

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA



L. inw.

5136

Lehrbuch der  
anorganischen  
Chemie



Dies Buch gehört:

DR. EUGEN WIDMANN

↳ BRESLAU 16 ↵

HOBRECHTUFER 8

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



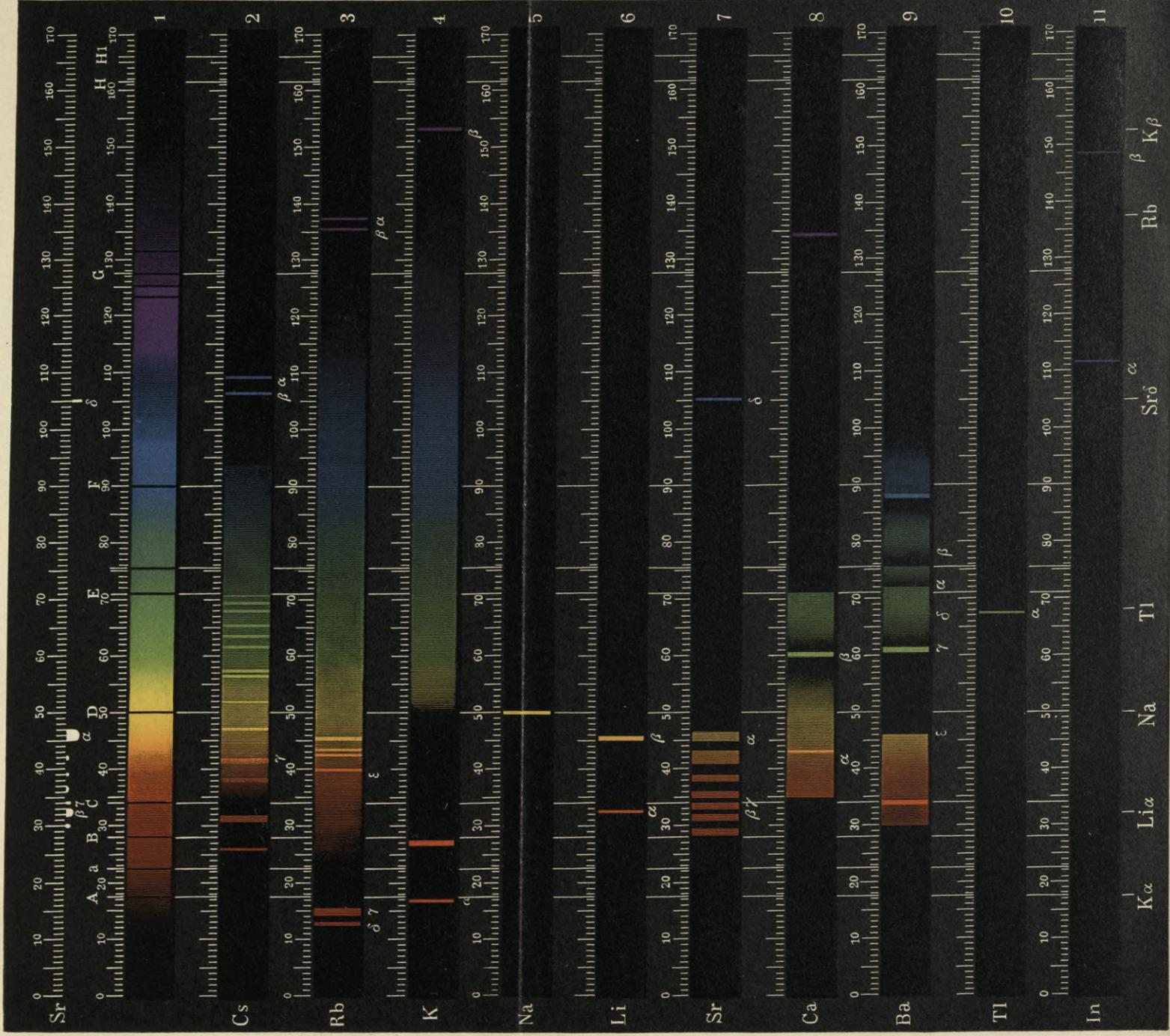
10000299205







1914  
1915  
1916



4274890

360, 7. 6. 14. 20

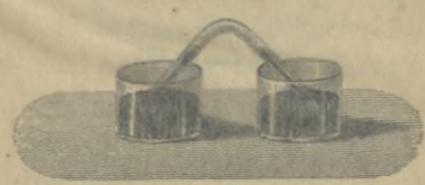
# Lehrbuch der anorganischen Chemie

Von  
Dr. Jakob Vorscheid

Zwanzigste und einundzwanzigste Auflage  
herausgegeben von

Dr. Friedrich Lehmann  
Professor am Realgymnasium zu Siegen in Westfalen

Mit 153 Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck



DR. EUGEN WIDMANN  
BRESLAU 16  
HOBRECHTUFER 8

Freiburg im Breisgau  
Herdersche Verlagsbuchhandlung  
1913

Berlin, Karlsruhe, München, Straßburg, Wien, London und St. Louis, Mo.

W+Z  
77

Verlag von Herder in Freiburg.

Druck von Joh. Heinr. Meyer in Braunschweig.

*H. 360, geb. 47, 20*

# Lehrbuch der anorganischen Chemie

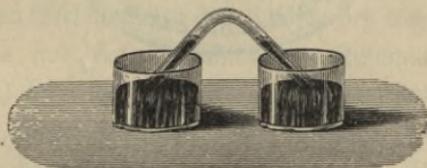
Von  
Dr. Jakob Vorscheid

Zwanzigste und einundzwanzigste Auflage

herausgegeben von

Dr. Friedrich Lehmann  
Professor am Realgymnasium zu Siegen in Westfalen

Mit 153 Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck



DR. EUGEN WIDMANN

⇒ BRESLAU 16 ⇐

HOBRUCHTUFER 8

Freiburg im Breisgau  
Herdersche Verlagshandlung

1913

Berlin, Karlsruhe, München, Straßburg, Wien, London und St Louis, Mo.

*W+3*  
*77.*

Vertrag  
antragmäßiger Besetzung

von  
Dr. Jakob Zschisch

Erweiterte und einundzwanzigste Auflage

herausgegeben von

Dr. Heinrich Schmidt

Verlag von Ferd. Schönerhans in Leipzig

Alle Rechte vorbehalten

II 5136



Buchdruckerei der Herder'schen Verlagsbuchhandlung in Freiburg

Akc. Nr. 4438/50

## Vorwort zur 20. und 21. Auflage.

Wie bei der 19. Auflage, seit deren Erscheinen erst zwei Jahre verstrichen sind, so waren auch bei dieser Neubearbeitung wesentliche Änderungen nicht angezeigt; doch bot sich wiederum vielfach Gelegenheit zu zeitgemäßen Ergänzungen und Berichtigungen.

