struktur), in größerer Menge jedoch verbunden mit andern Elementen, wie im Arsenkies, FeAsS. Viele natürliche Schwefelmetalle (Schwefelkies, Zinkblende u. a.) enthalten meist etwas Arsen, welches dann zum Teil in die daraus dargestellten Stoffe (Schwefelsäure, Zink ꝛc.) übergeht. Spuren von Arsen wurden in einigen Mineralquellen, in der Ackererde, zuweilen auch in Pflanzen und Tieren nachgewiesen.

Darstellung. Das meiste Arsen wird aus Arsenkies durch Sublimation gewonnen:



$$FeAsS = As + FeS.$$

Um reines Arsen zu erhalten, reduziert man Arsentrioxyd As_2O_3 mit Kohle:



$$As_2O_3 + 3\,C = 2\,As + 3\,CO.$$

Arsen sublimiert, und Kohlenoxydgas, CO, entweicht.

Eigenschaften. Das Arsen ist ein fester, metallisch glänzender Körper von stahlgrauer Farbe, läuft jedoch an der Luft allmählich schwarz an; spröde, läßt sich leicht pulvern. Spez. Gew. = 5,7. Beim Erhitzen auf etwa 180° verflüchtigt es sich, ohne vorher zu schmelzen; geschieht dies in einer Glasröhre, so setzt sich der Dampf an den kälteren Stellen derselben in Form eines glänzend schwarzen Sublimats an (Arsenspiegel). Kühlt man aber den Arsendampf schnell ab, so verwandelt er sich in eine gelbe, nichtmetallische Modifikation, welche ebenso wie der gewöhnliche Phosphor regulär kristallisiert und in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Während einiger Augenblicke dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, geht diese Modifikation jedoch in metallisches Arsen über. Arsendampf riecht knoblauchartig und ist sehr giftig. In Wasser und andern Lösungsmitteln ist Arsen unlöslich. Bei Luftzutritt erhitzt, verbrennt es mit bläulichweißer Flamme zu Arsentrioxyd, As_2O_3, welches sich leicht zu einem weißen Pulver (Giftmehl) verdichtet. Dieselbe Verbindung entsteht, wenn feuchtes Arsen einige Zeit der Luft ausgesetzt wird (Fliegengift). Außer zum Sauerstoff zeigt das Arsen verhältnismäßig große Verwandtschaft zu den Elementen Chlor und Schwefel, geringere zu Wasserstoff und den Metallen. Gepulvertes Arsen verbindet sich mit Chlor direkt und unter Feuererscheinung. Wir besprechen von seinen Verbindungen nur Arsenwasserstoff und Arsentrioxyd.

Arsenwasserstoff, AsH_3.

Dieses höchst giftige Gas erhält man, gemengt mit Wasserstoff, wenn man zu einem Gemische von Zink und Schwefelsäure eine Sauerstoffverbindung des Arsens, etwa As_2O_3, setzt. Reines Arsenwasserstoffgas entsteht beim Übergießen einer Legierung von Zink und Arsen mit verdünnter Schwefelsäure. Das Gas ist farblos, von unangenehmem, knoblauchartigem Geruch, läßt sich leicht entzünden und verbrennt mit bläulichweißer Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd. Hält man in die Flamme eine kalte Porzellanschale, so bilden sich darauf schwarzbraune, glänzende Flecken von Arsen. Dieselben verschwinden beim Betupfen mit einer Lösung von Natriumhypochlorit (unterchlorigsaurem Natron). Leitet man Arsen-

wasserstoff durch eine an einer Stelle zum Glühen erhitzte Glasröhre, so entsteht in derselben ein glänzender Ring von Arsen (Arsenspiegel), welcher sich beim Überleiten von trockenem Schwefelwasserstoffgas unter Bildung von Schwefelarsen, As_2S_3, gelb färbt (Nachweis von Arsen).

Arsentrioxyd (Arsenigsäure-Anhydrid), As_2O_3.

Das Arsentrioxyd (Arsenik, weißer Arsenik) wird im großen durch Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen. Man erhält es dabei in Form eines weißen Pulvers, welches bei nochmaliger Sublimation eine farblose, glasartige Masse liefert, die allmählich milchweiß und porzellanartig (kristallinisch) wird.

Fig. 16.

Das kristallisierte Arsentrioxyd ist in Wasser nur schwer löslich, leicht hingegen in Salzsäure. Aus der salzsauren Lösung sowie beim Sublimieren der festen Verbindung kristallisiert As_2O_3 in regulären Oktaedern. Beim Glühen mit Kohle (Holzkohle) wird es leicht zu Arsen reduziert. Geschieht dies in einem ausgezogenen Glasröhrchen mit zugeschmolzener Spitze, worin man über ein Körnchen Arsentrioxyd ein Kohlensplitterchen gelegt hat, so erhält man einen Arsenspiegel (Fig. 16).

Die wässerige Lösung des Arsentrioxyds enthält eine der phosphorigen Säure entsprechende Verbindung, die arsenige Säure, H_3AsO_3, welche aber nicht für sich, sondern nur in Form von Salzen bekannt ist. Arsentrioxyd stellt das Anhydrid derselben dar.

Der Arsenik ist eines der heftigsten Gifte. Als Gegenmittel wendet man Eisenhydroxyd und Magnesia an, welche mit demselben unlösliche Verbindungen bilden.

Antimon.

(Sb = 119,5.)

Stibium. — Obgleich in einigen Verbindungen bereits den Alten bekannt, wurde das Element doch erst gegen Ende des 15. Jahrhunderts von Basilius Valentinus beschrieben.

Das Antimon findet sich gediegen, sowie mit Schwefel verbunden als Grauspießglanz, Sb_2S_3, in der Natur vor. Aus letzterem Mineral wird es im großen durch Erhitzen mit Eisen (wobei sich Schwefeleisen bildet) oder durch Rösten und darauffolgende Reduktion mit Kohle erhalten. Es ist ein glänzendes, zinnweißes Metall, sehr spröde und leicht zu pulvern. Besitzt blätterig kristallinisches Gefüge und kann künstlich

durch Schmelzen (ähnlich wie Schwefel) in schönen Kristallen, Rhomboedern, erhalten werden. Spez. Gew. = 6,7. Schmilzt bei etwa 630°, läßt sich in starker Hitze destillieren. Verbrennt in der Glühhitze an der Luft unter Verbreitung weißer Dämpfe von Antimontrioxyd (Antimonigsäure-Anhydrid), Sb_2O_3. Verbindet sich wie Arsen direkt und unter Feuererscheinung mit Chlor. Der Antimonwasserstoff, SbH_3, verhält sich ähnlich wie Arsenwasserstoff. Die damit erzeugten „Antimonflecken" sind in Natriumhypochlorit unlöslich.

Das Antimon findet Anwendung zur Herstellung gewisser Legierungen. Das Letternmetall der Buchdrucker besteht aus ungefähr 3 Teilen Antimon, 6 Teilen Blei und 1 Teil Zinn. Gewisse Verbindungen des Antimons werden als Arzneimittel benutzt.

Wismut.

(Bi = 207.)

Bismutum. — Etwa seit Anfang des 16. Jahrhunderts als eigentümliches Metall bekannt.

Das Wismut ist ein ziemlich seltenes Element; es kommt meist gediegen, jedoch auch in Verbindung mit Sauerstoff oder Schwefel vor. Zeigt lebhaften Metallglanz und eine zinnweiße Farbe mit einem Stich ins Rötliche, ist spröde und besitzt eine kristallinisch blätterige Struktur. Schmilzt bei 264°. Kristallisiert beim Erstarren leicht in würfelähnlichen Rhomboedern. Spez. Gew. = 9,8. Löst sich in Salpetersäure unter Bildung von Wismutnitrat (salpetersaurem Wismutoxyd).

Die Legierungen des Wismuts mit Zinn, Blei (und Kadmium) zeichnen sich durch einen niedrigen Schmelzpunkt aus. Das Rosesche Metall, bestehend aus 2 Teilen Wismut, 1 Teil Blei und 1 Teil Zinn, schmilzt bei 94°, also schon in kochendem Wasser. Woods Metall (16 Wismut, 8 Blei, 4 Zinn, 3 Kadmium) schmilzt schon bei 60—70°. Derartige Legierungen dienen zur Herstellung von Abgüssen verschiedener Gegenstände.

V. Kohlenstoffgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.		
12	Kohlenstoff C	Sumpfgas CH_4	Kohlenstoffchlorid CCl_4	Kohlendioxyd CO_2
28	Silicium Si	Siliciumwasserstoff SiH_4	Siliciumchlorid $SiCl_4$	Siliciumdioxyd SiO_2
47,5	Titan Ti	—	Titanchlorid $TiCl_4$	Titandioxyd TiO_2
118	Zinn Sn	—	Zinnchlorid $SnCl_4$	Zinndioxyd SnO_2

Die Elemente dieser Gruppe sind in den meisten Verbindungen vierwertig. Kohlenstoff und Silicium werden als Nichtmetalle, Titan und Zinn als Metalle bezeichnet; jedoch gibt es auch eine Modifikation des Siliciums, welche metallähnlichen Glanz besitzt. Zum Sauerstoff zeigen sie wohl die größte Verwandtschaft; während nur der Kohlenstoff (und sehr selten Zinn) im freien Zustande in der Natur vorkommt, finden sich sämtliche vier Elemente in Form von Oxyden mit zwei Atomen Sauerstoff. Verbindungen von Titan oder Zinn mit Wasserstoff sind nicht bekannt.

Kohlenstoff.

(C = 12.)

Carbo. — Von Lavoisier 1788 zuerst als Element und als Bestandteil des Kohlendioxyds bzw. der Kohlensäure erkannt.

Vorkommen. Der Kohlenstoff tritt in der Natur in drei Modifikationen auf, als Diamant, Graphit und Kohle.

1. Diamant ist reiner, kristallisierter Kohlenstoff. Er zeigt Formen des regulären Systems (Oktaeder, Hexakisoktaeder usw.) und läßt sich nach den Flächen des Oktaeders leicht spalten. Er ist der härteste Körper, läßt sich nur in seinem eigenen Pulver schleifen. Besitzt starken Glanz (Diamantglanz) und großes Lichtbrechungsvermögen, ist meist farblos, jedoch auch gefärbt: gelblich, braun bis schwarz, blau, grün, rot. Spez. Gew. = 3,5. Nichtleiter der Elektrizität. Verbrennt, in Sauerstoff zum Glühen erhitzt, zu Kohlendioxyd, CO_2. Findet Anwendung als sehr geschätzter Schmuckstein (Brillanten, Rosetten) sowie zum Glasschneiden und Durchbohren harter Körper.

2. Graphit (γράφω, schreibe) ist ein grauer bis schwarzer, fast metallglänzender, undurchsichtiger Körper, welcher selten in Kristallen, meist in derben, schuppigen Massen vorkommt, sehr weich ist und stark abfärbt. Leiter der Elektrizität. Spez. Gew = 2,25. Dient zur Verfertigung von Bleistiften, zur Herstellung feuerfester Schmelztiegel (der Graphit verbrennt gleichfalls erst bei hoher Temperatur), zum Schwärzen eiserner Öfen und als Schmiermittel für Maschinen.

3. Kohle ist mehr oder weniger verunreinigter, amorpher Kohlenstoff. Man unterscheidet hauptsächlich Anthrazit (die reinste Kohle), Steinkohle und Braunkohle. Die Kohlen sind als umgewandelte Pflanzenreste zu betrachten. Der Gang der Umwandlung ist im allgemeinen der, daß die Holzfaser bei der Bedeckung mit Wasser eine Art von Gärung erleidet, infolge deren sich ein Teil des Wasserstoffs und Sauerstoffs zu Wasser vereinigt, während ein Teil des Kohlenstoffs sich mit den genannten Elementen zu Kohlendioxyd und Sumpfgas, CH_4, verbindet. Dadurch nimmt der Gehalt an Wasserstoff und Sauerstoff beständig ab, während der relative Kohlenstoffgehalt beständig zunimmt. Nimmt man den Torf als verhältnismäßig wenig zersetzte Holzfaser und als erstes Glied der Kohlenbildung hinzu, so erhält man von der unveränderten Holzfaser bis zum Anthrazit folgende Reihe:

Es enthält durchschnittlich	C	H	O	N
Holzfaser	50	6	43	1
Torf	59	6	33	2
Braunkohle	69	5,5	24,7	0,8
Stein- oder Schwarzkohle	82	5	12,2	0,8
Anthrazit	95	2,5	2,5	—

Der hier aufgeführte Stickstoff rührt von den in den Pflanzen stets vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Stoffen her. Mit der fortschreitenden Umwandlung der Holzfaser verschwindet auch deren Struktur mehr und mehr, namentlich wenn die in Veränderung begriffenen Massen dem Drucke darübergelagerter Erd- oder Gesteinsschichten ausgesetzt sind. Die Anwendung der natürlichen Kohlen ist bekannt.

Durch Erhitzen von Steinkohlen bei gehemmtem oder unvollkommenem Luftzutritt stellt man die porösen sog. Coaks dar, welche namentlich bei metallurgischen Prozessen als Brennmaterial oder Reduktionsmittel Verwendung finden. Sie werden auch als Nebenprodukt bei der Leuchtgasfabrikation gewonnen.

Von größter Bedeutung sind die in der Natur vorkommenden Verbindungen des Kohlenstoffs. Dahin gehört das in der atmosphärischen Luft, dem Quellwasser und in größerer Menge in vielen Mineralwassern enthaltene Anhydrid der Kohlensäure, das Kohlendioxyd, CO_2, ferner eine Reihe von kohlensauren Salzen oder Karbonaten, wie Calciumkarbonat, $CaCO_3$ (Kalkstein, Marmor, Kreide), welches ganze Gebirgsformationen bildet, Magnesiumkarbonat, $MgCO_3$, u. a. Alle Pflanzen und Tiere enthalten Kohlenstoffverbindungen in bedeutender Menge (organische Stoffe). Dieselben bestehen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff (z. B. Zellulose, Stärke, Zucker), oder sie enthalten neben den genannten Elementen noch Stickstoff und etwas Schwefel (Eiweiß, Kaseïn, Fibrin).

Erhitzt man solche Stoffe, überhaupt Teile von Pflanzen oder Tieren, bei Luftabschluß, so zersetzen sie sich unter Hinterlassung von Kohle, sie verkohlen.

Darstellung. Durch Erhitzen organischer Substanzen bei Luftabschluß stellt man künstliche Kohle dar, zu welcher (außer den schon erwähnten Coaks) hauptsächlich zu rechnen sind: Holzkohle, Knochenkohle und Glanzkohle.

Die Holzkohle wird durch Verkohlung von Holz in Meilern (Fig. 17) erhalten. Die Meiler bestehen aus zu halbkugelförmigen Haufen aufgeschichteten Holzscheiten und besitzen in der Mitte einen senkrechten Kanal. Sie sind mit Erde und Rasen bedeckt, wodurch der Zutritt der Luft gehemmt wird. In dem Kanal wird ein Feuer angezündet, welches sich gleichmäßig in dem Meiler verbreitet und die Verkohlung des Holzes bewirkt. Die Holzkohle zeigt noch ganz deutlich die Struktur des Holzes. Die Ausbeute an Kohle beträgt etwa $\frac{1}{5}$ vom Gewichte des Holzes. Durch Verkohlung von Tierknochen in gußeisernen Retorten

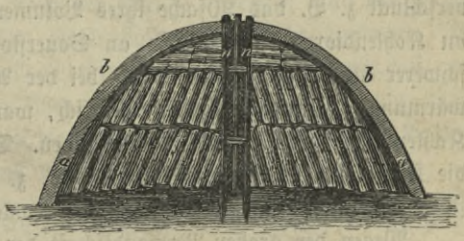


Fig. 17.

gewinnt man die Knochenkohle, auch Beinschwarz oder Spodium genannt. Die Knochenkohle enthält frisch bereitet ungefähr 10 Teile Kohle, 84 Teile Calciumphosphat und 6 Teile Calciumkarbonat. Die Glanzkohle wird erhalten durch Verkohlen oder trockene Destillation solcher organischen Körper, welche beim Erhitzen schmelzen oder erweichen, z. B. Zucker, Stärke, Leim. Sie ist glänzend, schaumig aufgetrieben und leicht zerreiblich (Versuch: Darstellung von Zuckerkohle). Aus getrocknetem Blut, Eiweiß, Horn, Lederabfällen erhält man eine stickstoffreiche Kohle.

Beim Verbrennen kohlenstoffreicher, aber sauerstoffarmer organischer Substanzen, wie Harz, Teer, Kienholz, Öl 2c., bei mangelhaftem Luftzutritt bildet sich ein schwarzer Rauch, der bei der Verdichtung (in langen Kanälen) ein schwarzes Pulver absetzt, welches aus amorphem Kohlenstoff besteht und als Ruß bezeichnet wird. Der aus Kienholz gewonnene Kienruß dient zur Bereitung der Buchdruckerschwärze, während der durch unvollständige Verbrennung von Sesamöl erhaltene Lampenruß das Material für die chinesische Tusche liefert.

Eigenschaften der Kohle oder des amorphen Kohlenstoffs.

Die Kohle ist ein schwarzer, geruch- und geschmackloser Körper, der sich erst bei der äußerst hohen Temperatur des elektrischen Ofens, ohne vorher zu schmelzen, verflüchtigt und in allen Flüssigkeiten unlöslich ist, löslich jedoch in geschmolzenem Eisen, aus welchem er sich bei langsamer Abkühlung in Form von Graphit wieder ausscheidet. Je nach ihrem Ursprunge zeigt die Kohle verschiedene Eigenschaften. Die organische (aus Holz, Knochen 2c. dargestellte) Kohle ist mehr oder weniger porös, infolgedessen besitzt sie eine bedeutende Oberfläche und demnach ein großes Adhäsions- und Absorptionsvermögen für Gase und Farbstoffe. Diese Wirkung tritt am stärksten hervor, wenn die Kohle frisch ausgeglüht ist, da sie bei längerem Liegen Gase aus der Luft aufnimmt. Frisch ausgeglühte Buchsbaumkohle verschluckt z. B. das 90fache ihres Volumens an Ammoniak, das 35fache an Kohlendioxyd, das 9fache an Sauerstoff. Alte Holzkohlen sind viel schwerer als frisch bereitete. Da bei der Absorption von Gasen eine Erwärmung stattfindet, so ist erklärlich, warum große Massen von feinem Kohlenpulver sich oft von selbst entzünden. Die Knochenkohle hat namentlich die Fähigkeit, gewisse aufgelöste Stoffe, z. B. Farb- und Riechstoffe, auf sich niederzuschlagen. Auch wirkt die Kohle fäulniswidrig.

Wegen der großen Verwandtschaft der Kohle zu Sauerstoff besitzt sie in hervorragendem Maße das Vermögen, Oxyden in der Hitze den Sauerstoff zu entziehen, dieselben zu reduzieren. So lassen sich z. B. Eisenoxyd, Zinkoxyd, Kupferoxyd durch Glühen mit Kohle mehr oder weniger leicht in die Metalle überführen. Selbst Phosphorsäure kann durch Erhitzen mit

Kohle zu Phosphor, Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd reduziert werden, wie wir schon früher gesehen haben.

Die amorphe Kohle leitet im allgemeinen die Wärme schlecht; Holzkohle ist auch ein schlechter Leiter der Elektrizität, Coaks hingegen ein guter.

Beim Verbrennen der Kohle hinterbleiben die mineralischen Beimengungen als Asche, deren Menge namentlich bei den natürlichen Kohlen zwischen weiten Grenzen schwankt.

Außer als Brennmaterial und Reduktionsmittel findet die Kohle noch mannigfache wichtige Anwendungen, welche sich auf die oben erwähnten Eigenschaften derselben gründen. Man benutzt Holzkohle zur Reinigung der Luft in geschlossenen Räumen oder Gruben, zum Desinfizieren fauligen Wassers (Wasserfilter), zur Entfuselung des Branntweins. Von großer Bedeutung ist die Anwendung der gekörnten Knochenkohle zur Entfärbung und Reinigung (Entkalkung) des Zuckersaftes, jedoch hat dieselbe in neuerer Zeit nachgelassen. Holzpfähle werden an einem Ende angekohlt, um dieselben in der feuchten Erde vor Fäulnis zu bewahren; desgleichen verkohlt man die innere Fläche von Fässern, welche zur Aufbewahrung von Wasser bestimmt sind. Holzkohle kann zur Konservierung von Fleisch benutzt werden. Auch erhält dieselbe Samen keimfähig.

Eine Art Coaks (Gaskohle) benutzt man wegen ihres Leitungsvermögens für Elektrizität zur Herstellung des elektrischen Lichtes.

Verbindungen. Die Verbindungen des Kohlenstoffs sind außerordentlich zahlreich. Da sie meist entweder fertig gebildet im pflanzlichen oder tierischen Organismus auftreten oder doch aus den darin vorkommenden Substanzen dargestellt werden können, so bezeichnet man sie auch als organische Verbindungen. Es ist jedoch zu bemerken, daß sehr viele derselben auch künstlich aus ihren Elementen aufgebaut werden können. Wegen der großen Zahl und Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen behandelt man dieselben in einem besondern Teile der Chemie, welchen man als organische Chemie (Chemie der Kohlenstoffverbindungen) bezeichnet. Es wäre jedoch unzweckmäßig, alle Verbindungen des Kohlenstoffs erst nach Beendigung der anorganischen Chemie zu besprechen, weshalb wir einige besonders wichtige derselben schon hier behandeln wollen, und zwar: Kohlendioxyd, Kohlenoxyd, Sumpfgas und Schwefelkohlenstoff.

Kohlendioxyd (Kohlensäure-Anhydrid, abgekürzt: Kohlensäure), CO_2.

Vorkommen und Entstehungsweise. Kohlendioxyd, unter gewöhnlichen Verhältnissen gasförmig, entsteht auf mannigfache Weise und gehört zu den verbreitetsten Verbindungen. Es bildet sich bei der Verbrennung der Kohle und aller organischen, weil kohlenstoffhaltigen

Körper, bei der Fäulnis und Verwesung der letzteren, sowie bei der Gärung zuckerhaltiger Pflanzensäfte (Bereitung von Wein, Bier, Branntwein). Ferner entsteht es bei der Atmung der Menschen und Tiere; auch die Pflanzen atmen Kohlendioxyd aus, welcher Vorgang fortwährend stattfindet. Bei den grünen (chlorophyllhaltigen) Pflanzen wird diese Abgabe von Kohlendioxyd bei Tage allerdings durch die unter der Einwirkung des Sonnenlichtes in höherem Maße stattfindende Assimilation (Aufnahme von Kohlendioxyd und Abgabe von Sauerstoff) verdeckt.

Kohlendioxyd ist ein konstanter Bestandteil der atmosphärischen Luft und beträgt dem Volumen nach etwa 0,03% derselben. Die Atmungsluft enthält mehr Kohlendioxyd, etwas 4—5%.

Durch vulkanische Tätigkeit entstehen im Erdinnern große Mengen von Kohlendioxyd. Dieselben entströmen an gewissen Stellen durch Ritzen und Spalten dem Erdboden, z. B. bei Trier, Brohl, Pyrmont (Dunsthöhle), Neapel (Hundsgrotte). Auch die noch tätigen Vulkane stoßen Kohlendioxyd in ungeheurer Menge aus.

Alles Brunnen- und Quellwasser enthält geringe Mengen von Kohlendioxyd gelöst. Kommt das letztere im Innern der Erde und unter hohem Drucke mit Wasser in Berührung, so löst es sich reichlich in demselben auf, und es entstehen Mineralwasser, welche als Säuerlinge oder Sauerbrunnen bezeichnet werden. Treten dieselben an die Luft, wobei der Druck nachläßt, so entweicht alsbald ein großer Teil des gelösten Kohlendioxyds unter Aufperlen wieder. Zu den bekanntesten Säuerlingen gehört der von Selters.

In Verbindung mit Metalloxyden tritt das Kohlendioxyd sehr verbreitet auf in Form von kohlensauren Salzen oder Karbonaten. Calciumkarbonat (Kalkspat, Marmor, Kalkstein, Kreide) kommt als sehr häufiges Mineral vor, bildet auch als Gestein ganze Gebirgsmassen. Ähnlich der aus Calciumkarbonat und Magnesiumkarbonat bestehende Dolomit. Auch die Eier- und Muschelschalen sowie die Knochen enthalten Calciumkarbonat.

Von besonderer Bedeutung in landwirtschaftlicher Hinsicht ist die Bildung von Kohlendioxyd infolge der Verwesung organischer Substanzen im Boden. Das Gas gelangt zum Teil in die Luft, wo es von den grünen Pflanzenteilen aufgenommen und zur Ernährung (Assimilation) verbraucht werden kann, zum Teil wird es, in Wasser gelöst, von den Wurzeln aufgesogen. Der ein Jahr lang nicht gedüngte Acker enthält immer noch 22- bis 23mal soviel Kohlendioxyd als die atmosphärische Luft, ein seit 8 Tagen gedüngter sogar 245mal soviel.

Darstellung. Man stellt Kohlendioxyd entweder durch Verbrennung von Kohle dar oder am bequemsten durch Zersetzung eines

kohlensauren Salzes, z. B. von Calciumkarbonat (Marmor, Kreide) mit einer stärkeren Säure, wie Salz- oder Salpetersäure (Fig. 18):

1. $CaCO_3 + 2\,HCl = CO_2 + CaCl_2 + H_2O$.
Calciumkarbonat Chlorcalcium

2. $CaCO_3 + 2\,HNO_3 = CO_2 + Ca(NO_3)_2 + H_2O$.
Calciumnitrat

Das entweichende Gas kann über Quecksilber oder Wasser aufgefangen werden. Da es bedeutend schwerer ist als die Luft, so kann man es auch, ähnlich wie Chlorgas, einfach in offene Glaszylinder leiten.

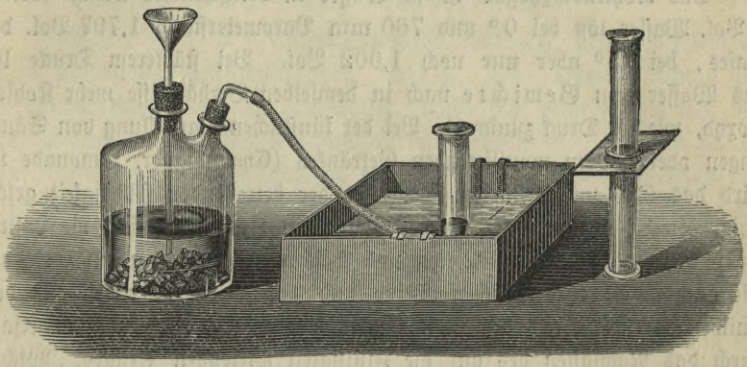


Fig. 18.

Eigenschaften. Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von schwach säuerlichem Geruch und Geschmack, um die Hälfte schwerer als die atmosphärische Luft (spez. Gew. = 1,52); man kann es deshalb wie eine Flüssigkeit aus einem Gefäß in ein anderes gießen oder fließen lassen (Fig. 18). Färbt blaue Lackmustinktur schwach rot; durch Kohlendioxyd gerötetes feuchtes Lackmuspapier nimmt beim Trocknen seine blaue Färbung wieder an.

Kohlendioxyd ist weder brennbar, noch unterhält es die Verbrennung anderer Körper. Eine in einen mit dem Gase gefüllten Zylinder getauchte brennende Kerze erlischt sofort (Mittel, um die Gegenwart von Kohlendioxyd zu erkennen). Auch die Atmung vermag das Kohlendioxyd nicht zu unterhalten, weshalb Tiere und Menschen in ihm ersticken. In geringerer Menge eingeatmet, kann es Schwindel, Betäubung und Ohnmacht hervorrufen. Wie schon erwähnt, enthält die atmosphärische Luft stets eine kleine, unschädliche Menge von Kohlendioxyd. In Räumen, in welchen sich das Gas entwickelt (Gärungskeller, Brunnen, Bergwerke 2c.), oder wo dasselbe aus Ritzen oder Spalten dem Boden entströmt (Hundsgrotte bei Neapel), lagert es sich wegen seines hohen spezifischen Gewichtes

auf dem Boden und hält sich daselbst längere Zeit. In der Hundsgrotte müssen kleinere Tiere, wie Mäuse, Hunde usw., ersticken, während der Mensch, welcher die über der Kohlendioxydschicht befindliche Luft einatmet, daselbst ohne Gefahr sich aufhalten kann. Beim Betreten von Gärungskellern, Hinabsteigen in Brunnen 2c. ist Vorsicht geboten, da leicht Erstickung eintreten kann. Durch starken Luftzug oder durch Einbringen von gelöschtem Kalk (siehe unten) kann man das Kohlendioxyd entfernen. In wässeriger Lösung in den Magen gebracht, wirkt es hingegen günstig auf die Verdauung (Selterswasser, Brausepulver).

Das Kohlendioxydgas ist in Wasser in beträchtlicher Menge löslich. 1 Vol. Wasser löst bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,797 Vol. des Gases, bei 15° aber nur noch 1,002 Vol. Bei stärkerem Drucke löst das Wasser dem Gewichte nach in demselben Verhältnisse mehr Kohlendioxyd, wie der Druck zunimmt. Bei der künstlichen Darstellung von Säuerlingen oder andern moussierenden Getränken (Champagner, Limonade 2c.) wird das Gas unter starkem Druck in der betreffenden Flüssigkeit gelöst. Beim Stehen an der Luft, rascher noch beim Kochen, verliert die Lösung ihr sämtliches Gas. Das Perlen und Schäumen der genannten Getränke, wie auch mancher natürlichen Weine und des Bieres, beruhen auf dem Entweichen eines Teils des in ihnen enthaltenen Kohlendioxyds, verursacht durch das Nachlassen des auf die Flüssigkeit wirkenden Druckes. Wichtig ist die Tatsache, daß kohlendioxydhaltiges Wasser (und als solches ist ja auch jedes Quell- und Brunnenwasser zu bezeichnen) von den Bestandteilen des Bodens (z. B. Calciumkarbonat und Calciumphosphat) viel größere Mengen aufzulösen vermag als kohlendioxydfreies Wasser.

Bei 0° und einem Drucke von 36 Atmosphären läßt sich Kohlendioxyd zu einer Flüssigkeit verdichten. Dieselbe ist farblos, sehr beweglich, mit Wasser nicht mischbar. Flüssiges Kohlendioxyd verdunstet außerordentlich schnell und erzeugt dabei eine Kälte von —79°. Hierdurch erstarrt die nicht verdunstende übrige Flüssigkeit zu einer festen, schneeähnlichen Masse. Kohlendioxyd ist also in allen drei Aggregatzuständen bekannt. Beim Verdunsten eines Gemisches von festem Kohlendioxyd und Äthyläther unter der Luftpumpe entsteht eine sehr niedrige Temperatur (bis —140°).

Flüssiges Kohlendioxyd wird fabrikmäßig dargestellt und kommt in eisernen Flaschen in den Handel. Es findet u. a. Verwendung in Bierdruckapparaten, wo es beim Verzapfen des Bieres wegen seiner hohen Dampfspannung an die Stelle der verdichteten Luft tritt.

Das Kohlendioxyd, CO_2, welches man vielfach kurz als Kohlensäure bezeichnet, ist ein Anhydrid, also keine eigentliche Säure. Vollkommen trockenes Kohlendioxydgas rötet deshalb trockenes Lackmuspapier nicht,

wohl aber geschieht dies bei Hinzutritt von Wasser. Man darf demnach annehmen, daß sich dabei die eigentliche Kohlensäure, H_2CO_3 ($= H_2O + CO_2$), bilde, welche allerdings äußerst leicht wieder in Wasser und Kohlensäure-Anhydrid, CO_2, zerfällt.

Trockenes Kohlendioxyd vereinigt sich mit vielen Hydroxyden (nicht direkt mit den wasserfreien Oxyden) zu in Wasser teils löslichen teils unlöslichen kohlensauren Salzen. So z. B. mit Kaliumhydroxyd (Kali), KHO, zu Kaliumkarbonat (kohlensaurem Kali), K_2CO_3, wobei zugleich Wasser gebildet wird:

$$2\,KHO + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O.$$

Gelöschter Kalk, d. i. Calciumhydroxyd, CaH_2O_2, liefert mit Kohlendioxyd unlösliches Calciumkarbonat, $CaCO_3$. Die wässerige Lösung von Calciumhydroxyd, das sog. Kalkwasser, trübt sich beim Hinzutreten von Kohlendioxyd, indem sich Calciumkarbonat ausscheidet. Deshalb benutzt man Kalkwasser, um Kohlendioxyd nachzuweisen (bei einem Überschuß von Kohlendioxyd löst sich der gefällte kohlensaure Kalk wieder auf, indem sich ein in Wasser lösliches saures Karbonat des Calciums, Dikarbonat, bildet). Bläst man durch eine Glasröhre in Kalkwasser, so trübt sich dasselbe, ein Beweis dafür, daß die ausgeatmete Luft Kohlendioxyd enthält. Hält man eine glühende Holzkohle in einen Glaszylinder und schüttelt hierauf mit Kalkwasser, so trübt sich dasselbe: beim Verbrennen der Kohle ist Kohlendioxyd entstanden.

Die Kohlensäure ist eine zweibasische Säure, wie aus den oben angeführten Formeln (K_2CO_3, $CaCO_3$, H_2CO_3) hervorgeht. Sie ist eine sehr schwache Säure, da sie durch die meisten andern Säuren aus ihren Salzen (als Anhydrid) ausgetrieben wird. Übergießt man z. B. Kalium- oder Calciumkarbonat mit Salz- oder Salpetersäure, so entweicht CO_2 unter

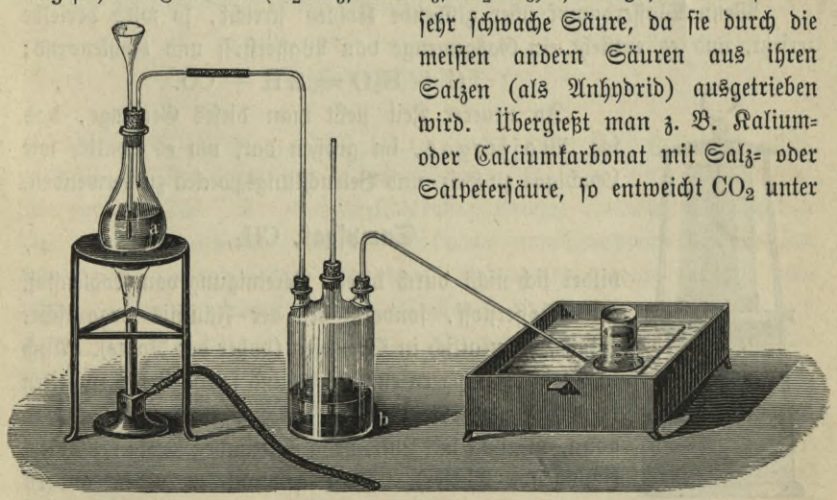


Fig. 19.

Aufbrausen. Man benutzt dieses Verhalten, um Kohlensäure in ihren Salzen zu erkennen (Mergelprobe).

Kohlenoxyd, CO,

entsteht, wenn Kohlenstoff bei gehemmtem Luftzutritt verbrennt:

$$C + O = CO,$$

oder wenn Kohlendioxyd mit glühenden Kohlen in Berührung kommt:

$$CO_2 + C = 2\,CO.$$

Erhitzt man Oxalsäure, $C_2H_2O_4$, mit Schwefelsäure (Fig. 19), so zerfällt erstere in Wasser und ein Gasgemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd:

$$C_2H_2O_4 = H_2O + CO + CO_2.$$

Leitet man die beiden Gase durch eine Woulfsche Flasche (b), welche Kalilauge enthält, so verbindet sich das Kohlendioxyd mit dem Kali, während das Kohlenoxyd entweicht und über Wasser aufgefangen werden kann.

Das Kohlenoxyd ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas; spez. Gew. = 0,97. Verbrennt mit blauer Flamme zu CO_2. Wirkt beim Einatmen giftig. In geringer Menge eingeatmet, verursacht es Kopfschmerz, in größerer Menge Bewußtlosigkeit und zuletzt den Tod. Die früher häufig vorkommenden Kohlendunstvergiftungen (nach dem Schließen der Ofenklappen, wodurch der Luftzug gehemmt und die Bildung von CO befördert wird) sind auf die Einatmung von Kohlenoxydgas zurückzuführen. Bei Versuchen mit reinem Kohlenoxyd ist deshalb Vorsicht anzuwenden.

Wenn Wasserdampf über glühende Kohlen streicht, so wird derselbe zersetzt, und es entsteht ein Gasgemenge von Wasserstoff und Kohlenoxyd:

$$C + H_2O = 2\,H + CO.$$

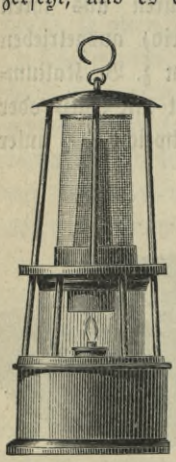


Fig. 20.

In neuerer Zeit stellt man dieses Gemenge, das sog. Wassergas, im großen dar, um es ähnlich wie Leuchtgas zu Heiz- und Beleuchtungszwecken zu verwenden.

Sumpfgas, CH_4,

bildet sich nicht durch direkte Vereinigung von Kohlenstoff mit Wasserstoff, sondern bei der Fäulnis organischer Stoffe, namentlich in Sümpfen (daher der Name). Auch in Steinkohlenlagern entsteht es und sammelt sich zuweilen in den Bergwerksräumen in großer Menge an, wo es dann, gemischt mit Luft, beim Entzünden heftig explodiert (schlagende Wetter). Man gewinnt es neben andern Stoffen durch trockene Destillation von Holz- oder Stein-

kohlen, rein durch Erhitzen eines Gemenges von trockenem Natriumacetat (essigsaurem Natron), $NaC_2H_3O_2$, und Natriumhydroxyd (Natron):

$$\underset{\text{Natriumacetat}}{NaC_2H_3O_2} + NaHO = CH_4 + \underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3}.$$

Das Sumpfgas ist farb- und geruchlos; spez. Gew. = 0,56. Angezündet verbrennt es mit bläulicher, schwach leuchtender Flamme zu Wasser und Kohlendioxyd. Ein Gemenge von 1 Vol. Sumpfgas und 2 Vol. Sauerstoff oder von 1 Vol. Sumpfgas und 10 Vol. Luft verbrennt unter heftiger Explosion. Um die Bergleute vor den schlagenden Wettern zu schützen, hat Davy die sog. Sicherheitslampe (Fig. 20) konstruiert. Dieselbe besteht aus einer gewöhnlichen Öllampe, welche von einem Glaszylinder umgeben ist. Über diesem befindet sich ein Zylinder von Drahtnetz, der noch einen Kamin von Eisenblech umschließt. Der Docht wird, da die Lampe von dem Arbeiter nicht geöffnet werden darf, von außen reguliert. Der Schutz, welchen die Lampe gewährt, beruht auf folgendem. Hält man ein Drahtnetz, welches auf den Quadratzentimeter etwa 200 Maschen hat, über eine Gasflamme, so wird das brennende Gas so stark abgekühlt, daß es über dem Drahtnetz nicht mehr brennt (Fig. 21). Wenn daher die Flamme der Lampe auch von explosivem Gase umgeben ist und dasselbe sich entzündet, so kann doch eine Entzündung außerhalb des Drahtnetzes nicht erfolgen, und der Arbeiter hat Zeit, sich aus den mit schlagenden Wettern gefüllten Räumen zu entfernen.

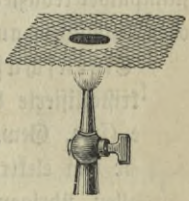


Fig. 21.

Schwefelkohlenstoff, CS_2.

Diese Verbindung erhält man, wenn man Schwefeldampf über glühende Kohlen leitet und das entstehende Gas in einer abgekühlten Vorlage verdichtet. Der Schwefelkohlenstoff ist eine farblose, sehr bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von höchst unangenehmem Geruch; sein Dampf ruft, längere Zeit eingeatmet, Betäubung hervor. Er ist sehr flüchtig und siedet schon bei 46°, entzündet sich leicht und verbrennt mit blauer Flamme zu CO_2 und SO_2. Schwefelkohlenstoff löst Fette, Öle (Entfettung von Wolle und Knochen, Extraktion der Öle aus Samen), Schwefel (Darstellung künstlicher Schwefelkristalle), Kautschuk, Phosphor und Jod auf; wirkt konservierend auf leicht zersetzliche organische Stoffe (z. B. Fleisch) und findet Anwendung zum Vertilgen schädlicher Insekten (Reblaus).

Silicium.

(Si = 28.)

Wurde von Berzelius 1823 zuerst im freien Zustande erhalten.

Vorkommen. Das Silicium findet sich in der Natur nicht frei, sondern in Verbindung mit Sauerstoff als Siliciumdioxyd (Kieselsäure-Anhydrid) und in kieselsauren Salzen oder Silikaten (siehe unten). Nächst dem Sauerstoff ist es das in größter Menge und am verbreitetsten vorkommende Element. Ähnlich wie die Verbindungen des Kohlenstoffs in der organischen, spielen die des Siliciums in der anorganischen Natur eine überaus wichtige Rolle.

Darstellung. Amorphes Silicium erhält man, wenn man ein Gemenge von Kieselfluornatrium und Natrium glüht:

$$\underset{\text{Fluornatrium}}{SiF_4 \cdot 2\,NaF} + 4\,Na = Si + 6\,NaF.$$

Auch kann man Siliciumdioxyd (Quarzsand) durch Erhitzen mit Magnesiumpulver reduzieren. Löst man das amorphe Silicium in geschmolzenem Zink oder Aluminium auf, so kristallisiert es beim Erkalten in Form von Oktaedern aus.

Eigenschaften. Das amorphe Silicium bildet ein braunes Pulver, das kristallisierte besitzt schwarze Farbe, metallähnlichen Glanz und große Härte (spez. Gew. = 2,5). Das Silicium ist erst bei sehr hoher Temperatur (im elektrischen Ofen) schmelzbar und flüchtig; in Wasser sowie fast allen übrigen Flüssigkeiten unlöslich. Gelöst wird es von einigen schmelzenden Metallen. In Sauerstoff oder Luft erhitzt, verbrennt das amorphe Silicium mit hellem Lichte zu Siliciumdioxyd, SiO_2. Außer zu Sauerstoff hat das Element große Verwandtschaft zu Fluor; mit Stickstoff vermag es sich bei hoher Temperatur direkt zu verbinden.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Siliciums besprechen wir als die bei weitem wichtigsten das Siliciumdioxyd, SiO_2, und die (vierbasische) Kieselsäure, H_4SiO_4.

Siliciumdioxyd (Kieselsäure-Anhydrid), SiO_2,

kommt als gemeiner Quarz, Bergkristall und Amethyst in der Natur sehr verbreitet vor, auch der Sand besteht aus SiO_2. Die erstgenannten Mineralien kristallisieren in Formen des hexagonalen Kristallsystems und zeigen meist eine sechsseitige Pyramide allein (Fig. 22) oder in Kombination mit dem sechsseitigen Prisma (Fig. 23). Die Kristalle sind häufig groß, wasserhell, braun, gelb, schwarz, violett, auch trüb, weiß, manchmal undurchsichtig. Der gemeine Quarz erscheint häufig in derben Massen (Quarzfels), die Sandkörner bilden verkittet die verschiedenen Arten

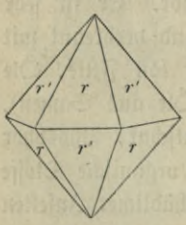


Fig. 22.

des Sandsteins. Der Quarz ist auch ein wesentlicher Bestandteil der Gesteine Granit, Gneis und Glimmerschiefer.

Das reine Siliciumdioxyd ist farb-, geruch- und geschmacklos, erst im Knallgasgebläse schmelzbar und in Wasser und Säuren, mit Ausnahme der wässerigen Flußsäure, unlöslich. Von schmelzendem Kaliumhydroxyd (Ätzkali) wird es unter Bildung von Kaliumsilikat (kieselsaurem Kali) gelöst.

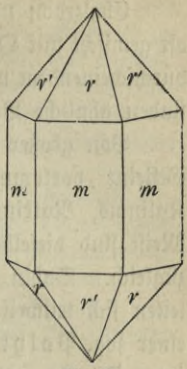


Fig. 23.

Die aus Siliciumdioxyd bestehenden Mineralien finden Anwendung zur Verfertigung von Schmuckgegenständen sowie bei der Glas-, Tonwaren- und Porzellanfabrikation. In neuerer Zeit stellt man aus geschmolzenem Quarz ähnlich wie aus Glas kleine chemische Gerätschaften her, welche weit widerstandsfähiger gegen plötzlichen Temperaturwechsel und gegen chemische Angriffe sind als Glasgefäße. (Quarzgefäße können wegen ihrer außerordentlich geringen Ausdehnung beim Erhitzen glühend in kaltes Wasser getaucht werden ohne zu zerspringen).

Kieselsäure (Orthokieselsäure), H_4SiO_4,

entsteht, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Kalium- oder Natriumsilikat (Wasserglas) Salzsäure zusetzt, wobei sie sich in Form eines gallertartigen Niederschlages ausscheidet:

$$\underset{\text{Kaliumsilikat}}{K_4SiO_4} + 4\,HCl = \underset{\text{Chlorkalium}}{4\,KCl} + H_4SiO_4.$$

Die gallertartige Kieselsäure ist in Wasser und Säuren etwas löslich, leicht löslich in Kali- oder Natronlauge (unter Bildung kieselsaurer Salze). Beim Eintrocknen liefert sie eine glasartige, amorphe Masse. Dabei verwandelt sie sich unter Abgabe von Wasser in H_2SiO_3 (zweibasische Metakieselsäure $= H_4SiO_4 - H_2O$), beim Glühen geht sie in Kieselsäure-Anhydrid, d. i. Siliciumdioxyd, SiO_2, über.

Die Kieselsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine sehr schwache Säure; gewisse Salze derselben, namentlich die in Wasser löslichen, werden selbst durch Kohlensäure zersetzt. In genügender Hitze vermag hingegen das Kieselsäure-Anhydrid wegen seiner Feuerbeständigkeit die Salze aller andern Säuren zu zerlegen, indem es sich mit den darin enthaltenen Metalloxyden zu kieselsauren Salzen vereinigt und die betreffenden Säuren austreibt.

In naher Beziehung zur Kieselsäure und ihrem Anhydrid stehen einige Mineralien, welche Siliciumdioxyd und Wasser (letzteres in wechselnder Menge) enthalten. Dahin gehört zunächst der amorphe Opal (mit 3—13 % Wasser), ferner Chalzedon, Feuerstein und Achat.

Chalzedon und Feuerstein bestehen aus kristallinischem Siliciumdioxyd, oft gemischt mit Opal. Der Achat zeigt (oft verschiedenfarbige) Schichten von durchscheinendem und trübem Chalzedon, auch von Quarz. Diese Mineralien finden ähnliche Verwendung wie Quarz, Bergkristall und Amethyst.

Von großer Bedeutung sind die in der Natur als Mineralien oder Gesteine vorkommenden kieselsauren Salze, namentlich die des Kaliums, Natriums, Calciums, Magnesiums, Aluminiums und Eisens. Meist sind dieselben Doppelsalze, d. h. sie enthalten mehrere Metalle zugleich. Dahin gehören z. B. Feldspat und Glimmer. Ihre Formeln leiten sich teilweise von H_4SiO_4, teilweise von H_2SiO_3, manchmal auch von einer sog. Polykieselsäure ab, welche man sich aus mehreren Molekülen jener Säuren unter Austritt von Wasser entstanden denkt (z. B. $H_4Si_3O_8 = 3\,H_4SiO_4 - 4\,H_2O$). Sie sind deshalb häufig recht verwickelt.

Ein Doppelsalz entsteht im allgemeinen dadurch, daß zwei Salze derselben Säure nach bestimmtem Molekülverhältnisse zu einer Verbindung zusammentreten. Die Doppelsalze können in der Weise von einem oder mehreren Molekülen einer mehrbasischen Säure abgeleitet werden, daß der Wasserstoff darin durch verschiedenartige Metallatome ersetzt wird, z. B. Kalium-Aluminiumsulfat (schwefelsaure Kali-Tonerde), $KAl(SO_4)_2$, abgeleitet von zweimal H_2SO_4.

Durch die Verwitterung der kieselsäurehaltigen Mineralien und Gesteine entsteht in Wasser lösliche Kieselsäure neben löslichen kieselsauren Salzen. Daraus erklärt es sich, daß viele Quell- und Brunnenwasser geringe Mengen Kieselsäure enthalten. Manche heiße Quellen, z. B. der Geiser auf Island, sind reich an Kieselsäure, welche sich an den Ausflußöffnungen in traubigen oder tropfsteinartigen amorphen Massen absetzt (Kieselsinter).

Vorkommen der Kieselsäure bezw. des Siliciumdioxyds in Pflanzen und Tieren.

Die in der Ackerkrume befindliche lösliche Kieselsäure oder die löslichen kieselsauren Salze werden von den Pflanzen aufgenommen. Deshalb findet sich die Kieselsäure im Pflanzenreiche weit verbreitet. Zu den an Kieselsäure reicheren Pflanzen gehören die Gräser, namentlich die sog. sauren Gräser, auch die Farnkräuter, besonders aber die Schachtelhalme, in deren Stengel die Kieselsäure so reichlich abgelagert ist, daß sie als Poliermittel benutzt werden können. Die Oberfläche des spanischen Rohres und des Bambusrohres ist so reich an Kieselsäure, daß sie am Stahl Funken gibt; auch die Rinde der Buchen und die Brennhaare der Nesseln sind dünn verkieselt. Die Festigkeit von Lein und Hanf dürfte teilweise auf den Gehalt an Kieselsäure zurückzuführen sein. Die Asche mancher Gewächse besteht oft zu mehr als der Hälfte aus Kieselsäure. In andern Pflanzen tritt sie weniger reichlich auf, fehlt aber wohl niemals vollständig. Trotz dieses häufigen und verbreiteten Vorkommens scheint die Kieselsäure doch kein unentbehrlicher Pflanzennährstoff zu sein. Früher schrieb man die Steifigkeit der Gras- und Getreidehalme

dem hohen Kieselsäuregehalt derselben zu. Es fand sich jedoch, daß die Halme meist weniger Kieselsäure enthalten als die Blätter, und daß Pflanzen, welche in der Regel viel Kieselsäure enthalten, sich ebenso gut entwickeln, wenn man sie unter Verhältnissen wachsen läßt, wo sie nur Spuren derselben aufnehmen können. Die reichliche Aufnahme von Kieselsäure seitens gewisser Pflanzen dürfte demnach nur eine mehr oder weniger zufällige sein. Die Ansicht, daß das Lagern des Getreides durch einen Mangel an Kieselsäure verursacht werde, hat sich als irrig erwiesen. Es ist dasselbe vielmehr auf ein durch zu dichten Bestand und (infolgedessen) zu schwachen Lichtzutritt bewirktes übermäßiges Längenwachstum der Halme zurückzuführen. Bei dem Reichtum des Bodens an Kieselsäure ist es selbstverständlich unsinnig, diese Substanz den Pflanzen als „Düngung" zuführen zu wollen.

Gewisse Algen sind so reich an Kieselsäure, daß sie nach Zerstörung der organischen Substanz zur Bildung mächtiger Ablagerungen (Tripel, Polierschiefer) Veranlassung geworden sind.

Auch im Tierreich ist die Kieselsäure fast allgemein verbreitet, besonders bei den niederen Tieren. Die Panzer gewisser Infusorien bestehen vorwiegend aus Kieselsäure. Solche finden sich stellenweise in großen Massen angesammelt (Infusorienerde, Kieselgur bei Berlin, Lüneburg u. a. O.). Bei den höheren Tieren finden sich kleine Mengen im Blut, Harn, in der Galle, größere Mengen in den Haaren und namentlich in den Federn (bis zu 40% der Asche).

Titan.

(Ti = 47,5.)

Von Gregor 1791 entdeckt, von Klaproth bald darauf genauer studiert.

Das Titan, eines der selteneren Elemente, findet sich in der Natur nicht im freien Zustande, sondern nur in Verbindung mit Sauerstoff als Titandioxyd (Titansäure-Anhydrid), TiO_2, und als titansaure Salze oder Titanate. Das Titaneisen, welches derb, in Körnern und eingesprengt im Basalt vorkommt, ist nach der Formel $FeTiO_3$ zusammengesetzt und kann als Ferrotitanat (titansaures Eisenoxydul) betrachtet werden; häufig ist demselben noch Fe_2O_3 (Eisenoxyd) beigemischt. Das freie Titan stellt ein eisengraues Pulver dar. Seine Verbindungen weisen einerseits mit denjenigen des Siliciums, anderseits mit denen des Zinns Ähnlichkeit auf. Das Titan gehört zu den wenigen Elementen, welche verhältnismäßig große Verwandtschaft zu Stickstoff zeigen.

In landwirtschaftlicher Beziehung ist das Titan ebenso wie seine Verbindungen ohne Bedeutung.

Zinn.

(Sn = 118.)

Stannum. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Zinn findet sich gleichfalls nicht gediegen in der Natur, sondern fast ausschließlich in Verbindung mit Sauerstoff als Zinndioxyd im Zinnstein, SnO_2. Aus letzterem wird es durch Reduktion mit Kohle gewonnen. Das Metall hat eine fast silberweiße Farbe und starken Glanz; ist weich, etwas härter als Blei. Schmelzpunkt 233°. Es hat die Neigung, beim Erstarren zu

kristallisieren. Biegt man eine Zinnstange, so nimmt man ein eigentümliches knirschendes Geräusch wahr, welches von dem kristallinischen Gefüge des Metalls herrührt. Das Zinn ist sehr geschmeidig und läßt sich zu dünnen Blättern (Stanniol) auswalzen, welche zum Verpacken von Seife, Käse, Butter ꝛc. dienen. Bei 200° ist es spröde. Spez. Gew. = 7,29.

Das Zinn verändert sich an der Luft und im Wasser nicht. Wird es jedoch längere Zeit an der Luft geschmolzen, so oxydiert es sich an der Oberfläche und überzieht sich mit einer grauen Haut (Zinnasche). Wegen seiner großen Beständigkeit benutzt man es zum Überziehen (Verzinnen) leicht oxydierbarer Metalle, wie Eisen, Kupfer. In heißer Salzsäure löst sich das Metall zu Zinnchlorür, $SnCl_2$, in konzentrierter Schwefelsäure zu Stannosulfat (schwefelsaurem Zinnoxydul), $SnSO_4$. Von mäßig konzentrierter Salpetersäure wird es zu weißer, in Salpetersäure unlöslicher Zinnsäure, H_4SnO_4, oxydiert.

Wichtige Legierungen des Zinns sind: Bronze (Zinn und Kupfer), Glockenspeise (Zinn, Kupfer und Blei), Britanniametall (Zinn, Antimon und Kupfer), Schnellot (Zinn und Blei). Das Zinn und die Legierung desselben mit (nicht zu viel) Blei wird zu Zinngeschirren verarbeitet. Das Belegen der Spiegel mit Zinnamalgam geschieht, indem man auf einer horizontalen Marmorplatte eine Stannioltafel ausbreitet, dieselbe mit Quecksilber übergießt und alsdann die Glastafel aufschiebt.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Zinns erwähnen wir noch die zweibasische Metazinnsäure, H_2SnO_3, welche man durch Fällung einer Lösung von Zinnchlorid, $SnCl_4$, mit wässerigem Ammoniak und Trocknen des Niederschlages bei 100° erhält; das Zinndioxyd oder Zinnsäure-Anhydrid, SnO_2, welches durch Glühen der Metazinnsäure erhalten wird und kristallisiert als Zinnstein vorkommt (auch die Zinnasche besteht daraus), endlich Zinnchlorür, $SnCl_2$ (Zinnsalz). Letztere Verbindung hat ein großes Bestreben, Sauerstoff aufzunehmen, und wird deshalb als Reduktionsmittel angewandt. Auch dient sie als Beizmittel in der Färberei.

Das Zinn sowie seine Verbindungen sind für die Pflanzen und Tiere ohne physiologische Bedeutung.

Volumtheorie.

1. Man nimmt an, daß die verschiedenen Stoffe (Verbindungen wie Elemente) nicht bis ins Unendliche teilbar seien, sondern daß man bei fortgesetzter mechanischer Teilung schließlich zu kleinsten Teilchen gelange, welche man Moleküle nennt. Damit soll aber nicht gesagt sein, daß

es jemals gelungen sei, auf diese Weise ein einzelnes Molekül zu erhalten; auch die kleinsten, unserer Wahrnehmung sich darbietenden Teilchen der Körper betrachten wir noch als Aggregate von Molekülen. Man kann als Molekül eines Stoffes auch die kleinste Menge desselben bezeichnen, welche für sich zu existieren bzw. den betreffenden Stoff darzustellen im stande ist.

Es ist allerdings in neuester Zeit gelungen, mit Hilfe des sog. Ultramikroskops materielle Teilchen von annähernd so geringer Größe sichtbar zu machen, wie man eine solche für die Moleküle gewisser Gase aus andern Beobachtungen abgeleitet hat.

Da man nun nicht in der Lage ist, ein einzelnes Molekül oder eine bekannte Anzahl von Molekülen eines Stoffes der direkten Wägung zu unterziehen, so ist es auch nicht möglich, auf diese Weise das absolute Gewicht eines solchen kleinsten Teilchens festzustellen. Wohl aber ist es unter gewissen Voraussetzungen möglich, das relative Gewicht der Moleküle einer großen Zahl von Substanzen zu ermitteln, und zwar geht man dabei von den gas- oder dampfförmigen Körpern aus. Während einem jeden festen oder flüssigen Körper sein eigentümlicher Ausdehnungskoeffizient zukommt, haben alle Gase den nämlichen, d. h. gleiche Volumina der verschiedenen gasförmigen Körper dehnen sich beim Erhitzen von 0° bis 100° um gleichviel aus. Umgekehrt ziehen sie sich bei gleicher Temperaturerniedrigung um gleichviel zusammen. Auch verhalten sich alle Gase oder Dämpfe bei derselben Zu- oder Abnahme des auf ihnen lastenden Druckes gleich, ihr Volumen nimmt dabei in gleichem Maße ab oder zu.

Diese Tatsachen lassen sich am einfachsten durch die Annahme (Avogadrosche Hypothese) erklären, daß in gleichen Raumteilen der verschiedenen Gase (oder Dämpfe) unter sonst gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl kleinster Teilchen oder Moleküle enthalten sei. Bestimmt man nun das Gewicht gleicher Volumina der verschiedenen gasförmigen Substanzen, bezogen auf eine derselben als Einheit, d. i. das spezifische oder Volumgewicht, so geben die erhaltenen Zahlen zugleich an, in welchem Verhältnis die Gewichte der einzelnen Moleküle jener Stoffe zueinander stehen. Denn, nehmen wir z. B. an, in dem zur Gewichtsbestimmung gewählten Volumen der verschiedenen Körper seien 1000 Moleküle enthalten gewesen, so verhält sich doch das Gewicht von 1000 Molekülen der einen Substanz zu dem Gewichte von 1000 Molekülen der andern wie das Gewicht eines Moleküls der einen Substanz zu dem Gewichte eines Moleküls der andern. Als Vergleichsgröße wählt man das Gewicht eines Volumens Wasserstoff (des leichtesten Gases); indes setzt man dasselbe nicht = 1, sondern (aus

einem Grunde, den wir später einsehen werden) = 2. So erhält man z. B. folgende spezifische Gewichte, welche nach dem Gesagten gleichzeitig die relativen Molekulargewichte darstellen:

Wasserstoff	2	Schwefeldioxyd . . .	64
Chlor	70	Stickstoff	28
Chlorwasserstoff . .	36	Ammoniak	17
Sauerstoff	32	Phosphorwasserstoff . .	34
Wasserdampf . . .	18	Sumpfgas	16
Schwefeldampf . .	64	Kohlenoxyd	28
Schwefelwasserstoff .	34	Kohlendioxyd . . .	44

Setzt man demnach das Gewicht der kleinsten im freien (unverbundenen) Zustande vorkommenden Menge Wasserstoff = 2, so wiegt die kleinste für sich existierende Menge Chlor 70, die kleinste Menge Chlorwasserstoff 36 usf.

2. Das Molekül irgend einer chemischen Verbindung ist aber nun nichts Einfaches, sondern etwas Zusammengesetztes, es besteht noch aus kleineren Teilchen zweier oder mehrerer Elemente. So besteht ein Molekül Chlorwasserstoff noch aus Chlor und Wasserstoff, ein Molekül Wasser aus Sauerstoff und Wasserstoff, ein Molekül Schwefeldioxyd aus Schwefel und Sauerstoff usw. Die Moleküle einer Verbindung werden nicht durch mechanische, sondern erst durch chemische Teilung in ihre Bestandteile zerlegt.

Die kleinsten Teilchen der Elemente, welche durch chemische Bindung die Moleküle zusammensetzen, bezeichnet man als die Atome derselben. Ein Atom eines Elementes ist also die kleinste Menge desselben, welche in dem Molekül einer chemischen Verbindung vorkommen kann. Ebensowenig, wie man durch direkte Wägung das absolute Gewicht eines Moleküls ermitteln kann, ist man im stande, dasjenige eines Atoms zu bestimmen; wohl aber kann man das relative Atomgewicht der verschiedenen Elemente finden.

Will man z. B. das Atomgewicht des Wasserstoffs bestimmen, so untersucht man (vermittelst der quantitativen chemischen Analyse) zunächst, wie viele Gewichtsteile Wasserstoff in einem Molekül der verschiedenen gas- oder dampfförmigen Verbindungen dieses Elementes enthalten sind. Nun findet man z. B., daß 36 Gewichtsteile Chlorwasserstoff einen, 18 Gewichtsteile Wasser zwei, 17 Gewichtsteile Ammoniak drei und 16 Gewichtsteile Sumpfgas vier Gewichtsteile Wasserstoff enthalten. Die geringste in dem Molekül dieser Verbindungen auftretende Menge Wasserstoff ist also 1 Gewichtsteil, und dies ist auch die geringste Menge dieses Elementes, welche

überhaupt in dem Molekül irgend einer seiner Verbindungen vorkommt. 1 ist demnach das Atomgewicht des Wasserstoffs und zugleich die Einheit für die Atomgewichte der übrigen Elemente. Um diese Einheit zu erhalten, mußte man aber das Molekulargewicht des Wasserstoffs = 2 setzen.

Die geringste Menge von Chlor, welche in dem Molekül irgend einer Verbindung desselben vorkommt, sind 35 Gewichtsteile. 35 ist also das Atomgewicht des Chlors. Ebenso hat man das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16, des Schwefels = 32, des Stickstoffs = 14, des Phosphors = 31, des Kohlenstoffs = 12 gefunden.

3. Es ist von großem Interesse, die Atomgewichte der Elemente mit den Molekulargewichten derselben zu vergleichen. Zu dem Zwecke sind in folgender Tabelle einige Beispiele zusammengestellt.

	Molekulargewicht.	Atomgewicht.	
Wasserstoff	2	1	$= \frac{2}{2}$
Chlor	70	35	$= \frac{70}{2}$
Brom	159	79,5	$= \frac{159}{2}$
Jod	252	126	$= \frac{252}{2}$
Sauerstoff	32	16	$= \frac{32}{2}$
Schwefel	64	32	$= \frac{64}{2}$
Stickstoff	28	14	$= \frac{28}{2}$
Phosphor	124	31	$= \frac{124}{4}$
Arsen	298	74,5	$= \frac{298}{4}$
Quecksilber	198,5	198,5	$= \frac{198,5}{1}$
Zink	65	65	$= \frac{65}{1}$
Kadmium	111,5	111,5	$= \frac{111,5}{1}$

Bei einigen Elementen ist das Molekulargewicht doppelt so groß wie das Atomgewicht, bei zwei (Phosphor und Arsen) viermal so groß, bei andern (Quecksilber, Zink und Kadmium) gleich dem Atomgewicht. Daraus folgt, daß das Molekül mancher Elemente aus zwei Atomen besteht, daß hingegen das Molekül des Phosphors und Arsens vier Atome, das des Quecksilbers, Zinks und Kadmiums nur ein Atom enthält. Wahrscheinlich ist bei allen Metallen das Molekulargewicht gleich dem Atomgewicht.

Das Molekül und das Atom eines Elementes stehen nach obigem in der Beziehung zueinander, daß das erstere den kleinsten für sich existierenden, das letztere hingegen den kleinsten in einer Verbindung

auftretenden Teil des Elementes darstellt. Die kleinsten Teilchen der unverbundenen Elemente (die Moleküle) bestehen also häufig nicht aus einzelnen, sondern aus zwei oder mehreren miteinander vereinigten gleichartigen Atomen.

4. Es gibt eine Reihe von Elementen, deren spezifisches Gewicht im dampfförmigen Zustande zu bestimmen man nicht im stande ist, von welchen man überdies keine oder nur sehr wenige gas- oder dampfförmigen Verbindungen kennt. Um das Atomgewicht auch solcher Elemente zu ermitteln, muß man deshalb zu andern Eigenschaften seine Zuflucht nehmen, welche zu dem Atomgewichte in einer gesetzmäßigen Beziehung stehen. Eine solche ist insbesondere die sog. spezifische Wärme, worunter man diejenige Wärmemenge versteht, welche die Gewichtseinheit (etwa 1 g) eines Körpers erfordert, damit ihre Temperatur um 1° erhöht werde, bezogen auf die für die Gewichtseinheit Wasser erforderliche Wärmemenge.

Man hat gefunden, daß die spezifische Wärme der Elemente im umgekehrten Verhältnisse zu ihrem Atomgewichte steht, oder, was dasselbe ist, daß das Produkt, welches man durch Multiplikation der spezifischen Wärme mit dem Atomgewicht erhält (die sog. Atomwärme), bei allen Elementen (nahezu) gleich ist. So ist z. B. für:

	spez. Wärme	Atomgewicht	Atomwärme
Brom	0,0843	79,5	6,70
Jod	0,0541	126	6,82
Schwefel	0,1776	32	5,68
Phosphor	0,2020	31	6,26
Arsen	0,0814	74,5	6,06
Quecksilber	0,0319	198,5	6,33

Will man nun prüfen, ob eine durch die chemische Analyse der Verbindungen eines Elementes gefundene Zahl wirklich das Atomgewicht dieses Elementes darstellt, so wird man zusehen, ob dieselbe, mit der vorher ermittelten spezifischen Wärme des betreffenden Elementes multipliziert, annähernd die durchschnittliche Atomwärme 6,4 ergibt oder nicht. Hat man z. B. für das Eisen das vermutliche Atomgewicht = 55,5 bestimmt und kennt seine spezifische Wärme = 0,1138, so multipliziert man diese Zahlen miteinander, wobei man als Produkt 6,32 erhält; dieses Resultat lehrt, daß 55,5 in der Tat das Atomgewicht des Eisens ist.

5. Wie schon mehrmals erwähnt wurde, verbindet sich ein Volumen Chlorgas mit einem Volumen Wasserstoffgas zu zwei Volumina gasförmiger Salzsäure. Dabei erfährt sowohl das Chlor wie der Wasserstoff eine Verteilung auf das doppelte Volumen. Nach der Ansicht, welche oben entwickelt wurde, erklärt sich dies nun in folgender Weise. Angenommen, ein

bestimmtes Volumen Chlor enthalte n Moleküle dieses Elementes, dann enthält ein gleiches Volumen Wasserstoff n Moleküle Wasserstoff, und das doppelte Volumen Salzsäure 2 n Moleküle der Verbindung. Daraus folgt, daß sich je ein Molekül Chlor mit einem Molekül Wasserstoff zu zwei Molekülen Salzsäure verbindet. Ein Molekül Chlor oder Wasserstoff besteht aber aus zwei Atomen. Die beiden gleichartigen Atome trennen sich, und es vereinigt sich nun je ein Atom Chlor mit einem Atom Wasserstoff. Dadurch entstehen zwei Moleküle Salzsäure. Unter Anwendung der uns geläufigen chemischen Zeichen für die Atomgewichte läßt sich dieser Vorgang so darstellen:

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{Cl}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{Cl}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix}.$$

Zwei Volumina Wasserstoff verbinden sich, wie wir gleichfalls schon früher erfuhren, mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumina Wasserdampf. Wir drücken dies jetzt so aus: zwei Moleküle Wasserstoff treten mit einem Molekül Sauerstoff zu zwei Molekülen Wasser zusammen, und stellen den Vorgang ähnlich wie den eben besprochenen dar:

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{O}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix}.$$

Man sieht aus dieser Gleichung auch, daß hierbei nur der Sauerstoff, nicht aber der Wasserstoff eine Verteilung auf ein größeres Volumen erfahren hat.

Ebenso wie in den beiden hier angeführten Beispielen treten die gas- oder dampfförmigen Elemente überhaupt nach einfachen Volumverhältnissen zusammen, und es steht auch das Volumen der entstandenen gas- oder dampfförmigen Verbindung zu dem Gesamtvolumen der unverbundenen Elemente in einer einfachen Beziehung. Dieses Gesetz findet bei unserer Annahme von der gleichen Anzahl Moleküle in gleichen Raumteilen gasförmiger Körper seine einfache Deutung. Es wirken eben 1, 2, 3 . . Moleküle eines Elementes auf 1, 2, 3 . . Moleküle eines andern, und es entstehen dabei 1, 2, 3 . . Moleküle der Verbindung. — Als fernere Beispiele mögen noch dienen:

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{N}\\ \mathrm{N}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\mathrm{N}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{N}\begin{matrix}\mathrm{H}\\ \mathrm{H}\\ \mathrm{H}\end{matrix}\end{Bmatrix}.$$

Ein Molekül Stickstoff liefert mit drei Molekülen Wasserstoff zwei Moleküle Ammoniak.

$$\begin{Bmatrix}\mathrm{S}\\ \mathrm{S}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{O}\end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{S}\\ \mathrm{O}\end{Bmatrix} + \begin{Bmatrix}\mathrm{O}\\ \mathrm{S}\\ \mathrm{O}\end{Bmatrix}.$$

Ein Molekül Schwefel vereinigt sich mit zwei Molekülen Sauerstoff zu zwei Molekülen Schwefeldioxyd.

Bei allen diesen Vorgängen müssen sich die zu einem Molekül verbundenen gleichartigen Atome erst trennen, ehe sie sich mit andern Atomen vereinigen können. Hierzu ist aber eine gewisse Kraft notwendig. Daher kommt es, daß häufig zwei Elemente bei gewöhnlicher und manchmal selbst bei höherer Temperatur nicht aufeinander einwirken: die Anziehungskraft zwischen den gleichartigen Atomen ist dann größer als die Kraft der chemischen Verwandtschaft zwischen den ungleichartigen Atomen. Sehr oft bewirkt jedoch die Erhöhung der Temperatur eine Trennung der gleichartigen und die Verbindung der ungleichartigen Atome. Treffen die Atome zweier Elemente in dem Augenblick zusammen, in welchem sie aus einer Verbindung ausgeschieden werden (in statu nascendi), so können sie sich leichter direkt miteinander vereinigen, indem sich nicht erst die gleichartigen zu einem Molekül verbundenen Atome zu trennen brauchen.

6. Bei der qualitativen chemischen Analyse einer Verbindung bestimmt man die Art der in ihr vorhandenen Elemente, bei der quantitativen die Menge, in welcher diese darin enthalten sind. In beiden Fällen stellt man aus der analysierten Verbindung die einzelnen Elemente entweder im freien Zustande dar oder man scheidet sie in Form anderer, leicht erkennbarer Verbindungen von bekannter Zusammensetzung ab, deren Gewicht man bestimmt, um daraus die Menge der betreffenden Elemente zu berechnen. Auf diese Weise erhält man die prozentische Zusammensetzung der untersuchten Substanz. Als Beispiele hierfür mögen dienen:

1) Kohlendioxyd:

Kohlenstoff . . .	27,273
Sauerstoff . . .	72,727
	100,000

2) Salpetersäure:

Wasserstoff . . .	1,587
Stickstoff	22,222
Sauerstoff . . .	76,191
	100,000

3) Schwefelsäure:

Wasserstoff . . .	2,041
Schwefel	32,653
Sauerstoff . . .	65,306
	100,000

4) Kaliumnitrat:

Kalium	38,614
Stickstoff	13,861
Sauerstoff . . .	47,525
	100,000

Um aus der prozentischen Zusammensetzung einer Verbindung die chemische Formel derselben abzuleiten, dividiert man die prozentischen Mengen der einzelnen Elemente durch deren Atomgewicht und sieht zu, in welchem durch ein-

fache ganze Zahlen ausdrückbaren Verhältnisse die erhaltenen Quotienten zueinander stehen.

1. 27,273 : 12 = 2,272; 72,727 : 16 = 4,545.
2,272 : 4,545 = 1 : 2 (fast genau).
Demnach erhält Kohlendioxyd die Formel CO_2.

2. 1,587 : 1 = 1,587; 22,222 : 14 = 1,587; 76,191 : 16 = 4,761.
1,587 : 1,587 : 4,761 = 1 : 1 : 3.
Folglich: Salpetersäure = HNO_3.

3. 2,041 : 1 = 2,041; 32,653 : 32 = 1,020; 65,306 : 16 = 4,082.
2,041 : 1,020 : 4,082 = 2 : 1 : 4 (fast genau).
Schwefelsäure = H_2SO_4.

4. 38,614 : 39 = 0,990; 13,861 : 14 = 0,990; 47,525 : 16 = 2,970.
0,990 : 0,990 : 2,970 = 1 : 1 : 3.
Kaliumnitrat = KNO_3.

Hat man auf diese Weise die chemische Formel der Verbindung festgestellt, so kommt es noch darauf an zu prüfen, ob dieselbe auch ein Molekül der Verbindung darstellt, d. h. ob das spezifische Gewicht der Verbindung im gas- oder dampfförmigen Zustande (bezogen auf Wasserstoff = 2) gleich ist dem Gesamtgewichte der in der Formel auftretenden Atome. So ist z. B. das spezifische Gewicht des Kohlendioxyds = 44, und dies ist auch die Summe der Atomgewichte in der Formel CO_2 ($12 + 2 \cdot 16 = 44$); demnach stellt CO_2 in der Tat ein Molekül Kohlendioxyd dar. Da, wo man nicht im stande ist, das spezifische Gewicht der Verbindung im gas- oder dampfförmigen Zustande zu bestimmen, sucht man die Molekularformel aus gewissen chemischen oder kristallographischen Analogien abzuleiten.

7. Wenn zwei oder mehrere Elemente zu einer Verbindung zusammentreten, so wirken stets Moleküle derselben aufeinander ein, und es entstehen auch Moleküle der Verbindung. Will man deshalb einen solchen Vorgang durch eine chemische Gleichung darstellen, so muß man streng genommen auch alle dabei tätigen Stoffe nach Molekülen schreiben. Weil z. B. ein Molekül Chlor auf ein Molekül Wasserstoff einwirkt und dabei zwei Moleküle Salzsäure entstehen, so muß die betreffende Gleichung lauten:

$$Cl_2 + H_2 = 2\,HCl \text{ (nicht aber: } Cl + H = HCl).$$

Ebenso müßte die Bildung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff dargestellt werden durch:

$$2\,H_2 + O_2 = 2\,H_2O \text{ (nicht: } 2\,H + O = H_2O).$$

Für die Entstehung des Phosphorpentoxyds beim Verbrennen des Phosphors würde man die Gleichung erhalten:

$$P_4 + 5\,O_2 = 2\,P_2O_5 \text{ (nicht: } 2\,P + 5\,O = P_2O_5\text{)}.$$

Selbstredend bleibt das Gewichtsverhältnis der aufeinander wirkenden Elemente und der entstehenden Verbindung das nämliche, mag man die Gleichung nach Atomen oder Molekülen schreiben. Da aber die Molekulargleichungen verwickelter erscheinen als die (bisher von uns gebrauchten) Atomgleichungen und deshalb einen chemischen Vorgang weniger übersichtlich darstellen, so wollen wir auch im folgenden an den Atomgleichungen festhalten. Es ist wohl kaum notwendig, zu bemerken, daß auch in diesen Gleichungen die Verbindungen stets nach ganzen Molekülen aufgeführt werden.

VI. Natriumgruppe.

(Gruppe der Alkalimetalle.)