Neu aufgenommen wurden die Habersche Hochdrucksynthese des Ammoniaks, die mit den bisherigen Verfahren zur Nutzbarmachung des Luftstickstoffs in erfolgreichem Wettbewerb zu treten berufen scheint, sowie die vor kurzem geglückte Reindarstellung des Radiumelements durch Frau Curie und A. Debierne. Eine eingehendere Behandlung wurden unter anderem zu teil dem Thorium, dessen Verbindungen infolge ihrer Radioaktivität erhöhte Bedeutung gewonnen haben, ferner dem Wolfram und dem Tantal.

Der Abschnitt über die Wertigkeit der Elemente erfuhr eine von der Kritik mit Recht geforderte Umarbeitung, und es wurden auch für eine größere Anzahl von Verbindungen des Chlors, des Schwefels, des Stickstoffs, des Arsens und des Kohlenstoffs die Zusammensetzungsformeln (Strukturschemata) beigelegt. — Der Bleikammerprozeß ist erst neuerdings in seinem Wesen klar und sicher ergründet worden; seine Beschreibung wurde dementsprechend abgeändert. — Da neuere Untersuchungen dargetan haben, daß der sog. „rote“ Phosphor nichts anderes ist als eine feste Lösung des weißen in dem metallischen, so erwies es sich als notwendig, den Abschnitt über die allotropen Formen des Phosphors einer Revision zu unterziehen.

Von den Atomgewichtszahlen bedurften dieses Mal nur einige einer zudem noch geringfügigen Änderung; sie erfolgte durch Umrechnung nach der vom Internationalen Atomgewichtsausschusse herausgegebenen Atomgewichtstabelle 1912. Die statistischen Angaben erforderten natürlich wieder fast durchweg eine zeitgemäße Berichtigung. Sie geschah wie

bisher auf Grund der Veröffentlichungen des Kaiserlichen Statistischen Amtes und des Reichsamtes des Innern, sowie der Zeitschrift „Stahl und Eisen“, die mir vom Syndikus der hiesigen Handelskammer, Herrn Dr. Mollat, bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurden, sowie nach Auskünften, die mir die Metallgesellschaft zu Frankfurt a. M. in entgegenkommendster Weise erteilte.

Bonn a. Rh., Ostern 1913.

Dr Lehmann.

# Inhaltsverzeichnis.

Vorwort zur 20. und 21. Auflage . . . . . S. III

## Einleitung.

	Seite		Seite
Weltall (Natur), Materie und Energie, Naturkörper. Konstanz der Materie und der Energie. Physikalische und chemische Veränderungen der Materie . . . . .	1	Affinität; chemische Verbindung (Unterschied zwischen chemischer Verbindung und mechanischem Gemenge) . . . . .	5
Physik und Chemie. Einfache und zusammengesetzte Naturkörper. (Physikalische) Teilung und (chemische) Zerlegung . . . . .	2	Gesetz der konstanten Proportionen; Gesetz der multiplen Proportionen . . . . .	6
Element; Anzahl und Einteilung der Elemente; chemischer Prozeß; Aufgabe der Chemie . . . . .	4	Gesetz der Verbindungsgewichte . . . . .	7
		Atomhypothese . . . . .	7
		Atom, Molekel . . . . .	8
		Atomgewicht . . . . .	9
		Formelsprache . . . . .	9
		Einteilung der Chemie . . . . .	10

## Spezielle Chemie.

### Erster Teil.

#### Die Metalloide.

Wasserstoff (Normalelement) . . . . .	11	2. Brom . . . . .	28
<b>Erklärungen.</b>		3. Jod . . . . .	29
1. Volumgewicht . . . . .	15	4. Fluor . . . . .	31
2. Wertigkeit der Elemente . . . . .	15	Bemerkungen über die Glieder der ersten Klasse . . . . .	33
3. Einteilung der Elemente . . . . .	16 18 19	II. Klasse. Zweiwertige.	
4. Gesättigte Verbindung . . . . .	16	1. Sauerstoff . . . . .	35
5. Basis, Säure . . . . .	16	Verbrennungsprozeß . . . . .	37
6. Anhydrid . . . . .	17	Ozon . . . . .	43
I. Klasse. Einwertige (Salzbildner).		Verbindungen des Sauerstoffs mit einwertigen Metalloiden . . . . .	45
1. Chlor . . . . .	20	2. Schwefel . . . . .	57
Avogadro'sche Regel; Molekulargewichte; Bestimmung der Atomgewichte . . . . .	25	Verbindungen des Schwefels . . . . .	60

	Seite		Seite
3. Selen . . . . .	73	Helium . . . . .	103
4. Tellur . . . . .	74	Krypton, Xenon, Neon . . . . .	104
Allgemeine Bemerkungen über		2. Phosphor . . . . .	105
die Glieder der zweiten Klasse	74	Verbindungen des Phosphors	110
Salze . . . . .	74	3. Arsen . . . . .	117
III. Klasse. Dreiwertige.		Verbindungen des Arsens	117
1. Stickstoff . . . . .	78	4. Antimon . . . . .	122
Kreislauf des Stickstoffs . . . . .	78	Verbindungen des Antimons	123
Atmosphärische Luft . . . . .	80	5. Bor . . . . .	125
Lindes Verfahren der Luft-		Verbindungen des Bors . . . . .	126
verflüssigung . . . . .	83	IV. Klasse. Vierwertige.	
Verbindungen des Stickstoffs	85	1. Kohlenstoff . . . . .	128
Königswasser . . . . .	96	Verbindungen des Kohlen-	
Status nascendi . . . . .	97	stoffs . . . . .	134
Nutzbarmachung des Luftstick-		Leuchtgas . . . . .	138
stoffs . . . . .	100	Die Flamme . . . . .	143
Edelgase:		2. Kiesel . . . . .	162
Argon . . . . .	102	Verbindungen des Kiesels	163

## Zweiter Teil.

## Die Metalle.

## I. Leichte Metalle.

a) Metalle der Alkalien (Einwertige).	3. Calcium . . . . .	192
1. Kalium . . . . .	4. Magnesium . . . . .	197
2. Cäsium . . . . .	c) Metalle der eigentlichen	
3. Rubidium . . . . .	Erden.	
4. Natrium . . . . .	1. Aluminium . . . . .	199
Glas . . . . .	Keramik . . . . .	206
5. Lithium . . . . .	2. Seltene Erdmetalle . . . . .	208
6. Ammonium . . . . .	3. Indium . . . . .	208
Dissoziation . . . . .	4. Gallium . . . . .	208
b) Metalle der alkalischen Erden	5. Beryllium . . . . .	208
(Zweiwertige).	6. Thorium . . . . .	209
1. Barium . . . . .	7. Zirkonium . . . . .	209
2. Strontium . . . . .		

## II. Schwere Metalle.

## a) Uedle Metalle.

1. Einwertige.	3. Chrom . . . . .	234
Thallium . . . . .	4. Kobalt . . . . .	237
2. Zweiwertige.	5. Nickel . . . . .	239
a) Zwei- und dreiwertige.	b) Zweiwertige.	
1. Mangan . . . . .	1. Zink . . . . .	240
2. Eisen . . . . .	2. Cadmium . . . . .	243

	Seite		Seite
3. Blei . . . . .	243	4. Wolfram . . . . .	261
4. Kupfer . . . . .	249	5. Uran . . . . .	262
		Radium . . . . .	263
<b>3. Dreiwertige.</b>			
1. Wismut . . . . .	255	<b>5. Fünfwertige.</b>	
2. Vanadin . . . . .	257	1. Tantal . . . . .	264
<b>4. Vierwertige.</b>			
1. Zinn . . . . .	257	2. Niob . . . . .	265
2. Germanium . . . . .	260	<b>6. Sechswertige.</b>	
3. Titan . . . . .	261	Molybdän . . . . .	265

b) Edle Metalle.

<b>1. Einwertige.</b>		<b>3. Dreiwertige.</b>	
Silber . . . . .	265	Gold . . . . .	276
Photographie . . . . .	270	<b>4. Vierwertige.</b>	
<b>2. Zweiwertige.</b>		Platin . . . . .	279
Quecksilber . . . . .	271	Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium . . . . .	282

## Allgemeine Chemie.

### Erster Teil.

#### Stöchiometrie.

1. Gesetz der konstanten Proportionen . . . . .	283
2. Gesetz der multiplen Proportionen . . . . .	283
3. Verbindungsgewichte . . . . .	283
4. Zulässigkeit der Annahme von Atomen . . . . .	284
5. Die Avogadro'sche Regel . . . . .	284
6. Folgerungen aus der Avogadro'schen Regel . . . . .	285
7. Gesetz von Dulong und Petit . . . . .	286
8. Gesetze der Gefrierpunktniedrigung von Lösungen . . . . .	287
9. Gesetze der Dampfdruckverminderung von Lösungen . . . . .	289
10. Gesetze der Siedepunkterhöhung von Lösungen . . . . .	290
11. Gesetze des osmotischen Druckes . . . . .	291
12. Periodisches System der Elemente . . . . .	294

### Zweiter Teil.

#### Verwandtschaftslehre.

1. Thermochemische Beobachtungsmethoden . . . . .	297
2. Darstellung der Wärmetönungen . . . . .	297
3. Gesetz der konstanten Wärmesummen . . . . .	299
4. Bildungswärmen und Zersetzungswärmen . . . . .	300

	Seite
5. Zusammenhang zwischen Wärmetönung und chemischer Verwandtschaft	303
6. Grundgesetz der Elektrolyse . . . . .	304
7. Elektrochemische Äquivalente der chemischen Elemente . . . . .	305
8. Theorie der elektrolytischen Dissoziation . . . . .	305

## Anhang.

1. Stöchiometrische Aufgaben . . . . .	307
2. Maßanalyse . . . . .	315
3. Übersicht der wichtigsten Mineralien . . . . .	322

Tabelle I. Atomgewichte der chemischen Elemente bezogen auf  $O = 16$   
( $H = 1,008$ ) und auf  $H = 1$  ( $O = 15,88$ ).

" II. Röhrenreaktionen.

" III. Qualitative Analyse.

Alphabetisches Sachverzeichnis . . . . .	327
--	-----

## Einleitung.

Materie und Energie machen den Inhalt des für uns sinnlich Weltall  
wahrnehmbaren Weltalls (Natur) aus. (Natur).

Materie (Stoff oder Substanz) ist das, was einen Raum ein- Materie  
nimmt, und Energie (Arbeitsfähigkeit) ist das, wodurch eine Änderung und  
der Materie verursacht wird. Energie.

Die Materie erscheint uns in einer Vielheit von begrenzten Teilen,  
den Naturkörpern. Natur-

Diese Naturkörper unterscheiden sich nicht nur durch die Beschaffenheit  
der Begrenzung (Form oder Gestalt), sondern auch durch die Art des  
Stoffes. körper.

Wie es aber verschiedene Arten der Materie (Eisen, Schwefel,  
Marmor usw.) gibt, so gibt es auch verschiedene Energiearten, die wir  
als Wärme, Licht, elektrische Energie, chemische Energie usw. bezeichnen.

So groß nun auch die Verschiedenheiten sind, die einerseits die  
Materie und andererseits die Energie nach Art und Beschaffenheit auf-  
weisen, so sind doch beide als in ihrem Gesamtbetrage völlig unver-  
änderlich erkannt worden. Die Materie und die Energie des Kon-  
Weltalls sind konstant. Weder Materie noch Energie können stanz der  
zerstört oder aus nichts geschaffen werden. Diese beiden Gesetze von der Materie  
Erhaltung der Materie (Lavoisier, 1743—1794) und von der und der  
Erhaltung der Energie (Robert Mayer, 1814—1878) beherrschen den Energie.  
bunten Wechsel der Erscheinungen in der Natur und bilden so für uns  
die Grundpfeiler des Naturerkennens.

Die Veränderungen, die sich an den Naturkörpern unter dem  
Einflusse der verschiedenen Energiearten vollziehen, lassen sich zu zwei  
Gruppen zusammenfassen, zu physikalischen und chemischen, oder  
solchen, die den Stoff an sich unverändert lassen, und solchen, die den  
Stoff verändern. Der Unterschied wird aus folgenden Beispielen klar  
werden :

1. Wasser wird durch Zufuhr von Wärmeenergie in Dampf und durch Physikal.  
Wärmeentziehung in Eis verwandelt; — Wasserdampf und Eis sind aber der Verän-  
Zusammensetzung des Stoffes nach vom flüssigen Wasser nicht verschieden. derungen  
der  
Materie.