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.			
7	Lithium Li	Lithiumhydroxyd LiHO	Chlorlithium LiCl	Lithiumsulfat Li_2SO_4	Lithiumkarbonat Li_2CO_3
23	Natrium Na	Natriumhydroxyd NaHO	Chlornatrium NaCl	Natriumsulfat Na_2SO_4	Natriumkarbonat Na_2CO_3
39	Kalium K	Kaliumhydroxyd KHO	Chlorkalium KCl	Kaliumsulfat K_2SO_4	Kaliumkarbonat K_2CO_3
85	Rubidium Rb	Rubidiumhydroxyd RbHO	Chlorrubidium RbCl	Rubidiumsulfat Rb_2SO_4	Rubidiumkarbonat Rb_2CO_3
132	Cäsium Cs	Cäsiumhydroxyd CsHO	Chlorcäsium CsCl	Cäsiumsulfat Cs_2SO_4	Cäsiumkarbonat Cs_2CO_3

Die (einwertigen) Elemente dieser Gruppe kommen wegen ihrer großen Neigung, sich mit andern Elementen zu verbinden, nicht im freien Zustande in der Natur vor. Sie sind leicht schmelzbar, mit Ausnahme des Rubidiums und Cäsiums leichter als Wasser und besitzen einen starken Metallglanz, den sie aber, der Luft ausgesetzt, bald verlieren, indem sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydieren. Sie lassen sich leicht entzünden und zersetzen das Wasser schon in der Kälte unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden (Alkalien), welche in Wasser leicht

löslich sind und sich bei hoher Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Diese Hydroxyde sind die stärksten Basen; deshalb gebraucht man das Wort „alkalisch" oft zur Bezeichnung stark basischer Eigenschaften überhaupt. So spricht man von „alkalischer Reaktion" (statt „basischer Reaktion"), worunter man hauptsächlich die Eigenschaft einer Substanz versteht, in wässeriger Lösung roten Lackmus blau zu färben. Die Salze dieser Metalle sind fast sämtlich in Wasser löslich. Die kohlensauren Salze geben beim Glühen kein Kohlendioxyd ab. — Kalium, Rubidium und Cäsium sind in fast allen ihren Verbindungen isomorph; Natrium macht in den einfacheren Verbindungen häufig eine Ausnahme, doch sind die komplizierteren den entsprechenden Kaliumverbindungen gleichfalls isomorph. — Von Interesse ist auch, daß das Atomgewicht des Natriums das Mittel zwischen dem des Lithiums und Kaliums $\left(23 = \frac{7 + 39}{2}\right)$ und das Atomgewicht des Rubidiums nahezu das Mittel zwischen dem des Kaliums und Cäsiums ist $\left(85 \text{ fast} = \frac{39 + 132}{2}\right)$.

Da Natrium und Kalium die weitaus wichtigsten Glieder dieser Gruppe sind, so werden sie im folgenden zuerst besprochen.

Natrium.

(Na = 23.)

Wurde 1807 zuerst von Davy mittelst der Elektrolyse (Zerlegung durch den elektrischen Strom) aus Natriumhydroxyd dargestellt.

Vorkommen. Verbindungen des Natriums kommen in der Natur sehr verbreitet vor, namentlich ist es das Chlornatrium, welches im festen Zustande oder in Wasser gelöst vielfach und an einzelnen Stellen der Erde in großer Menge auftritt (siehe unten). Chlornatrium kommt auch in den Pflanzen, namentlich in den See- und Strandpflanzen vor; der Tierkörper enthält diese Verbindung als einen konstanten und unentbehrlichen Bestandteil.

Darstellung. Das Natrium wurde früher dargestellt durch Glühen von Natriumkarbonat, Na_2CO_3, mit Kohle und Calciumkarbonat in schmiedeeisernen Retorten. Dabei entsteht Kohlenoxydgas und freies Natrium ($Na_2CO_3 + 2\,C = 2\,Na + 3\,CO$), welch letzteres bei der angewandten hohen Temperatur dampfförmig wird und überdestilliert. Es wird in Vorlagen aufgefangen, welche, um eine Oxydation des Metalls zu verhindern, mit Petroleum gefüllt sind. Jetzt gewinnt man das Natrium durch Elektrolyse von geschmolzenem Natriumhydroxyd, wobei sich das Metall am negativen Pol ansammelt.

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweißes, bei gewöhnlicher Temperatur wachsweiches Metall, welches sich an der Luft sofort oxydiert. Es schmilzt bei 96° und verwandelt sich in der Rotglühhitze in Dampf; spez. Gew. = 0,97. Wasser wird von ihm unter Wasserstoff-

entwicklung und Bildung von Natriumhydroxyd, NaHO, zersetzt. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme. Wegen seiner großen Neigung, sich zu oxydieren, wird es unter Petroleum aufbewahrt. Auch zu Schwefel und Chlor zeigt das Natrium große Verwandtschaft. — Es findet Anwendung zur Darstellung von Natriumsuperoxyd (s. unten) und von gewissen organischen Verbindungen.

Verbindungen. Ein Oxyd des Natriums von der Formel Na_2O entsteht, wenn man Natriumnitrat mit metallischem Natrium erhitzt. Wichtiger als dieses äußerst unbeständige Oxyd ist das Natriumsuperoxyd, Na_2O_2, welches man durch Erhitzen des Metalls in einem Strome von trockenem Sauerstoff oder trockener (von CO_2 befreiter) Luft erhält. Es ist ein hellgelbes, in Wasser unter starker Wärmeentwicklung leicht lösliches Pulver, welches beim Auflösen in verdünnten, eiskalten Säuren Wasserstoffsuperoxyd liefert und deshalb in der Bleicherei Anwendung findet. Besonders wichtig ist das Natriumhydroxyd; außer diesem werden wir im folgenden besprechen: Chlornatrium und die Natriumsalze der Kohlensäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, der Thioschwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure.

Natriumhydroxyd, NaHO (Natron).

Die Entstehung dieser Verbindung bei der Einwirkung von Natrium auf Wasser ($Na + H_2O = NaHO + H$) wurde schon mehrfach erwähnt. Im großen wird Natron dargestellt, indem man eine Lösung von Natriumkarbonat mit Kalkmilch (d. i. in Wasser verteilter gelöschter Kalk) in einem eisernen Kessel kocht und die durch Absetzen des gebildeten Calciumkarbonats geklärte Flüssigkeit (Natronlauge) in einer Silberschale zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird geschmolzen und in Formen gegossen.

Die Einwirkung des gelöschten Kalks (Calciumhydroxyds) auf Natriumkarbonat findet nach folgender Gleichung statt:

$$\underset{\text{Natriumkarbonat}}{Na_2CO_3} + \underset{\text{Calciumhydroxyd}}{CaH_2O_2} = \underset{\text{Natriumhydroxyd}}{2\,NaHO} + \underset{\text{Calciumkarbonat}}{CaCO_3}$$

Das Natriumhydroxyd ist eine weiße, salzähnliche Masse, ziemlich leicht schmelzbar, in starker Glühhitze flüchtig. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und wird an der Luft feucht, ohne jedoch völlig zu zerfließen. Dabei verwandelt es sich allmählich in Natriumkarbonat, indem es aus der Luft Kohlendioxyd aufnimmt. Die wässerige Lösung des Hydroxyds (Natronlauge) ist sehr stark ätzend und zerstört die meisten organischen Substanzen (Kork, Papier, Haut, Fleisch, Fett usw.), auch greift sie in der Hitze Glas, Porzellan und die meisten Metalle an. Das Natriumhydroxyd ist eine

der stärksten Basen, färbt noch in sehr verdünnter Lösung roten Lackmus blau und hat große Neigung, mit Säuren Natriumsalze zu bilden. Deshalb zersetzt es in der Regel andere Salze, indem sich ein Natriumsalz der betreffenden Säure bildet und das vorhandene Metall in Form eines Hydroxyds ausgeschieden wird, z. B.:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4} + 2\,NaHO = \underset{\text{Natriumsulfat}}{Na_2SO_4} + \underset{\text{Eisenhydroxydul}}{FeH_2O_2}.$$

Das Natriumhydroxyd findet mannigfache Verwendung zu chemischen und gewerblichen Zwecken.

Chlornatrium (Natriumchlorid, Kochsalz), NaCl,

kommt in der Natur sehr reichlich und weit verbreitet vor. Im festen Zustande bildet es das Steinsalz, welches in Würfeln kristallisiert, meist aber in körnigen und faserigen Massen, in Platten, sowie eingesprengt auftritt. Es wird bergmännisch gewonnen. Als wichtige Fundorte sind zu nennen: Staßfurt; die daselbst erbohrte Steinsalzlagerstätte zerfällt in zwei Etagen; die obere der sog. Abraumsalze (zerfließliche Magnesium- und Kaliumsalze) und die untere des Steinsalzes. Die Gesamtmächtigkeit wird auf 900 m geschätzt. — Cardona in Katalonien; das Steinsalz tritt hier, während es sonst fast überall dem Schoße der Erde eingelagert ist, in beträchtlichen Felsmassen zu Tage. Der Salzberg ist circa 180 m hoch, hat eine Stunde Umfang und gleicht einem Gletscher mit seinen Pyramiden und Hörnern des reinsten Salzes. — Wieliczka in Galizien; dieses Steinsalzlager gehört zu den mächtigsten, die es gibt. Wollte man alle Baue durchschreiten, so müßte man 86 deutsche Meilen machen. Das Salz ist stellenweise 400 m mächtig. — Das Steinsalz findet sich auch als Auswitterung des Bodens in den Steppen am Kaspisee, in den Wüsten Afrikas und an andern Orten. Häufiger noch als im festen Zustande kommt das Kochsalz in Wasser gelöst vor, und zwar in den Salzquellen oder Salzsolen, den Salzseen und im Meerwasser.

Sind die Solen reich an Salz, so werden sie direkt auf Kochsalz verarbeitet, indem man sie in eisernen Pfannen zur Kristallisation eindampft. Sind sie hingegen, wie es häufig der Fall ist, zu arm, so läßt man sie, um Brennmaterial zu sparen, erst an der Luft bis zu einem gewissen Grade verdunsten. Diese Konzentration wird auf sog. Gradierwerken (Fig. 24, S. 92) vorgenommen. Dieselben bestehen aus Balkengerüsten, deren Zwischenräume mit Dornen ausgefüllt sind. Die Sole wird in Rinnen, welche sich über die ganze Dornenwand hinziehen, hineingepumpt, aus denen sie aus vielen kleinen Einschnitten auf die Dornen und von diesen in ein großes Reservoir herabträufelt. Die Gradierwerke werden

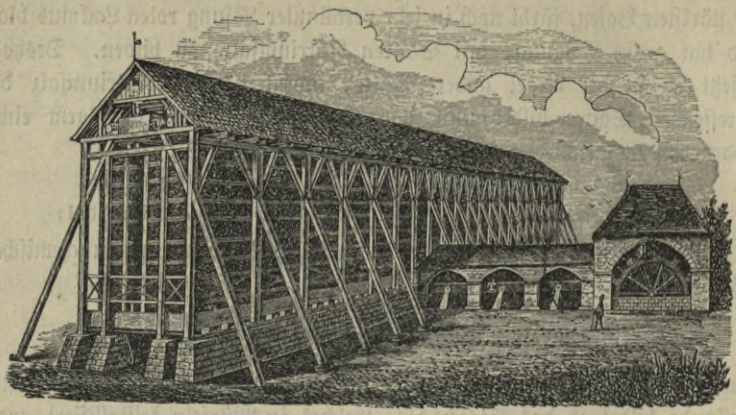


Fig. 24.

gewöhnlich senkrecht zur herrschenden Windrichtung aufgestellt. Durch die Berührung mit der Luft verdunstet ein großer Teil des Wassers, und man erhält eine konzentrierte Salzlösung. Gleichzeitig setzen sich Verunreinigungen (Calciumsulfat und Calciumkarbonat) an die Dornen an (Dornenstein). Ist die Sole konzentriert genug, so schreitet man zum Eindampfen in Pfannen. Dabei scheiden sich trichterförmige (aus aneinandergereihten Würfelchen bestehende) Kochsalzkristalle an der Oberfläche der Lösung ab, welche, sobald sie groß und schwer genug sind, zu Boden sinken. Man schöpft sie von Zeit zu Zeit aus und läßt in Körben abtropfen.

Auch aus Meerwasser, welches durchschnittlich 2,7 % Chlornatrium gelöst enthält, kann unter gewissen klimatischen Verhältnissen Kochsalz (Seesalz) gewonnen werden. Dies geschieht in heißen Gegenden in den sog. Salzgärten, das sind flache Bassins, welche mit Seewasser gefüllt werden. Das Wasser verdunstet durch die Sonnenhitze. In kalten Gegenden läßt man das Seewasser gefrieren, wodurch sich fast salzfreies Eis abscheidet, und versiedet die konzentriertere Sole.

Das Kochsalz löst sich in etwa $2\frac{3}{4}$ Teilen kaltem Wasser; auch heißes Wasser löst kaum mehr davon. Die gewöhnlichen Kochsalzkristalle schließen etwas Mutterlauge ein; infolgedessen bildet sich beim Erhitzen im Innern derselben Dampf, welcher das Zerspringen (Verknistern) der Kristalle bewirkt. In schwacher Glühhitze schmilzt das Salz und in stärkerer Hitze verflüchtigt es sich. Reines Chlornatrium wird an der Luft nicht feucht; das Feuchtwerden des rohen Kochsalzes rührt von gewissen Beimengungen (Chlorcalcium und Chlormagnesium) her.

Das Kochsalz findet vielfache und wichtige Verwendung. Zunächst dient es als Würze der Speisen und als Viehsalz (Lecksteine). Dann wird

es zum Konservieren (Einsalzen) von Fleisch, Butter, Häuten 2c. benutzt. In der Industrie endlich findet es Anwendung zur Darstellung der Salzsäure, des Salmiaks, der Soda, als Zuschlag bei metallurgischen Arbeiten, bei der Glas- und Seifenfabrikation und zur Herstellung von Glasuren.

Natriumkarbonat (kohlensaures Natron, Soda), Na_2CO_3,

findet sich ziemlich verbreitet in der Natur: so bei Debreczin in Ungarn, wo es in der heißen Jahreszeit aus dem Boden auswittert, desgleichen in den Steppen von Armenien und Ostindien, hauptsächlich aber in Unterägypten als Rückstand der eintrocknenden Natronseen. Früher gewann man die meiste Soda aus der Asche der Seepflanzen, die man in England Kelp, in Frankreich Varec nennt. Die Seepflanzen sind reicher an Natriumverbindungen als die Gewächse des Binnenlandes, welche mehr Kaliumverbindungen enthalten. Das Natriumkarbonat ist jedoch in den Pflanzen nicht fertig gebildet vorhanden, es entsteht vielmehr erst bei der Verbrennung derselben aus den Natriumsalzen gewisser organischer Säuren. Aus der Asche erhält man die Soda durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der Lösung. Dieser Betrieb hat jedoch sehr nachgelassen, seitdem man gelernt hat, die Soda aus Kochsalz reiner und wohlfeiler darzustellen.

1. Leblancsches Verfahren. Man stellt zunächst aus Kochsalz und Schwefelsäure Natriumsulfat, Na_2SO_4, dar, wobei man nebenbei Salzsäure gewinnt:

$$2\,NaCl + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HCl.$$

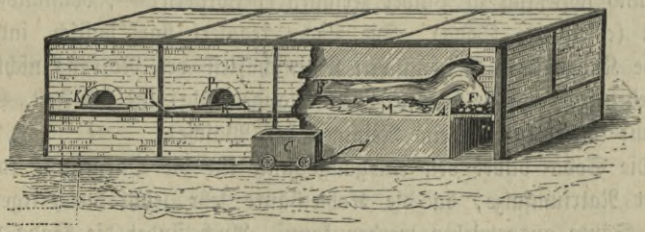


Fig. 25.

Sodann wird das Natriumsulfat mit Kohle und Calciumkarbonat in einem Flammofen (Fig. 25), neuerdings auch häufig in fortwährend rotierenden Zylinderöfen erhitzt. Dabei wird das Natriumsulfat zu Schwefelnatrium, Na_2S, reduziert, welches sich mit Calciumkarbonat zu Schwefelcalcium, CaS, und Natriumkarbonat umsetzt:

$$a)\ Na_2SO_4 + 2\,C = Na_2S + 2\,CO_2,$$
$$b)\ Na_2S + CaCO_3 = CaS + Na_2CO_3.$$

Die so gewonnene Rohsoda wird mit Wasser ausgelaugt, wobei sich das Natriumkarbonat löst, während der sog. Sodarückstand (hauptsächlich CaS) ungelöst zurückbleibt. Durch Abdampfen der Lösung erhält man große durchsichtige Kristalle von Soda, welche nach der Formel $Na_2CO_3 + 10\,H_2O$ zusammengesetzt sind.

2. Der Ammoniak-Sodaprozeß (von E. Solvay vervollkommnet), welcher den Leblanc-Prozeß in den meisten Ländern fast verdrängt hat, beruht darauf, daß sich aus einer Mischung gesättigter Lösungen von Ammoniumdikarbonat, $H \cdot NH_4 \cdot CO_3$, und Chlornatrium Natriumdikarbonat, $HNaCO_3$, als Kristallpulver ausscheidet, während Salmiak in Lösung bleibt:

$$H \cdot NH_4 \cdot CO_3 + NaCl = HNaCO_3 + NH_4Cl.$$

Das Natriumdikarbonat geht schon bei schwacher Rotglut in Soda über:

$$2\,HNaCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Bei der Ausführung des genannten Prozesses stellt man zuerst eine konzentrierte Kochsalzlösung her, sättigt dieselbe dann mit Ammoniak und zersetzt schließlich die ammoniakalische Lösung durch Einleitung von Kohlendioxyd unter Druck. Das beim Glühen von $HNaCO_3$ frei werdende Kohlendioxyd wird wieder benutzt, und aus der Lösung von Salmiak wird durch Kochen mit Kalkmilch wieder Ammoniak gewonnen, so daß nur Chlorcalcium als Rückstand verbleibt.

Natriumkarbonat ist in Wasser, namentlich in heißem, leicht löslich; die kristallisierte Soda schmilzt schon bei 50° in ihrem Kristallwasser. Letzteres entweicht allmählich und teilweise schon bei gewöhnlicher Temperatur — wobei die Kristalle sich zuerst mit einer weißen Rinde bedecken und schließlich zu Pulver zerfallen (verwittern) —, vollständig beim Glühen (calcinierte Soda). Die Soda reagiert stark basisch, indem die schwache Kohlensäure die basischen Eigenschaften des Natrons nicht völlig aufzuheben vermag; sie schmeckt ätzend (laugenartig) und löst Fett, Schmutz usw. auf (Anwendung beim Reinigen der Wäsche).

Die Soda bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung fast aller übrigen Natriumsalze, da die Kohlensäure sehr leicht durch irgend eine andere Säure ausgetrieben werden kann. Auch findet die Soda wichtige Anwendung in der Seifensiederei (zur Herstellung der sog. harten Seife), in der Glasfabrikation, als Beizmittel in der Färberei usw.

Leitet man Kohlendioxyd in eine Lösung von Natriumkarbonat, so entsteht Natriumdikarbonat (saures kohlensaures oder doppelt kohlensaures Natron), $HNaCO_3$. Dasselbe findet sich gelöst in vielen Mineralwassern. Es wird zur Darstellung von künstlichem Mineralwasser und zur Bereitung von Brausepulver (Natriumdikarbonat mit Weinsäure) benutzt.

Natriumnitrat (salpetersaures Natron, Natronsalpeter), $NaNO_3$.

Dieses Salz findet sich in ausgedehnten und bis 1 m dicken Ablagerungen in Chile (Chilisalpeter) und Peru. Der rohe Chilisalpeter ist jedoch stets durch eine Reihe anderer Salze (Chlornatrium, Natriumsulfat usw.) verunreinigt. Der Natronsalpeter kristallisiert in Rhomboedern, zieht an der Luft Feuchtigkeit an (daher zur Fabrikation von Schießpulver nicht verwendbar) und löst sich in 1 Teil kaltem Wasser auf (in der Siedehitze ist kaum das halbe Gewicht Wasser zur Lösung erforderlich). Er verpufft auf glühender Kohle, schmilzt leicht und schmeckt salzig kühlend. Dient zur Darstellung von Salpetersäure, Kalisalpeter und englischer Schwefelsäure.

Landwirtschaftlich wichtig ist seine Anwendung als stickstoffhaltiges Düngmittel. 16 % N.

Natriumsulfat (schwefelsaures Natron, Glaubersalz), Na_2SO_4,

kommt in der Natur als Auswitterung auf Gesteinen, in Lagern abwechselnd mit Steinsalz, gelöst in manchen Mineralquellen und Salzseen (Marienbad, Karlsbad, Eltonsee auf der linken Seite der unteren Wolga) vor. Wird dargestellt durch Zersetzung des Kochsalzes mit Schwefelsäure (siehe Natriumkarbonat). Es kristallisiert mit 10 Molekülen Kristallwasser ($Na_2SO_4 + 10\,H_2O$); die Kristalle verwittern an der Luft zu einem weißen Pulver. Ist in Wasser sehr leicht löslich, namentlich bei 33° (oberhalb und unterhalb dieser Temperatur nimmt die Löslichkeit ab). Das wasserhaltige Salz schmilzt in seinem Kristallwasser. Schmeckt salzig bitter. Findet Anwendung als Arzneimittel und bei der Glasfabrikation.

Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron), $Na_2S_2O_3$,

entsteht, wenn man eine Lösung von Natriumsulfit, Na_2SO_3, mit Schwefelblumen kocht:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

In Wasser leicht lösliches Salz. Es findet Anwendung in der Chlorbleiche, um den gebleichten Stoffen das anhängende Chlor zu entziehen (Antichlor), sowie in der Photographie zum Fixieren der Bilder (es löst Chlor-, Brom- und Jodsilber auf). Hinsichtlich seiner Zersetzung durch Salzsäure s. Seite 37.

Natriumphosphat (phosphorsaures Natron).

Von den drei möglichen Natriumsalzen der dreibasischen Phosphorsäure ist das bekannteste und wichtigste das Dinatriumphosphat oder einfach saure phosphorsaure Natron, Na_2HPO_4, welches durch Sättigen

der Phosphorsäure mit Natriumkarbonat dargestellt wird. Es kristallisiert mit 12 Molekülen Kristallwasser in großen durchsichtigen Säulen, ist in Wasser leicht löslich und zeigt schwach basische Eigenschaften. Kommt im tierischen Körper als Bestandteil des Blutes und in tierischen Ausscheidungen, z. B. im Harn, vor.

Natriumsilikat (kieselsaures Natron)

erhält man durch Zusammenschmelzen von Quarzsand mit Natron oder Soda. Je geringer der Kieselsäuregehalt, um so leichter löst sich die Verbindung in Wasser. Das sog. Natronwasserglas ist im allgemeinen nach der Formel $Na_2Si_4O_9$ ($= Na_2O \cdot 4\,SiO_2$) zusammengesetzt; es ist in Wasser leicht löslich und wird schon durch das Kohlendioxyd der Luft unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure zersetzt. Die Lösung benutzt man zum Überziehen leicht entzündlicher Gegenstände (Holz, Leinwand u. a.), um diese vor dem Verbrennen zu schützen. Natriumsilikat tritt nicht als solches in der Natur auf, wohl aber finden sich häufig kieselsaure Salze, welche neben Natrium noch ein oder mehrere andere Metalle enthalten. Dahin gehört z. B. der Albit (Natronfeldspat), welcher nach der Formel $NaAlSi_3O_8$ zusammengesetzt ist und im triklinen System kristallisiert, der diesem nahestehende kalkhaltige Oligoklas (Kalknatronfeldspat) u. a.

Bedeutung des Natriums beziehungsweise der Natriumverbindungen für die Pflanzen und Tiere.

Hinsichtlich der Pflanzen, wenigstens der landwirtschaftlichen Kulturgewächse, darf wohl mit Sicherheit angenommen werden, daß Natriumverbindungen für dieselben entbehrlich sind, daß also das Natrium nicht zu den notwendigen Pflanzennährstoffen gehört. Man findet zwar in allen Pflanzen Natriumsalze (in bedeutender Menge in den Seepflanzen), jedoch sind dieselben darin ziemlich ungleichmäßig verteilt, und es gelingt, Pflanzen in möglichst natriumfreien Nährstofflösungen zur normalen Entwicklung zu bringen. Auch hat sich gezeigt, daß Pflanzen, denen nur ganz geringe Spuren von Natriumverbindungen zugänglich waren, ebensogut gediehen, wie solche der nämlichen Art, wenn man ihnen jene Verbindungen reichlich zuführte. Die in gewissen Pflanzen auftretenden größeren Mengen von Natriumverbindungen richten sich, wie es scheint, nach dem Natriumgehalte des Bodens. Chlornatrium übt in verdünnter Lösung zuweilen eine vorteilhafte Wirkung auf die Vegetation (besonders der Wiesen) aus (Kochsalzdüngung). Es führt nämlich gewisse im Boden befindliche Stoffe, wie Phosphorsäure, Kalk, Magnesia und Kali in lösliche Verbindungen über und erleichtert dadurch den Eintritt notwendiger Pflanzennährstoffe in die Wurzeln. In stärkerer Lösung wirkt das Kochsalz hingegen schädlich, weil dadurch eine Auslaugung des Bodens stattfindet.

Im tierischen Organismus spielen gewisse Verbindungen des Natriums eine wichtige Rolle, was schon aus dem natürlichen Verlangen der Menschen und Tiere

nach Kochsalz hervorgeht. Zunächst ist das Chlornatrium im tierischen Körper sehr verbreitet, namentlich reich daran sind der Speichel, der Magensaft (welchem es die zur Verdauung nötige Salzsäure liefert), das Blut, der Schweiß, der Harn. Unter den Haustieren zeigen die Wiederkäuer, namentlich die Schafe, ein besonderes Bedürfnis nach Kochsalz (Salzlecke). Auch Natriumkarbonat findet sich im tierischen Organismus, so im Blute, wo es der Träger des Kohlendioxyds zu sein scheint, indem es damit (und mit Wasser) Natriumdikarbonat bildet. Natriumphosphat, welches gleichfalls im Blute vorkommt, scheint daselbst eine ähnliche Rolle wie das Karbonat zu spielen.

Kalium.

(K = 39.)

Zuerst 1807 von Davy durch Elektrolyse des Kaliumhydroxyds erhalten.

Vorkommen. Verbindungen des Kaliums finden sich in der Natur sehr verbreitet. Kaliumsilikat enthalten z. B. der Orthoklas (Kalifeldspat) und der Muskovit (Kaliglimmer), welche beide an der Zusammensetzung vieler Gesteine wesentlichen Anteil haben; Chlorkalium kommt vor als Sylvin und im Carnallit, welche sich besonders reichlich bei Staßfurt finden. Kaliumnitrat (Kalisalpeter) findet sich in größerer Menge z. B. in Ostindien. Durch die Verwitterung der Gesteine gelangen Kaliumverbindungen in die Ackerkrume, aus welcher sie in die Pflanzen übergehen, die ohne Kalium nicht gedeihen können. Auch für die Tiere ist das Kalium ein unentbehrlicher Nährstoff und deshalb ein nie fehlender Bestandteil des tierischen Organismus.

Darstellung. Das Kalium kann dargestellt werden durch Glühen von Kaliumkarbonat, K_2CO_3, mit Kohle in schmiedeeisernen Retorten. Das metallische Kalium geht in Dampfform über und wird in Vorlagen, welche mit Petroleum gefüllt sind, aufgefangen und verdichtet. In neuerer Zeit gewinnt man Kalium durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorkalium, auch durch Reduktion von Ätzkali durch verschiedene Stoffe, z. B. Aluminium.

Eigenschaften. Silberweißes Metall, verliert an der Luft sehr schnell seinen Glanz, indem es sich oxydiert (wird wegen seiner großen Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, unter Steinöl aufbewahrt). Bei gewöhnlicher Temperatur wachsweich, schmilzt bei 62,5°. Verwandelt sich in der Rotglühhitze in ein grünes Gas. Spez. Gew. = 0,87. Auf Wasser geworfen, zerlegt es dasselbe unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kaliumhydroxyd. Die Einwirkung ist eine so heftige, daß sich der freiwerdende Wasserstoff und das noch übrige Kalium entzünden; letzteres verbrennt mit violetter Flamme. Die glühende ge-

schmolzene Kugel von Kaliumoxyd löst sich plötzlich unter Umherspritzen im Wasser auf, weshalb es notwendig ist, das Gefäß, worin man den Versuch anstellt, zuzudecken. Einige Zeit der Luft ausgesetzt, zerfließt das Kalium, indem es sich zuerst in Kaliumhydroxyd und dann in Kaliumkarbonat verwandelt.

Verbindungen. Als besonders wichtige Verbindungen des Kaliums besprechen wir: Kaliumhydroxyd, die Kaliumsalze der Kohlensäure, der Schwefel-, Salpeter- und Kieselsäure, der Phosphorsäure und Chlorsäure, endlich Chlor- und Jodkalium.

Kaliumhydroxyd (Kali, Ätzkali), KHO,

wird dargestellt durch Kochen einer Lösung von Kaliumkarbonat mit Kalkmilch:

$$K_2CO_3 + CaH_2O_2 = CaCO_3 + 2\,KHO.$$

Kaliumkarbonat Calciumhydroxyd Calciumkarbonat Kaliumhydroxyd

Die von dem unlöslichen Calciumkarbonat, welches sich zu Boden setzt, getrennte Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge) wird in einer silbernen Schale eingedampft, hierauf der Rückstand geschmolzen und in Formen gegossen. Man erhält so die Verbindung als eine weiße kristallinische Masse, welche ziemlich leicht schmelzbar ist und sich in Wasser rasch und unter Erhitzung löst. Im großen stellt man Kaliumhydroxyd fast nur noch durch Elektrolyse von Chlorkalium in wässeriger Lösung dar ($KCl + H_2O = KHO + H + Cl$). Ätzkali wird an der Luft feucht und zerfließt zuletzt, indem es Wasser und Kohlendioxyd anzieht. Es ist höchst ätzend, zerstört und löst Papier, Haut, Fleisch, Fett usw. und greift geschmolzen oder als Kalilauge Glas, Porzellan und viele Metalle an. Kaliumhydroxyd ist eine der stärksten Basen, färbt noch in sehr verdünnter Lösung roten Lackmus blau und hat große Neigung, mit Säuren Salze zu bilden. Deshalb zersetzt es die meisten Salze anderer Metalle leicht, indem es die letzteren in Form von Hydroxyden abscheidet. Es findet Anwendung in der Medizin als Ätzmittel, in der Seifensiederei und im chemischen Laboratorium.

Kaliumkarbonat (kohlensaures Kali, Pottasche), K_2CO_3.

Laugt man Pflanzenasche mit Wasser aus und dampft die Lösung zur Trockne ein, so erhält man eine braungefärbte Salzmasse (rohe Pottasche), welche neben Kaliumkarbonat als Hauptbestandteil noch Kaliumsulfat und Kaliumsilikat, Chlorkalium und andere Stoffe enthält. Die geglühte rohe Pottasche liefert nach dem Auslaugen mit wenig kaltem Wasser

(worin sich vornehmlich das Kaliumkarbonat löst, während die andern Bestandteile meist ungelöst zurückbleiben) und Eindampfen der Lösung die gereinigte Pottasche. Rein erhält man Kaliumkarbonat durch Glühen der Kaliumsalze von Oxalsäure oder Weinsäure (wobei sich diese Salze zersetzen und der Kohlenstoff der genannten Säuren die Kohlensäure bzw. CO_2 liefert), Auslaugen der kohligen Masse mit Wasser und Eindampfen der Lösung. Ganz ähnlich wie hierbei entsteht auch das in der Pflanzenasche enthaltene Kaliumkarbonat beim Verbrennen der Pflanzen aus den Kaliumsalzen organischer (kohlenstoffhaltiger) Säuren. Große Mengen von Pottasche stellt man aus den kaliumhaltigen Staßfurter Abraumsalzen dar, indem man das aus denselben gewonnene Chlorkalium zuerst in Kaliumsulfat und dieses nach einer dem Leblancschen Verfahren (s. Soda) entsprechenden Methode in Karbonat überführt. Auch aus der Schlempekohle der Rübenmelasse und dem Schafwollschweiße stellt man Pottasche dar.

Kaliumkarbonat ist ein weißes, an der Luft zerfließliches, in Wasser leicht lösliches und nur schwer in Kristallen darstellbares Salz. Es besitzt ätzenden (laugenartigen) Geschmack und zeigt stark basische Reaktion. Auf organische Substanzen, z. B. Fett, wirkt es ähnlich, wenn auch schwächer ein wie Ätzkali. Schmilzt in der Glühhitze.

Die Pottasche dient besonders zur Darstellung anderer Kaliumsalze und von Ätzkali, zur Fabrikation des Glases und der Schmierseife.

Kaliumsulfat (schwefelsaures Kali), K_2SO_4.

Dieses Salz findet sich in der Natur zuweilen im festen Zustande, gelöst in vielen Mineralquellen und im Meerwasser. Mit Magnesiumsulfat und Chlormagnesium bildet es den Kainit, welcher besonders bei Staßfurt auftritt und zur Gewinnung bedeutender Mengen des Salzes dient. Das Kaliumsulfat ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, kristallisiert in Pyramiden oder Prismen des rhombischen Systems und schmeckt schwach bittersalzig. Es findet Anwendung zur Bereitung von Alaun und Pottasche, als Arzneimittel und als Kalidünger.

Kaliumnitrat (salpetersaures Kali, Kalisalpeter), KNO_3,

kommt in heißen Gegenden als Auswitterung des Bodens vor, so in Aragonien, Ungarn und Ostindien; findet sich auch in den sog. Salpeterhöhlen mancher Kalksteingebirge (Homburg, Kalabrien, Ceylon). Kalisalpeter bildet sich bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Substanzen in Gegenwart von Kali. In den sog. Salpeterplantagen (Erdhaufen, welche mit stickstoffhaltigen organischen Substanzen [tierischen Abfällen,

Harn usw.] und Kalk, Bauschutt, Asche ꝛc. untermischt sind) bildet sich neben wenig Kaliumnitrat vorwiegend Calciumnitrat (salpetersaurer Kalk), $Ca(NO_3)_2$. Die Lösung, welche man durch Auslaugen der Erdhaufen mit Wasser erhält, wird deshalb mit Pottasche versetzt, wodurch das Calciumnitrat in Kalisalpeter übergeführt wird:

$$Ca(NO_3)_2 + K_2CO_3 = CaCO_3 + 2\,KNO_3.$$

Calciumkarbonat schlägt sich nieder, während die klare Flüssigkeit beim Eindampfen den Kalisalpeter liefert.

Auch aus Chilisalpeter, $NaNO_3$, wird Kalisalpeter in bedeutender Menge gewonnen, indem man jenen in wässeriger Lösung mit Chlorkalium zusammenbringt, wobei gleichzeitig Chlornatrium entsteht:

$$NaNO_3 + KCl = KNO_3 + NaCl.$$

Der Kalisalpeter kristallisiert in durchsichtigen Prismen des rhombischen Systems. Er besitzt einen kühlend salzigen Geschmack, ist in Wasser (namentlich in heißem) leicht löslich (1 Teil siedendes Wasser löst $2\frac{1}{2}$ Teile des Salzes) und schmilzt bei 340°. Stärker erhitzt, entwickelt er Sauerstoff, wobei sich Kaliumnitrit, KNO_2, bildet. Auf seiner oxydierenden Wirkung beruht die Anwendung des Kalisalpeters zur Bereitung von Schießpulver. Dasselbe besteht aus Kalisalpeter, Schwefel und Kohle, und zwar im allgemeinen aus 75 % Salpeter, 11,5 % Schwefel und 13,5 % Kohle. Der beim Verbrennen des Pulvers stattfindende Vorgang läßt sich annähernd durch folgende Gleichung darstellen:

$$2\,KNO_3 + S + 3\,C = K_2S + 2\,N + 3\,CO_2.$$

Die Wirkung des Schießpulvers beruht auf der Expansion der sich plötzlich entwickelnden heißen Gase.

Die Fabrikation des Pulvers zerfällt in 1. das Pulverisieren der Materialien (chemisch reiner Salpeter, Stangenschwefel, Holzkohle), 2. das Mischen derselben, 3. das Anfeuchten des Pulversatzes, 4. das Verdichten desselben, 5. das Körnen und Sortieren des Pulvers, 6. das Polieren, 7. das Trocknen und 8. das Ausstäuben desselben.

Außer zur Bereitung von Schießpulver dient der Kalisalpeter zur Darstellung von Salpetersäure und wegen seiner fäulnishemmenden Wirkung zum Einpökeln des Fleisches.

Kaliumsilikat (kieselsaures Kali)

entsteht beim Zusammenschmelzen von Quarzpulver mit Ätzkali oder Pottasche. Je größer der Kaliumgehalt der Verbindung ist, um so leichter löst dieselbe sich in Wasser auf, und um so leichter wird sie auch durch Säuren zersetzt. Das sog. Kaliwasserglas wird erhalten durch Zu-

sammenschmelzen von 1 Teil Pottasche mit $1\frac{1}{2}$ Teilen Quarzpulver; es liefert beim Kochen mit Wasser eine sirupdicke, fast farblose und klebende Lösung, welche bei Zusatz stärkerer Säuren, z. B. Salzsäure, zu einer steifen Gallerte von Kieselsäure gesteht. Sie findet ganz ähnliche Anwendung wie Natronwasserglas. — Kaliumsilikat kommt für sich nicht im Mineralreiche vor, jedoch finden sich häufig kieselsaure Salze, welche neben Kalium noch ein oder mehrere andere Metalle enthalten. Hierhin gehört der im monoklinen System kristallisierende gemeine Feldspat (Kalifeldspat, Orthoklas), $KAlSi_3O_8$, der Leucit, $KAlSi_2O_6$, ferner der Kaliglimmer (Muskovit), welcher gleichfalls Kalium und Aluminium enthält und sich durch vollkommene Spaltbarkeit nach einer Richtung auszeichnet.

Kaliumphosphat (phosphorsaures Kali).

Die wichtigste hierhin gehörige Verbindung ist das Monokaliumphosphat oder zweifach saure phosphorsaure Kali, KH_2PO_4, welches entsteht, wenn man eine Lösung von Kaliumkarbonat mit der genügenden Menge Phosphorsäure versetzt und die Lösung zur Kristallisation eindampft. Kaliumphosphat findet sich regelmäßig in den Samen der Pflanzen, überhaupt in vielen Pflanzenaschen. Auch kommt es in den Blutkörperchen und im Fleische vor.

Kaliumchlorat (chlorsaures Kali), $KClO_3$,

entsteht u. a. beim Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Kaliumhydroxyd:

$$6\,KHO + 6\,Cl = KClO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O.$$

Fabrikmäßig gewinnt man das Salz durch Elektrolyse einer heißen Lösung von Chlorkalium (dabei entsteht zunächst Kaliumhypochlorit oder unterchlorigsaures Kali, KClO, welches weiterhin zu $KClO_3$ oxydiert wird). Es kristallisiert in farblosen, glänzenden Tafeln, schmilzt ziemlich leicht und gibt schon bei mäßigem Erhitzen reichlich Sauerstoff ab. Die Sauerstoffentwicklung wird sehr befördert, wenn man dem Salze etwas Braunstein zusetzt. Ein Gemenge von Kaliumchlorat und Schwefel (oder andern brennbaren Substanzen) detoniert heftig, wenn man mit dem Hammer darauf schlägt. Das Salz findet Anwendung in der Medizin und in der Feuerwerkerei.

Chlorkalium (Kaliumchlorid), KCl.

Dieses Salz kommt als Sylvin sowie in Verbindung mit Chlormagnesium als Carnallit in beträchtlicher Menge bei Staßfurt vor.