Eisen wird durch Erwärmen glühend und strahlt Licht aus; ferner wird es durch Berührung mit einem Magneten magnetisch; — aber bei diesen beiden offenbaren Zustandsänderungen bleibt die Art des Stoffes dieselbe.

Schwefel wird durch Erwärmen erst flüssig und dann dampfförmig; durch Reiben wird er elektrisch; — diese Zustandsänderungen lassen aber seinen Stoff ungeändert.

Chemische Veränderungen der Materie. 2. Eisen verwandelt sich durch Roosten in einen dem Stoff nach völlig neuen Körper.

Kohle verbrennt zu Rauch und Asche.

Chemie. Schwefel verbrennt zu einem farblosen, stechend riechenden Gase, wandelt sich also auch um in einen neuen Stoff mit völlig neuen Eigenschaften.

Physik und Chemie. Die Erforschung der Zustandsänderungen der Naturkörper nach Wesen und Ursache bildet die Aufgabe der Physik, während die Chemie die Lehre von den Stoffveränderungen\* und deren Ursachen ist.

Einfache und zusammengesetzte Naturkörper. Untersuchen wir die Naturkörper hinsichtlich der Zusammensetzung ihres Stoffes, so scheiden sie sich in zwei Klassen, in einfache und zusammengesetzte. Einfach nennen wir einen Naturkörper, wenn er sich mit den uns zu Gebote stehenden Mitteln nur in Teile, die mit dem Ganzen stofflich gleichartig sind, teilen läßt, dagegen zusammengesetzt, wenn er sich überdies noch in ungleichartige Teile, seine Bestandteile, zerlegen läßt.

(Physikalische) Teilung. Die (physikalische) Teilung eines Naturkörpers in gleichartige Teile wird durch mechanische Mittel, wie Schlagen, Stoßen, Reiben, Schneiden usw., bewirkt.

(Chem.) Zerlegung. Die (chemische) Zerlegung eines Naturkörpers in ungleichartige Teile, seine Bestandteile, wollen wir uns durch folgende Versuche veranschaulichen:

1. Erhitzt man in einer zweimal gebogenen Röhre a, Fig. 1 (einer sog. Verbrennungsröhre aus schwer schmelzbarem Glase), Quecksilberoxyd, einen roten, pulverförmigen Körper, so setzt sich in dem nicht heißen Teile c der Röhre metallisches Quecksilber an, während ein gasförmiger Körper durch das Kautschukrohr d in das mit Wasser gefüllte Glas e entweicht, welches umgekehrt auf der Brücke g der mit Wasser gefüllten pneumatischen Wanne f steht. (Das Wasser in dem Glase fließt nicht aus in Folge des Luftdruckes auf die übrige Wasserfläche.) Der in dem Glase sich ansammelnde luftförmige Körper führt den Namen Sauerstoff. Taucht man in den Sauerstoff einen glimmenden Span, so entzündet sich dieser sogleich und verbrennt mit hell leuchtender Flamme. Es wird demnach das Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt.

\* Um die Stoffveränderungen würdigen zu können, haben wir uns naturgemäß zuvor auch mit den Eigenschaften der verschiedenen Stoffarten bekannt zu machen.

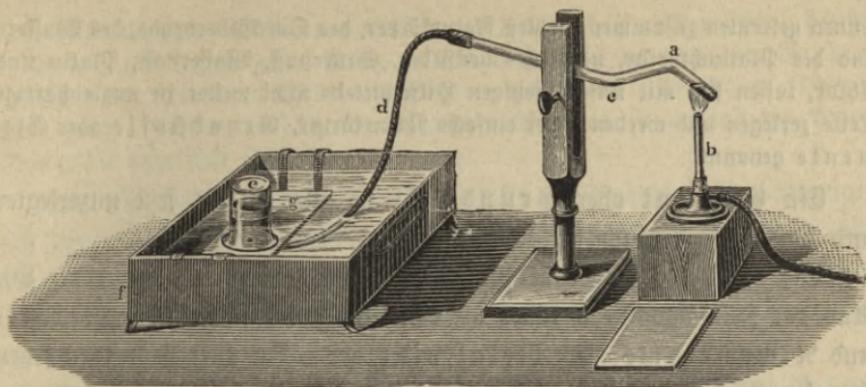


Fig. 1.

Will man den Prozeß unterbrechen, so muß man zuerst die Kautschukröhre aus dem Wasser nehmen und alsdann erst die Flamme entfernen, damit nicht das in dem luftverdünnten Raume aufsteigende kalte Wasser die Glasröhre sprengt.

2. Ein zweiter Versuch zeigt uns die Zerlegung des Wassers. Läßt man den galvanischen Strom auf Wasser (mit  $\frac{1}{12}$  Schwefelsäure), Fig. 2, einwirken, so wird es in zwei farblose Gase zerlegt, von denen wir das eine beim Eintauchen eines glimmenden Spanes als Sauerstoff wiedererkennen. Das andere, mit einer Flamme (Fig. 3) in Berührung gebracht, entzündet sich und verbrennt mit schwach leuchtender Flamme; es hat den Namen Wasserstoffgas. Die beiden Gase, Sauerstoff und Wasserstoff, sind also die Bestandteile des Wassers.

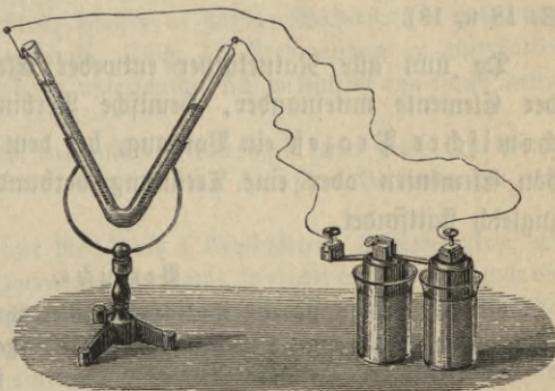


Fig. 2.

3. Platinchlorid, ein brauner Körper, zerfällt beim Erhitzen in zwei Bestandteile: 1) in ein gelblichgrünes, stechend riechendes Gas — Chlor —, welches Indigo bleicht; 2) in eine schwarze Masse, die unter dem Polierstahl Glanz annimmt und sich als ein Metall — Platin — erweist.

Die Bestandteile der im vorstehenden

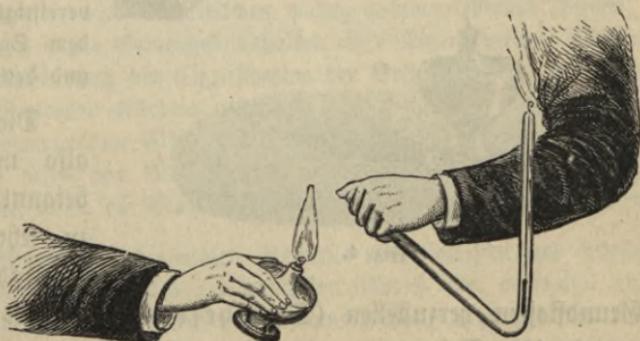


Fig. 3.

kennen gelernten zusammengesetzten Naturkörper, des Quecksilberoxyds, des Wassers und des Platinchlorids, nämlich Quecksilber, Sauerstoff, Wasserstoff, Platin und Chlor, lassen sich mit unsern jetzigen Hilfsmitteln nicht weiter in ungleichartige Teile zerlegen und werden daher einfache Naturkörper, Grundstoffe oder Elemente genannt.

**Element.** Ein Element oder Grundstoff ist also ein bis jetzt unzerlegter und daher als einfach betrachteter Körper.

**Anzahl und Einteilung der Elemente.** Die Zahl der bisher bekannten Elemente beläuft sich auf etwa 80. Aus der Zeit Lavoisiers rührt die Einteilung der Elemente in Metalle und Nichtmetalle oder Metalloide her. Die Metalle besitzen einen charakteristischen Glanz und sind gute Leiter der Wärme und der Elektrizität; den Metalloiden fehlen diese Eigenschaften.

Metalloide: z. B. Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Schwefel; Metalle: z. B. Quecksilber, Eisen, Gold, Platin.

Eine scharfe Grenze zwischen Metallen und Metalloiden läßt sich nicht ziehen. Im folgenden sind 21 Metalloide und 53 Metalle aufgeführt (vgl. S. 18 u. 19).

**Chemischer Prozeß.** Da nun alle Naturkörper entweder Elemente oder Verbindungen der Elemente miteinander, chemische Verbindungen, sind, so ist ein chemischer Prozeß ein Vorgang, bei dem entweder eine Vereinigung von Elementen oder eine Trennung verbundener Elemente oder beides zugleich stattfindet.

### Versuche.

1. Man bringe in ein trockenes Probierröhrchen (Fig. 4) ein Blättchen Jod und einen Tropfen Quecksilber; beim Erhitzen der beiden Elemente bildet sich scharlachrotes Quecksilberjodid.

2. Zerlegung von Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff (siehe Fig. 1, S. 3).

3. Wirft man ein Stückchen Kaliummetall auf Wasser, so vereinigt sich das Kalium mit dem Sauerstoff des Wassers, und der Wasserstoff wird frei.

Die Chemie hat uns also mit den Elementen bekannt zu machen und uns zu lehren, die chemischen Verbindungen aus ihren

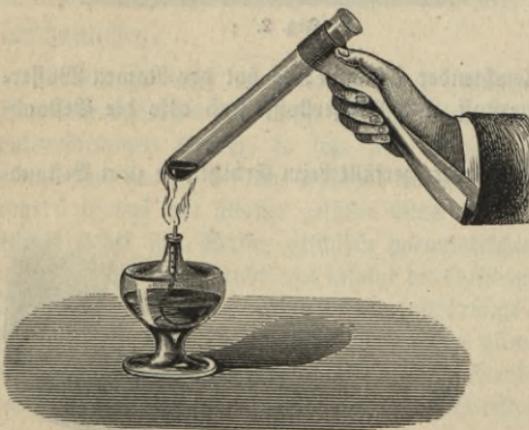


Fig. 4.

Aufgabe  
der  
Chemie.

**Syntheseanalyse.** Grundstoffen herzustellen (Synthese — συντιθέναι, zusammensetzen) und in ihre Bestandteile zu zerlegen (Analyse — ἀναλύειν, auflösen).

Die Ableitung und Deutung des Wortes „Chemie“ ist noch unsicher. Chemie (*χημεία*, vielleicht von *χέειν*, flüssig machen, schmelzen) wurde früher die Kunst genannt, edle Metalle — Silber und Gold — darzustellen. Der Name „Chemie“ wird auch abgeleitet von *Χημία*, Ägypten; also *χημία* die Kunst des Landes *Χημία*, die ägyptische Kunst.

Als die Ursache, welche die Grundstoffe zu chemischen Verbindungen sich vereinigen und in ihnen mit einer gewissen Zähigkeit verharren läßt, nimmt man eine Kraft an, die man sich als eine Anziehungs- und Bindekraft vorstellen kann und die man Affinität oder Verwandtschaft\* nennt.

Affinität.

Eine chemische Verbindung (zusammengesetzter Körper) ist demnach die durch die Affinität hervorgebrachte Vereinigung zweier oder mehrerer Elemente zu einem neuen Körper, der andere Eigenschaften besitzt als seine Bestandteile.

Chemische Verbindung.

Quecksilberoxyd, eine chemische Verbindung, hat andere Eigenschaften als seine Bestandteile: Quecksilberoxyd — fest, rot; Quecksilber — flüssig, weiß; Sauerstoff — gasförmig, farblos; Wasser — flüssig; Wasserstoff — gasförmig, entzündlich; Sauerstoff — gasförmig, fähig, die Verbrennung zu unterhalten.

Eine chemische Verbindung unterscheidet sich wesentlich von einem mechanischen Gemenge:

1. Die Bestandteile eines mechanischen Gemenges kann man fast immer durch die Sinnesorgane erkennen, was bei den chemischen Verbindungen nicht der Fall ist.

Mengt man z. B. in einer Reibschale 4 Gewichtsteile Schwefelpulver mit 7 Gewichtsteilen Eisenpulver (*ferrum pulveratum*), so erhält man ein Gemenge von Schwefel und Eisen. Sind die beiden Körper in noch so feiner Zerteilung vorhanden und noch so innig gemengt, so wird man doch entweder mit dem bloßen Auge oder mit dem Mikroskop die einzelnen Teilchen des gelben Schwefels neben den Teilchen des grauen Eisens erkennen können. Erhitzt man aber das Gemenge in einem kleinen Glaskolben oder in einem Probierröhrchen (welches in der Regel zerspringt), so beginnt es, wenn auch die Temperatur nicht sehr hoch war, an einer Stelle zu glühen, und die Feuererscheinung durchzieht die ganze Masse, nachdem man bei dem Beginne des Glühens die Spirituslampe entfernt hat. Es entsteht die chemische Verbindung Schwefeleisen, in der auch mit dem stärksten Mikroskop weder Schwefel- noch Eisenteilchen wahrgenommen werden können.