Beim Behandeln mit Wasser zerfällt der Carnallit in Chlorkalium, welches auskristallisiert, und in Chlormagnesium, welches in Lösung bleibt. In geringer Menge findet sich Chlorkalium gelöst im Meerwasser und in vielen Mineralquellen. Es ist in fast allen Pflanzen und im tierischen Körper enthalten. Das Chlorkalium kristallisiert wie Chlornatrium in Würfeln, löst sich leicht in Wasser, besitzt kochsalzähnlichen Geschmack und ist in der Hitze schmelzbar. Es findet Anwendung in der Medizin, zur Bereitung von Kalisalpeter und in neuerer Zeit als Düngemittel.

Jodkalium (Kaliumjodid), KJ,

wird erhalten, indem man Jod in Kalilauge löst, die Flüssigkeit eindampft und den Rückstand schwach glüht. Kristallisiert gleichfalls in Würfeln und löst sich sehr leicht in Wasser. Chlor oder Brom, auch Ozon zersetzt die Lösung unter Abscheidung von Jod. Das Jodkalium dient als Arzneimittel und in der Photographie zur Erzeugung des lichtempfindlichen Jodsilbers.

Bedeutung des Kaliums bzw. der Kaliumverbindungen für die Pflanzen und Tiere.

Das Kalium (oder wie man meist sagt, das Kali, wobei man jedoch stets an Kaliumsalze denkt) ist ein für die Pflanzen durchaus unentbehrlicher Nährstoff. Denn obgleich der Boden im allgemeinen verhältnismäßig wenig Kaliumverbindungen enthält, finden sich solche doch regelmäßig und in relativ bedeutender Menge im Körper der Pflanzen, wie schon aus der Gewinnung von Kaliumkarbonat aus der Pflanzenasche hervorgeht. Anderseits gelingt es nicht, Pflanzen in kalifreien oder zu kaliarmen Bodenmischungen bzw. Nährstofflösungen zur normalen Entwicklung zu bringen.

Am meisten Kali findet sich in denjenigen Teilen der Pflanzen, wo das Wachstum am lebhaftesten ist, wo Kohlenhydrate, z. B. Stärke, in Wanderung begriffen sind und reichliche Bildung von Cellulose stattfindet. Manche Pflanzen, besonders die Rüben, Kartoffeln, der Tabak, der Weinstock, scheinen besonders viel Kali zu bedürfen (sog. Kalipflanzen). Kartoffeln und Rüben werden durch größere Kalizufuhr stärke- bzw. zuckerreicher. Am häufigsten kommt das Kalium in den Pflanzen als oxalsaures, äpfelsaures, weinsaures und zitronensaures Salz vor. Kaliumphosphat findet sich namentlich in dem Samen der Getreidearten.

Die meisten Bodenarten enthalten, wie bemerkt, nur verhältnismäßig wenig Kali, und es muß deshalb in der Regel dafür gesorgt werden, daß dem Boden für die ihm durch die Pflanzen entnommene Menge desselben ein Ersatz geboten wird. Dies kann entweder durch Zufuhr kalihaltiger Pflanzen- oder Tierstoffe (Stallmist, Asche 2c.) oder durch Düngung mit mineralischen Kaliumverbindungen geschehen. Als letztere sind zu nennen der Schlamm der Bäche und Flüsse und der Chausseestaub, welche durch Verwitterung der Gesteinssubstanz löslich gewordenes Kali liefern, namentlich aber die sog. Kalisalze der Staßfurter Salzwerke. Von den Staßfurter Abraumsalzen, welche die oberen Schichten des daselbst befindlichen Steinsalzlagers bilden, kommen hier wesentlich nur zwei in Betracht: Carnallit (Chlorkalium + Chlormagnesium) und Kainit (Kaliumsulfat + Magnesiumsulfat nebst Chlor-

magnesium). Hieraus wird Chlorkalium und Kaliumsulfat, mehr oder weniger durch andere Stoffe verunreinigt („einfach, dreifach und fünffach konzentriertes Kalisalz"), dargestellt. Die Gewinnung ist eine so massenhafte, daß die genannten Salze hinlänglich billig zu haben sind und deshalb mit Vorteil als Düngemittel benutzt werden können. Gegen den Gebrauch des Chlorkaliums wendet man jedoch ein, daß es den Boden infolge einer Umsetzung mit Calciumkarbonat seines Calciums beraube (Chlorcalcium ist äußerst leicht in Wasser löslich), und daß überdies das gebildete Chlorcalcium für die Pflanzen direkt schädlich sei. Auch das Chlor wirkt in gewissen Fällen nachteilig, indem es z. B. bei Kartoffeln und Rüben den Gehalt an Stärke bzw. Zucker beeinträchtigt. Für starke Düngungen gibt man meist dem Kaliumsulfat den Vorzug vor Chlorkalium. Besonders auf Sand- und Moorboden hat sich die Düngung mit Staßfurter Salzen bewährt.

Ebensowenig wie die Pflanzen können die Tiere ohne Kaliumverbindungen gedeihen. Sie entnehmen ihren Bedarf an denselben der Nahrung. Besonders reich an Kali sind z. B. die Blutkörperchen, die Milch, das Fleisch und das Gehirn. Die für den tierischen Organismus wichtigsten Kaliumsalze sind das Chlorkalium (Begleiter des Chlornatriums), das Kaliumkarbonat (scheint ähnlich zu wirken wie Natriumkarbonat, siehe oben) und das Phosphat (welches für die Bildung der Gewebe unentbehrlich zu sein scheint).

Lithium.

(Li = 7.)

1817 von Arfvedson entdeckt.

Das Lithium findet sich als Bestandteil einzelner Mineralien, wie des Lithionglimmers, des Turmalins, auch kommt es in verschiedenen Mineralquellen sowie spurenweise in gewissen Pflanzenaschen (Tabak, Runkelrübe) vor. Es ist das leichteste Metall (spez. Gewicht = 0,59), silberweiß, weich, zersetzt Wasser lebhaft. Das Lithium zeichnet sich durch eine besonders starke Verwandtschaft zu Stickstoff aus, mit welchem es sich allmählich schon in der Kälte und sehr lebhaft in der Hitze verbindet. Seine Verbindungen sind im allgemeinen denjenigen des Natriums ähnlich; jedoch sind das phosphorsaure und das kohlensaure Salz, Li_3PO_4 und Li_2CO_3, in Wasser schwer löslich. Lithiumkarbonat findet Anwendung als Heilmittel. Praktische Bedeutung besitzen sonst Lithium und seine Verbindungen nicht. Dasselbe gilt hinsichtlich der beiden noch spärlicher als das Lithium auftretenden Alkalimetalle Rubidium und Cäsium, so daß wir denselben eine besondere Besprechung nicht zu widmen brauchen.

Reaktionen (Erscheinungen, an denen man die Gegenwart von Stoffen erkennt). Die Verbindungen des Natriums färben eine ungefärbte Flamme gelb, die des Kaliums violett und die des Lithiums prachtvoll karminrot. Platinchlorid gibt in den Lösungen der Kaliumsalze einen gelben Niederschlag ($PtCl_4 + 2KCl$), in den Lösungen der Natrium- und Lithiumsalze hingegen keine Fällung.

Ammonium, NH_4.

Schon bei Besprechung des Ammoniaks, NH_3, wurde erwähnt, daß sich dasselbe mit Säuren direkt zu salzartigen Körpern vereinige. So

bildet es mit Salzsäure eine Verbindung NH_4Cl ($= NH_3 + HCl$), den Salmiak, eine Substanz, welche sich, wie viele Salze, in Wasser löst und aus der Lösung in Formen des regulären Systems kristallisiert. Mit Salpetersäure vereinigt sich Ammoniak zu NH_4NO_3 ($= NH_3 + HNO_3$), mit Schwefelsäure zu $(NH_4)_2\,SO_4$ ($= 2\,NH_3 + H_2SO_4$) usw. Vergleicht man diese Formeln mit den Formeln der Kaliumsalze, welche sich von der Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure ableiten:

Salmiak, $NH_4 \cdot Cl$,	Chlorkalium, KCl,
salpetersaures Ammoniak, $NH_4 \cdot NO_3$,	Kaliumnitrat, KNO_3,
schwefelsaures Ammoniak, $(NH_4)_2 \cdot SO_4$,	Kaliumsulfat, K_2SO_4,

so findet man, daß dieselben untereinander eine gewisse Analogie aufweisen. Dort, wo die Kaliumsalze ein- oder zweimal K enthalten, finden wir in den Salzen des Ammoniaks ein- oder zweimal eine Atomgruppe (ein Radikal) NH_4. Diese Atomgruppe, welche also gleichsam die Rolle eines einzelnen Atoms spielen kann, bezeichnet man, um die Ähnlichkeit ihrer Verbindungen mit den Verbindungen des Kaliums (oder Natriums) anzudeuten, mit dem Namen Ammonium, gibt ihr auch wohl ein besonderes Zeichen Am und schreibt dann: $AmCl$, $AmNO_3$, Am_2SO_4. Den Salmiak nennt man dementsprechend Chlorammonium, die beiden andern Verbindungen Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat. Das Radikal Ammonium spielt demnach die Rolle eines Metalls. Die Metalle haben aber bekanntlich die Eigenschaft, miteinander Mischungen metallischer Natur, sog. Legierungen, zu bilden. Eine Legierung des Ammoniums mit Quecksilber, ein Ammoniumamalgam, entsteht nun, wenn man Natriumamalgam in eine konzentrierte Lösung von Salmiak bringt. Dabei bildet sich zugleich Chlornatrium. Das Ammoniumamalgam ist eine leichte, voluminöse Masse von metallischem Aussehen; es zerfällt bald in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber. Nach dem Gesagten ist man wohl berechtigt, das Ammonium gewissermaßen als ein zusammengesetztes Metall zu betrachten.

Die Verbindungen des Ammoniums zeigen auch in ihrem chemischen Verhalten große Analogie mit den Verbindungen der Metalle Kalium und Natrium; deshalb finden sie hier ihre Stelle. Sie unterscheiden sich jedoch von den Verbindungen der Alkalimetalle durch ihre Flüchtigkeit und leichte Zersetzbarkeit in der Hitze. Mit starken Basen (Kali, Natron, Kalk) erhitzt, entwickeln sie Ammoniak, welches an seinem Geruche und an der Bläuung von rotem Lackmuspapier leicht zu erkennen ist. Wir besprechen im folgenden: Ammoniumhydroxyd, Schwefelammonium, Chlorammonium, Ammoniumkarbonat, -sulfat, -nitrat und -phosphat.

Ammoniumhydroxyd, $NH_4 \cdot HO$.

Die wässerige Lösung des Ammoniaks, den sog. Salmiakgeist, kann man als eine Auflösung von Ammoniumhydroxyd betrachten ($NH_4 \cdot HO = NH_3 + H_2O$). Es gelingt jedoch nicht, diese Verbindung für sich darzustellen, da der Salmiakgeist schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft fortwährend Ammoniak verliert und zuletzt reines Wasser hinterläßt. Der Salmiakgeist, auch Ätzammoniak genannt, zeigt die Wirkungen einer kräftigen Basis, indem er noch in starker Verdünnung roten Lackmus blau färbt, mit den stärksten Säuren Salze liefert, welche auf Lackmus keine Wirkung äußern (die Säuren neutralisiert), und die Salze schwächerer Basen unter Abscheidung von Hydroxyden zerlegt.

Schwefelammonium.

Leitet man Schwefelwasserstoff in Salmiakgeist, so erhält man eine farblose, bei Luftzutritt jedoch sich nach und nach gelb färbende Lösung von Ammoniumhydrosulfid, $NH_4 \cdot HS$. Dieselbe dient in der analytischen Chemie zum Fällen der Salze gewisser Metalle (namentlich solcher, welche mit Schwefelwasserstoff allein keinen Niederschlag geben), wobei die Metalle in unlösliche Schwefelmetalle übergeführt werden, z. B.:

$$\underset{\text{Ferrosulfat}}{FeSO_4} + \underset{\text{Ammoniumhydrosulfid}}{2\,NH_4 \cdot HS} = \underset{\text{Schwefeleisen}}{FeS} + H_2S + \underset{\text{Ammoniumsulfat.}}{(NH_4)_2SO_4}.$$

Es gibt auch eine Verbindung $(NH_4)_2S$, welche als Einfach-Schwefelammonium oder Ammoniumsulfid bezeichnet wird.

Chlorammonium (Ammoniumchlorid, Salmiak), $NH_4 \cdot Cl$,

kam früher meist aus Ägypten (Sal ammoniacum), woselbst es durch Verbrennen von Kamelmist gewonnen wird. Jetzt stellt man es hauptsächlich aus dem ammoniakhaltigen Gaswasser der Leuchtgasfabriken durch Sättigen mit Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Sublimieren des Rückstandes (zum Zwecke der Reinigung) dar. Der Salmiak ist weiß, geruchlos, von salzigem Geschmack, in Wasser leicht löslich, kristallisiert aus seiner Lösung in Oktaedern, Würfeln und andern Formen des regulären Systems, verflüchtigt sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen; die Dämpfe verdichten sich bei der Abkühlung wieder zu festem Salz. Der Salmiak findet Anwendung als Arzneimittel, zur Darstellung von Ammoniak und Salmiakgeist, beim Löten der Metalle und in der Färberei.

Ammoniumkarbonat (kohlensaures Ammoniak, Hirschhornsalz)

hat eine etwas komplizierte Zusammensetzung, indem es ein Gemenge von Ammoniumdikarbonat (saurem kohlensaurem Ammoniak), $H \cdot NH_4 \cdot CO_3$, mit sog. karbaminsaurem Ammoniak, $NH_4 \cdot NH_2 \cdot CO_2$, darstellt. Es bildet sich bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger Pflanzen- und Tiersubstanzen (von Horn, Knochen, Haaren, Lederabfällen usw.), auch bei der Fäulnis derartiger Stoffe. Fabrikmäßig wird es gewonnen, indem man ein Gemenge von Ammoniumsulfat und Calciumkarbonat erhitzt und die entweichenden Dämpfe verdichtet. Dabei hinterbleibt Calciumsulfat. Das Hirschhornsalz ist eine durchscheinende, weiße, sehr flüchtige Masse von starkem Ammoniakgeruch, in Wasser leicht löslich. Findet Anwendung in der Medizin und der Bäckerei.

Ammoniumsulfat (schwefelsaures Ammoniak), $(NH_4)_2SO_4$.

Dieses Salz wird durch Sättigen von Salmiakgeist oder von Ammoniumkarbonat, im großen von Gaswasser mit Schwefelsäure gewonnen. Es bildet farblose Kristalle von gleicher (rhombischer) Form wie Kaliumsulfat, schmilzt beim Erhitzen und ist bei höherer Temperatur unter Zersetzung flüchtig. Es wird vielfach als stickstoffreiches (das reine Salz enthält 21,21 % Stickstoff) und dabei verhältnismäßig billiges Düngemittel verwendet.

Ammoniumnitrat (salpetersaures Ammoniak), $NH_4 \cdot NO_3$,

wird aus Salmiakgeist oder Ammoniumkarbonat und Salpetersäure gewonnen. Es kristallisiert im rhombischen System (isomorph mit Kalisalpeter), ist in Wasser leicht löslich und schmelzbar. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Wasser und Stickoxydulgas (S. 56).

Ammoniumphosphat (phosphorsaures Ammoniak).

Von den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure ist das wichtigste das saure Natrium-Ammoniumphosphat (sog. Phosphorsalz), $Na(NH_4)HPO_4$, welches zuweilen im Guano enthalten ist und aus gefaultem Harn gewonnen werden kann. Beim Erhitzen bildet es ein klares Glas, welches Metalloxyde (oft mit bestimmter Färbung) auflöst; es findet deshalb Anwendung zu Lötrohrversuchen.

VII. Calciumgruppe.

(Metalle der alkalischen Erden.)

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
40	Calcium Ca	Calciumoxyd CaO	Calciumhydroxyd CaH_2O_2	Chlorcalcium $CaCl_2$	Calciumnitrat $Ca(NO_3)_2$	Calciumkarbonat $CaCO_3$
87	Strontium Sr	Strontiumoxyd SrO	Strontiumhydroxyd SrH_2O_2	Chlorstrontium $SrCl_2$	Strontiumnitrat $Sr(NO_3)_2$	Strontiumkarbonat $SrCO_3$
136,5	Baryum Ba	Baryumoxyd BaO	Baryumhydroxyd BaH_2O_2	Chlorbaryum $BaCl_2$	Baryumnitrat $Ba(NO_3)_2$	Baryumkarbonat $BaCO_3$

Die Elemente dieser Gruppe schließen sich hinsichtlich ihrer leichten Oxydierbarkeit an der Luft und ihrer Fähigkeit, das Wasser schon bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen, an die Alkalimetalle an. Auch besitzen sie ein verhältnismäßig niedriges spezifisches Gewicht, sind jedoch schwerer als Wasser. Sie kommen nicht im freien Zustande in der Natur vor. Ihre Oxyde bzw. Hydroxyde, welche starke, in Wasser lösliche Basen sind, werden alkalische Erden genannt. Die schwefelsauren, kohlensauren und phosphorsauren Salze dieser Metalle sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich. Calcium-, Baryum- und Strontiumkarbonat sind isomorph (rhombisch mit häufiger Zwillingsbildung), ebenso Baryum- und Strontiumsulfat (rhombisch ohne Zwillingsbildung). Strontium- und Baryumnitrat kristallisieren regulär. Calcium, Strontium und Baryum sind zweiwertig. Das Atomgewicht des Strontiums ist annähernd das Mittel aus dem des Calciums und Baryums. — Im Anschluß an das Baryum besprechen wir das demselben in seinem chemischen Verhalten nahestehende Radium.

Calcium.

(Ca = 40.)

1808 zuerst von Davy, in größerer Menge 1855 von Bunsen und Matthiessen dargestellt.

Vorkommen. Das Calcium kommt in Verbindungen sehr verbreitet und in großer Menge vor, und zwar als Karbonat im Kalkstein, Marmor, Kalkspat, Aragonit, im Tropfstein, in der Kreide, als Sulfat im Gips und Anhydrit, als Phosphat im Apatit und Phosphorit. Auch viele natürliche Salze der Kieselsäure enthalten Calcium, so der Anorthit (Kalkfeldspat), der Augit und die Hornblende. Mit Fluor verbunden bildet das Calcium den Flußspat, mit Chlor das im Meerwasser gelöst enthaltene Chlorcalcium. Fast alles Quellwasser enthält Calciumkarbonat, dessen Lösung durch über-

schüssige Kohlensäure bewirkt wird. In den Pflanzen findet sich Calcium als weinsaures, äpfelsaures und oxalsaures Salz, auch Calciumsulfat und Calciumphosphat sind konstante Bestandteile der Pflanzenasche. Im Tierreiche tritt Calciumkarbonat in den Schalen der Mollusken, in den Korallen, Perlen und in vielen tierischen Konkretionen, in den Eierschalen der Vögel und Amphibien auf. Die Knochen enthalten Calciumphosphat und in geringerer Menge Calciumkarbonat.

Darstellung und Eigenschaften. Man erhält das Calcium durch Zerlegung von geschmolzenem Chlorcalcium mit Hilfe des elektrischen Stromes. Es ist silberweiß, besitzt starken Metallglanz und große Dehnbarkeit. Spez. Gew. = 1,58. Das Calcium hält sich an trockener Luft unverändert, läuft jedoch an feuchter Luft rasch an, indem es sich oxydiert, und zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur energisch unter Bildung von Calciumhydroxyd.

Verbindungen. Von den zahlreichen Verbindungen des Calciums besprechen wir als solche von besonderer praktischer bzw. landwirtschaftlicher Bedeutung: Calciumoxyd, Calciumhydroxyd; die Calciumsalze der Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, der unterchlorigen Säure und der Kieselsäure; Chlor- und Fluorcalcium; Calciumcarbid.

Calciumoxyd (Kalk, Ätzkalk), CaO,

wird erhalten durch Glühen von Calciumkarbonat (Kalkbrennen), welches dabei Kohlendioxyd abgibt: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Gewöhnlich verwendet man zum Kalkbrennen die in der Natur massenhaft auftretenden Kalksteine, welche neben Calciumkarbonat noch Beimengungen von Magnesiumkarbonat (kohlensaurer Magnesia), Ton, Quarzteilchen, Eisenoxyd u. a. enthalten. Diese Beimengungen üben einen gewissen Einfluß auf die Beschaffenheit und das Verhalten des gebrannten Kalks aus (s. unten). Das Brennen des Kalks geschieht in eigens konstruierten Öfen (Kalköfen); man unterscheidet solche mit unterbrochenem und solche mit ununterbrochenem Gange. Der Kalk bildet eine weiße, erdige, sehr schwer schmelzbare Masse, die an der Luft begierig Wasser und Kohlendioxyd anzieht. Beim Übergießen mit wenig Wasser verwandelt er sich unter starker Erhitzung in weißes, pulveriges Calciumhydroxyd (Löschen des Kalks, gelöschter Kalk). Der wenig verunreinigte Ätzkalk löscht sich sehr leicht und gibt mit mehr Wasser einen zähen Kalkbrei (fetter Kalk), der an fremden Bestandteilen, namentlich an Magnesia, MgO, reichere hingegen löscht sich schwierig und gibt einen minder zähen Brei (magerer Kalk).

Calciumhydroxyd, CaH_2O_2,

entsteht, wie bemerkt, durch Vereinigung von gebranntem Kalk mit Wasser:

$$CaO + H_2O = CaH_2O_2.$$

Setzt man mehr Wasser zu, so entsteht zuerst Kalkbrei, welcher bei weiterem Wasserzusatz eine milchähnliche Flüssigkeit, Kalkmilch, liefert. In 700 Teilen Wasser löst sich Calciumhydroxyd zu einer klaren Flüssigkeit, dem Kalkwasser, auf. Dasselbe wirkt schwach ätzend und reagiert alkalisch. Calciumhydroxyd und Kalkwasser ziehen aus der Luft begierig Kohlendioxyd an; das Kalkwasser bedeckt sich beim Stehen an der Luft mit einer weißen Haut von Calciumkarbonat. Kalkwasser dient als Erkennungsmittel für Kohlendioxyd (S. 73).

Der gelöschte Kalk findet mannigfache und ausgedehnte Anwendung. Mit Sand und Wasser vermischt liefert er den Mörtel, welcher durch Aufnahme von Kohlendioxyd aus der Luft unter gleichzeitiger Abgabe von Wasser erhärtet ($CaH_2O_2 + CO_2 - H_2O = CaCO_3$). Der Sand dient hauptsächlich dazu, um das Schwinden der Masse und die Bildung von Rissen zu verhindern. Der Wassermörtel oder hydraulische Mörtel wird aus tonhaltigem Kalk bereitet; er erhärtet unter Wasser, indem sich unter Mitwirkung desselben feste kieselsaure Salze von Aluminium und Calcium bilden.

Fernere Anwendung findet das Calciumhydroxyd zur Darstellung von Kali, Natron, Ammoniak und Chlorkalk, in der Gerberei zum Enthaaren der Häute, beim Raffinieren des Zuckers, zum Reinigen des Leuchtgases, endlich in der Landwirtschaft als Mittel zur Verbesserung des Bodens und als indirektes Düngemittel.

Schwerer Tonboden wird durch Zufuhr von Kalk lockerer, sog. saurer Boden entsäuert, was das Gedeihen wertvoller Pflanzen auf letzterem ermöglicht. Auch trägt der Kalk zur rascheren Zersetzung der im Boden enthaltenen kieselsauren Salze bei, wodurch gewisse Nährstoffe, z. B. Kali, aufgeschlossen, d. h. löslich gemacht werden. Zur Entfernung von Pilzen und Flechten bestreicht man die Obstbäume mit Kalkmilch, auch bestäubt man von Raupen und Schnecken heimgesuchte Pflanzen mit Kalkmehl.

Calciumkarbonat (kohlensaurer Kalk), $CaCO_3$,

ist die wichtigste und verbreitetste Verbindung des Calciums (über das Auftreten derselben in der Natur siehe Vorkommen des Calciums). Der Kalkspat kristallisiert in Rhomboedern (Fig. 26, S. 110), sechsseitigen Säulen oder Tafeln, ist wasserhell (Doppelspat, wegen der deutlichen doppelten Lichtbrechung), jedoch meist weiß, grau, gelblich oder bräunlich, sehr vollkommen spaltbar und läßt sich leicht mit dem Messer ritzen. Der Marmor

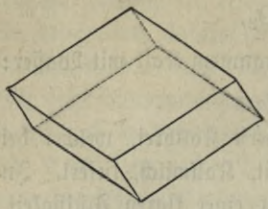


Fig. 26.

ist körnigkristallinischer Kalkspat, der gemeine Kalkstein ist dicht und tonhaltig, grau, gelb, bläulich. Der Kalkstein setzt, oft ganze Gebirge bildend, einen bedeutenden Teil der Erdrinde zusammen.

Der Aragonit bildet prismatische Kristalle des rhombischen Systems. Das Calciumkarbonat ist demnach dimorph, d. h. es kann in zwei wesentlich verschiedenen Formen kristallisieren. Tropfstein hat sich aus Wasser, worin das Karbonat bzw. das Dikarbonat des Calciums (s. unten) gelöst war, abgesetzt. Die Kreide ist ein Gemenge feinerdiger Teilchen von Calciumkarbonat mit vielen mikroskopisch kleinen kalkigen Schalen von Foraminiferen (Wurzelfüßern). Mit Ton gemischt, bildet Calciumkarbonat den Mergel. Reichlicher oder spärlicher findet es sich in jedem Boden, ja es macht zuweilen sogar den überwiegenden Teil desselben aus (Kalkboden).

Wie schon bemerkt, zerfällt das Calciumkarbonat in der Glühhitze in Kalk und Kohlendioxyd. In reinem Wasser ist es fast unlöslich, ziemlich leicht löslich hingegen in kohlensäurehaltigem unter Bildung von Calciumdikarbonat (saurem oder doppelt-kohlensaurem Kalk), $H_2Ca(CO_3)_2$. Letztere Verbindung findet sich in fast allen Gewässern; ihre Gegenwart bedingt hauptsächlich die sog. Härte des Wassers. Wasser, welches Calciumdikarbonat gelöst enthält, verliert an der Luft allmählich Kohlendioxyd, wobei sich wieder neutrales Calciumkarbonat ausscheidet. Das gleiche findet beim Erhitzen einer solchen Lösung statt („vorübergehend hartes" Wasser.) Hierauf beruht die Bildung von Kesselstein, Kalktuff, Kalksinter und Tropfstein. Brunnen- und Quellwasser (namentlich Mineralquellen) sind in der Regel weit kalkreicher als die (schon länger der Luft ausgesetzten) Wasser der Flüsse und Teiche. — Von verdünnten Säuren wird Calciumkarbonat unter Kohlendioxyd-Entwicklung zersetzt bzw. gelöst. $CaCO_3$ dient zur Gewinnung des Ätzkalks, zur Darstellung von Kohlendioxyd und Soda, zur Bereitung des Glases und zu andern technischen Zwecken. Auch wird es ebenso wie Ätzkalk zur Verbesserung des Bodens und als indirektes Düngemittel angewandt. In letzterer Hinsicht wirkt ähnlich der Mergel.

Calciumsulfat (schwefelsaurer Kalk), $CaSO_4$,

kommt als Anhydrit (rhombisch kristallisierend) in mächtigen Lagern vor; mit zwei Molekülen Kristallwasser bildet es den Gips, welcher in wasserhellen, dem monoklinen System angehörigen, leicht spaltbaren Kri-

stallen (Marienglas, Fraueneis), sowie in faserigen, körnigen bis dichten Massen auftritt. Den feinkörnigen weißen Gips bezeichnet man als Alabaster. Beim gelinden Erhitzen verliert der Gips das Kristallwasser (Gipsbrennen), nimmt es jedoch beim Anfeuchten wieder auf und erhärtet. Würde er zu stark (über 200°) erhitzt, so ist er totgebrannt, d. h. er ist (wie Anhydrit) nicht mehr im stande, mit Wasser zu erhärten. Gips löst sich in etwa 500 Teilen Wasser auf. Er ist ein Bestandteil vieler Quell-, Brunnen- und Mineralwasser („bleibend hartes" Wasser), auch im Meerwasser und in den Salzsolen ist er enthalten. In der Asche der Pflanzen findet man stets etwas Calciumsulfat.

Der Gips dient nach dem Brennen als Mörtel, zu Stuckarbeiten, zum Gießen von Büsten, Figuren usw., auch zur Bereitung des künstlichen Marmors (Gipsmarmor). In der Landwirtschaft findet der ungebrannte Gips als Düngemittel namentlich für Klee und Hülsenfrüchte Anwendung.

Die günstige Wirkung des Gipsens ist jedoch viel weniger auf die Zufuhr von Kalk und Schwefelsäure, welche ohnedies meist hinreichend im Boden enthalten sind, als vielmehr darauf zurückzuführen, daß der Gips andere wichtige Pflanzennährstoffe (Kali, Phosphorsäure, Magnesia) durch wechselseitige Zersetzung löslich macht und dieselben dadurch den Pflanzen (namentlich auch den tief wurzelnden) zur Verfügung stellt. Der Gips gehört also zu den indirekt wirkenden Düngemitteln. — Wichtig ist auch die Verwendung von Gips zum Einstreuen in den Stallmist und als Zusatz zur Jauche. Der Gips verhindert die Verflüchtigung des Ammoniaks, indem er sich mit dem bei der Verwesung des Düngers entstehenden flüchtigen Ammoniumkarbonat in nicht flüchtiges Ammoniumsulfat und Calciumkarbonat umsetzt.

Calciumphosphat (phosphorsaurer Kalk).

Die gewöhnliche Phosphorsäure, H_3PO_4, bildet drei Calciumsalze: 1. Tricalciumphosphat (neutralen phosphorsauren Kalk), $Ca_3P_2O_8$, 2. Dicalciumphosphat (einfach sauren phosphorsauren Kalk), $CaHPO_4$, 3. Monocalciumphosphat (zweifach sauren phosphorsauren Kalk), $CaH_4P_2O_8$ (s. S. 60).

1. Tricalciumphosphat (auch wohl einfach als Calciumphosphat bezeichnet) findet sich in der Natur nicht für sich, wohl aber verbunden mit Chlor- oder Fluorcalcium ($3\,Ca_3P_2O_8 + CaCl_2$ bzw. CaF_2) in sechsseitigen Tafeln oder Säulen kristallisiert als Apatit, in kristallinischen bis erdigen Massen als Phosphorit. Der gewöhnliche Phosphorit ist jedoch stets mehr oder weniger durch Magnesiumphosphat, Calciumkarbonat, Eisenoxyd 2c. verunreinigt. Tricalciumphosphat findet sich in geringer Menge in fast jedem Kalkstein und Mergel, in den verschiedensten Ge-

steinen sowie in jeder Ackererde. Es ist ein regelmäßiger Bestandteil des Pflanzen- und Tierkörpers; in letzterem sammelt es sich hauptsächlich in den Knochen an. Osteolithe sind im Laufe der Zeit veränderte Knochen, Koprolithe veränderte Exkremente vorweltlicher Tiere; Guano nennt man die an gewissen Orten massenhaft abgelagerten Exkremente von Seevögeln. Alle diese Stoffe sind reich an Calciumphosphat. Der Guano enthält, falls er nicht lösenden oder zersetzenden Einwirkungen ausgesetzt war, neben dem unlöslichen Calciumphosphat noch Ammoniumkarbonat und Ammoniumphosphat, lösliche Kaliumsalze und gewisse organische Verbindungen in verhältnismäßig reichlicher Menge (Peru-Guano, entstanden in fast regenlosem Klima); andernfalls ist der Guano an diesen löslichen Bestandteilen arm und dementsprechend reicher an Calciumphosphat (Baker-, Mejillones-Guano u. a.).

Tricalciumphosphat ist in reinem Wasser unlöslich, etwas löslich hingegen in kohlensäurehaltigem Wasser (1 Teil $Ca_3P_2O_8$ bedarf etwa 1500 Teile Wasser, welches mit Kohlendioxyd gesättigt ist). Auch bei Gegenwart von gewissen Salzen (Chilisalpeter, Ammoniumkarbonat, Kochsalz) ist die Löslichkeit der Verbindung in Wasser eine größere. Sehr leicht löst sich das Tricalciumphosphat in verdünnten Säuren, selbst in Essigsäure, wobei sich saures Calciumphosphat bildet. $Ca_3P_2O_8$ ist ein wichtiges Düngemittel, welches sich um so wirksamer zeigt, in je feinerer Verteilung es angewandt wird, indem hierdurch seine Auflösung vermittelst des im Boden enthaltenen Kohlendioxyds und der darin vorhandenen Salze begünstigt wird. Im übrigen wirkt die Verbindung wegen ihrer Schwerlöslichkeit nur langsam, weshalb man sie in der Regel durch vorherige Behandlung mit Säuren in leicht lösliches Monocalciumphosphat überführt. Über die sog. Thomasschlacke s. Eisen.

2. Monocalciumphosphat entsteht beim Zusammenbringen des neutralen Salzes mit freier Phosphorsäure:

$$Ca_3P_2O_8 + 4\,H_3PO_4 = 3\,CaH_4P_2O_8,$$

überhaupt bei Behandlung desselben mit stärkeren Säuren (z. B. Salpeter-, Salz- oder Schwefelsäure). Wählt man Schwefelsäure, so findet folgende Zersetzung statt:

$$Ca_3P_2O_8 + 2\,H_2SO_4 = CaH_4P_2O_8 + 2\,CaSO_4.$$

Es entsteht also hier neben Monocalciumphosphat Calciumsulfat (Gips). Da das Monocalciumphosphat in Wasser leicht löslich ist, so nennt man diese Operation das Aufschließen des neutralen Salzes und wendet sie auf die natürlichen Vorkommnisse desselben (Apatit, Phosphorit, Knochenasche, Knochenmehl, Guano) an, wodurch man ein pulveriges Gemenge von Monocalciumphosphat und Gips erhält, welches man Super-

phosphat nennt. Der Wert der Superphosphate richtet sich, abgesehen von einem zufälligen oder durch Beimischungen bewirkten Gehalte an Stickstoffverbindungen, natürlich zunächst nach der Menge der darin vorhandenen löslichen Phosphorsäure (berechnet als Anhydrid, P_2O_5), in zweiter Linie erst nach dem Gehalte an unaufgeschlossen gebliebenem (minderwertigem) Calciumphosphat. Das sog. Zurückgehen mancher (namentlich der aus eisenreichen Phosphoriten, z. B. Lahnphosphorit, bereiteten) Superphosphate beruht darauf, daß die lösliche Phosphorsäure darin allmählich wieder unlöslich wird, indem sich unlösliches Ferriphosphat (phosphorsaures Eisenoxyd) und zugleich Tri- oder Dicalciumphosphat bildet. — Auch durch Ammoniumkarbonat (Jauche) und Kaliumkarbonat (Pflanzenasche) wird das Monocalciumphosphat aus seinen Lösungen wieder gefällt.

Daß das in den Superphosphaten enthaltene lösliche Monocalciumphosphat meist eine stärkere düngende Wirkung ausübt als das neutrale Salz, ist nicht darauf zurückzuführen, daß ersteres im Boden löslich bleibt und so von den Wurzeln der Pflanzen direkt aufgenommen werden kann. Es ist vielmehr vorauszusehen, daß bei dem Gehalte eines jeden Bodens an Eisenoxyd und Calciumkarbonat das lösliche Salz schließlich wieder in unlösliches übergeführt werde. Allein dieses Unlöslichwerden geschieht erst nach und nach, das Salz kann sich also im Boden sehr gleichmäßig verbreiten, und die allmählich entstehende unlösliche Verbindung wird den Wurzeln in feinster Zerteilung dargeboten, was die Aufnahme in hohem Grade erleichtert.

3. Dicalciumphosphat entsteht als Niederschlag bei Zusatz von Natriumphosphat zur Lösung eines Calciumsalzes, ist also in Wasser nicht löslich. Es löst sich jedoch in kohlensäurehaltigem Wasser verhältnismäßig leicht auf; ein besonderes Merkmal dieser Verbindung ist auch ihre Löslichkeit in Ammoniumcitrat (zitronensaurem Ammoniak). Das Dicalciumphosphat bildet sich, wie erwähnt, beim Zurückgehen der Superphosphate. Es entsteht auch bei Zusatz einer bestimmten Menge Kalkmilch zu der salzsauren Lösung des neutralen Salzes (wie sie z. B. bei der Leimfabrikation aus Knochen erhalten wird) als feines weißes Pulver, welches als präzipitierter phosphorsaurer Kalk in den Handel kommt. Letzterer ist ein wertvolles Düngemittel, welches unter Umständen selbst dem leicht löslichen Superphosphat vorgezogen wird.

Calciumnitrat (salpetersaurer Kalk), $Ca(NO_3)_2$.

Ein in Wasser sehr leicht lösliches Salz, welches sich bildet, wenn stickstoffhaltige organische Stoffe in Gegenwart von Kalk oder Calciumkarbonat verwesen. Es findet sich deshalb häufig als Auswitterung an den Mauern der Ställe (Mauerfraß, Mauersalpeter). Kleinere Mengen

Norge = Salpeter

entstehen auch in der Ackererde und kommen gelöst im Drainwasser und im Wasser mancher (namentlich in der Nähe von Düngergruben 2c. gelegener) Brunnen vor.

Calciumhypochlorit (unterchlorigsaurer Kalk), $Ca(ClO)_2$,

entsteht, gemischt mit Chlorcalcium (als Chlorkalk, Bleichkalk), beim Überleiten von Chlor über Kalkbrei:

$$2\,CaH_2O_2 + 4\,Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2O.$$

Weißes, zusammenbackendes Pulver von schwachem Chlorgeruch, welches mit verdünnten Säuren oder schon bei Berührung mit dem Kohlendioxyd der Luft unterchlorige Säure, mit konzentrierten Säuren hingegen freies Chlor entwickelt. Der Chlorkalk findet vielfache Anwendung zum Bleichen und Desinfizieren.

Calciumsilikat (kieselsaurer Kalk)

ist ein Bestandteil wichtiger Mineralien. Der Anorthit oder Kalkfeldspat, $CaAl_2Si_2O_8$, kristallisiert wie der Labradorit (Natronkalkfeldspat) und der Oligoklas (Kalknatronfeldspat) im triklinen System; die Kristalle stimmen in ihrer Form mit denen des Albits (Natronfeldspat) überein. Augit und Hornblende, beide im wesentlichen nach der Formel $(Ca, Mg, Fe)SiO_3$ zusammengesetzt, kristallisieren im monoklinen System, jedoch in abweichenden Formen (acht- bzw. sechsseitigen Säulen mit schiefen Endflächen). Die genannten Mineralien sind Gemengteile wichtiger Gesteine, wie Syenit, Basalt, Lava.

Chlorcalcium (Calciumchlorid), $CaCl_2$.

Dieses Salz wird durch Auflösen von Calciumkarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung erhalten. Es kristallisiert hierbei mit sechs Molekülen Kristallwasser in sechsseitigen Säulen, welche an der Luft Wasser anziehen und zerfließen. Geschmolzenes (und seines Kristallwassers beraubtes) Chlorcalcium dient wegen seiner großen Anziehungskraft für Wasser zum Trocknen von Gasen, zur Entwässerung des Alkohols usw. Das kristallisierte Salz löst sich in Wasser unter bedeutender Abkühlung und erzeugt mit Schnee gemischt eine Temperatur von -51^0 (Kältemischung).

Fluorcalcium (Calciumfluorid), CaF_2,

kommt als Flußspat in der Natur ziemlich häufig in Würfeln oder Oktaedern kristallisiert sowie in derben Massen vor. Kleine Mengen dieser Verbindung finden sich regelmäßig in den Knochen und Zähnen. Der Flußspat wird benutzt als Zuschlag (Fluß) beim Ausschmelzen der Erze und zur Darstellung der Flußsäure.

Calciumcarbid, CaC_2,

wird gewonnen durch Zusammenschmelzen von Ätzkalk und Kohle im elektrischen Ofen: $CaO + 3\,C = CaC_2 + CO$. Diese Verbindung ist im reinen Zustande farblos und durchsichtig, während das Produkt der technischen Gewinnung undurchsichtige, grau bis schwarz gefärbte harte Stücke bildet. Calciumcarbid hat große Wichtigkeit erlangt, seit es zur Darstellung des als Leuchtgas benutzten Acetylens dient. Das Acetylen, C_2H_2, entwickelt sich aus Calciumcarbid, wenn dasselbe mit Wasser zusammengebracht wird:

$$CaC_2 + 2\,H_2O = CaH_2O_2 + C_2H_2.$$

Bedeutung des Calciums bzw. seiner Verbindungen für die Pflanzen und Tiere.

Das Calcium gehört zu den notwendigen Pflanzennährstoffen. Der Gehalt an Calciumverbindungen ist jedoch in den verschiedenartigen Pflanzen und Pflanzenteilen ein sehr ungleicher. Einzelne Pflanzenfamilien zeichnen sich durch größeren Gehalt an Kalk bzw. Calciumsalzen aus. So sind z. B. die Hülsenfrüchte und Kleearten im Verhältnis zu den Getreidearten kalkreich, die Runkelrüben gegenüber den Kartoffeln; ferner sind kalkreich der Hanf, der Raps, der Lein. Die Samen sind im allgemeinen kalkärmer als die Rinde, das Holz und die Blätter. Pflanzen, welche man in einer künstlich von Calciumverbindungen befreiten oder an solchen zu armen Bodenmischung zu ziehen versuchte, gingen stets bald zu Grunde. Es ist ziemlich gleichgültig, welche Verbindungen des Calciums man den Pflanzen darbietet, wenn dieselben nur unter den im Boden herrschenden Verhältnissen löslich bleiben oder allmählich in Lösung übergehen. Größere Mengen von Ätzkalk würden freilich schädlich wirken, auch eine konzentrierte Lösung von Chlorcalcium hat sich für die Vegetation als nachteilig erwiesen. Da jedoch die meisten Bodenarten an Calciumverbindungen hinlänglich reich sind, so wird eine Düngung mit solchen in der Absicht, den Pflanzen mehr Calcium zuzuführen, nur sehr selten notwendig sein. Daß Ätzkalk, Calciumkarbonat und Gips wesentlich als indirekte Düngemittel wirken, wurde vorhin bemerkt. Weit reicher an Calciumverbindungen als der pflanzliche ist der tierische Organismus. Es braucht nur an die Zusammensetzung der Knochen (S. 57) sowie daran erinnert zu werden, daß die Eierschalen der Vögel und Amphibien, ferner die Gehäuse der Korallen, Schnecken und Muscheln wesentlich aus Calciumkarbonat bestehen.

Fabrikation des Glases.

Das Glas ist ein amorphes (nicht kristallisiertes), durch Zusammenschmelzen verschiedener Stoffe erhaltenes Gemenge mehrerer kieselsauren Salze. Die darin zu SiO_2 tretenden Basen sind entweder Natron und Kalk (leicht schmelzbares Glas), Kali und Kalk (schwer schmelzbares, böhmisches Glas) oder Kali und Bleioxyd (Kristall- und Flintglas, weich

und leicht schmelzbar). Das ordinäre sog. Bouteillenglas enthält Kalk und Tonerde, außerdem oft noch beträchtliche Mengen von Eisen und Mangan, während das Alkali in geringerer Menge vorhanden ist als in den übrigen Glassorten. Ein Gehalt an Eisenoxydul färbt das Glas grün, an Eisenoxyd gelblich-braun; Manganoxyd färbt violett, Kupferoxydul rot, Kobaltoxydul blau usw. Um durch zufällig vorhandene Eisenverbindungen gefärbtes Glas zu entfärben, setzt man der Glasmasse Braunstein, Arsenik, Salpeter und andere Stoffe zu. Der Braunstein führt das Eisenoxydul- oder Ferrosilikat in weniger stark färbendes Eisenoxyd- oder Ferrisilikat über, auch ergänzt sich die grüne Eisenfärbung mit der violetten Manganfärbung zu Weiß (komplementäre Farben). — Die Rohmaterialien der Glasfabrikation sind 1. Siliciumdioxyd (in Form von Quarz, Sand oder Feuerstein), 2. Kali oder Natron (als Pottasche, Soda und Glaubersalz), 3. Kalk (als Marmor, Kalkspat, Kreide), 4. für gewisse

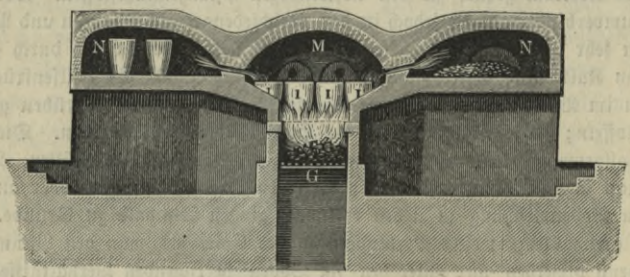


Fig. 27.

Glassorten Bleioxyd (als Mennige). Zu ordinären Glassorten (Bouteillenglas) wendet man unreinen Sand an, welcher ton-, mergel- oder lehmhaltig ist und leichter schmilzt als reiner Sand. Die genannten Materialien werden in tönernen Schmelztiegeln (Glashäfen), welche sich in besonders zu diesem Zwecke konstruierten Öfen befinden (Fig. 27), zusammengeschmolzen und bilden dann eine zähe Masse, aus welcher sich entweder durch Blasen mit Hilfe der Pfeife (eines eisernen, mit aufgeschobenem hölzernem Griff versehenen Rohres), durch Einbringen in Formen oder durch Gießen die verschiedenen Gegenstände herstellen lassen. Zur Gewinnung von Spiegeltafeln und großen Fensterscheiben wird der geschmolzene Inhalt des Glashafens über eine mit Leisten versehene Tafel von Gußeisen ausgegossen und mit Hilfe einer Metallwalze gleichmäßig verteilt. Die Scheiben müssen nachher geschliffen und poliert werden. — Die fertigen Glasgegenstände werden in einem besondern Kühlofen sehr langsam abgekühlt, wodurch man ihnen die große Sprödigkeit nimmt und

sie in den Stand setzt, Temperaturwechsel, ohne zu zerspringen, zu ertragen. Je dünner das Glas ist, um so eher darf man es einer raschen und bedeutenderen Temperaturänderung aussetzen (chemische Glasgerätschaften).

Strontium.

(Sr = 87.)

Zuerst 1808 von Davy, rein aber erst 1855 von Bunsen und Matthiessen dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Strontium findet sich nicht gediegen, sondern als Karbonat und Sulfat in den ziemlich seltenen Mineralien Strontianit und Cölestin. Es wird durch Elektrolyse aus Chlorstrontium gewonnen und ist ein hellgelbes Metall, welches sich an trockener Luft ziemlich lange unverändert hält, an feuchter Luft jedoch unter Bildung von Hydroxyd rasch anläuft. Es zersetzt das Wasser lebhaft schon bei gewöhnlicher Temperatur. Spez. Gew. = 2,5. Findet keine praktische Anwendung.

Verbindungen. Die Verbindungen des Strontiums haben im allgemeinen nur geringe Bedeutung. Die wichtigsten sind das Karbonat, Sulfat und Nitrat sowie Chlorstrontium. Strontiumkarbonat, $SrCO_3$, kristallisiert als Strontianit in rhombischen (mit denen des Aragonits übereinstimmenden) Formen. Es dient zur Gewinnung anderer Strontiumsalze und in neuerer Zeit hauptsächlich zur Abscheidung von kristallisierbarem Zucker aus der Melasse. Aus Strontiumsulfat, $SrSO_4$, besteht der Cölestin, ein gleichfalls im rhombischen System kristallisierendes Mineral. Strontiumsulfat erhält man auch durch Zusatz von Schwefelsäure zu einer Strontiumlösung als weißes, erst in 7000 Teilen Wasser lösliches Pulver. Das Nitrat, $Sr(NO_3)_2$, ist in Wasser löslich; man benutzt es zur Bereitung des roten bengalischen Feuers. Chlorstrontium, $SrCl_2$, ist sehr leicht löslich und zerfließt an feuchter Luft. Es löst sich auch in Alkohol auf, die Lösung brennt mit roter Flamme. Die beiden letztgenannten Verbindungen erhält man durch Auflösen von Strontianit in Salpeter- bzw. Salzsäure.

Baryum.

(Ba = 136,5.)

Wurde 1808 von Davy durch Elektrolyse des Chlorbaryums zuerst dargestellt. Der Name abgeleitet von Baryt (Schwerspat, βαρύς, schwer), dem in der Natur vorkommenden Sulfat des Baryums.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Auch das Baryum findet sich in der Natur nur verbunden in gewissen Salzen, wo-

von die wichtigsten der Schwerspat und der Witherit (Baryumkarbonat) sind. Ersterer namentlich ist ein ziemlich häufig in Kristallen oder kristallinischen derben Massen vorkommendes Mineral. Das aus Chlorbaryum elektrolytisch abgeschiedene Metall ist gelb und oxydiert an der Luft sehr rasch. Spez. Gew. = 3,6.

Verbindungen. Von denselben besprechen wir im folgenden: Baryumoxyd (Baryt) nebst Baryumhydroxyd, Baryumsuperoxyd, die Baryumsalze der Kohlensäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, Chlorbaryum.

Baryumoxyd, BaO, und **Baryumhydroxyd**, BaH_2O_2.

Baryumoxyd wird durch heftiges Glühen von Baryumnitrat als eine grauweiße Masse erhalten, welche sich mit Wasser unter starker Erhitzung zu Baryumhydroxyd vereinigt. Letzteres stellt man u. a. aus Schwerspat, $BaSO_4$, dar, indem man denselben mit Kohle glüht und die wässerige Lösung des entstandenen Schwefelbaryums, BaS, durch Kochen mit Kupferoxyd zersetzt:

a) $BaSO_4 + 4\,C = BaS + 4\,CO$;

b) $BaS + CuO + H_2O = BaH_2O_2 + CuS$

Kupferoxyd Schwefelkupfer.

Das Baryumhydroxyd kristallisiert aus seinen Lösungen in großen, wasserhellen Tafeln ($BaH_2O_2 + 8\,H_2O$), welche beim Glühen das Kristallwasser verlieren. Die Lösung reagiert stark alkalisch und zieht aus der Luft begierig Kohlendioxyd an.

Baryumsuperoxyd, BaO_2,

bildet sich beim gelinden Erhitzen von Baryumoxyd in Luft oder Sauerstoffgas. Es ist ein weißes Pulver, welches beim Glühen wieder in Baryumoxyd und Sauerstoff zerfällt und durch verdünnte Säuren unter Bildung eines Baryumsalzes und von Wasserstoffsuperoxyd zersetzt wird, z. B.:

$$BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + H_2O_2.$$

Baryumsuperoxyd, bzw. Baryumoxyd, wird zur Gewinnung von Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft benutzt (S. 22).

Baryumkarbonat (kohlensaurer Baryt), $BaCO_3$,

kommt in der Natur als Witherit vor, welcher in rhombischen (mit denen des Aragonits und Strontianits isomorphen) Kristallen oder in derben kristallinischen Massen auftritt. Künstlich erhält man diese Verbindung als weißen Niederschlag durch Fällung einer löslichen Baryumverbindung, etwa von Baryumnitrat mit Natriumkarbonat:

$$Ba(NO_3)_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + 2\,NaNO_3.$$

Baryumkarbonat ist in Wasser fast unlöslich, leicht löslich in verdünnter Salpeter- oder Salzsäure unter Entwicklung von Kohlendioxyd.

Baryumsulfat (schwefelsaurer Baryt), $BaSO_4$.

Sein Vorkommen als Schwerspat (rhombisch kristallisierend) wurde schon erwähnt. Es wird künstlich durch Fällung löslicher Baryumverbindungen mit Schwefelsäure oder einem löslichen Sulfate als weißer, schwerer, in Wasser und Säuren unlöslicher Niederschlag erhalten:

$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2\,HCl.$$

Hierauf gründet sich die Anwendung der Schwefelsäure als Reagens auf Baryumverbindungen und die der löslichen Baryumverbindungen als Reagentien auf Schwefelsäure. Baryumsulfat findet Anwendung als weiße Farbe (Permanentweiß) in der Papier- und Kartonfabrikation, auch als Zusatz zu Bleiweiß. Es bildet den Ausgangspunkt für die Darstellung anderer Baryumverbindungen.

Baryumnitrat (salpetersaurer Baryt), $Ba(NO_3)_2$.

In Wasser lösliches, in Würfeln oder Oktaedern kristallisierendes Salz; wird dargestellt durch Auflösen von Baryumkarbonat in Salpetersäure.

Chlorbaryum (Baryumchlorid), $BaCl_2$,

wird durch Auflösen von Schwefelbaryum oder Baryumkarbonat in Salzsäure erhalten. Kristallisiert aus wässeriger Lösung in rhombischen Tafeln, welche zwei Moleküle Kristallwasser enthalten. Reagens auf Schwefelsäure.

Chlorbaryum ist, wie die löslichen Baryumverbindungen überhaupt, giftig.

Die Baryum- und Strontiumverbindungen haben für den Landwirt keine besondere Bedeutung.

Reaktionen. Eine farblose Flamme wird durch Calciumsalze gelbrot, durch Strontiumsalze schön purpurrot, durch Baryumsalze gelbgrün gefärbt. Die Karbonate und Sulfate der Alkalimetalle bringen in den Lösungen der drei Metalle weiße Niederschläge hervor, jedoch muß zur Fällung des Calciumsulfats die Calciumlösung konzentriert sein. Die durch Alkalikarbonate erzeugten Niederschläge lösen sich bei Zusatz von Salzsäure unter Aufbrausen (Kohlendioxyd-Entwicklung) wieder auf. Oxalsäure gibt noch in den verdünntesten Calciumlösungen einen weißen Niederschlag, welcher in verdünnter Salzsäure, nicht aber in Essigsäure löslich ist.

Radium.

(Ra = 223,5.)

Ein Element, welches hinsichtlich des chemischen Verhaltens seiner Verbindungen dem Baryum sehr nahe steht, im freien Zustande jedoch noch nicht dargestellt wurde, ist das in neuester Zeit vielgenannte Radium. Dasselbe hat seinen Namen davon erhalten, daß seine Verbindungen (Sulfat, Bromid, Chlorid u. a.) eigentümliche Strahlen aussenden, welche in

mancher Beziehung den Röntgenstrahlen ähnlich sind (Radioaktivität). Sie sind, wie diese, an sich für das Auge nicht sichtbar, können jedoch durch Auftreffen auf verschiedene Stoffe zum Teil in sichtbares Licht (Phosphoreszenzlicht) verwandelt werden. Doch leuchtet das wasserfreie Radiumbromid, vielleicht infolge der in den Molekülen der eigenen Substanz hervorgerufenen Phosphoreszenz, im Dunkeln sehr deutlich. Auch schwärzen die Radiumstrahlen die photographische Platte und durchdringen zum Teil feste, undurchsichtige Stoffe, selbst Metalle. Sie erhöhen die Leitfähigkeit der Gase für Elektrizität (machen dieselben aktiv), verwandeln den Sauerstoff der Luft teilweise in Ozon, zerstören die Keimkraft gewisser Samenarten, ebenso den grünen Pflanzenfarbstoff, das Chlorophyll. Auf den tierischen und menschlichen Organismus wirken sie bei hinreichender Stärke schädlich ein; auf der Haut treten nach längerer Einwirkung der Strahlen den Brandwunden ähnliche Entzündungen auf. Radiumsalze erteilen einer farblosen Flamme eine karminrote Färbung. Die Radiumverbindungen wurden zuerst, gemischt mit den entsprechenden Baryumverbindungen, von dem Ehepaar Curie in Paris aus der Uranpechblende, einem sehr kompliziert zusammengesetzten Mineral, dargestellt (die Uranpechblende enthält neben Uranoxyden u. a. Blei, Baryum, Wismut, zuweilen Thorium, Yttrium, Helium — im letzteren Falle wird sie als Cleveït oder Bröggerit bezeichnet). Durch oftmals wiederholte Kristallisation der Lösung des Chlorids, wobei stets die zuerst ausgeschiedenen Anteile weiter verarbeitet wurden, gelang es, ein reines, baryumfreies Produkt zu erhalten und das Atomgewicht des Radiums zu bestimmen. Doch hat man bisher immer nur sehr geringe Mengen reiner Substanz erhalten können.

Die Radiumsalze strahlen auch beim bloßen Aufbewahren im Laufe der Zeit (und, wie man berechnet hat, auf eine große Zahl von Jahren hinaus) eine erstaunlich große Menge von Energie in Form von Wärme aus. Befindet sich eine Radiumverbindung in einem luftleeren Raum, so entwickelt sich daraus allmählich, schnell beim Erhitzen, ein radioaktives Gas; man bezeichnet dasselbe als Emanation des Radiums[1]. Auch aus einer Auflösung von Radiumbromid in Wasser entwickelt sich — neben Wasserstoff und Sauerstoff — dauernd diese Emanation. Nach einiger Zeit zeigt dieselbe, wie Ramsay fand, das Spektrum des Heliums (S. 49). Aus diesem merkwürdigen Verhalten hat man geschlossen, daß das Radium ein zersetzliches Element sei, dessen Atome gleichzeitig mit der Abgabe der oben be-

[1] Es ist indessen nicht anzunehmen, daß sich beim Erhitzen des Radiumpräparates die Emanation schneller bilde, sondern daß die schon vorher entstandene, aber von der Substanz eingeschlossene Emanation dabei rasch in Freiheit gesetzt werde.

schriebenen Strahlen spontan zunächst unter Bildung der Emanation und dann des Heliums zerfallen (vgl. S. 10). Unter gewissen Bedingungen bilden sich auch, wie Ramsay in jüngster Zeit fand, noch andere Glieder der Argongruppe (Argon, Neon). Das Radium selbst aber soll wieder aus dem Uran, in dessen Erzen es vorkommt, und dessen Salze ebenfalls eigentümliche, den Radiumstrahlen verwandte Strahlen aussenden, im Laufe der Jahrtausende entstanden sein.

Es sei noch bemerkt, daß man in der Uranpechblende auch noch andere, wenn auch weniger stark radioaktive Stoffe gefunden hat; dieselben sind jedoch zum Teil noch weniger erforscht, und wir gehen auf dieselben nicht näher ein.

Spektralanalyse.

Wie schon bei den Reaktionen der Elemente der Natrium- und der Calciumgruppe bemerkt wurde, erteilen diese Metalle und ihre Verbindungen einer an sich ungefärbten Flamme (Flamme des sog. Bunsenschen Gasbrenners oder auch einer Weingeistlampe) eine bestimmte Färbung. Dies beruht darauf, daß jene Körper in der Flamme verdampfen und der Dampf zum Glühen (Leuchten) gebracht wird. Die Art des so von einer Flamme ausgesandten Lichtes hängt ganz allgemein von der Natur des betreffenden Metalles ab und bildet deshalb ein wichtiges Erkennungsmittel für das Metall und seine Verbindungen. Zur genaueren Untersuchung bedient man sich des Spektralapparates, durch welchen man die gefärbte Flamme betrachtet (Spektralanalyse, ausgebildet von Kirchhoff und Bunsen 1859). In dem Spektrum, zu dessen Erzeugung indessen zuweilen auch eine höhere Temperatur, etwa die des Knallgasgebläses, erforderlich ist, bemerkt man bestimmte helle Linien oder Banden, ganz ebenso, wie dies bei dem Spektrum eines durch den Induktionsfunken zum Leuchten gebrachten Gases der Fall ist (s. S. 48). Besonders leicht erhält man die Spektra der Metalle der Natrium- und der Calciumgruppe, weil deren Verbindungen in der Regel leicht in der Flamme verdampfen. Im folgenden seien für einige dieser Metalle die wichtigsten Spektrallinien bzw. Banden angegeben:

Natrium: eine sehr helle gelbe Linie (bei stärkerer Vergrößerung Doppellinie);

Kalium: zwei rote und eine violette Linie;

Lithium: eine rote und eine orangefarbige Linie;

Calcium: eine orangefarbige, eine grüne und eine violette Linie;

Strontium: rote und orangefarbige Linien nebst einer blauen;

Baryum: eine helle grüne und eine blaue Linie, rote und grüne Banden.

Die Spektralanalyse ermöglicht es oft, selbst äußerst geringe Mengen eines Elementes mit Sicherheit zu erkennen. So hat sie denn auch zur Entdeckung einer Reihe von seltenen Elementen geführt, wie des Rubidiums, Cäsiums, Indiums u. a.

VIII. Magnesiumgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
24	Magnesium Mg	Magnesiumoxyd (Magnesia) MgO	Schwefelmagnesium MgS	Chlormagnesium $MgCl_2$	Magnesiumkarbonat $MgCO_3$	Magnesiumsulfat $MgSO_4$
65	Zink Zn	Zinkoxyd ZnO	Schwefelzink ZnS	Chlorzink $ZnCl_2$	Zinkkarbonat $ZnCO_3$	Zinksulfat $ZnSO_4$
111,5	Kadmium Cd	Kadmiumoxyd CdO	Schwefelkadmium CdS	Chlorkadmium $CdCl_2$	Kadmiumkarbonat $CdCO_3$	Kadmiumsulfat $CdSO_4$

Die zweiwertigen, sämtlich metallischen Elemente dieser Gruppe, welche gleichfalls nicht gediegen in der Natur vorkommen, unterscheiden sich von den Metallen der Alkalien und der alkalischen Erden dadurch, daß sie das Wasser nicht bei gewöhnlicher, sondern erst bei höherer Temperatur zerlegen. Ihre Verwandtschaft zu Sauerstoff ist eine geringere, jedoch verbrennen sie, an der Luft erhitzt, zu Oxyd. Bei Luftabschluß genügend erhitzt, verwandeln sie sich in Dampf und lassen sich destillieren. Die Oxyde, Schwefelverbindungen und Karbonate der drei Metalle sind in Wasser unlöslich, löslich sind hingegen die Chlorverbindungen und die Sulfate. Magnesium, Zink und Kadmium zeigen in fast allen ihren Verbindungen Isomorphismus (die Karbonate sind auch mit Calciumkarbonat — als Kalkspat — isomorph).

Magnesium.

(Mg = 24.)

Das Magnesium wurde zuerst 1808 von Davy, später rein von Liebig und Bussy dargestellt.

Vorkommen. Magnesium ist in Verbindungen sehr verbreitet. Es kommt als Karbonat vor im Magnesit, welcher verbunden mit Calciumkarbonat den massenhaft auftretenden Dolomit bildet. Fast jeder Kalkstein und Mergel enthält kleine Mengen von Magnesiumkarbonat. Mag-

nesiumsilikat bildet eine Reihe wichtiger Mineralien, wie Talk, Serpentin, Speckstein, Meerschaum, oder es ist an der Zusammensetzung solcher beteiligt (Augit, Hornblende). Magnesiumsulfat findet sich gelöst in den sog. Bitterwassern, in den Salzsolen und im Meerwasser. Auch Chlormagnesium erscheint in den beiden letzteren sowie mit Chlorkalium verbunden im Carnallit. Jeder Boden enthält etwas Magnesium, und an der Zusammensetzung des pflanzlichen und des tierischen Organismus nimmt dasselbe regelmäßigen Anteil. Die Asche der Pflanzen enthält meist Magnesiumphosphat, welches auch ein Bestandteil der Knochen ist. Die Muschelschalen enthalten etwas Magnesiumkarbonat.

Darstellung und Eigenschaften. Das Element wird dargestellt durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlormagnesium bzw. Carnallit oder durch Zusammenschmelzen des ersteren mit metallischem Natrium, wobei sich Chlornatrium bildet. Magnesium, welches in Form von Pulver, Draht oder Band in den Handel kommt, ist silberweiß, stark glänzend, weich und dehnbar. Spez. Gew. = 1,75. Schmilzt in der Rotglühhitze, läßt sich destillieren. An trockener Luft verändert es sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht, verbrennt aber beim Erhitzen mit blendendem Licht zu Magnesiumoxyd (Magnesiumlicht, verwendbar zum Photographieren in vom Sonnenlichte abgeschlossenen Räumen). Zersetzt Wasser lebhaft bei 100°. Legierungen von Magnesium mit Aluminium kommen unter dem Namen Magnalium in den Handel und finden wegen ihrer Härte, Polierbarkeit und ihres geringen spezifischen Gewichtes mannigfache Anwendung.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Magnesiums heben wir als besonders wichtig hervor: Magnesiumoxyd nebst Magnesiumhydroxyd; die Magnesiumsalze der Kohlensäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure; Chlormagnesium.

Magnesiumoxyd, MgO, und **Magnesiumhydroxyd**, MgH_2O_2.

Magnesiumoxyd (Magnesia, Bittererde) bildet sich beim Verbrennen des Metalles und wird am einfachsten durch Glühen von Magnesiumkarbonat erhalten (gebrannte Magnesia). Feines, weißes, lockeres Pulver, fast unschmelzbar (dient, gemengt mit Ton, zur Herstellung feuerfester Steine und Tiegel). Verbindet sich mit Wasser langsam und unter schwacher Erwärmung zu Magnesiumhydroxyd, welches eine weit schwächere Basis ist als Calciumhydroxyd, nicht ätzend wirkt, nur langsam Kohlendioxyd anzieht und schon bei gelindem Erhitzen Wasser abgibt; sehr schwer löslich in Wasser. Magnesia dient als Arzneimittel und ist eines der besten Gegenmittel bei Arsenikvergiftungen.

Magnesiumkarbonat (kohlensaure Magnesia), $MgCO_3$.

Das Vorkommen dieser Verbindung wurde schon erwähnt. Versetzt man die Lösung eines Magnesiumsalzes mit Natriumkarbonat, so erhält man einen weißen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen ein lockeres Pulver bildet (Magnesia alba) und eine Verbindung von Magnesiumkarbonat mit Magnesiumhydroxyd darstellt.

Magnesiumsulfat (schwefelsaure Magnesia), $MgSO_4$,

bekannt unter dem Namen Bittersalz, ist der wirksame Bestandteil der sog. Bitterwasser (z. B. von Epsom, Püllna, Friedrichshall), aus welchen dasselbe durch Eindampfen in leicht löslichen Kristallen des rhombischen Systems, $MgSO_4 + 7\,H_2O$, erhalten werden kann. Man stellt das Salz dar aus Magnesiumkarbonat (Magnesit oder Dolomit) und Schwefelsäure. — Erwähnung verdienen die bei Staßfurt vorkommenden Mineralien Kieserit, $MgSO_4 + H_2O$, und Kainit, $MgSO_4 \cdot K_2SO_4 \cdot MgCl_2 + 6\,H_2O$; sie finden Anwendung zur Darstellung von Bittersalz bzw. von Kalisalzen.

Magnesiumphosphat (phosphorsaure Magnesia), $Mg_3P_2O_8$,

findet sich in der Asche der Pflanzen, namentlich der Getreidekörner, sowie in geringer Menge in den Knochen. Man erhält es als weißen Niederschlag beim Zusammenbringen einer Lösung von Trinatriumphosphat mit der Lösung eines Magnesiumsalzes. — Von Bedeutung ist auch das Ammonium-Magnesiumphosphat (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia) $(NH_4)MgPO_4 + 6\,H_2O$, welches durch Zusatz von Natriumphosphat zur wässerigen Lösung eines Magnesiumsalzes bei Gegenwart von Ammoniak und Salmiak als weißer, schwerlöslicher Niederschlag erhalten wird. Diese Verbindung findet sich öfter als Bestandteil tierischer Konkretionen (Harnsteine), im faulenden Harn und in manchen Guanosorten.

Magnesiumsilikat (kieselsaure Magnesia)

kommt als Olivin, Mg_2SiO_4, in basaltischen Gesteinen — wasserhaltig als Talk und Talkschiefer, Speckstein, Meerschaum und Serpentin — verbunden mit Calcium- und Ferrosilikat in den Mineralien Augit, Hornblende und Asbest vor. Der Asbest ist sehr feinfaserig und wurde früher zur Herstellung unverbrennlicher Gewebe verwendet. Magnesiumsilikat ist auch neben Aluminiumsilikat (kieselsaurer Tonerde) ein Bestandteil des meist dunkel gefärbten Magnesiaglimmers oder Biotits.

Chlormagnesium (Magnesiumchlorid), $MgCl_2$,

findet sich gelöst im Meerwasser, in gewissen Mineralquellen und in Salzsolen. Wird erhalten durch Auflösen von Magnesiumkarbonat in Salzsäure. Kristallisiert mit 6 Molekülen Kristallwasser in zerfließlichen Nadeln, die sich beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Salzsäure in ein Gemenge von Chlormagnesium und Magnesia verwandeln. Chlormagnesium ist für die Pflanzen schädlich.

Mit Chlorkalium bildet es den Carnallit (s. Chlorkalium).

Bedeutung des Magnesiums bzw. seiner Verbindungen für die Pflanzen und Tiere.

In den Pflanzen treten Magnesiumverbindungen regelmäßig und in nicht unbedeutender Menge, wenn auch im allgemeinen nicht so reichlich auf wie Kalium- und Calciumverbindungen. Am meisten findet sich Magnesium, und zwar als Phosphat, in den Getreidekörnern, speziell in den Samenhüllen (also auch in der Kleie). Das Magnesium gehört ebenso wie Kalium und Calcium zu den notwendigen Pflanzennährstoffen; bei völligem Ausschluß oder zu geringer Zufuhr von Magnesiumverbindungen können die Pflanzen nicht gedeihen. Meist ist im Boden genug Magnesium vorhanden, um die Pflanzen mit demselben zu versorgen. Nur selten wird es notwendig sein, dem Boden Magnesium zuzuführen, was übrigens stets gleichzeitig bei Anwendung von (Staßfurter) Kalisalzen, Mergel ꝛc. geschieht, da diese Stoffe immer eine gewisse Menge Magnesiumverbindungen enthalten. Daß man durch Düngung mit Magnesiumsulfat manchmal günstige Erfolge erzielt hat, ist wohl auf eine ähnliche indirekte Wirkung zurückzuführen, wie sie vom Gips ausgeübt wird.

Im tierischen Körper tritt das Magnesium als Phosphat, seltener als Karbonat und in Gesellschaft der entsprechenden Calciumsalze auf. Die Knochen enthalten etwas Magnesiumphosphat, die Schalen der Muscheln usw. etwas Magnesiumkarbonat. Gelöst kommt Magnesiumphosphat auch in den tierischen Flüssigkeiten vor.

Zink.

(Zn = 65.)

Dieses Metall kam zuerst aus dem Orient nach Europa, wo es erst seit der Mitte des 18. Jahrhunderts aus seinen Erzen gewonnen wird.

Vorkommen. Das Zink findet sich in der Natur ziemlich reichlich verbunden mit Schwefel als Zinkblende, als Karbonat im Zinkspat oder edeln Galmei, als Silikat im Kieselzinkerz, seltener als Zinkvitriol (Zinksulfat). — Die auf zinkhaltigem Boden wachsenden Pflanzen enthalten nicht selten beträchtliche Mengen dieses Metalles (Galmeiveilchen). Eine allgemeine Bedeutung für die Pflanzen und ebenso für die Tiere hat das Zink jedoch nicht.

Darstellung. Zur Gewinnung des Metalls röstet man die Zinkerze (Zinkspat, Zinkblende), wodurch dieselben in Zinkoxyd übergeführt werden, und reduziert letzteres durch Erhitzen mit Kohle in feuerfesten irdenen Tiegeln, Muffeln oder Röhren (englische, schlesische oder belgische Methode). Das Zink verflüchtigt sich und wird in geeigneten Vorlagen verdichtet. Das in den Handel kommende Zink ist unrein; es enthält gewöhnlich Blei, Eisen, Arsen und Kadmium. Chemisch reines Zink erhält man durch Reduktion von reinem Zinkoxyd mit Kohle.

Eigenschaften. Das Zink ist bläulichweiß, vollkommen metallglänzend, von kristallinischem Gefüge. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde und brüchig, zwischen 100° und 150° jedoch ziemlich dehnbar (läßt sich dann zu Blech walzen und zu Draht ausziehen), über 200° wieder sehr spröde. Spez. Gew. = 7,1. Es schmilzt bei 420° und verwandelt sich bei Rotglut in Dampf, welcher entzündet mit bläulichweißer Flamme zu Zinkoxyd verbrennt. An der Luft überzieht sich das Zink bald mit einer dünnen Schicht von Zinkkarbonat, welche das Metall vor weiterer Oxydation schützt. In verdünnten Säuren löst es sich sehr leicht unter Wasserstoffentwicklung auf. Es scheidet die meisten schweren Metalle, d. h. solche, deren spezifisches Gewicht über 5 liegt, aus ihren Salzlösungen in metallischem Zustande aus.

Das Zink findet mannigfache und ausgedehnte Verwendung, z. B. zu Dachbedeckungen, Dachrinnen, Wasserbehältern, zum Gießen von Ornamenten, Statuen 2c., zum Überziehen von Eisendraht, Blech und eisernen Geräten (zum Schutz gegen Oxydation), endlich zur Herstellung des Messings (Zink und Kupfer), des Neusilbers (Zink, Kupfer und Nickel) und anderer Legierungen.

Verbindungen. Als die wichtigsten derselben besprechen wir Zinkoxyd und Zinkhydroxyd, Schwefelzink, Zinkkarbonat und Zinksulfat, Chlorzink.

Zinkoxyd, ZnO, und Zinkhydroxyd, ZnH_2O_2.

Ersteres entsteht beim Verbrennen des Zinks sowie beim Erhitzen von Zinkkarbonat. Es ist ein weißes, lockeres, in der Hitze vorübergehend gelb werdendes Pulver, unlöslich in Wasser, welches unter dem Namen Zinkweiß als Anstrichfarbe benutzt wird. Das Zinkweiß hat vor dem Bleiweiß den Vorzug, daß es haltbarer ist, indem der damit bereitete Anstrich durch Schwefelwasserstoff nicht geschwärzt wird. Zinkhydroxyd wird als weißer Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Zinksalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt; der Niederschlag löst sich im Überschuß des Fällungsmittels leicht auf.

Schwefelzink (Zinksulfid), ZnS,

findet sich als Zinkblende in gelben bis braunen diamantglänzenden, leicht spaltbaren Kristallen des regulären Systems (Rhombendodekaeder, Tetraeder) und in derben Massen. Entsteht als weißer Niederschlag beim Fällen einer Zinksalzlösung mit Schwefelammonium:

$$\underset{\text{Zinksulfat}}{ZnSO_4} + \underset{\text{Ammoniumhydrosulfid}}{2\,(NH_4)HS} = \underset{\text{Schwefelzink}}{ZnS} + H_2S + \underset{\text{Ammoniumsulfat.}}{(NH_4)_2SO_4}$$

Zinkkarbonat (kohlensaures Zinkoxyd), $ZnCO_3$,

bildet, in Rhomboedern kristallisierend, den Zinkspat (isomorph mit Kalkspat und Magnesit). Bei Zusatz von Natriumkarbonat zur Lösung eines Zinksalzes entsteht ein weißer Niederschlag, welcher neben $ZnCO_3$ Zinkhydroxyd enthält.

Zinksulfat (schwefelsaures Zinkoxyd, Zinkvitriol), $ZnSO_4$,

kristallisiert aus seinen Lösungen, erhalten durch Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure oder durch Auslaugen gerösteter zinkblendehaltiger Erze, mit 7 Molekülen Kristallwasser in farblosen, nadel- oder säulenförmigen Kristallen des rhombischen Systems (isomorph mit Bittersalz). Zinkvitriol, auch weißer Vitriol genannt, findet Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei sowie als Desinfektionsmittel.

Chlorzink (Zinkchlorid), $ZnCl_2$,

wird erhalten durch Auflösen von Zink in Salzsäure und kristallisiert aus sehr konzentrierter Lösung mit einem Molekül Kristallwasser. Das wasserhaltige Salz zersetzt sich (wie wasserhaltiges Chlormagnesium) beim Erhitzen teilweise unter Abgabe von Chlorwasserstoff; dabei hinterbleibt oxydhaltiges Chlorzink. Wasserfrei erhält man die Verbindung am besten durch Erhitzen von Zink in Chlorgas als eine weiße, durchscheinende Masse, welche bei 250° schmilzt und in der Glühhitze destilliert werden kann (Zinkbutter). Chlorzink ist in Wasser sehr leicht löslich, zerfließt an der Luft, wirkt ätzend und ist, wie die meisten Zinkverbindungen, giftig. Es findet Anwendung in der Färberei und als Mittel zum Konservieren des Holzes.

Kadmium.

(Cd = 111,5.)

1818 fast gleichzeitig von Stromeyer und Hermann entdeckt.

Dieses seltene Metall findet sich verbunden mit Schwefel als Greenockit und tritt als Begleiter des Zinks in der Zinkblende und in andern Zinkerzen auf.

Es ist daher ein Bestandteil des rohen Zinks, aus welchem es auch gewonnen wird. Das Kadmium ist zinnweiß, ziemlich weich und biegsam, schmilzt bei 320° und siedet bei etwa 750° (leichter als das Zink). Spez. Gew. = 8,6. An der Luft erhitzt, verbrennt es zu braunem Kadmiumoxyd, CdO. Man benutzt es zur Herstellung gewisser leicht schmelzbaren Legierungen. Eine Legierung von 3 Teilen Kadmium, 4 Teilen Zinn, 16 Teilen Wismut und 8 Teilen Blei schmilzt schon bei 60—70°.

Die löslichen Kadmiumsalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schön gelben Niederschlag von CdS, welcher als Malerfarbe benutzt wird. Kadmiumsulfat (schwefelsaures Kadmiumoxyd), $CdSO_4$, findet Anwendung in der Medizin, Brom- und Jodkadmium ($CdBr_2$ und CdJ_2) in der Photographie.