2. Die Bestandteile eines Gemenges behalten ihre Eigenschaften, während in einer chemischen Verbindung die Eigenschaften der Bestandteile in den neuen Eigenschaften des entstandenen Körpers untergehen.

3. B. in dem Gemenge von Eisen und Schwefel hat das Eisen seine Eigenschaften behalten: es wird von dem Magnet angezogen und so vom Schwefel getrennt usw.; dagegen wirkt der Magnet nicht trennend auf Schwefeleisen usw.

\* Da sich im allgemeinen diejenigen Elemente am leichtesten und festesten verbinden, die in ihren Eigenschaften am wenigsten ähnlich oder verwandt sind, so würde der leider eingebürgerte Ausdruck „Verwandtschaft“ bezeichnender durch einen Ausdruck wie „Bindekraft“ oder „Vereinigungsbestreben“ ersetzt.

3. Die Bestandteile eines Gemenges kann man auf mechanische Weise voneinander trennen, die einer chemischen Verbindung dagegen nicht.

3. B. kann man aus dem Gemenge von Schwefel und Eisen letzteres durch den Magnet, durch Abschlämmen des Schwefels mit Wasser usw. abscheiden.

4. Ein Gemenge zweier oder mehrerer Körper kann nach jedem beliebigen Verhältnisse hergestellt werden, während eine chemische Verbindung nur nach einem bestimmten unabänderlichen Gewichtsverhältnisse ihrer Bestandteile gebildet werden kann.

3. B. Eisenfeilspäne und Schwefelpulver können in allen Gewichtsverhältnissen miteinander gemengt werden; aber Eisen und Schwefel lassen sich nur in einem bestimmten Gewichtsverhältnisse (7 : 4) zu Schwefeleisen chemisch verbinden.

Wägt man die Menge des Quecksilbers und die Menge des Sauerstoffs ab, die wir bei der Zerlegung des Quecksilberoxyds erhalten, so findet man, daß sich die Menge des ersteren zur Menge des letzteren verhält wie 200 : 16. Wie oft man auch das Quecksilberoxyd in dieser Beziehung untersucht hat, stets fand man dasselbe Gewichtsverhältnis seiner Bestandteile. Ebenso wurde durch zahllose Versuche mit der Wage festgestellt, daß das Gewichtsverhältnis der in jeder andern chemischen Verbindung enthaltenen Grundstoffe unveränderlich ist.

Gesetz  
der kon-  
stanten  
Propor-  
tionen.

Dieser Erfahrungssatz, daß eine bestimmte chemische Verbindung stets dieselben Bestandteile in demselben festen Gewichtsverhältnisse enthält, wird das Gesetz der konstanten Proportionen oder der bestimmten Gewichtsverhältnisse genannt.

Erfahrungsgemäß kommt es nun vor, daß dieselben Grundstoffe mehrere chemische Verbindungen bilden, sich also in mehr als einem festen Gewichtsverhältnisse miteinander verbinden. Durch Untersuchung solcher aus denselben Grundstoffen bestehenden, verschiedenen chemischen Verbindungen bzw. durch Vergleichung ihrer Gewichtsverhältnisse untereinander gelangt man zu einem Gesetze, dessen Entdeckung wir dem englischen Chemiker Dalton (1808) verdanken, dem Gesetze der multiplen Proportionen oder der vielfachen Gewichtsverhältnisse:

Gesetz  
der mul-  
tiplen  
Propor-  
tionen.

Wenn zwei Grundstoffe mehrere chemische Verbindungen bilden, so stehen die verschiedenen Mengen des einen Grundstoffs, die sich mit den gleichen Mengen des andern verbinden, in einem einfachen (meist durch kleine ganze Zahlen ausdrückbaren) Verhältnisse zueinander.

So bilden z. B. die in der atmosphärischen Luft miteinander gemengten Gase, der Sauerstoff und der Stickstoff, fünf verschiedene chemische Verbindungen, in denen mit je 7 Gewichtsteilen (O.1N) Stickstoff der Reihe nach 1 · 4, 2 · 4, 3 · 4, 4 · 4, 5 · 4 O.1O Sauerstoff verbunden sind, so daß sich also die mit derselben Stickstoffmenge verbundenen Sauerstoffmengen verhalten wie 1 : 2 : 3 : 4 : 5.

Vergleichen wir die Verhältniszahlen, die die Verbindungen der verschiedenen Elemente untereinander beherrschen, genauer miteinander, so stellt sich die einfache Gesetzmäßigkeit heraus, daß man jedem Elemente ein bestimmtes, unveränderliches und für dieses Element charakteristisches (relatives) Gewicht, sein „Verbindungsgewicht“ (Verb.G.), zuzurechnen kann, und daß sich so die beiden vorstehenden Gesetze der bestimmten und der vielfachen Gewichtsverhältnisse als Einzelfälle des folgenden allgemeineren Gesetzes der Verbindungsgewichte ergeben:

Die Elemente verbinden sich nur nach dem Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte oder nach deren Vielfachen.

Wir haben uns hier gegenwärtig zu halten, daß die Verbindungsgewichte der Elemente nicht absolute, sondern relative Gewichte, Gewichtsverhältniszahlen darstellen, die wir auf eine beliebige Einheit beziehen können. Da nun der Wasserstoff sich bis jetzt als der leichteste Grundstoff erwiesen hat, so nimmt man sein Verbindungsgewicht als Einheit an und ermittelt, wie groß die kleinsten Gewichtsmengen der übrigen Elemente sind, die sich mit einem Gewichtsteile Wasserstoff verbinden.

Diese Zahlen, die angeben, wieviel Gewichtsteile der verschiedenen Elemente sich mit je einem Gewichtsteile Wasserstoff mindestens verbinden, nennt man ihre Verbindungsgewichte.

So ist das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs = 8, das des Chlors = 35; d. h. 8 G.The Sauerstoff verbinden sich mit 1 G.Th Wasserstoff, 35 G.The Chlor mit 1 G.Th Wasserstoff.