Reaktionen. In den mit Ammoniak und Salmiak versetzten Lösungen der Magnesiumsalze erzeugt Natriumphosphat einen weißen Niederschlag; auch Natriumkarbonat gibt einen solchen, jedoch nur bei Abwesenheit von Salmiak.

Zinksalzlösungen werden durch Natriumkarbonat weiß gefällt, desgleichen durch Schwefelammonium; der im letzteren Falle entstehende Niederschlag von Schwefelzink ist in Säuren leicht löslich, unlöslich jedoch in Kalilauge (und in Essigsäure). Wird Zinkoxyd mit Kobaltnitrat (salpetersaurem Kobaltoxydul) befeuchtet und geglüht, so bildet sich eine schön grün gefärbte Masse.

Kadmium wird aus seinen Lösungen durch Zink in metallischem Zustande gefällt; die Lösungen geben mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag.

IX. Aluminiumgruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.			
11	Bor B	Borsäure-Anhydrid B_2O_3	Borsäure H_3BO_3	Fluorbor BF_3	Chlorbor BCl_3
27	Aluminium Al	Aluminiumoxyd Al_2O_3	Aluminiumhydroxyd H_3AlO_3	Fluoraluminium AlF_3	Chloraluminium $AlCl_3$

Bor und Aluminium sind dreiwertig. Während das Bor zu den Nichtmetallen gerechnet wird, gehört das Aluminium zu den Metallen. Die Borsäure ist eine der schwächsten Säuren, sie färbt blauen Lackmus nur schwach rot, gelbes Curcumapapier hingegen braun (Eigenschaft der Basen), steht also gewissermaßen auf der Grenze der Säuren und Basen; Aluminiumhydroxyd kann geradezu sowohl die Rolle einer Basis als einer Säure spielen. Aluminiumsulfat (schwefelsaure Tonerde) ist in Wasser löslich und bildet mit den Sulfaten der schwereren Alkalimetalle unter Hinzutritt von 24 Molekülen Wasser Doppelsalze, die sog. Alaune. — Bor und Aluminium kommen nur in Verbindungen in der Natur vor, das Aluminium besonders in Silikaten. — Zu dieser Gruppe rechnet man noch die sehr seltenen Metalle Indium und Gallium, welche wir jedoch übergehen können.

Bor.

(B = 11.)

1808 gleichzeitig von Davy in England und Gay-Lussac und Thénard in Frankreich aus Borsäure dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Bor findet sich nur spärlich, und zwar in Form von Borsäure fest als Sassolin, gelöst in einigen heißen Quellen, dampfförmig in den sog. Suffionen (Toskana), das sind borsäurehaltige, der Erde entströmende heiße Wasserdämpfe. Natürlich vorkommende Salze der Borsäure sind namentlich der Borax (ein Natriumborat) und der Boracit (Magnesiumborat mit Chlormagnesium). Man erhält das Bor als amorphes Pulver durch Erhitzen von Borsäure-Anhydrid (Bortrioxyd) mit Natrium oder Magnesium, in Kristallen (des quadratischen Systems) durch Auflösen von amorphem Bor in schmelzendem Aluminium und Erkaltenlassen der geschmolzenen Masse; beim Erstarren scheidet sich das Bor in farblosen oder gelben Kristallen aus, die an Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Härte dem Diamant gleichkommen (Diamantbor). Das amorphe wie das kristallisierte Bor sind unschmelzbar, das kristallisierte auch unverbrennlich und unauflöslich in Säuren, während das amorphe, an der Luft erhitzt, zu Bortrioxyd (nebst Borstickstoff) verbrennt und sich in Salpetersäure auflöst.

Verbindungen. Von den Borverbindungen besprechen wir nur Bortrioxyd nebst Borsäure und Borax.

Bortrioxyd (Borsäure-Anhydrid), B_2O_3, und Borsäure, H_3BO_3.

Erstere Verbindung entsteht beim Verbrennen von amorphem Bor in reinem Sauerstoff oder beim Glühen der Borsäure:

$$2\,H_3BO_3 = B_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Das Bortrioxyd ist eine durchsichtige glasartige Masse, welche in der Glühhitze schmilzt und sich erst bei heftiger Weißglut verflüchtigt. In Wasser löst sie sich allmählich unter Bildung von Borsäure, H_3BO_3, auf. Letztere erhält man am besten durch Zersetzung von Borax mit Salzsäure; im großen wird sie aus den oben erwähnten Suffionen gewonnen. Sie bildet farblose Kristallblättchen, welche in Wasser und Alkohol löslich sind und sich beim Kochen der Lösungen mit den Dämpfen des Lösungsmittels verflüchtigen. Die alkoholische Lösung brennt angezündet mit grün gesäumter Flamme. Die Borsäure ist eine sehr schwache Säure, sie wird bei gewöhnlicher Temperatur durch die meisten andern Säuren aus ihren Salzen verdrängt. In der Hitze treibt sie jedoch wegen der Feuerbeständigkeit des Borsäure-Anhydrids umgekehrt fast alle andern Säuren aus ihren Salzen aus.

Natriumborat (borsaures Natron, Borax), $Na_2B_4O_7$,

leitet sich, wie seine Formel $Na_2B_4O_7$ beweist, nicht von der gewöhnlichen Borsäure, H_3BO_3, ab, sondern hat eine kompliziertere Zusammensetzung (läßt sich deuten als $Na_2O + 4\,H_3BO_3 - 6\,H_2O$).

Der Borax findet sich mit Steinsalz am Rande mehrerer Seen in Tibet, auch in großen Kristallen auf dem Boden des seichten Clear-Sees in Kalifornien. Man stellt ihn dar aus Borsäure und Natriumkarbonat. Das Salz kristallisiert mit 10 Molekülen Kristallwasser in Formen des monoklinen Systems, bläht sich vor dem Lötrohr unter Verlust des Kristallwassers stark auf und schmilzt zu einer klaren Perle, worin sich Metalloxyde, oft mit bestimmter Färbung, auflösen. Der Borax findet Anwendung zum Löten und als Lötrohr-Reagens; auch dient er als Arzneimittel.

Das Bor und seine Verbindungen besitzen keine landwirtschaftliche Bedeutung.

Aluminium.

(Al = 27.)

Zuerst 1827 von Wöhler dargestellt.

Vorkommen. Das Aluminium, welches nur in Verbindungen vorkommt, ist eines der verbreitetsten und wichtigsten Elemente. Mit Sauerstoff vereinigt bildet es das Aluminiumoxyd oder die Tonerde, aus welcher die Edelsteine Saphir und Rubin sowie der Smirgel bestehen. Aluminiumhydroxyd findet sich als Hydrargillit. Aluminiumsulfat bildet einen Bestandteil des Alaunsteins und des Alauns. Das Mineral Kryolith, $AlNa_3F_6$, enthält Aluminium, gebunden an Fluor. Weit reichlicher als in diesen Verbindungen erscheint das Aluminium jedoch in Form von Silikaten. Aus Aluminiumsilikat besteht namentlich der Ton, welcher im reinsten Zustande den Kaolin oder die Porzellanerde bildet. Doppelverbindungen von Aluminiumsilikat mit andern Silikaten sind die schon früher erwähnten höchst wichtigen Mineralien der Feldspat- und der Glimmergruppe (Gemengteile der Gesteine Granit, Gneis 2c.).

Darstellung. Man stellte das Aluminium früher durch Erhitzen von Aluminiumnatriumchlorid, $AlCl_3 \cdot NaCl$, oder von Kryolith mit Natrium dar, wobei gleichzeitig Chlor- bzw. Fluornatrium entsteht. Jetzt gewinnt man große Mengen von reinem Aluminium oder von Aluminiumbronze (einer Legierung von Aluminium und Kupfer) durch Reduktion von Tonerde mit Kohle im elektrischen Schmelzofen oder durch Elektrolyse von Tonerde, welche man in geschmolzenen Kryolith einträgt. Bei

Gegenwart von Kupfer (bei der Elektrolyse am negativen Pol) vereinigt sich das frei gewordene Aluminium mit demselben zu Aluminiumbronze.

Eigenschaften. Das Aluminium ist bläulichweiß und besitzt starken Metallglanz. An der Luft bleibt es unverändert, was darauf beruht, daß es sich sofort mit einem äußerst dünnen Oxydhäutchen bedeckt, welches das Metall gegen die weitere Einwirkung der Luft und des Wassers schützt. Spez. Gew. = 2,65. Das Metall ist sehr weich, läßt sich zu dünnem Draht ausziehen und zu feinen Blättchen auswalzen. Blattaluminium verbrennt in Sauerstoff mit blendendem Lichte. Geschmolzenes Aluminium wirkt überaus stark reduzierend auf die meisten Oxyde ein, so daß man mit Hilfe desselben manche Metalle (Mangan, Chrom) gediegen erhalten kann, deren Oxyde sonst nur im elektrischen Ofen zu reduzieren sind. Zu diesem Zwecke genügt es, das zu reduzierende Metalloxyd mit feinkörnigem Aluminium zu mischen und das Gemisch an einer Stelle zur Entzündung zu bringen. Letzteres geschieht mit Hilfe einer aus Bariumsuperoxyd und Aluminium bestehenden, mit einem Magnesiumbändchen versehenen Zündkirsche. Die Entzündung setzt sich alsdann durch die ganze Masse fort; das Aluminium verwandelt sich in Aluminiumoxyd, welches bei der hohen Temperatur (etwa 3000°) zu einer auf dem reduzierten Metall schwimmenden Schlacke schmilzt (Goldschmidtsches Verfahren). Aluminium löst sich unter Wasserstoffentwicklung sowohl in Kali- und Natronlauge als auch in Salzsäure auf, wird jedoch von Salpetersäure nicht angegriffen. Eine wichtige Legierung ist die Aluminiumbronze, welche bei einem Gehalt von 5—10 % Aluminium eine schöne goldgelbe Farbe besitzt. Sie ist gegen Oxydation sehr widerstandsfähig. Das Aluminium findet Anwendung zur Herstellung von Kochgeschirren, Feldflaschen, Booten usw., die Aluminiumbronze zur Verfertigung von Tischgeräten und physikalischen Instrumenten. (Über Magnalium s. bei Magnesium.)

Verbindungen. Von den Verbindungen des Aluminiums sind für uns nur folgende von Bedeutung: Aluminiumoxyd und Aluminiumhydroxyd, Aluminiumsulfat nebst Alaun, Aluminiumsilikat.

Aluminiumoxyd (Tonerde), Al_2O_3, und **Aluminiumhydroxyd**, AlH_3O_3.

Aluminiumoxyd kommt vor als Korund, Saphir (blau) und Rubin (rot), welche im hexagonalen System kristallisieren, sowie als Smirgel. Letzterer findet wegen seiner großen Härte Anwendung zum Schleifen. Aluminiumhydroxyd, im Mineralreich als Hydrargillit auftretend, wird als weißer, kleisterähnlicher Niederschlag erhalten, wenn man die Lösung eines Aluminiumsalzes mit Ammoniumkarbonat versetzt.

Dabei wird Kohlendioxyd frei, da das Aluminium kein bei gewöhnlicher Temperatur beständiges Karbonat zu bilden vermag. Das Aluminiumhydroxyd löst sich sowohl in Säuren als auch in Kali- oder Natronlauge leicht auf; es ist imstande, sowohl die Rolle einer Basis als die einer Säure zu spielen. Die im letzteren Falle entstehenden Verbindungen nennt man Aluminate (z. B. Kaliumaluminat). Beim Erhitzen zerfällt das Hydroxyd in Wasser und Tonerde ($2\,AlH_3O_3 = 3\,H_2O + Al_2O_3$). Es besitzt die Fähigkeit, mit organischen Farbstoffen unlösliche Verbindungen einzugehen, und dient deshalb zur Darstellung von Farben und als Beize in der Zeugfärberei (s. Aluminiumsulfat).

Aluminiumsulfat (schwefelsaure Tonerde), $Al_2(SO_4)_3$.

Dieses Salz wird unter anderem durch Zersetzung von Ton (Aluminiumsilikat) mit Schwefelsäure dargestellt und dient zu vielen Zwecken, für welche früher ausschließlich Alaun (s. unten) benutzt wurde, so in der Färberei als Beizmittel, zum Leimen des Papiers usw. Man nennt es auch wohl konzentrierten Alaun.

Das Aluminiumsulfat bildet mit den Sulfaten mehrerer Alkalimetalle Doppelsalze, die sog. Alaune. Dieselben enthalten im kristallisierten Zustande, wobei sie fast stets im Oktaeder erscheinen, 24 Moleküle Kristallwasser. Der wichtigste Alaun ist der Kalium-Alaun (gewöhnlich kurz als Alaun bezeichnet) von der Formel $Al_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$ (oder $AlK[SO_4]_2 + 12\,H_2O$). Derselbe wird im großen gewonnen:

1. durch Brennen und Auslaugen des bei Tolfa in Italien vorkommenden Alaunsteins (Alunit), welcher die Bestandteile des Alauns fertig gebildet enthält (römischer Alaun);

2. durch Zersetzung von Ton mit Schwefelsäure und Zusatz von Kaliumsulfat;

3. aus Alaunschiefer und Alaunerde (Ton, gemengt mit Bitumen, Kohle und Schwefelkies). Dieselben werden geröstet, einige Zeit an der Luft der Verwitterung überlassen und hierauf mit Wasser ausgelaugt. Der Schwefel des Schwefelkieses hat sich in Schwefelsäure verwandelt, welche mit dem Aluminium des Tons Aluminiumsulfat bildet. Setzt man zu der konzentrierten Lauge ein Kaliumsalz (Chlorkalium oder Kaliumsulfat), so schlägt sich der weniger leicht lösliche Alaun als Alaunmehl nieder, welches wieder aufgelöst und in Fässern zur Kristallisation gebracht wird.

Der Alaun besitzt einen süßlichen, zusammenziehenden Geschmack, ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem hingegen leicht löslich, schmilzt in seinem Kristallwasser und gibt dasselbe bei stärkerem Erhitzen ab (gebrannter Alaun); zersetzt sich beim Glühen. Er findet mannigfache Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, in der Weißgerberei, als Arzneimittel.

Aluminiumsilikat (kieselsaure Tonerde)

findet sich zuweilen kristallisiert als Cyanit, Al_2SiO_5, weit häufiger und in großer Menge verbunden mit andern Silikaten (der Metalle Kalium, Natrium, Calcium, Magnesium, Eisen u. a.) in vielen wichtigen Mineralien, welche meist früher schon erwähnt wurden. Es sei hier nur erinnert an Kalifeldspat, $KAlSi_3O_8$, Natronfeldspat, $NaAlSi_3O_8$, Kalkfeldspat, $CaAl_2Si_2O_8$, Leucit, $KAlSi_2O_6$, Kaliglimmer, Magnesiaglimmer. Der Granat besteht häufig aus Aluminium- und Calciumsilikat; er kristallisiert im regulären System, meist im Rhombendodekaeder oder Granatoeder.

Alle diese Mineralien nehmen wesentlichen Anteil an der Zusammensetzung der Gesteine, welch letztere meist Gemenge mehrerer Mineralien sind. So besteht z. B. der Granit aus Kalifeldspat, Glimmer und Quarz (dieselben Bestandteile enthält der Gneis, jedoch liegen dabei die Glimmerblättchen annähernd parallel), der Glimmerschiefer aus Glimmer und Quarz, der Porphyr aus einem innigen Gemenge von Kalifeldspat und Quarz, welches größere Kristalle dieser Mineralien umschließt, der Syenit aus Kalifeldspat und Hornblende, der Basalt vorwiegend aus einem natronhaltigen Kalkfeldspat, Augit und Magneteisen. Der Trachyt besteht aus einer Grundmasse von Kalifeldspat und Oligoklas, worin größere Kristalle des ersteren Minerals liegen.

Wasserhaltige, in der Natur vorkommende Silikate, welche in der Regel Aluminium nebst Natrium, Kalium oder Calcium enthalten, sind die sog. Zeolithe (ζέω, siede — weil sie meist die Eigenschaft haben, vor dem Lötrohr unter Aufschäumen zu schmelzen). Dieselben werden durch Säuren leicht zersetzt. Sie treten besonders in Hohlräumen des Basalts und anderer Gesteine, jedoch niemals in größeren Massen, auf und sind als Umwandlungsprodukte anderer Mineralien, namentlich aus der Feldspatgruppe, zu betrachten.

Als das Endprodukt der unter Einwirkung der Luft, des Kohlendioxyds und des Wassers stattfindenden Verwitterung und Auslaugung der obengenannten Mineralien, insbesondere der Feldspate (bzw. der feld-

spatreichen Gesteine), ist der Ton zu bezeichnen, welcher im wesentlichen aus wasserhaltigem Aluminiumsilikat besteht.

Das in der Luft enthaltene oder im Wasser gelöste Kohlendioxyd (im letzteren Falle also die Kohlensäure) wirkt zersetzend bzw. auflösend auf die Silikate von Kalium, Natrium, Magnesium, Calcium und Eisen ein. Bei einer solchen Zersetzung entsteht ein Karbonat, und Kieselsäure bzw. Siliciumdioxyd wird abgeschieden. Kalium- und Natriumkarbonat sind in Wasser löslich, Magnesium-, Calcium- und Ferrokarbonat unlöslich. Jedoch werden die drei letztgenannten Salze durch überschüssige Kohlensäure in lösliche Dikarbonate übergeführt. Das Aluminiumsilikat wird, da es kein Aluminiumsalz der Kohlensäure gibt, von dieser Säure nicht zersetzt. Es hinterbleibt deshalb, meist gemengt mit Siliciumdioxyd (Quarz), oft auch mit den ungelöst gebliebenen Karbonaten des Calciums und Magnesiums. Das in Wasser gelöste Ferrodikarbonat nimmt an der Luft begierig Sauerstoff auf und verwandelt sich unter Abgabe von CO_2 in Eisenhydroxyd, welches den Ton häufig gelb bis braun färbt. Der Sauerstoff der Luft wirkt befördernd auf die Verwitterung, indem er die in manchen Mineralien vorhandenen niedern Oxydationsstufen des Eisens und Mangans (Oxydule) in solche mit mehr Sauerstoff (Oxyde) überführt (vgl. S. 137). Dadurch wird der Zusammenhang der betreffenden Mineralsubstanz gelockert und das Eindringen des Wassers und des Kohlendioxyds begünstigt.

Sehr wichtig ist auch die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs auf den viel verbreiteten Schwefelkies, welcher sich dabei in Eisenvitriol und Schwefelsäure verwandelt, die, im Bodenwasser gelöst, weitere Umsetzungen bewirken.

Der reinste Ton, welcher als Kaolin oder Porzellanerde bezeichnet wird, ist eine weiße, amorphe, undurchsichtige Masse, deren Zusammensetzung der Formel $Al_2Si_2O_7 + 2H_2O$ entspricht. Er saugt begierig Wasser auf und ist, damit durchtränkt, zähe und knetbar (plastisch). Durch Erhitzen bis zum Glühen (Brennen) wird er hart und klingend und verliert die Fähigkeit, bei Zusatz von Wasser zu erweichen. Der reine Ton ist feuerbeständig, d. h. er schmilzt selbst im stärksten Ofenfeuer nicht. Er findet sich in Nestern und Lagern im Granit und Porphyr. Der gewöhnliche Ton ist weiß, grau, gelb oder braun, gleichfalls plastisch und verbreitet — ebenso wie Kaolin — namentlich beim Anhauchen den bekannten Tongeruch. Er läßt sich als Porzellanerde betrachten, welche durch sehr feinen Quarzsand, Calcium- und Magnesiumkarbonat, Eisen- und Manganhydroxyd mehr oder weniger verunreinigt ist. Durch die Beimengung von Calciumkarbonat und Eisenhydroxyd wird der Ton leichter schmelzbar. Er findet sich sehr verbreitet im nördlichen und nordwestlichen Deutschland. Der Lehm ist ein durch Eisenhydroxyd und Sand stark verunreinigter Ton von gelber Farbe, nur wenig plastisch. Als Mergel bezeichnet man ein Gemenge von Ton mit Calciumkarbonat. Der Löß, welcher z. B. im Rheintal stellenweise in bedeutender Mächtigkeit auftritt,

besteht aus meist kalkreichem, durch Eisenhydroxyd gelb gefärbtem Ton, gemengt mit höchst feinen Quarzteilchen; er ist nicht plastisch.

Der Ton ist ein allgemeiner Bestandteil der Ackererde, jedoch tritt er darin in höchst wechselnder Menge auf. Sehr tonreichen Boden bezeichnet man als „schweren Tonboden" (zäh, stark wasserhaltend, undurchlässig, daher „naß" und „kalt"); einen Gegensatz dazu bildet der der Vegetation weit günstigere „milde Lehmboden", welcher durch eine richtige Vermischung von Sand und Ton die gehörige Bündigkeit und wasserhaltende Kraft mit Lockerheit und Durchlässigkeit vereinigt.

Das Absorptionsvermögen des Bodens für Pflanzennährstoffe wird wesentlich mitbedingt durch die Gegenwart von Aluminiumverbindungen, wahrscheinlich von den Zeolithen ähnlichen, wasserhaltigen Doppelsalzen der Kieselsäure. Solche treten in tonhaltigen Böden allgemein auf und tragen insbesondere zur Absorption des Kalis bei. — Wenngleich in einzelnen Pflanzen (namentlich Flechten und Lycopodiumarten) ziemlich bedeutende Mengen von Aluminium gefunden wurden, so gehört dasselbe doch nicht zu den allgemein notwendigen Pflanzennährstoffen. Auch für den tierischen Organismus sind seine Verbindungen ohne Bedeutung.

Fabrikation der Tonwaren.

Zur Herstellung des echten Porzellans, welches eine weiße, sehr harte, durchscheinende und klingende Masse darstellt, verwendet man das reinste Kaolin, womit man gepulverten Feldspat, Gips (oder Kreide) und

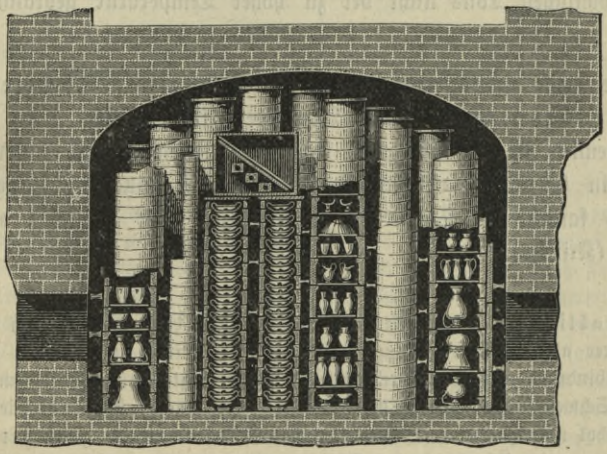


Fig. 28.

feinen Quarzsand mischt. Diese Zusätze (Flußmittel) schmelzen beim Brennen, füllen die Poren des Kaolins aus und machen dadurch die Masse durchscheinend (ähnlich wie Papier durch Öl durchscheinend wird).

Die genannten Materialien werden fein gemahlen, geschlämmt und noch feucht gemengt. Aus der möglichst gleichförmigen Mischung formt man die Gegenstände entweder auf der Töpferscheibe oder durch Pressen in Formen. Darauf werden dieselben langsam getrocknet und dann einer schwachen Glühhitze ausgesetzt. Dadurch verlieren sie die Fähigkeit, mit Wasser zu zerfallen. Die gebrannten Geschirre werden hierauf in die Glasurbrühe, das ist Wasser, in welchem gepulverter Feldspat aufgerührt ist, getaucht; die poröse Masse bedeckt sich, indem sie das Wasser aufsaugt, mit einer feinen Schicht von Feldspatpulver. Nach dem Trocknen werden die Gegenstände in Kapseln gesetzt und in dem Porzellanofen (Fig. 28) stark gebrannt. Das Flußmittel und die Glasur schmelzen; letztere verleiht den Geschirren eine glatte, glänzende Oberfläche.

Das meist hellgraue Steinzeug (gleichfalls dicht, hart, klingend) wird aus den besseren Sorten des gewöhnlichen Tons verfertigt. Seine Glasur (erzeugt durch Kochsalz) besteht aus einem Doppelsilikat von Aluminium und Natrium.

Die gewöhnlichen Töpferwaren bestehen aus einer porösen, weichen, rötlich gefärbten Masse. Sie werden aus weniger feinem Ton hergestellt. Ihre Glasur ist undurchsichtig und enthält meist Bleisilikat. Sie muß leicht schmelzbar sein, weil die Töpferwaren wegen der Schmelzbarkeit des gewöhnlichen Tons nicht bei zu hoher Temperatur gebrannt werden können.

Die meist unglasierten porösen Ziegelsteine, Dachziegel und Drainröhren werden aus Lehm verfertigt, dessen gelbe Färbung beim Brennen in Rot übergeht, indem sich Eisenhydroxyd unter Wasserverlust in Eisenoxyd verwandelt. Steigt die Hitze im Ziegelofen zu hoch, so fangen die Steine an zu schmelzen oder verglasen doch oberflächlich (Klinker).

Reaktionen. Zur Erkennung der Borsäure dient hauptsächlich die Eigenschaft ihrer alkoholischen Lösung, mit grüner Flamme zu brennen. Will man eine Verbindung auf Borsäure prüfen, so zerreibt man dieselbe mit konzentrierter Schwefelsäure, welche die Borsäure frei macht, übergießt die Mischung mit Alkohol und zündet an. Die löslichen Aluminiumsalze geben mit Kali oder Natron einen im Überschuß des Fällungsmittels leicht löslichen (bei Zusatz von Salmiak aber wieder erscheinenden) Niederschlag von Aluminiumhydroxyd; derselbe Niederschlag entsteht bei Zusatz von Natriumkarbonat unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Wird Tonerde mit einer Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet und dann vor dem Lötrohr geglüht, so zeigt dieselbe nach dem Erkalten eine schön blaue Farbe.

X. Eisengruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.						
52	Chrom Cr	Chromoxydul(?) CrO	Chromhydroxydul CrH_2O_2	Chromoxyd Cr_2O_3	Kaliumchromat K_2CrO_4	Chromchlorür $CrCl_2$	Chromchlorid $CrCl_3$	Chromosulfat $CrSO_4$
54,5	Mangan Mn	Manganoxydul MnO	Manganhydroxydul MnH_2O_2	Manganoxyd Mn_2O_3	Kaliummanganat K_2MnO_4	Manganchlorür $MnCl_2$	Manganchlorid $MnCl_3$	Manganosulfat $MnSO_4$
55,5	Eisen Fe	Eisenoxydul FeO	Eisenhydroxydul FeH_2O_2	Eisenoxyd Fe_2O_3	Kaliumferrat K_2FeO_4	Eisenchlorür $FeCl_2$	Eisenchlorid $FeCl_3$	Ferrosulfat $FeSO_4$
58,5	Nickel Ni	Nickeloxydul NiO	Nickelhydroxydul NiH_2O_2	Nickeloxyd Ni_2O_3	—	Nickelchlorür $NiCl_2$	—	Nickelsulfat $NiSO_4$
58,5	Kobalt Co	Kobaltoxydul CoO	Kobalthydroxydul CoH_2O_2	Kobaltoxyd Co_2O_3	—	Kobaltchlorür $CoCl_2$	—	Kobaltsulfat $CoSO_4$

Die zur Eisengruppe gehörigen metallischen Elemente, welche hauptsächlich in Sauerstoff-, auch in Schwefelverbindungen und Salzen in der Natur vorkommen, sind an trockener Luft unveränderlich und zersetzen das Wasser merklich erst bei schwacher Glühhitze. Sie zeichnen sich hauptsächlich dadurch aus, daß sie zwei in Wasser unlösliche, basische Oxyde bilden, von welchen das eine (stärker basische) nach der allgemeinen Formel MO (M = 1 Atom Metall), das andere nach der Formel M_2O_3 zusammengesetzt ist. Daraus folgt, daß die Elemente sowohl zwei- als dreiwertig erscheinen können. Den beiden Oxyden entsprechend hat man mehrfach zwei Reihen von Salzen (sog. Oxydul- und Oxydsalze) zu unterscheiden; bei der Benennung macht man diesen Unterschied in der Weise kenntlich, daß man den Namen des betreffenden Metalls in den Buchstaben o oder i endigen läßt, z. B. Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul), $FeSO_4$, und Ferrisulfat (schwefelsaures Eisenoxyd), $Fe_2(SO_4)_3$. Chrom, Mangan und Eisen gehen mit mehr Sauerstoff, als das Oxyd M_2O_3 enthält, und Wasserstoff (freilich sehr unbeständige) Verbindungen ein, welche sich wie Säuren verhalten und (beständige) Salze bilden; in diesen Verbindungen zeigen die genannten Elemente eine höhere Wertigkeit (so ist z. B. Chrom in

der Chromsäure sechswertig). Kaliumchromat und Kaliummanganat sind isomorph mit Kaliumsulfat, dessen Formel K_2SO_4 auch eine solche Übereinstimmung erwarten läßt. Anderseits kristallisieren Ferrokarbonat, $FeCO_3$, und Manganokarbonat, $MnCO_3$, in denselben Formen wie Calciumkarbonat (als Kalkspat), Magnesium- und Zinkkarbonat. Die Oxyde und die davon abgeleiteten Verbindungen von Chrom, Mangan und Eisen sind mit Aluminiumoxyd und den Aluminiumverbindungen, entsprechend der ähnlichen Zusammensetzung, durch Isomorphismus verbunden. So bieten denn die Elemente dieser Gruppe durch ihre mannigfaltigen Beziehungen zu den Elementen anderer Gruppen ein besonderes Interesse dar. — Wir beginnen mit dem weitaus wichtigsten, dem

Eisen.

(Fe = 55,5.)

Ferrum. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Eisen findet sich selten gediegen, hauptsächlich als Meteoreisen (kosmisches, d. h. dem Weltraum entstammendes Eisen). Sehr verbreitet und in großer Menge tritt es jedoch in Verbindungen auf; zahlreiche Mineralien bestehen aus solchen. Einige der wichtigsten sind: Magneteisenstein (Eisenoxydoxydul), Eisenglanz und Roteisenstein (Eisenoxyd), Brauneisenstein (Eisenhydroxyd), Spateisenstein (Ferrokarbonat), Schwefelkies (Zweifach-Schwefeleisen). Überdies enthalten die meisten Mineralien wenigstens geringe Mengen von Eisenverbindungen, auch ist der Boden stets eisenhaltig. Manche Mineralquellen sind reich an Eisen, welches darin in Form von Dikarbonat vorkommt (Eisensäuerlinge, Stahlquellen). Auch in den Organismen ist das Eisen ein nie fehlender Bestandteil; es findet sich ziemlich reichlich im roten Blutfarbstoff und ist zur Bildung des Blattgrüns (Chlorophylls) unentbehrlich.

Darstellung und Eigenschaften. Man unterscheidet chemisch reines und kohlenstoffhaltiges Eisen.

Das chemisch reine Eisen wird durch Reduktion von Eisenoxyd mit Wasserstoff als ein schwarzes Pulver erhalten, welches sich schon an der Luft von selbst entzündet. Wird die Reduktion bei stärkerer Hitze vorgenommen, so ist das Eisenpulver grau, dichter und nicht selbstentzündlich. Spez. Gew. = 7,84. Das reine Eisen ist weich und dehnbar, außerordentlich strengflüssig. Wird vom Magneten angezogen und nimmt leicht Magnetismus an, verliert ihn aber auch schnell wieder. Hält sich an trockener Luft unverändert, oxydiert sich (rostet) jedoch an feuchter Luft unter Bildung von Eisenhydroxyd. Wird Wasserdampf über glühendes Eisen geleitet, so bildet sich Eisenoxydoxydul, Fe_3O_4, und Wasserstoff wird frei. In den meisten verdünnten Säuren löst sich Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff. Chemisch reines Eisen findet keine praktische Anwendung.

Kohlenstoffhaltiges Eisen wird stets erhalten, wenn die Oxyde des Eisens mit Hilfe von Kohle reduziert werden. Seine Eigenschaften weichen von denen des reinen Eisens merklich ab. Man unterscheidet: a) Roh- oder Gußeisen, b) schmiedbares Eisen.

a) Roheisen.

Dasselbe ist das erste Produkt der Gewinnung des Metalles aus den Eisenerzen.

Die wichtigsten Eisenerze sind: Magneteisenstein, Fe_3O_4, Roteisenstein, Fe_2O_3, Brauneisenstein (Eisenhydroxyd von etwas wechselnder Zusammensetzung — bildet gemengt mit Ton den Toneisenstein, mit Sand, gewissen Phosphaten und organischen Substanzen den Raseneisenstein oder das Sumpferz), Spateisenstein, $FeCO_3$, (bildet mit Ton den aus konzentrisch schaligen Kugeln bestehenden tonigen Sphärosiderit). Die Erze sind stets mehr oder weniger von fremden Bestandteilen, wie Kieselsäure, Tonerde, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure, Manganoxyden, Schwefel usw. begleitet. Manche Erze werden zuerst geröstet, um Kohlendioxyd und Wasser zu entfernen. Beim Ausschmelzen versetzt man die Eisenerze bzw. die aus reicheren und ärmeren Erzen hergestellte gleichmäßige Mischung mit einem sog. Zuschlage, welcher meist aus Kalkstein besteht und den Zweck hat, mit gewissen in den Erzen enthaltenen Beimengungen eine leicht flüssige Schlacke zu bilden.

Die Gewinnung des Roheisens geschieht in Hochöfen (Fig. 29 u. 30). Das Innere des Hochofens (Fig. 30, S. 140) besteht (von unten nach oben) aus einem kurzen Hohlzylinder, dem Gestell A, einem abgestumpften Hohlkegel, der Rast von B bis C, und einem größeren Kegel, dem Schacht von C bis D. Die obere Mündung des Schachtes g heißt Gicht, der untere Teil des Gestells H Eisenkasten. Die Wände und der Boden sind aus feuerfesten Steinen hergestellt. Der Schacht ist von einem Blechmantel umgeben. Schacht, Rast und Gestell sind durch schmiedeeiserne Ringe PP gebunden (Fig. 29). In einer Höhe von 1 m über dem Boden befinden sich mehrere Öffnungen a, welche zur Aufnahme der Gebläsemündungen (Düsen, d) dienen. Durch das Gebläse wird gepreßte und erwärmte Luft in den Ofen geführt. Im untersten Teil des Eisenkastens befindet sich eine Öffnung f, das Stichloch, aus dem das flüssige Roheisen abgelassen werden kann; während des Betriebes ist es mit tonhaltigem Sande verstopft. Die aus dem Ofen entweichenden brennbaren Gase werden

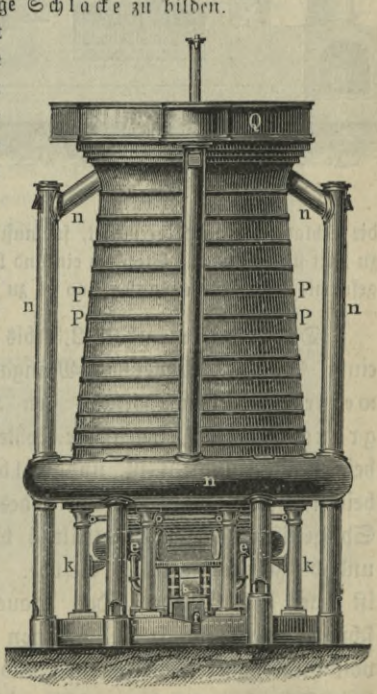


Fig. 29.

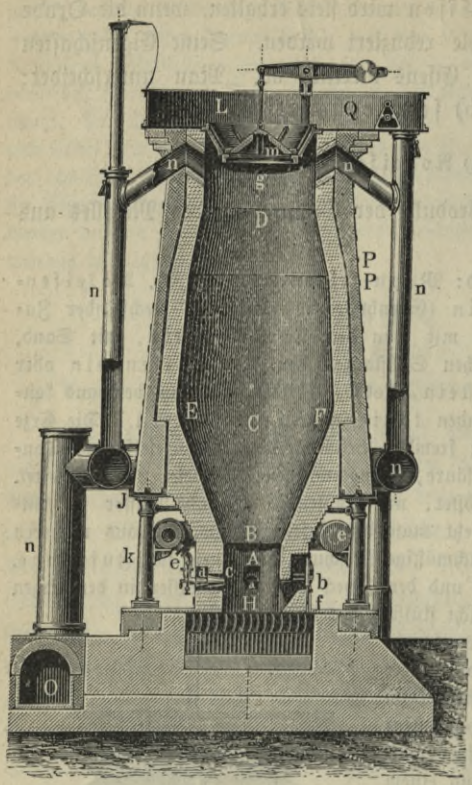


Fig. 30.

mit Hilfe von Vorrichtungen m und n aufgefangen und weiter verwendet.

Der im Gang befindliche Hochofen ist mit abwechselnden Lagen von Coaks (gewöhnliche Steinkohle ist meist nicht zu verwenden), Kalkstein und Eisenerzmischung gefüllt. Die Kohle verbrennt zu Kohlendioxyd; dieses aber verwandelt sich, indem es beim Aufsteigen mit glühendem Coaks in Berührung kommt, in Kohlenoxyd, welches das Eisenoxyd reduziert ($Fe_2O_3 + 3\,CO = 2\,Fe + 3\,CO_2$). Das reduzierte Eisen nimmt eine gewisse Menge Kohlenstoff auf und wird dadurch leichter schmelzbar. Außer Kohlenstoff gehen aber in das Roheisen auch noch Phosphor, Mangan, Silicium, Schwefel und andere Stoffe über. Der Kalk des Kalksteins verbindet sich mit Siliciumdioxyd und Tonerde zu der leicht schmelzbaren Schlacke, welche die Vereinigung und Ausscheidung des flüssigen Roheisens begünstigt und dasselbe, indem sie darauf schwimmt, vor erneuter Oxydation durch die Gebläseluft schützt. Da die Schlacke sich rasch vermehrt, so muß sie beständig abgelassen werden. Von Zeit zu Zeit stößt man das Stichloch ein und läßt das geschmolzene Roheisen in regelmäßig geformte Sandrinnen laufen, wo es zu den sog. Barren oder Gänzen erstarrt.

Das Roheisen enthält 2,3 bis etwa 5 % Kohlenstoff, außerdem Silicium, Schwefel, Phosphor, Mangan und Aluminium. Man unterscheidet weißes Roheisen, welches den Kohlenstoff chemisch gebunden enthält, graues Roheisen, worin der Kohlenstoff in Form von Graphit mechanisch beigemengt enthalten ist, und halbiertes, welches in der Mitte zwischen beiden steht. Die beste Sorte des weißen Roheisens bezeichnet man als Spiegeleisen; dasselbe enthält 5 bis 20 % Mangan, ist stark glänzend und besitzt ein blättriges Gefüge. Das Roheisen, namentlich das weiße, ist hart und spröde. Das graue Roheisen, welches bei etwa 1200° schmilzt, dient zur Herstellung von Gußwaren, das weiße zur Gewinnung von Stab- oder Schmiedeeisen und Stahl. Das Roheisen ist, da es vor dem Schmelzen kaum erweicht, nicht schmiedbar.

b) Schmiedbares Eisen.

Das schmiedbare Eisen enthält weniger als 2,3 % Kohlenstoff. Man unterscheidet bei demselben nach dem geringeren oder größeren Kohlenstoffgehalt das durch rasche Abkühlung (Ablöschen, s. S. 144) nicht härtbare Schmiedeeisen und den härtbaren Stahl. Ist das schmiedbare Eisen durch Schmelzungsprozesse gewonnen worden, so nennt man es Flußeisen bzw. Flußstahl (Beispiel: Bessemerstahl); hat man es hingegen aus teigartigen weichen Massen (durch Schweißen) hergestellt, so bezeichnet man es als Schweißeisen bzw. Schweißstahl (Beispiele: Puddeleisen, Puddelstahl).

1. Schmiedeeisen (nicht härtbar).

Das Schmiedeeisen wird aus dem Roheisen gewonnen, indem man demselben einen großen Teil seines Kohlenstoffs durch Oxydation entzieht. Dies geschieht mit Hilfe des Puddlingsprozesses in eigens dazu konstruierten Flammöfen (Puddelöfen). Flammöfen sind solche Öfen, bei welchen das Brennmaterial von dem zu behandelnden Metall vollständig getrennt ist und nur die Flamme in den eigentlichen Arbeitsraum eintritt. Der Puddelofen (Fig. 31 und 32) besteht im wesentlichen aus der Feuerung F, der Herdsohle A und dem die Feuergase ableitenden Zuge B.

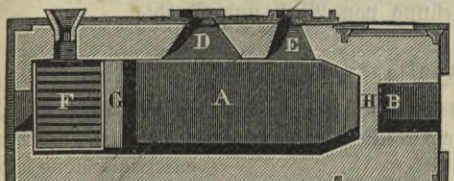


Fig. 31.

Indem das Roheisen im Puddelofen geschmolzen wird, oxydiert sich neben einem Teile des Eisens und Mangans das Silicium, wodurch eine Schlacke von Ferro- bzw. Manganosilikat entsteht, welche sich über dem Eisen ansammelt und dasselbe vor weiterer Oxydation schützt. Nun wird die Schlacke mit Hilfe einer eisernen Krücke (Haken) mit dem flüssigen Eisen durcheinander gerührt (gepuddelt); hierbei geben die genannten Silikate nebst Eisenoxydoxydul Sauerstoff an den Kohlenstoff des Eisens ab, welch letzterer als Kohlenoxydgas in blauen Flämmchen entweicht (der im Roheisen enthaltene Phosphor geht zum großen Teile als Phosphorsäure in die Schlacke). Je mehr die Entkohlung fortschreitet, desto dickflüssiger und zäher wird die Eisenmasse; dieselbe wird mit der Krücke (durch

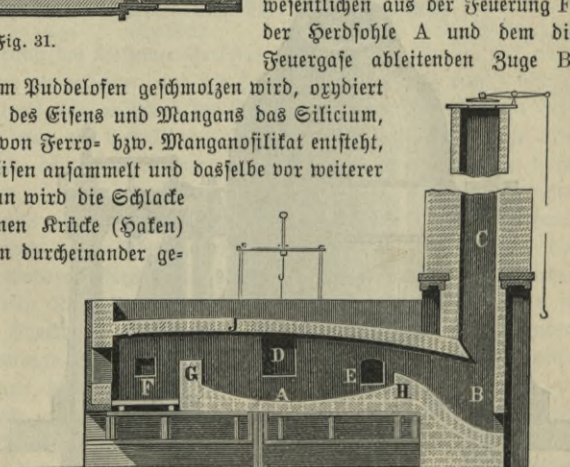


Fig. 32.

Zusammenschweißen der weichen Eisenkörner) zu mehreren Ballen vereinigt, während man die Schlacke von Zeit zu Zeit abläßt. Die aus dem Ofen gebrachten Ballen (Luppen) werden unter dem Dampfhammer zu quadratischen Kolben ausgeschmiedet, wobei ein großer Teil der aus dem Ofen mitgenommenen Schlacke ausgepreßt wird, und alsdann unter dem Walzwerk zu Stäben ausgewalzt.

Das Schmiedeeisen enthält nicht über 0,5 % Kohlenstoff; es ist hellgrau, hämmerbar, dehnbar und schweißbar. Nach dem Schmieden, Ausziehen oder Walzen besitzt es ein sehniges Gefüge, welches jedoch durch äußere Einwirkung (Stöße, Rütteln, Hämmern usw.) in ein grobkörniges und weniger festes übergehen kann (Reißen von Drahtseilen, Zerbrechen von Eisenbahnwagenachsen usw.). Kleine Mengen von Phosphor machen das Schmiedeeisen kaltbrüchig, Schwefel macht es rotbrüchig (es zerbröckelt, wenn es rotglühend gehämmert wird). Der Schmelzpunkt des Schmiedeeisens beträgt 1600° und mehr; er liegt um so höher, je geringer der Kohlenstoffgehalt des Eisens ist. Dasselbe dient außer zur Verfertigung von Schmiedearbeiten zur Herstellung von Blech und Draht.

2. Stahl (härtbar).

Der Stahl steht in Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt, welcher 0,5 bis 1,6 % beträgt, zwischen dem Roh- und Schmiedeeisen. Man gewinnt ihn daher entweder durch Entkohlung von Roheisen (Rohstahl) oder durch Zuführung von Kohlenstoff zu Schmiedeeisen (Zementstahl) oder endlich durch Zusammenschmelzen von Roheisen und Schmiedeeisen. Der Rohstahl kann durch teilweise Entkohlung des Roheisens im Puddelofen (Puddelstahl) oder durch Einpressen von Luft in geschmolzenes Roheisen gewonnen werden. Das letztere Verfahren wurde von Bessemer eingeführt; den nach demselben erhaltenen Stahl nennt man Bessemerstahl.

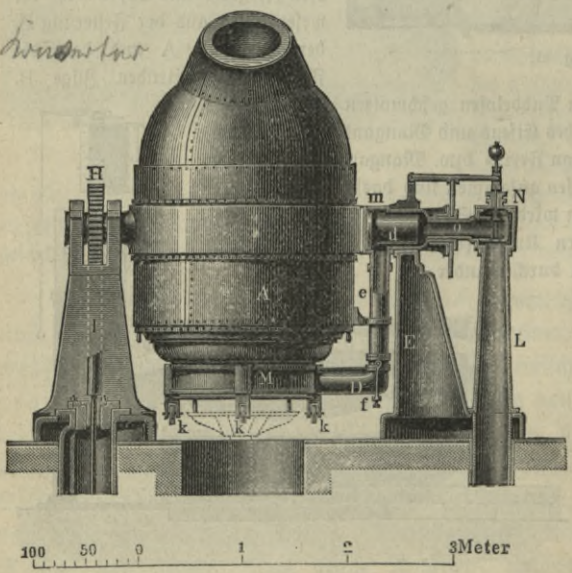


Fig. 33.

Der Bessemer-Prozeß wird in einem an Zapfen aufgehängten Gefäße von birnförmiger Gestalt (Fig. 33 u. 34) ausgeführt, welches aus Eisenblech besteht und

mit feuerfestem, bei dem älteren Verfahren kieselsäurereichem Futter versehen ist. In dem Boden befindet sich eine Reihe von Öffnungen, durch welche atmosphärische Luft mittels eines Gebläses in das in der Birne stehende flüssige Roheisen eingetrieben wird. Infolgedessen oxydieren sich Silicium, Mangan und ein Teil des Eisens. Siliciumdioxyd bildet mit Mangan- und Eisenoxydul eine Schlacke; höher oxydiertes Eisen (Eisenoxydoxydul) gibt an den Kohlenstoff des Roheisens Sauerstoff ab, wodurch derselbe rasch verbrennt. Wenn nötig, läßt man noch etwas geschmolzenes Spiegeleisen einfließen, so daß das Produkt den richtigen Kohlenstoffgehalt erhält. Der Bessemerstahl zeichnet sich vor dem Puddelstahl durch gleichartigere Beschaffenheit aus. — Ein anderes Verfahren zur Bereitung von Stahl ist dasjenige von Martin, bei welchem die Entkohlung des Roheisens durch Eisenoxyd (Eisenabfälle) oder Eisenerze in einem besonders konstruierten Flammofen (Siemens-Martin-Ofen) ausgeführt wird; das bis zur Schmiedeeisenbildung entkohlte Eisen wird auch hier mit einer zur Stahlbildung erforderlichen Menge von Roheisen versetzt. — Zementstahl wird durch Glühen von Schmiedeeisen in Kohlenpulver erhalten. Zur Herstellung des Gußstahls wird der auf verschiedene Art bereitete Stahl in Tiegeln umgeschmolzen.

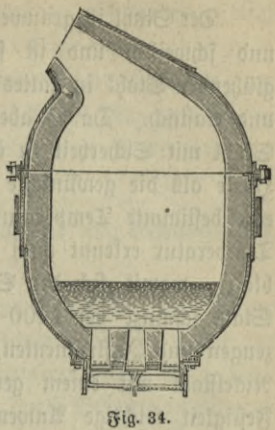


Fig. 34.

Das Thomasverfahren und die Thomasschlacke.

Bei der Einführung des Bessemer-Verfahrens waren die Birnen mit einem kieselsäurereichen Futter ausgekleidet, und die sich bildende Schlacke mußte infolgedessen kieselsäurereich ausfallen, während der etwa vorhandene Phosphor im Eisen zurückblieb. Da nun schon ein Gehalt von $\frac{1}{4}$ % Phosphor das schmiedbare Eisen kaltbrüchig macht, die deutschen Eisenerze aber im allgemeinen einen hohen Phosphorgehalt besitzen, so war es von größter Bedeutung, daß der Engländer Thomas im Jahre 1878 ein Verfahren erfand, dem Roheisen bei der Behandlung im Bessemer-Prozeß seinen Phosphorgehalt zu entziehen. Er erreichte dies dadurch, daß er die Bessemer-Birnen mit Kalksteinen auskleidete und außerdem dem geschmolzenen Eisen Kalk hinzufügte. Das durch die Verbindung des im Roheisen enthaltenen Phosphors mit dem Sauerstoff der Gebläseluft entstandene Phosphorpentoxyd vereinigt sich mit dem Kalk zu Calciumphosphat, und dieses geht mit in die Schlacke über, welche sich an der Oberfläche der Schmelze ansammelt. Diese Schlacke nennt man Thomasschlacke; sie hat in letzter Zeit wegen ihres hohen Phosphorsäuregehaltes (10—25 %), ihrer verhältnismäßig leichten Zersetzbarkeit und des billigen Preises eine große Bedeutung als künstliches Düngemittel erlangt. Zum Zwecke der Verwendung wird sie nach Aussonderung der Eisenteile zerkleinert, gesiebt und staubfein gemahlen („Thomasschlackenmehl" oder „Thomasphosphatmehl"). Die Wirkung der Thomasschlacke hängt in hohem Maße von dem Feinheitsgrade derselben ab; je zarter das Pulver, um so schneller wird die darin enthaltene Phosphorsäure durch die im Boden stattfindende Zersetzung desselben löslich gemacht.

Ca3 P2 O8

Der Stahl ist grauweiß, feinkörnig, politurfähig; er läßt sich schmieden und schweißen und ist fester als die andern Eisenarten. Taucht man glühenden Stahl in kaltes Wasser (ablöschen), so wird er sehr hart, spröde und elastisch. Da es aber nicht leicht ist, jeden beliebigen Härtegrad für Stahl mit Sicherheit zu erreichen, so gibt man ihm zuerst eine größere Härte als die gewünschte und erweicht dann wieder durch Erwärmen auf eine bestimmte Temperatur, worauf man rasch abkühlt. Die erforderliche Temperatur erkennt man an den Anlauffarben (von blaßgelb bis schwarzblau), womit sich der Stahl bei gewissen Wärmegraden überzieht. Der Stahl schmilzt bei 1400—1600°. Er dient zur Herstellung von Werkzeugen und Instrumenten, Achsen, Radreifen, Kanonen usw. Der sog. Nickelstahl mit einem geringen Nickelgehalt findet wegen seiner großen Festigkeit wichtige Anwendung zur Herstellung von Panzerplatten und Schiffsmaschinenteilen.

Verbindungen. Von den Verbindungen des Eisens besprechen wir kurz: Eisenoxydul und Eisenoxyd nebst den Hydroxyden, Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen, Ferrosulfat und Ferrokarbonat, Eisenchlorür und Eisenchlorid.

Eisenoxydul, FeO, und **Eisenhydroxydul**, FeH_2O_2.

Ersteres entsteht beim Glühen von Eisenoxyd in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd. Schwarzes unmagnetisches Pulver. Das Hydroxydul erhält man als weißen Niederschlag, wenn man eine Lösung eines Ferro- oder Eisenoxydulsalzes mit Kali- oder Natronlauge versetzt, z. B.:

$$FeSO_4 + 2\,KHO = K_2SO_4 + FeH_2O_2.$$

An der Luft nimmt der Niederschlag rasch Sauerstoff auf und färbt sich grün, zuletzt gelbbraun (Eisenhydroxyd).

Eisenoxyd, Fe_2O_3, und **Eisenhydroxyd (Eisenrost)**, FeH_3O_3.

Aus Eisenoxyd besteht der im hexagonalen System (isomorph mit Korund) kristallisierende Eisenglanz sowie der Roteisenstein. Künstlich erhält man das Oxyd durch Erhitzen des Hydroxyds sowie beim Rösten von Schwefelkies (vgl. S. 32 u. 33). Braunrotes Pulver, in Säuren schwer löslich. Dient als Farbe. Aus löslichen Ferri- oder Eisenoxydsalzen sowie aus Eisenchlorid fällen Alkalien braunes Hydroxyd:

$$FeCl_3 + 3\,KHO = FeH_3O_3 + 3\,KCl.$$

Ein anderes Hydroxyd des Eisens von der Formel $Fe_4H_6O_9$ findet sich als Brauneisenstein. Im Boden kommt Eisenhydroxyd weit verbreitet vor. Seine Gegenwart ist wichtig, weil es oxydierend wirkt und

die Fähigkeit hat, Ammoniak und Phosphorsäure zu absorbieren. Auch liefert es den Pflanzen den nötigen Bedarf an Eisen.

Magneteisenstein kann betrachtet werden als Eisenoxyd verbunden mit Eisenoxydul $Fe_2O_3 \cdot FeO = Fe_3O_4$. Bildet schwarze Oktaeder oder derbe Massen. Dieselbe Verbindung entsteht beim Verbrennen von Eisen in Sauerstoff.

Einfach- und Zweifach-Schwefeleisen (Eisenmonosulfid und Eisendisulfid), FeS und FeS_2.

Ersteres entsteht, wenn man Schwefel und Eisenfeile im richtigen Verhältnis mischt und im Tiegel glüht. Bronzefarbene Masse, welche zur Darstellung von Schwefelwasserstoff dient. Als schwarzen Niederschlag erhält man diese Verbindung, wenn man ein Eisensalz durch Schwefelammonium fällt. Zweifach-Schwefeleisen kommt häufig vor als messinggelber, metallglänzender Schwefelkies (regulär, meist im Würfel) und als grünlichgelber Markasit (rhombisch). Dient zur Gewinnung von Schwefel und Schwefelsäure. Beim Verwitterungsprozesse spielt Zweifach-Schwefeleisen manchmal eine wichtige Rolle (s. Ton).

Ferrosulfat (schwefelsaures Eisenoxydul, Eisenvitriol), $FeSO_4$,

wird erhalten durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure, im großen durch Auslaugen von verwittertem Schwefelkies. Bildet beim Eindampfen der Lösung mit 7 Molekülen Kristallwasser grüne Kristalle des monoklinen Systems. Findet Anwendung zur Darstellung von schwarzer Tinte, in der Färberei und Zeugdruckerei sowie als Desinfektionsmittel (bindet Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Ammoniak). Eisenvitriol ist, wie alle leicht löslichen Eisensalze, in stärkerer Lösung für die Pflanzen ein Gift.

Ferrokarbonat (kohlensaures Eisenoxydul), $FeCO_3$,

findet sich als Spateisenstein (isomorph mit Kalkspat, Magnesit und Zinkspat) und im tonigen Sphärosiderit. Löslich in kohlensäurehaltigem Wasser unter Bildung von Ferrodikarbonat (saurem kohlensaurem Eisenoxydul), daher ein Bestandteil mancher Mineralquellen. Fällt als weißer Niederschlag (der sich jedoch an der Luft rasch unter Abgabe von Kohlendioxyd und Aufnahme von Sauerstoff in Eisenhydroxyd verwandelt) bei Zusatz von Kaliumkarbonat zu Eisenvitriollösung.

Eisenchlorür (Ferrochlorid), $FeCl_2$, und **Eisenchlorid (Ferrichlorid),** $FeCl_3$.

Ersteres entsteht beim Auflösen von Eisen in Salzsäure, letzteres beim Erhitzen des Metalles im Chlorstrome oder beim Auflösen desselben in

Königswasser. Eisenchlorür löst sich in Wasser mit hellgrüner, Eisenchlorid mit rotbrauner Farbe. Eisenchloridlösung findet Anwendung in der Medizin.

Bedeutung des Eisens für die Pflanzen und Tiere.

Das Eisen, wenngleich nur in geringer Menge in den Pflanzen vorkommend, ist doch ein unentbehrlicher Nährstoff derselben. Insbesondere ist es notwendig zur normalen Ausbildung des Chlorophylls. Fehlt den Pflanzen das Eisen, so werden die Blätter gelb und sind nicht mehr im stande, die Ernährung der Pflanzen zu vermitteln. Dieser krankhafte Zustand kann durch Begießen mit stark verdünnten Eisenlösungen gehoben werden. Da der Boden jedoch stets mehr als hinreichende Mengen von Eisenverbindungen enthält, so ist es nicht notwendig, demselben solche noch besonders zuzuführen.

Auch für den tierischen und menschlichen Organismus ist Eisen erforderlich. Bei den höheren Tieren findet man das Eisen insbesondere im Blut. Die rote Farbe der Blutkörperchen rührt von einer eisenhaltigen Verbindung, dem Hämoglobin, her, welches bei der Atmung eine überaus wichtige Rolle spielt. Die als Bleichsucht bezeichnete Krankheit beruht auf einer mangelhaften Entwicklung des Blutfarbstoffes; sie kann durch eisenhaltige Arzneimittel beseitigt werden. Gewöhnlich gelangt das Eisen durch die Nahrung in den Körper.

Nickel.

(Ni = 58,5.)

Von Cronstedt 1751 und Bergmann als eigentümliches Metall erkannt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Nickel findet sich gediegen nur im Meteoreisen, in Verbindung hauptsächlich mit Arsen als Kupfernickel, NiAs, und in gewissen Silikaten. Das Metall wird auf ziemlich umständliche Weise aus seinen Erzen abgeschieden. Es ist fast silberweiß, stark glänzend, magnetisch, läßt sich zu dünnem Blech auswalzen und zu Draht ausziehen. Spez. Gew. = 8,9. Hält sich an feuchter Luft lange unverändert. Wird von verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur schwierig, von verdünnter Salpetersäure hingegen leicht gelöst. Das Nickel findet namentlich in Form von Legierungen vielfache Anwendung. So besteht das Neusilber aus Nickel, Zink und Kupfer (s. S. 153). Die sog. Christofle-Waren bestehen aus einer ähnlichen Mischung, jedoch sind sie mit einem dünnen Überzuge von Silber versehen. Die deutschen Nickelmünzen enthalten 25 % Nickel und 75 % Kupfer. Oft überzieht man Gegenstände aus Eisen oder Messing mit einer dünnen Schicht von Nickel, um ihnen ein besseres Aussehen zu geben und sie vor Rost zu schützen.

Verbindungen. Denselben kommt im allgemeinen keine praktische Bedeutung zu. Zu den wichtigsten gehören Nickelsulfat (schwefelsaures Nickeloxydul, Nickelvitriol), $NiSO_4 + 7\,H_2O$, welches schön grüne (mit

Zinkvitriol isomorphe) Kristalle bildet, und Nickelchlorür, $NiCl_2$, welches man durch Eindampfen einer Lösung von Nickel in Salzsäure in grünen, wasserhaltigen Kristallen erhält, die durch Erwärmen gelb werden.

Kobalt.

(Co = 58,5.)

Von Brandt 1733 zuerst, jedoch in unreinem Zustande, von Wöhler und Liebig rein dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Kobalt kommt in geringer Menge gediegen im Meteoreisen, an Arsen oder Arsen und Schwefel gebunden in den Mineralien Speiskobalt, $CoAs_2$, und Glanzkobalt, CoAsS, vor. Aus letzteren wird das Metall ähnlich wie Nickel dargestellt. Es hat eine rötlich-stahlgraue Farbe, ist sehr dehnbar, magnetisch und schwer schmelzbar. Spez. Gew. = 8,5. Es findet keine praktische Anwendung.

Verbindungen. Durch Auflösen von Kobalt in verdünnter Schwefelsäure erhält man Kobaltsulfat (schwefelsaures Kobaltoxydul, Kobaltvitriol), $CoSO_4 + 7\,H_2O$, welches rote, monokline Kristalle bildet. Kobaltnitrat (salpetersaures Kobaltoxydul), $Co(NO_3)_2$, entsteht beim Lösen von Kobalt in verdünnter Salpetersäure; befeuchtet man Tonerde mit der roten Lösung und erhitzt sie, so erhält man eine schön blaue Masse (Thénards Blau). Wird Kobalt in Chlorgas erhitzt, so verwandelt es sich in wasserfreies Kobaltchlorür, $CoCl_2$, welches eine blaue, sublimierbare Masse darstellt, die mit 6 Molekülen Wasser rosenrote Kristalle liefert. Wird diesem Salze durch Erwärmen das Wasser entzogen, so wird es blau; beim Erkalten verschwindet infolge von Wasseraufnahme die blaue Farbe wieder (sympathetische Tinte). Kobaltsilikat (kieselsaures Kobaltoxydul) bildet in Verbindung mit Kaliumsilikat die schön blaue, Smalte genannte Farbe. Dieselbe wird durch Zusammenschmelzen gerösteter Kobalterze mit Glasmasse dargestellt.

Für die Pflanzen und Tiere haben Kobalt und Nickel keine Bedeutung, doch sind Nickelverbindungen ziemlich starke Gifte. Es ist deshalb nicht ratsam, Nickel und seine Legierungen zu Kochgeschirren und Eßgeräten zu verarbeiten.

Mangan.

(Mn = 54,5.)

Von Scheele 1774 als eigentümliches Metall erkannt und von Gahn 1807 im freien Zustande dargestellt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Mangan findet sich nicht gediegen, sondern nur in Verbindung, namentlich mit

Sauerstoff. Der Braunstein, das häufigste aller Manganerze, besteht aus Mangansuperoxyd, der Manganit aus Manganhydroxyd. Als Karbonat kommt das Mangan im Manganspat, als Schwefelmetall im Manganglanz vor. Außerdem ist es in bald größerer bald geringerer Menge in vielen Eisenerzen, Kalksteinen und Mineralquellen verbreitet; spurenweise findet es sich in manchen Pflanzen und im tierischen Organismus. Man erhält das Metall durch heftiges Glühen seiner Oxyde mit Kohlenpulver, bequemer durch die Anwendung des Goldschmidtschen Verfahrens (s. Aluminium). Es ist rötlichweiß, härter als Stahl, spröde, nicht magnetisch. Schmilzt erst bei etwa 1900°. Spez. Gew. = 8. An feuchter Luft oxydiert es sich weit schneller als Eisen und zersetzt das Wasser langsam schon bei gewöhnlicher, rascher in höherer Temperatur. Löst sich in verdünnten Säuren leicht auf. Das Metall findet nur in Form gewisser Legierungen praktische Anwendung. Spiegeleisen von sehr hohem Mangangehalt, sog. Ferromangan, wird in Hochöfen dargestellt und bei der Erzeugung von Bessemerstahl verwendet.

Verbindungen. Von den verschiedenen Oxyden des Mangans besprechen wir nur in Kürze Manganoxydul (nebst dem Hydroxydul), Mangansuperoxyd, Mangansäure und Übermangansäure. Außerdem verdienen Erwähnung Manganosulfat und Manganokarbonat.

Manganoxydul, MnO, und **Manganhydroxydul**, MnH_2O_2.

Ersteres wird als grünes Pulver durch Glühen von Manganokarbonat erhalten; es entsteht auch beim Glühen von Mangansuperoxyd im Wasserstoffstrome. Das Hydroxydul erhält man als weißen (an der Luft durch Oxydation rasch braun werdenden) Niederschlag durch Fällen löslicher Manganosalze mit Alkalien. Mn2 O3 m

Mangansuperoxyd, MnO_2,

findet sich in der Natur als Braunstein oder Pyrolusit in rhombischen Prismen oder in strahlig-kristallinischen bis dichten und erdigen Massen von schwarzgrauer Farbe. Dient zur Darstellung von Sauerstoff und Chlor, zum Färben des Glases und von Glasuren, anderseits zum Entfärben des grünen Glases (daher der Name Pyrolusit von πῦρ, Feuer, und λούω, wasche).

Mangansäure und **Übermangansäure.**

Erstere ist im freien Zustande nicht bekannt. Schmilzt man Braunstein mit Ätzkali bei Luftzutritt, so bildet sich eine dunkelgrüne Masse. Behandelt man dieselbe mit kaltem Wasser und läßt die tiefgrüne Lösung

unter der Luftpumpe verdunsten, so erhält man fast schwarze Kristalle von Kaliummanganat (mangansaurem Kali), K_2MnO_4 (isomorph mit K_2SO_4). Setzt man die grüne Lösung der Luft aus, so geht ihre Farbe allmählich in Rot über. Dieser Farbenwechsel beruht auf der Bildung eines neuen Salzes, des Kaliumpermanganats oder übermangansauren Kalis, $KMnO_4$; er kann durch Einleiten von Kohlendioxyd beschleunigt werden ($3\ K_2MnO_4 + 2\ CO_2 = 2\ KMnO_4 + MnO_2 + 2\ K_2CO_3$). Stärkere Säuren färben die grüne Lösung sofort rot. Das Kaliumpermanganat bildet kristallisiert tiefrote Nadeln. Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelsäure läßt sich daraus Manganheptoxyd (Übermangansäure-Anhydrid), Mn_2O_7, als eine schwarzgrüne, ölige, explosive Flüssigkeit abscheiden, welche so energisch Sauerstoff abgibt, daß Weingeist, Papier usw. sich bei Berührung damit (unter Explosion) entzünden.

In der Übermangansäure und dem Manganheptoxyd tritt das Mangan als siebenwertiges Element auf. Das Mangan zeigt also in seinen verschiedenen Verbindungen einen auffallenden Wechsel der Valenz (vgl. S. 137).

Manganosulfat (schwefelsaures Manganoxydul), $MnSO_4$,

bildet sich beim Auflösen von Manganokarbonat in verdünnter Schwefelsäure oder beim Erhitzen von Braunstein mit konzentrierter Säure. Kristallisiert aus wässeriger Lösung mit 7 Molekülen Wasser in rosenroten (mit Eisenvitriol isomorphen) Kristallen (Manganvitriol).

Manganokarbonat (kohlensaures Manganoxydul), $MnCO_3$,

findet sich als Manganspat (isomorph mit Spateisenstein) sowie nicht selten in kohlensäurehaltigen Wassern gelöst. Man erhält die Verbindung als weißen Niederschlag durch Fällen eines Manganosalzes mit Natriumkarbonat.

Chrom.

(Cr = 52.)

Wurde 1797 von Vauquelin entdeckt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Ziemlich seltenes, hauptsächlich im Chromeisenstein, $FeO \cdot Cr_2O_3$, vorkommendes Metall. Wird erhalten durch Glühen von Chromchlorid, $CrCl_3$, mit Natrium oder Zink, bequemer durch Reduktion von Chromoxyd, Cr_2O_3, mit Aluminium nach dem Goldschmidtschen Verfahren. Das Chrom besitzt eisenähnliche Farbe, ist spröde, hart und sehr schwer schmelzbar. Spez. Gew. = 6,8. Löst sich in Salzsäure mit blauer Farbe. Findet in Legierungen mit Eisen technische Verwendung.

Verbindungen. Die Verbindungen des Chroms sind in mancher Hinsicht denen des Eisens und Mangans ähnlich. Sie zeichnen sich fast sämtlich durch eine lebhafte Färbung aus, welchem Umstande das Chrom (χρῶμα, Farbe) seinen Namen verdankt.

Chromoxyd, Cr_2O_3, kann in kleinen, glänzend schwarzgrünen Kristallen erhalten werden, die mit dem (hexagonal kristallisierenden) Eisen- und Aluminiumoxyd isomorph sind. Chromhydroxyd, CrH_3O_3, bildet sich als blaugrüner Niederschlag, wenn man die Lösung eines Chromi-, d. i. Chromoxydsalzes mit Salmiakgeist versetzt. Der Niederschlag löst sich in verdünnter Schwefelsäure leicht auf unter Bildung von Chromisulfat (schwefelsaurem Chromoxyd), $Cr_2(SO_4)_3$. Diese Verbindung liefert mit Kaliumsulfat ein dunkelviolett gefärbtes Doppelsalz $Cr_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24\,H_2O$ [oder $CrK(SO_4)_2 + 12\,H_2O$], welches dem Kalium-Aluminiumalaun entsprechend zusammengesetzt ist und wie dieser in Oktaedern kristallisiert; man bezeichnet es deshalb als Kalium-Chromalaun.

Glüht man Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter und laugt die geglühte Masse mit Wasser aus, so erhält man eine gelbe Lösung von Kaliumchromat (chromsaurem Kali), K_2CrO_4. Das Salz kristallisiert in denselben Formen wie Kaliumsulfat und Kaliummanganat. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu seiner Lösung wird es in gelbrotes Kaliumdichromat (zweifach chromsaures Kali), $K_2Cr_2O_7$, übergeführt:

Korrin Deformert

$$2\,K_2CrO_4 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + K_2Cr_2O_7 + H_2O.$$

Versetzt man eine Lösung des letzteren Salzes mit viel konzentrierter Schwefelsäure, so kristallisiert beim Erkalten Chromtrioxyd (Chromsäure-Anhydrid), CrO_3, in dunkelroten Nadeln. Diese Verbindung wirkt energisch oxydierend; beim Erhitzen zerfällt sie in Chromoxyd und Sauerstoff.

Eine landwirtschaftliche Bedeutung kommt dem Chrom und Mangan nicht zu.

Reaktionen. Lösliche Ferrosalze geben mit Alkalien einen weißen, bald grün und zuletzt braunrot werdenden Niederschlag, mit Schwefelammonium schwarzes Schwefeleisen, mit rotem Blutlaugensalz [Ferricyankalium, $K_3Fe(CN)_6$] eine blaue Fällung. In Ferrisalzlösungen rufen Alkalien einen rotbraunen, Schwefelammonium einen schwarzen, gelbes Blutlaugensalz [Ferrocyankalium, $K_4Fe(CN)_6$] einen blauen Niederschlag hervor.

Lösliche Nickelsalze geben mit Alkalien grünes Nickelhydroxydul, Kobaltsalze einen blauen Niederschlag, welcher beim Kochen in rosenrotes Kobalthydroxydul übergeht. Kobaltverbindungen färben die Boraxperle prachtvoll blau.

Alkalien erzeugen in den Lösungen der Manganosalze einen weißen, an der Luft braun werdenden Niederschlag von Manganhydroxydul, Schwefelammonium einen fleischroten von Schwefelmangan. Die Boraxperle wird durch Manganverbindungen violett gefärbt. Mit Salpeter erhitzt, liefern dieselben eine grüne, in Wasser lösliche Schmelze.

Lösliche Chromisalze geben mit Alkalien eine graugrüne Fällung von CrH_3O_3, welche in Kalilauge löslich ist. Chromverbindungen färben die Boraxperle smaragdgrün; mit Salpeter geschmolzen geben sie gelbes Kaliumchromat. In den Lösungen der chromsauren Salze (Chromate) ruft Bleiacetat (essigsaures Bleioxyd) einen intensiv gelben Niederschlag von $PbCrO_4$ hervor.

XI. Kupfergruppe.

Atomgewicht.	Name, Zeichen.	Einige entsprechende Verbindungen.				
63	Kupfer Cu	Kupferoxyd CuO	Kupferoxydul Cu_2O	Schwefelkupfer CuS	Kupferchlorid $CuCl_2$	Cuprisulfat (Kupfersulfat) $CuSO_4$
198,5	Quecksilber Hg	Quecksilberoxyd HgO	Quecksilberoxydul Hg_2O	Schwefelquecksilber HgS	Quecksilberchlorid $HgCl_2$	Mercurisulfat $HgSO_4$
205,5	Blei Pb	Bleioxyd PbO	Bleisuboxyd Pb_2O	Schwefelblei PbS	Chlorblei $PbCl_2$	Bleisulfat $PbSO_4$

Die Metalle Kupfer, Quecksilber und Blei sind zwei- bzw. einwertig (das Blei erscheint in gewissen Verbindungen vierwertig). Kupfer und Quecksilber kommen häufiger, Blei nur ausnahmsweise gediegen, alle drei hauptsächlich in Form von Schwefelverbindungen vor. Zu Sauerstoff haben sie geringere Verwandtschaft als die Elemente der Eisengruppe, weshalb ihre Oxyde leicht reduzierbar sind. Erhitzt man die Schwefelverbindungen mit den Oxyden, so bildet sich Schwefeldioxyd, und die Metalle werden frei. Auf Wasser wirken letztere selbst in der Glühhitze nicht merklich zersetzend ein. Von Salpetersäure werden sie leicht gelöst, nicht hingegen von Salzsäure. Schwefelsäure verwandelt sie in der Hitze unter Entwicklung von Schwefeldioxyd in Sulfate. Während die Oxyde verhältnismäßig starke Basen sind, besitzen die Oxydule nur sehr schwache basische Eigenschaften. Bleisuboxyd verhält sich indifferent (weder als Basis noch als Säure). Die Benennung der jenen Oxyden entsprechenden Salze (des Kupfers und Quecksilbers) gleicht der bei den Elementen der Eisengruppe gebräuchlichen, z. B. Mercurosulfat (schwefelsaures Quecksilberoxydul), Hg_2SO_4, und Mercurisulfat (schwefelsaures Quecksilberoxyd), $HgSO_4$. — Kupfer und Quecksilber zeigen untereinander größere Ähnlichkeit als mit Blei, welch letzteres in seinen Verbindungen dem Baryum und Strontium auffallend nahesteht. Bleisulfat und Bleikarbonat (beide unlöslich) sind mit den entsprechenden Salzen des Baryums und Strontiums isomorph. — Zink und Eisen fällen Kupfer, Quecksilber und Blei in metallischem Zustande aus ihren Lösungen.

Kupfer.

(Cu = 63.)

Cuprum von der Insel Cypern, die den Griechen viel Kupfer lieferte. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Kupfer findet sich nicht selten gediegen, häufiger verbunden in Erzen: Rotkupfererz (Kupferoxydul), Malachit

(Cuprikarbonat), Kupferglanz (Halb-Schwefelkupfer, Cu_2S), Buntkupfererz (Schwefelkupfer mit Schwefeleisen), insbesondere im Kupferkies (gleichfalls Schwefelkupfer mit Schwefeleisen, $Cu_2S \cdot Fe_2S_3$, jedoch weniger reich an Kupfer als Buntkupfererz). Der Kupferkies ist wegen seines häufigen Vorkommens das wichtigste Kupfererz. Durch Verwitterung des Schwefelkupfers entsteht der Kupfervitriol, welcher sich gelöst in den Grubenwassern derjenigen Gruben findet, welche Kupferkies oder andere schwefelkupferhaltige Erze führen.

Darstellung. Kupfer wird gewonnen: 1. aus Rotkupfererz und Malachit durch Reduktion mit Kohle, 2. aus den Kupfervitriol enthaltenden Grubenwassern durch Fällen mit Eisen (Zementkupfer), 3. aus Kupferkies und Buntkupfererz durch wiederholtes Rösten und darauffolgendes Niederschmelzen mit Kohle und schlackebildenden Zuschlägen. Dabei geht das Eisen als Ferrosilikat in die Schlacke, während sich der sog. Kupferstein (im wesentlichen ein Gemenge von Schwefelkupfer und Kupfer) abscheidet. Letzterer wird in gleicher Weise wiederholt geröstet und niedergeschmolzen, wodurch man Schwarzkupfer (mit über 90 % Kupfer) erhält. Dieses wird endlich durch längeres Schmelzen vor dem Gebläse von den sich oxydierenden fremden Stoffen fast gänzlich befreit (Garkupfer). In neuerer Zeit laugt man auch die sauerstoffhaltigen oder die gerösteten schwefelhaltigen Erze mit verdünnter Schwefelsäure bzw. Ferrisulfatlösung aus und fällt aus der erhaltenen Kupferlösung das Kupfer mittels Eisen. Sehr rein erhält man das Metall durch weitere Verarbeitung von Garkupfer auf elektrolytischem Wege.

Eigenschaften. Eigentümlich braunrotes, stark glänzendes, sehr geschmeidiges und dehnbares Metall; spez. Gew. = 8,9. Schmilzt bei etwa 1100° und kristallisiert beim Erstarren in Würfeln und Oktaedern. An der Luft läuft es gelb bis braun an, bei starkem Erhitzen überzieht es sich mit einer schwarzen Schicht von Oxyd. Wird es dem Wasser und der Luft gleichzeitig ausgesetzt, so bedeckt es sich allmählich mit grünem Cuprikarbonat (Grünspan). Dieser Vorgang wird sehr begünstigt durch Benetzen des Metalles mit sauren Flüssigkeiten, Fetten oder kochsalzhaltigem Wasser. Von heißer konzentrierter Schwefelsäure wird das Metall in Cuprisulfat (Kupfervitriol), von Salpetersäure in Cuprinitrat übergeführt, während es von Salzsäure nicht angegriffen wird. — Das Kupfer eignet sich im unvermischten Zustande nicht zu Gußwaren, indem es poröse und blasige Güsse liefert. Wohl aber läßt es sich kalt durch Hämmern in beliebige Formen bringen, d. h. treiben. Auch kann man es zu Platten auswalzen, welche zur Verfertigung großer Kessel sowie als Kupferstichplatten dienen. Bekannt ist seine Anwendung zum Prägen von Münzen.