Man bestimmt die Verbindungsgewichte mit Hilfe der Analyse der Wasserstoffverbindungen, oder wenn solche nicht vorhanden sind, der Chlorverbindungen. Man hat ermittelt, daß 1 G.Th Wasserstoff sich mit 35 G.Th Chlor verbindet; vereinigen sich nun 28 G.The Eisen mit 35 G.Th Chlor, so nehmen wir 28 als Verbindungsgewicht des Eisens an. Die übrigen Hilfsmittel zur Bestimmung der Verbindungsgewichte werden wir später angeben. Da die Elemente Sauerstoff, Chlor und Eisen sich in den Verbindungen mit den Gewichten 8, 35 und 28 ersetzen können, also diese ihre Mengen gleichwertig (äquivalent) sind, so nennt man diese Zahlen 8, 35 und 28 auch die Äquivalenzahlen oder -gewichte jener Elemente. Die Verbindungsgewichte sind aber nicht bei allen Elementen gleich den früher gebräuchlichen Äquivalenzahlen.

Die im vorstehenden erörterte Gesetzmäßigkeit in den Gewichtsverhältnissen der chemischen Verbindungen und damit das Wesen der chemischen Vorgänge überhaupt findet eine ungezwungene Erklärung durch die Atomhypothese (Dalton, 1766—1844).

Hiernach macht man nämlich die Annahme (Hypothese), daß die Naturkörper nicht unbegrenzt teilbar sind, sondern sich aus räumlich voneinander geschiedenen kleinsten Teilen von endlicher Größe, den

Gesetz  
der  
Verbin-  
dungs-  
gewichte.

Verbin-  
dungs-  
gewicht.

Atom-  
hypo-  
these.

Atom. sog. Atomen (*τέμνω*, ich teile; *a* privativum), zusammensetzen, deren man so viele verschiedene Arten unterscheidet, als es verschiedene bis jetzt unzerlegte Stoffe gibt.

Die Atome bestehen nun entweder für sich einzeln\*, oder sie lagern sich in verschiedener (meist geringer) Zahl in Folge Affinität zu Gruppen zusammen, die man Molekeln (*molecula*, kleine Masse) nennt, und zwar bestehen die (mehratomigen) Molekeln der Elemente aus Atomen derselben Art (meist aus je zwei\*\*), die Molekeln der Verbindungen aus Atomen von mindestens zwei verschiedenen Arten.

Die Molekeln werden als die kleinsten für sich bestehenden Theilchen der Materie, als die Grenzen der physikalischen Teilbarkeit der Körper angesehen, so daß sie demnach, sofern sie mehratomig sind, nur durch chemische Mittel in ihre Atome zerlegt werden können. Die Atome können durch kein uns bekanntes Mittel noch weiter zerlegt werden; sie sind die kleinsten bei chemischen Vorgängen in Betracht kommenden Theilchen der Materie.

Da nun die Atome eines jeden Elementes untereinander völlig gleich sind und somit auch dasselbe, für dieses Element charakteristische (absolute) Gewicht besitzen, und da sich ferner die Atome wegen ihrer Unteilbarkeit nur in einer ganzen Anzahl zu einer Molekel einer chemischen Verbindung aneinander lagern können, so ist klar, daß die Bestandteile einer chemischen Verbindung ein festes Gewichtsverhältnis haben müssen; denn dieses ist ja nichts anderes als das Verhältnis der Produkte aus der Anzahl der von jedem Elemente in der Molekel vorhandenen Atome in das (absolute) Gewicht des einzelnen Atoms.

Ebenso finden nun auch die im Gesetze der vielfachen Gewichtsverhältnisse zum Ausdruck gebrachten Tatsachen ihre einfache Erklärung; denn es kann sich ja einerseits je ein Atom eines Elementes mit einem Atom eines andern Elementes chemisch verbinden, und es können sich andererseits ebensogut auch zwei oder mehr Atome des einen Elementes mit je einem oder mehreren Atomen des andern Elementes chemisch vereinigen.

Endlich leuchtet nun auch ein, daß die Verbindungsgewichte der Elemente zu den Verhältnissen der (absoluten) Gewichte der einzelnen Atome, oder was dasselbe ist, zu den relativen Atomgewichten der

\* Man nennt sie alsdann auch wohl einatomige Molekeln, da sich hier die Begriffe Molekel und Atom decken. Die Molekeln der sog. Edelgase (Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon) haben sich als einatomig erwiesen, ebenso die Molekeln der Metalle Natrium, Kalium, Zink, Cadmium und Quecksilber.

\*\* Die Molekeln des Phosphors und des Arsens bestehen je aus vier, die des Ozons je aus drei Atomen.

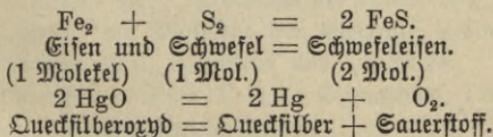
Elemente in inniger Beziehung stehen müssen, so daß sie sogar mit ihnen völlig übereinstimmen können. Zwar gelang es bisher noch nicht, das absolute Gewicht der Atome der verschiedenen Elemente mit brauchbarer Genauigkeit zu bestimmen; wohl aber sind wir, wie später (siehe die Stöchiometrie) gezeigt werden wird, imstande, diese Gewichte miteinander zu vergleichen, ihr Verhältnis zueinander zu ermitteln und so die Beziehung zwischen diesen (relativen) Atomgewichten und den Verbindungsgewichten festzustellen.

Wie sich die obigen Verbindungsgewichte der Elemente auf den Wasserstoff als Vergleichskörper beziehen, so wählt man auch für die (relativen) Atomgewichte zweckmäßig das (absolute) Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit.

Unter dem Atomgewicht (A.G.) eines Elementes versteht man somit die Zahl, die angibt, wievielmals so schwer ein Atom dieses Elementes ist wie ein Atom Wasserstoff. Atomgewicht.

Um die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen und das Ergebnis der chemischen Prozesse — die wir uns ja nunmehr als Wanderungen der Atome zueinander und voneinander vorstellen können — auszudrücken, hat der schwedische Chemiker Berzelius (1779—1848) folgende Formelsprache eingeführt. Formelsprache.