Da das Kupfer von allen Gebrauchsmetallen den elektrischen Strom bei weitem am besten leitet, so findet es beständig wachsende Verwendung für elektrische Leitungen, Kabel und Dynamomaschinen. Sehr wichtig sind auch die zur Herstellung von Gußwaren benutzten Legierungen des Kupfers: Messing enthält 70 % Kupfer und 30 % Zink, Glockenspeise 78 % Kupfer und 22 % Zinn, Neusilber 60 % Kupfer, 10 % Nickel und 30 % Zink; die Statuenbronze besteht aus Kupfer, Zinn (auch wohl etwas Blei) und Zink.

Höchst überraschend ist die neueste Entdeckung Ramsays, nach welcher sich in einer ganz reinen Lösung von Kupfersulfat oder -nitrat, nachdem dieselbe eine gewisse Zeit mit der Emanation des Radiums (S. 120) in Berührung war, durch spektroskopische Untersuchung die Gegenwart von Lithium nachweisen ließ. Sehr schwach, aber deutlich, wurde die rote Lithiumlinie (S. 121) beobachtet. Demnach wäre die von der Radiumemanation ausgehende Energie im stande, einen Zerfall der Kupferatome unter Bildung von Lithium zu veranlassen.

Verbindungen. Außer der wichtigsten Verbindung des Kupfers, dem Kupfervitriol, besprechen wir kurz Kupferoxyd (nebst -hydroxyd) und Kupferoxydul, Schwefelkupfer, Cuprikarbonat und Kupferchlorid.

Kupferoxyd, CuO, und **Kupferhydroxyd**, CuH_2O_2.

Ersteres entsteht als schwarzes Pulver beim Glühen von Kupfer an der Luft oder beim Glühen von Cuprinitrat (salpetersaurem Kupferoxyd). CuH_2O_2 wird durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol mit Kalilauge als weißlich blauer Niederschlag erhalten, welcher beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser in CuO übergeht. In wässerigem Ammoniak mit schöner blauer Farbe löslich.

Kupferoxydul, Cu_2O,

findet sich als Rotkupfererz in Oktaedern. Man erhält es als anfangs gelbes, zuletzt rotes Pulver beim Kochen einer mit Traubenzucker und überschüssiger Kalilauge versetzten Lösung von Kupfervitriol (Traubenzucker reduziert das zuerst entstehende Kupferoxyd zu Oxydul). Kupferoxydul färbt Glas intensiv rot.

Schwefelkupfer (Kupfersulfid), CuS,

wird als braunschwarzer Niederschlag durch Schwefelwasserstoff aus der Lösung eines Cupri-, d. i. Kupferoxydsalzes gefällt (S. 30). Halbschwefelkupfer (Kupfersulfür), Cu_2S, findet sich als Kupferglanz, welcher rhombisch kristallisiert, und bildet sich beim Erhitzen von Kupfer-

feile mit Schwefel. Der Kupferkies (meist verzerrte quadratische Kristalle, messinggelb, von bedeutend geringerer Härte wie der äußerlich ähnliche Schwefelkies) enthält Cu_2S neben Anderthalbfach-Schwefeleisen, Fe_2S_3.

Cupri- oder Kupferkarbonat (kohlensaures Kupferoxyd).

Während eine Verbindung $CuCO_3$ nicht bekannt ist, findet sich eine solche von der Formel $CuCO_3 + CuH_2O_2$ (basisches Cuprikarbonat) ziemlich häufig als Malachit in prachtvoll grünen Kristallen oder in strahligen bis dichten Massen. Der Malachit ist ein sehr geschätztes Kupfererz, dient aber auch zur Verfertigung von Vasen, Dosen, Ornamenten 2c. Der Grünspan, welcher sich an feuchter Luft auf Kupfer bildet, besteht ebenfalls aus $CuCO_3 + CuH_2O_2$. Künstlich erhält man diese Verbindung durch Fällen einer Lösung von Kupfervitriol mit Natriumkarbonat.

Cupri- oder Kupfersulfat (schwefelsaures Kupferoxyd, Kupfervitriol), $CuSO_4$,

wird erhalten durch Auflösen von Kupfer in heißer konzentrierter Schwefelsäure, im großen durch Rösten von Schwefelkupfer oder von schwefelhaltigen Kupfererzen und Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure. Kristallisiert aus seinen Lösungen in großen, schön blauen, unsymmetrisch gestalteten Kristallen (des triklinen Systems) von der Zusammensetzung $CuSO_4 + 5\,H_2O$ (blauer Vitriol). Dieselben werden beim Erhitzen unter Verlust des Kristallwassers weiß und zersetzen sich beim Glühen unter Hinterlassung von Kupferoxyd. Der Kupfervitriol findet Anwendung in der Färberei, zur Darstellung blauer und grüner Farben, in der Galvanoplastik und zum Konservieren des Holzes. Letztere Verwendung beruht darauf, daß der Kupfervitriol (wie die Kupferverbindungen überhaupt) ein starkes Gift ist und auch auf niedere Organismen (Pilze 2c.) zerstörend einwirkt. Man benutzt ihn deshalb auch zum Beizen (Vitrilen) des Saatweizens und (mit Kalk) zum Bespritzen der Reben.

Kupferchlorid (Cuprichlorid), $CuCl_2$.

Beim Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure erhält man eine grüne Flüssigkeit, aus welcher sich beim vorsichtigen Abdampfen Kristalle von der Zusammensetzung $CuCl_2 + 2\,H_2O$ ausscheiden. Dieselben lösen sich auch in Weingeist; die weingeistige Lösung brennt mit schön grüner Flamme.

Eine allgemeinere Bedeutung für die Pflanzen und Tiere besitzt das Kupfer nebst seinen Verbindungen nicht.

Quecksilber.

(Hg = 198,5.)

Hydrargyrum. — Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen, Darstellung und Eigenschaften. Das Quecksilber, ein ziemlich seltenes Metall, findet sich zuweilen gediegen, meist aber mit Schwefel verbunden als Zinnober. Aus letzterem wird es gewonnen, indem man denselben bei Luftzutritt erhitzt; dabei verbrennt der Schwefel zu SO_2, und die Quecksilberdämpfe werden in geeigneten Räumen oder Gefäßen verdichtet. — Das Quecksilber ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, es gefriert bei — 39° und siedet bei 357°. Spez. Gew. bei 0° = 13,6. Es ist silberweiß, stark glänzend, verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht, überzieht sich jedoch bei längerem Erhitzen an derselben mit rotem Quecksilberoxyd. Salpetersäure löst das Metall bei gewöhnlicher Temperatur leicht auf, konzentrierte Schwefelsäure erst beim Erhitzen. Von Salzsäure wird es nicht angegriffen. Mit andern Metallen bildet das Quecksilber Legierungen, welche Amalgame genannt werden. Quecksilber findet Anwendung zum Füllen von Barometern und Thermometern, Amalgame dienen zum Bestreichen des Reibzeugs der Elektrisiermaschine, zur Feuerversilberung und Feuervergoldung, zum Belegen der Spiegel usw. — Quecksilberdämpfe wirken, eingeatmet, giftig.

Verbindungen. Die wichtigsten derselben sind: Quecksilberoxyd, Schwefelquecksilber, Mercurinitrat, Quecksilberchlorid.

Quecksilberoxyd, HgO,

wird als rotes Pulver bei längerem Erhitzen von Quecksilber an der Luft, als gelbes durch Fällen der Lösung eines Mercuri-, d. i. Quecksilberoxydsalzes mit Kalilauge erhalten:

$$\underset{\text{Mercurinitrat.}}{Hg(NO_3)_2} + 2\,KHO = HgO + 2\,KNO_3 + H_2O.$$

Beim Glühen wird die Verbindung erst dunkelrot und zerfällt dann in Quecksilber und Sauerstoff. Quecksilberoxyd ist, wie alle Quecksilberverbindungen, ein heftiges Gift. — Quecksilberoxydul, Hg_2O, zerfällt leicht in HgO und Hg.

Schwefelquecksilber (Quecksilbersulfid), HgS,

findet sich als Zinnober, welcher in schön roten Kristallen des hexagonalen Systems, häufiger in derben Massen vorkommt. Reibt man Quecksilber und Schwefel zusammen, so erhält man schwarzes Schwefelquecksilber,

welches durch Sublimation in die rote Modifikation übergeführt werden kann. Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Mercurisalzes erhält man einen schwarzen Niederschlag von HgS.

Mercurinitrat (salpetersaures Quecksilberoxyd), $Hg(NO_3)_2$.

Dieses Salz bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in überschüssiger, erwärmter Salpetersäure. Farblose Kristalle, welche sich beim Erhitzen unter Hinterlassung von rotem Quecksilberoxyd zersetzen.

Quecksilberchlorid (Mercurichlorid, Sublimat), $HgCl_2$,

erhält man durch Sublimation einer Mischung von Mercurisulfat (schwefelsaurem Quecksilberoxyd), $HgSO_4$, und Chlornatrium:

$$HgSO_4 + 2\,NaCl = HgCl_2 + Na_2SO_4.$$

Es entsteht auch beim Auflösen von Quecksilberoxyd in Salzsäure. $HgCl_2$ stellt eine weiße, kristallinische, in Wasser lösliche Masse dar und ist eines der heftigsten Gifte. Verflüchtigt sich beim Erhitzen. Die Lösung gibt mit Eiweiß einen Niederschlag. Quecksilberchlorid findet Anwendung in der Medizin (desgleichen das in Wasser unlösliche Chlorür, Mercurochlorid, HgCl, auch Kalomel genannt), auch dient es als fäulniswidriges Mittel zum Konservieren von Pflanzen- und Tierstoffen.

Blei.

(Pb = 205,5.)

Plumbum. — Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Blei findet sich hauptsächlich mit Schwefel verbunden als Bleiglanz, seltener als Karbonat (Weißbleierz) und als Sulfat (Vitriolbleierz).

Darstellung. Das Metall wird aus Bleiglanz gewonnen, indem man denselben entweder mit Eisen zusammenschmilzt ($PbS + Fe = FeS + Pb$), oder indem man ihn erst an der Luft röstet und dann das (aus Bleioxyd, PbO, Bleisulfat, $PbSO_4$, und unverändertem Erz bestehende) Röstprodukt bei Luftabschluß erhitzt. Beim letzteren Erhitzen wird das Blei frei, indem folgende Zersetzungen stattfinden:

$$2\,PbO + PbS = 3\,Pb + SO_2,$$
$$PbSO_4 + PbS = 2\,Pb + 2\,SO_2.$$

Eigenschaften. Das Blei hat eine blaugraue Farbe und starken Metallglanz, läuft jedoch an der Luft unter Bildung von Bleisuboxyd, Pb_2O, grauschwarz an. Es ist sehr weich, abfärbend, ziemlich dehnbar und schmilzt bei 335°. Spez. Gew. 11,4. Gleichzeitig mit reinem (oder weichem) Wasser und Luft in Berührung wird das Blei rasch angegriffen;

das Wasser löst etwas Bleihydroxyd auf. Da letzteres (wie die meisten Bleiverbindungen) giftig ist, so muß man bei Anwendung von Bleiröhren zu Wasserleitungen usw. auf die Beschaffenheit des Wassers achten (hartes Wasser ist nur von sehr geringer Einwirkung auf Blei). Während sich das Metall in Salpetersäure leicht auflöst, wird es von Schwefelsäure und Salzsäure nur ganz wenig angegriffen, da Bleisulfat und Chlorblei fast unlöslich sind und daher das Blei mit einem schützenden Überzuge bedecken. Essigsäure (Essig) löst Blei und Bleioxyd auf (Vorsicht notwendig beim Gebrauch bleihaltiger bzw. mit Bleiglasur versehener Geschirre). Das Blei findet vielfache Anwendung zur Herstellung von Röhren, Schwefelsäurepfannen, zum Gießen von Kugeln und Schrot, zum Befestigen eiserner Haken in Stein. Die Buchdruckerlettern bestehen aus einer Legierung von Blei, Antimon und Zinn.

Verbindungen. Wir besprechen: Bleioxyd (Bleihydroxyd), Bleisuperoxyd (Mennige), Schwefelblei, das Nitrat, Sulfat und Karbonat des Bleis, Chlorblei.

Bleioxyd (Bleiglätte), PbO,

ein gelbes, leicht schmelzbares Pulver, entsteht beim Schmelzen von Blei unter Luftzutritt, bildet sich auch beim Glühen von Bleikarbonat. Wird beim Erhitzen mit Kohle leicht zu metallischem Blei reduziert. Bleioxyd mit Quarz und Soda oder Pottasche zusammengeschmolzen liefert ein farbloses Glas (Blei- oder Flintglas), welches sich durch bedeutendes Lichtbrechungsvermögen auszeichnet.

Bleihydroxyd, PbH_2O_2, entsteht als weißer Niederschlag bei Zusatz von Kali oder Natron zur Lösung eines Bleisalzes; es ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich und zerfällt beim Glühen in PbO und H_2O.

Bleisuperoxyd, PbO_2,

erhält man durch Erwärmen von Mennige (s. unten) mit verdünnter Salpetersäure. Braunes Pulver, welches beim Erhitzen in Bleioxyd und Sauerstoff zerfällt. Man setzt es wohl der Zündmasse der Streichhölzer zu. PbO_2 vereinigt sich mit Schwefeldioxyd zu Bleisulfat, $PbSO_4$. — Mennige, $Pb_3O_4 = PbO_2 \cdot 2\,PbO$, bildet sich beim Erhitzen von Bleioxyd an der Luft. Hochrot, dient als Malerfarbe. Beim Erwärmen mit Salpetersäure liefert die Mennige PbO_2 und Bleinitrat $Pb(NO_3)_2$.

Schwefelblei (Bleisulfid), PbS,

findet sich natürlich als Bleiglanz, welcher regulär, meist im Würfel, kristallisiert. Ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei entsteht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösung eines Bleisalzes (S. 30).

Bleinitrat (salpetersaures Bleioxyd), $Pb(NO_3)_2$.

Dieses Salz bildet sich beim Auflösen von Blei in Salpetersäure und kristallisiert aus seiner Lösung in weißlichen, durchscheinenden Oktaedern.

Bleisulfat (schwefelsaures Bleioxyd), $PbSO_4$,

findet sich als Vitriolbleierz in stark glänzenden, rhombischen Kristallen und wird künstlich als weißer Niederschlag durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Schwefelsäure erhalten.

Bleikarbonat (kohlensaures Bleioxyd), $PbCO_3$,

das wichtigste Bleisalz, findet sich im Mineralreiche als rhombisch kristallisierendes (mit Aragonit isomorphes) Weißbleierz und wird, verbunden mit wechselnden Mengen von Bleihydroxyd, als weißer Niederschlag durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Natriumkarbonat erhalten. Das als Anstrichfarbe benutzte Bleiweiß ist ebenfalls eine solche Verbindung. Man stellt es dar, indem man Bleiacetat (essigsaures Bleioxyd) durch Kohlendioxyd zersetzt.

Chlorblei (Bleichlorid), $PbCl_2$,

wird durch Fällen eines Bleisalzes mit Salzsäure oder Kochsalz als weißer, kristallinischer Niederschlag erhalten. Löst sich in kaltem Wasser nur wenig, in heißem ziemlich reichlich. Schmilzt beim Erhitzen und erstarrt zu einer hornähnlich durchscheinenden Masse (Hornblei).

Reaktionen. Eisen scheidet aus Kupferlösungen metallisches Kupfer aus, Schwefelwasserstoff fällt schwarzes Schwefelkupfer, Kalilauge gibt blaues CuH_2O_2, welches sich beim Erhitzen in schwarzes CuO verwandelt. Ammoniaklösung erzeugt einen grünlichblauen, im Überschuß des Fällungsmittels mit dunkelblauer Farbe löslichen Niederschlag. Die Weingeistflamme wird durch Kupfersalze grünblau gefärbt.

Kupfer und Eisen scheiden aus Quecksilberlösungen das Metall ab. Auch beim Erhitzen von Quecksilberverbindungen mit Soda in einer Glasröhre wird Quecksilber frei. Schwefelwasserstoff fällt aus Quecksilberlösungen schwarzes Schwefelquecksilber. Die löslichen Mercurisalze geben mit Kali einen gelben Niederschlag von HgO.

Blei wird aus seinen Lösungen durch Zink metallisch ausgeschieden. Bleiverbindungen geben mit Soda auf Kohle vor dem Lötrohr eine dehnbare Bleikugel und einen gelben Beschlag. In der Lösung eines Bleisalzes gibt Kali einen weißen, Schwefelwasserstoff einen schwarzen, Schwefelsäure einen weißen und Kaliumchromat einen gelben Niederschlag.

XII. Gruppe der edeln Metalle.

Silber. Gold. Platin.

Als edle Metalle bezeichnet man eine Reihe von Elementen, welche sich sämtlich gediegen in der Natur finden und sich namentlich in ihrem Verhalten gegen Sauerstoff ähnlich sind. Die wichtigsten derselben sind

Silber, Gold und Platin. Man nennt sie edle Metalle, weil sie in Berührung mit feuchter Luft ihren Glanz behalten und sich überhaupt nicht direkt mit gewöhnlichem Sauerstoff verbinden. Wasser zersetzen sie selbst in der Glühhitze nicht. Ihre Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Im übrigen zeigen die edeln Metalle keine chemische Ähnlichkeit. Silber ist einwertig, Gold in den hier zu erwähnenden Verbindungen drei- und Platin vierwertig. Silber wird von Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure, Gold und Platin von Königswasser aufgelöst.

Silber.

(Ag = 107.)

Argentum. — Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Silber findet sich nicht selten gediegen, hauptsächlich jedoch verbunden mit Schwefel. Aus Schwefelsilber, Ag_2S, besteht der Silberglanz, welcher auch oft gemischt mit Bleiglanz vorkommt. Schwefelsilber bildet mit Schwefelarsen oder Schwefelantimon das lichte und das dunkle Rotgiltigerz ($3\,Ag_2S \cdot As_2S_3$ und $3\,Ag_2S \cdot Sb_2S_3$). Die Fahlerze, welche neben Schwefelantimon (und Schwefelarsen) Schwefelkupfer, Schwefeleisen usw. enthalten, sind manchmal ziemlich reich an Ag_2S.

Darstellung. Einige Methoden der Gewinnung des Silbers aus seinen Erzen sind folgende. Die bleifreien Erze röstet man für sich oder mit Kochsalz. Im ersteren Falle bildet sich Silbersulfat, welches durch heißes Wasser ausgezogen werden kann; im letzteren Falle entsteht Chlorsilber, welches sich in warmer Kochsalzlösung auflöst. Aus den silberhaltigen Lösungen fällt man das Silber durch Zusatz von metallischem Kupfer, welches das Silber verdrängt. Auch kann das Chlorsilber durch andere Metalle, wie Eisen, in metallisches Silber übergeführt werden. Aus dem silberhaltigen Bleiglanz wird das Silber abgeschieden, indem man daraus zuerst sog. Werkblei, welches das Silber beigemischt enthält, darstellt und dieses auf dem Treibherde vor dem Gebläse so lange erhitzt, bis alles Blei oxydiert und als geschmolzene Bleiglätte abgeflossen ist, wobei das Silber mit blanker Oberfläche zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Silber ist sehr weiß, von ausgezeichnetem Glanz, weicher als Kupfer, sehr geschmeidig und dehnbar. Spez. Gew. = 10,5. Schmilzt bei etwa 1000°, ohne sich im geringsten zu oxydieren. An der Luft geschmolzen, absorbiert es etwa sein 22faches Volumen Sauerstoff, den es aber beim Erkalten unter eigentümlichem Spritzen (Spratzen) wieder abgibt. An schwefelwasserstoffhaltiger Luft schwärzt es sich unter

Bildung von Schwefelsilber. Zersetzt Wasser nicht und wird von Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, aber von kalter Salpetersäure und heißer konzentrierter Schwefelsäure unter Bildung der betreffenden Salze leicht gelöst.

Das Silber wird bekanntlich benutzt zum Prägen von Münzen, zur Anfertigung von Hausgerätschaften und Schmuckgegenständen, wobei jedoch seine geringe Härte durch einen Zusatz von Kupfer erhöht wird. Unedle Metalle oder Legierungen, wie Kupfer, Neusilber u. a., überzieht man wohl mit einer Schicht von Silber, um ihnen Ansehen und Eigenschaften des Silbers zu geben (galvanische Versilberung, Christoflewaren). Die Silbermünzen enthalten jetzt meist 90 % Silber und 10 % Kupfer. Den sog. Feingehalt einer Silberlegierung drückt man in der Regel nach Tausendsteln derselben aus.

Verbindungen. Da das Silber einwertig ist, so kommen seinen Verbindungen Formeln zu, welche den Formeln der Verbindungen der Alkalimetalle entsprechen. Die Silbersalze sind sogar mit den entsprechenden Salzen der Metalle Kalium und Natrium mehrfach durch Isomorphismus verbunden.

Wir besprechen nur Silberoxyd, Schwefelsilber, Silbernitrat und Chlorsilber (nebst Brom- und Jodsilber).

Silberoxyd, Ag_2O,

wird durch Fällen einer Lösung von Silbernitrat mit Kalilauge als braunes Pulver erhalten. Verliert beim Glühen, im direkten Sonnenlichte schon bei gewöhnlicher Temperatur, seinen Sauerstoff.

Schwefelsilber (Silbersulfid), Ag_2S,

findet sich natürlich als Silberglanz in grauschwarzen Kristallen des regulären Systems (Würfel, Oktaeder). Wird künstlich durch Fällung von Silbersalzen mit Schwefelwasserstoff als schwarzes Pulver erhalten.

Silbernitrat (salpetersaures Silberoxyd), $AgNO_3$,

entsteht beim Auflösen von Silber in Salpetersäure und wird beim Verdampfen der Lösung in farblosen, rhombischen Tafeln erhalten. Schmilzt ohne Zersetzung und erstarrt wieder kristallinisch. Geschmolzenes und in Stängelchen gegossenes Silbernitrat findet unter dem Namen „Höllenstein" als Ätzmittel in der Medizin Anwendung. Das Salz wird auch in bedeutender Menge in der Photographie benutzt.

Chlorsilber (Silberchlorid), AgCl,

findet sich als Hornsilber in Würfeln. Fügt man Salzsäure oder ein lösliches Chlormetall (z. B. Kochsalz) zu einer Silbersalzlösung, so entsteht ein weißer, käsiger Niederschlag von AgCl, welcher sich in Salmiakgeist leicht auflöst. Auch in einer Lösung von Natriumthiosulfat (unterschwefligsaurem Natron) löst sich derselbe auf. Chlorsilber schmilzt beim Erhitzen und erstarrt wieder zu einer hornartigen Masse. Unter Einwirkung des Sonnenlichtes färbt es sich erst violett, dann schwarz. Deshalb wird es zur Herstellung der photographischen (positiven) Papierbilder benutzt. — Bromsilber (Silberbromid), AgBr, und Jodsilber (Silberjodid), AgJ, welche bei Zusatz von Brom- oder Jodkalium zu einer Silbersalzlösung als gelbliche Niederschläge entstehen, sind ebenfalls lichtempfindlich und dienen zur Herstellung der photographischen (negativen) Bilder auf Glas- und Celluloidplatten.

Gold.

(Au = 195,5.)

Aurum. — Schon in den ältesten Zeiten bekannt.

Das Gold findet sich fast ausschließlich gediegen, jedoch stets mit mehr oder weniger Silber (bis 40 %) legiert. Es kommt sehr verbreitet, aber nur selten in größerer Menge vor, und zwar 1. auf seiner ursprünglichen Lagerstätte, fast immer an Quarz gebunden, auf Gängen, Lagern oder eingesprengt in verschiedenen Gebirgsarten, oder 2. als sog. Waschgold in den Goldseifen (aufgeschwemmtes, aus der Zerstörung des ursprünglichen goldhaltigen Gesteins hervorgegangenes Land) und im Sande vieler Flüsse. Bekannte Fundorte sind: Ungarn, Siebenbürgen, Ural, Alaska, Kalifornien, Mexiko, Brasilien, Australien, Südafrika. Das Metall wird entweder durch Auswaschen des goldhaltigen Sandes oder aus dem goldhaltigen Quarz in der Weise gewonnen, daß man denselben mahlt und mit gewissen das Gold lösenden Flüssigkeiten (Chlorwasser, Cyankaliumlösung) auslaugt; aus der so erhaltenen Lösung wird das Gold durch reduzierende Substanzen oder elektrolytisch gefällt. Auch kann man den mit Wasser aufgeschwemmten Goldsand oder den feingemahlenen Goldquarz mit Quecksilber behandeln, wobei sich Goldamalgam bildet; letzteres hinterläßt beim Abdestillieren des Quecksilbers das Gold.

Um das Gold von beigemengtem Silber zu trennen, kann man es mit konzentrierter Schwefelsäure behandeln, welche nur das Silber löst, oder mit Königswasser, worin sich Gold löst, während Chlorsilber zurückbleibt. Aus der Lösung fällt man das Gold mit Eisenvitriol.

Das Gold besitzt eine eigentümliche gelbe Farbe und starken Glanz, ist das dehnbarste und geschmeidigste Metall, etwas weicher als Silber. Deshalb legiert man das zu verarbeitende Gold stets mit Silber oder Kupfer, wobei es seine Geschmeidigkeit behält (die deutschen Goldmünzen bestehen aus 900 Teilen Gold und 100 Teilen Kupfer). Spez. Gew. = 19,3. Schmilzt bei etwa 1050° und verdampft im Knallgasgebläse. An der Luft verändert es sich auch im geschmolzenen Zustande nicht. Die mit Königswasser bereitete Auflösung des Metalles enthält Goldchlorid, $AuCl_3$, welches beim Eindampfen der Lösung als eine rote, zerfließliche Kristallmasse erhalten wird. Es färbt die Haut dunkelblaurot. Vermischt man eine Auflösung von Goldchlorid mit Natriumkarbonat und kocht, so scheidet sich gelbes Goldhydroxyd, AuH_3O_3, aus, welches durch Trocknen bei 100° in braunes Goldoxyd, Au_2O_3, übergeht. Letzteres zerfällt beim Erhitzen auf 250° in Gold und Sauerstoff.

Platin

(Pt = 193,5)

wurde in der Mitte des 18. Jahrhunderts zuerst aus Südamerika nach Europa gebracht und dort von Wollaston und Scheffer als ein eigentümliches Metall erkannt.

Platin findet sich fast nur gediegen, jedoch niemals rein, sondern stets vermischt mit mehr oder weniger Eisen, etwas Kupfer und den seltenen sog. Platinmetallen (Palladium, Ruthenium, Rhodium, Osmium, Iridium). Hauptfundorte sind: die Ost- und Westseite des Urals, San Domingo, Kalifornien, Borneo. Das Platin ist weiß mit einem Stich ins Graue, geschmeidig und dehnbar; spez. Gew. = 21,5. Schmilzt erst im Knallgasgebläse. Verändert sich an der Luft selbst bei heftigem Glühen nicht; wird nur von Königswasser gelöst. Wegen seiner Beständigkeit findet das Platin wichtige Anwendung zur Herstellung von Draht und Blech, sowie von Schalen und Tiegeln für chemische und physikalische Zwecke. Auch benutzt man es zu Destillationsapparaten für Schwefelsäurefabriken sowie als Elektrodenmaterial in elektrolytischen Betrieben.

Die Verwandtschaft des Platins zu andern Elementen ist im allgemeinen gering; infolgedessen zersetzen sich seine sämtlichen Verbindungen (ebenso wie die des Goldes) beim Erhitzen. Beim Auflösen von Platin in Königswasser erhält man Platinchlorid, $PtCl_4$, welches (verbunden mit zwei Molekülen Salzsäure) eine rotbraune, kristallinische, zerfließliche Masse bildet. Fügt man Platinchlorid zur konzentrierten Lösung eines Kaliumsalzes, so schlägt sich Kaliumplatinchlorid, $2\,KCl \cdot PtCl_4$, als zitronengelbes, schweres Pulver nieder. Beim Vermischen einer Salmiak-

lösung mit Platinchlorid erhält man einen gleichfalls gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid oder Platinsalmiak, $2\,NH_4Cl \cdot PtCl_4$. Platinsalmiak zersetzt sich leicht beim Erhitzen und hinterläßt sehr poröses metallisches Platin von grauer Farbe, welches man als Platinschwamm bezeichnet. Der Platinschwamm besitzt in hohem Grade die Eigenschaft, Gase, namentlich Sauerstoff, in bedeutender Menge zu absorbieren und dadurch die Vereinigung derselben mit andern Gasen oder Dämpfen zu begünstigen. So bewirkt derselbe in Berührung mit Wasserstoff- und Sauerstoffgas die augenblickliche Vereinigung beider zu Wasser. Ebenso verbindet sich gasförmiges Schwefeldioxyd bei Gegenwart von glühendem Platinschwamm mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxyd. Der in der Schwefelsäurefabrikation (S. 33) benutzte Platinasbest wird hergestellt, indem man langfaserigen Asbest (S. 124) in eine Lösung von Platinchlorid und hierauf in eine Salmiaklösung legt; durch Erhitzen wird dann der entstandene Platinsalmiak zerstört und ein mit Platinschwamm durchsetzter Asbest erhalten.

Reaktionen. Aus Silberlösungen scheiden Zink und Kupfer metallisches Silber ab. Kalilauge fällt braunes Silberoxyd, Schwefelwasserstoff schwarzes Schwefelsilber, Salzsäure weißes Chlorsilber (löslich in Salmiakgeist).

In einer Goldchloridlösung ruft Schwefelwasserstoff einen schwarzen Niederschlag von Schwefelgold, Eisenvitriol einen braunen von metallischem Gold hervor.

Platinchlorid gibt mit Schwefelwasserstoff braunes Schwefelplatin, mit Chlorkalium gelbes Kaliumplatinchlorid; Zink fällt aus der Lösung metallisches Platin.

K_2PtCl_6 Kalilösung + Platinlösung

Das periodische System der Elemente.

Bei der Besprechung gewisser natürlicher Gruppen von Elementen wurde schon darauf hingewiesen, daß sich in Bezug auf die Atomgewichte dreier solcher Elemente eine Gesetzmäßigkeit darin zeigt, daß das Atomgewicht des mittleren Elementes annähernd das arithmetische Mittel aus den Atomgewichten der beiden ihm benachbarten Elemente darstellt. Die in einer solchen Beziehung zueinander stehenden Elemente bilden eine sog. Triade, z. B.:

Chlor[1]	35	44,5	Kalium	39	46	Calcium	40	47
Brom	79,5		Rubidium	85		Strontium	87	
Jod	126	46,5	Cäsium	132	47	Baryum	136,5	49,5

[1] Wir bedienen uns auch hier der abgerundeten Atomgewichte.

Wie man sieht, sind die Differenzen zwischen zwei aufeinander folgenden Zahlen zwar einander ähnlich, aber nicht völlig gleich; in jeder Triade ist die Differenz zwischen dem ersten und zweiten Gliede etwas kleiner als die Differenz zwischen dem zweiten und dritten.

Anderseits gibt es mehrfach Elemente, welche in ihrem chemischen Verhalten einander nahestehen, dabei aber ein sehr ähnliches, manchmal fast gleiches Atomgewicht besitzen, z. B.:

Chrom 52, Mangan 54,5, Eisen 55,5, Nickel 58,5, Kobalt[1] 58,5,

ferner: Ruthenium 101, Rhodium 102, Palladium 105,5,
Osmium 189,5, Iridium 191,5, Platin 193,5.

Wie Mendelejeff und L. Meyer zuerst zeigten, ändern sich nun die Eigenschaften und das chemische Verhalten der Elemente mit wachsender Größe ihrer Atomgewichte periodisch, d. h. ordnet man sämtliche Elemente nach steigendem Atomgewichte in eine Reihe und geht dann von irgend einem Elemente aus, so findet man, daß sich nach einer gewissen Zunahme des Atomgewichtes jedesmal wiederum ein Element einstellt, welches sich dem Ausgangselemente sehr ähnlich verhält, während die dazwischen liegenden Elemente im allgemeinen wesentlich andere und untereinander verschiedene Eigenschaften besitzen.

Demnach kann man die ganze Reihe der Elemente in Stücke zerlegen, welche stets mit einem Elemente von ähnlichem chemischen und physikalischen Verhalten beginnen. Setzt man solche Stücke nach steigenden Atomgewichten in einer Tabelle so untereinander, daß die zu einer ausgeprägten natürlichen Gruppe gehörigen Grundstoffe jedesmal eine vertikale Reihe bilden, so erhält man ein sog. periodisches System der Elemente (s. S. 165).

Die hier gewählte Anordnung zeigt nur in der Stellung des Jods hinter Tellur und des Kaliums hinter Argon eine Abweichung von der angegebenen Gruppierung (vielleicht ist auch das Jod vor Tellur zu setzen und das Atomgewicht des Argons noch nicht als definitiv bestimmt anzusehen). Nicht eingetragen sind die hierfür noch zu wenig erforschten Elemente Gadolinium, Erbium, Terbium und Thulium. Die drei Elemente der Eisengruppe Eisen, Nickel und Kobalt, sowie die sog. Platinmetalle sind, wie es ihrem Verhalten wohl am besten entspricht, in IX zu drei kurzen Horizontalreihen zusammengestellt, wovon sich die erste direkt an Mangan (und Chrom) anschließt. Bei einer andern Anordnung verteilt man diese Elemente auf verschiedene Vertikalreihen, doch ist es schwierig, ihnen dann eine wirklich natürliche Stellung zu geben.

---

[1] In Wirklichkeit ist das (nicht abgerundete) Atomgewicht des Kobalts ein wenig größer als das des Nickels.

H 1

Periodisches System der Elemente.

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX
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	
Ar 39,5	K 39	Ca 40	Sc 44	Ti 47,5	V 51	Cr 52	Mn 54,5	Fe 55,5 Ni 58,5 Co 58,5
	Cu 63	Zn 65	Ga 69,5	Ge 72	As 74,5	Se 78,5	Br 79,5	
Kr 81	Rb 85	Sr 87	Y 88,5	Zr 90	Nb 93,5	Mo 95,5		Ru 101 Rh 102 Pd 105,5
	Ag 107	Cd 111,5	In 114	Sn 118	Sb 119,5	Te 126,5	J 126	
Xe 127	Cs 132	Ba 136,5	La 138	Ce 139	Pr 139,5	Nd 142,5	Sa 149	
			Yb 171,5		Ta 181,5	W 182,5		Os 189,5 Ir 191,5 Pt 193,5
	Au 195,5	Hg 198,5	Tl 202,5	Pb 205,5	Bi 207			
		Ra 223,5		Th 231		U 236,5		

Sc = Scandium, Pr = Praseodym, Nd = Neodym, Sa = Samarium, Yb = Ytterbium.

Während der Wasserstoff alleinstehend die Reihe beginnt, finden wir in der Vertikalreihe I nur die sog. Edelgase, indes die Vertikalreihen II—VIII sich jedesmal in zwei Reihen spalten, von denen jede die einander besonders nahe stehenden Elemente umfaßt (in der Tabelle ist dies durch seitliche Verschiebung der Vertikalreihen innerhalb II—VIII ausgedrückt).

In den Horizontalreihen, also den einzelnen Perioden oder Stücken, zeigt sich mehrfach eine Abhängigkeit der physikalischen Eigenschaften vom Atomgewichte, indem das spezifische Gewicht, das Atomvolumen[1], die Schmelzbarkeit und Flüchtigkeit, die spezifische Wärme und die Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität in der Mitte der Perioden oder an deren Ende ein Maximum oder Minimum aufweisen.

In den einzelnen Vertikalreihen zeigen die aufeinander folgenden Grundstoffe eine deutliche Analogie in ihren chemischen, oft auch den physikalischen Eigenschaften, doch nimmt der Grad dieser Eigenschaften mit steigendem Atomgewichte zu oder ab. Deutlich erkennt man eine Abhängigkeit der Valenz von der Größe der Atomgewichte bzw. von der Stellung im System. Während von den Elementen der Reihe I bestimmte chemische Verbindungen nicht bekannt sind[2], finden wir, daß die Elemente der folgenden Reihen II—V gewöhnlich ein- bzw. zwei-, drei- und vierwertig erscheinen, während in den Reihen VI—VIII die Valenz in gleicher Weise wieder abnimmt, in gewissen Verbindungen hingegen regelmäßig weiter ansteigt (Phosphor kann fünfwertig, Schwefel sechs- und Chlor siebenwertig auftreten). Demgemäß kennt man auch in den Reihen II—VIII Oxyde von folgenden allgemeinen Formeln:

$$M_2O,\ MO,\ M_2O_3,\ MO_2,\ M_2O_5,\ MO_3,\ M_2O_7,$$

wobei jede Formel auf ein Atom M ein halbes Atom Sauerstoff mehr enthält als die vorhergehende.

Während indes das periodische Auftreten ähnlicher Eigenschaften bei den Elementen mit weniger hohem Atomgewicht meist deutlich zu beobachten ist, zeigt sich eine solche Gesetzmäßigkeit weniger bestimmt bei einzelnen hochatomigen Elementen, bei welchen deshalb auch die Stellung in den

---

[1] Das Atomvolumen gibt den Raum an, welchen die dem Atomgewichte entsprechende Gewichtsmenge eines Elementes im festen Zustande einnimmt, und wird gefunden durch Division des Atomgewichtes des Elementes durch dessen spezifisches Gewicht.

[2] Das Helium ist in den Mineralien, worin es vorkommt, vielleicht nur mechanisch eingeschlossen.

betreffenden Reihen noch eine etwas unsichere ist. Bei einigen Grundstoffen beruht die Unsicherheit der Stellung im System allerdings darauf, daß dieselben wegen ihres seltenen und spärlichen Vorkommens noch nicht hinreichend erforscht werden konnten. Ferner zeigt sich, daß das periodische System, so wie es bis jetzt vorliegt, noch nicht alle Beziehungen der verschiedenen Elemente zu einander, die oft bei der wechselnden Valenz der letzteren recht mannigfaltig sind, durch ihre Anordnung deutlich hervortreten läßt. Anderseits hat aber dieses System eine glänzende Bestätigung dadurch erfahren, daß Mendelejeff aus den in seinem System noch vorhandenen Lücken die Existenz und die Eigenschaften gewisser, dort einzufügender Elemente voraussagte, welche nicht lange nachher in der Tat entdeckt wurden. Es sind dies die beiden Metalle Gallium (1875 von Lecoq de Boisbaudran entdeckt) und Scandium (1879 von Nilson und Cleve aufgefunden), sowie das metallähnliche Germanium (entdeckt 1886 von Winkler).

Alphabetisches Sachverzeichnis.

1. Phosphorsäure wirkt mit Ammon u. Dim
2. Stickstoffdünger " " Lösliche u. Ammo
3. Kalidünger " " Schwefelsaures Kali
Kieserit

NH_4CO_3 Hirschhornsalz

NH_3

gemischt mit Leitknochen, Kurzen,

und Vermischt mit Mangan

NH_4Cl Mixtur