Man bezeichnet ein Atom eines Elementes mit dem Anfangsbuchstaben seines lateinischen Namens, z. B. ein Atom Wasserstoff, Hydrogenium, mit H, ein Atom Sauerstoff, Oxygenium, mit O, ein Atom Kalium, Kalium, mit K. Gleichzeitig bezeichnen diese Buchstaben bestimmte Gewichtsmengen der Elemente, und zwar die durch die Atomgewichte ausgedrückten (relativen) Gewichtsmengen; so bezeichnen H (= 1) und O (= 16) beziehentlich 1 Gewichtsteil Wasserstoff und 16 Gewichtsteile Sauerstoff. Wenn die Namen mehrerer Elemente mit demselben Buchstaben anfangen, so hängt man an diesen zur Unterscheidung noch einen kleinen Buchstaben des Namens an, z. B. Quecksilber, Hydrargyrum, Hg, Helium, He. Zwei Atome (eine Molekel) Wasserstoff = H<sub>2</sub>. Eine Molekel Wasser, die aus zwei Atomen Wasserstoff und einem Atom Sauerstoff besteht, = H<sub>2</sub>O. Die Formel H<sub>2</sub>O zeigt gleichzeitig, daß 18 Gewichtsteile Wasser aus 2 Gewichtsteilen Wasserstoff und 16 Gewichtsteilen Sauerstoff bestehen. Einen chemischen Prozeß drückt man durch eine Gleichung aus, z. B.:



Vergleicht man die auf den beiden Seiten einer chemischen Gleichung zum Ausdruck gebrachten Gewichtsmengen der verschiedenen Grundstoffe miteinander, so finden wir darin stets eine Bestätigung des Gesetzes von der Konstanz der Materie.

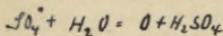
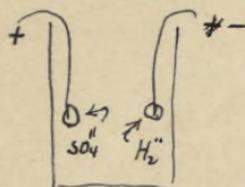
Einteilung der Chemie.

Die Chemie wird eingeteilt in die reine und die angewandte. Die reine Chemie zerfällt in die allgemeine und die spezielle. Jene beschäftigt sich mit den allgemeinen Gesetzen der chemischen Erscheinungen, diese mit den einzelnen Stoffen, und zwar entweder mit den Stoffen, die in der anorganischen Natur vorkommen — anorganische Chemie —, oder mit den Stoffen, die sich meist in der organischen Natur, im Tier- oder im Pflanzenreiche, finden — organische Chemie (siehe Kohlenstoff). Die angewandte Chemie zerfällt in viele Zweige, die sich allerdings nicht scharf voneinander trennen lassen: analytische, mineralogische und geologische Chemie, Agrarkulturchemie, technische, physiologische, medizinische und pharmazeutische Chemie, Nahrungsmittelchemie, Gärungschemie.

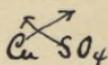
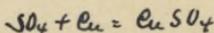
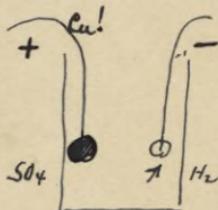
1) Selbst verd. Wasser ist etwas ionisiert!  $H^+ OH^-$

Nachweis, dass nicht  $H_2O$  sondern  $H_2SO_4$  zersetzt wird. Als Anode Cu denn bildet sich  $CuSO_4$

Pt. Electr.

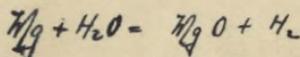


Also  $H_2SO_4$  wird zersetzt bildet sich aber immer nein.



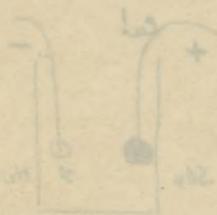
Scheinlich Cu an der Kathode und  $H_2O$  Abscheidung.

2)



(Mg  $Cl_2$  zusetzen damit das oberflächlich gebildete  $MgO$  aufgelöst wird)

HO + 2e - Fe + H Darkell



$2e + H_2O = H_2 + O_2$

~~2e + H\_2O = H\_2 + O\_2~~

... ..  
 ... ..  
 ... ..



$2e + H_2O = H_2 + O_2$

... ..  
 ... ..  
 ... ..

$H_2 + O_2 = H_2O$

... ..  
 ... ..  
 ... ..

# Spezielle Chemie.

Erster Teil.

## Die Metalloide.

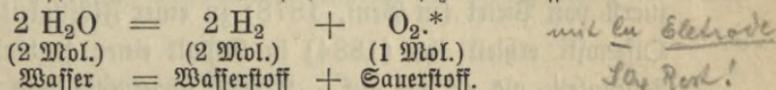
Wasserstoff, Hydrogenium, H = 1.

Der Wasserstoff findet sich äußerst verbreitet in der Natur, jedoch <sup>Vor-</sup><sub>kommen.</sub> nur selten frei, wie in den Klüften der Kalisalzbergwerke, in den Gasen der Vulkane und in den Fäulnisprodukten organischer Stoffe (z. B. auf dem Boden von Seen), in großer Menge dagegen in Verbindung mit Sauerstoff im Wasser, von dem der Wasserstoff dem Gewichte nach den neunten Teil ausmacht; ferner in fast allen organischen Körpern, meist in Verbindung mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Wasserstoff kann gewonnen werden:

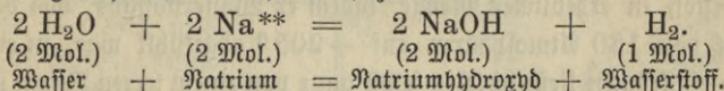
1. durch Zerlegung des Wassers, die bewirkt werden kann:

a) durch Elektrolyse des mit Schwefelsäure versetzten Wassers:

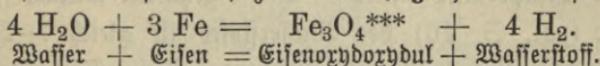


b) durch Metalle:

a) bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. mit Natrium:

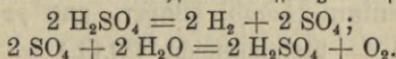


β) bei höherer Temperatur, z. B. durch glühendes Eisen:



Läßt man Wasserdampf über glühendes Eisen strömen, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Eisen, und der Wasserstoff wird frei.

\* Da reines Wasser den elektrischen Strom fast gar nicht leitet, so handelt es sich hier eigentlich um die Elektrolyse der wässrigen Lösung der Schwefelsäure:



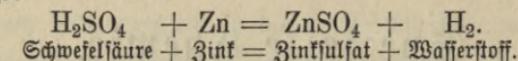
\*\* Die Natriummolekel wird neuerdings als einatomig angenommen. Als einatomig gelten ferner die Molekeln der Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton, Xenon, Kalium, Zink, Cadmium und Quecksilber.

\*\*\* Fe (= Ferrum) = Eisen, FeO = Eisenoxydul, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Eisenoxyd, FeO + Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> = Eisenoxydhydrul.

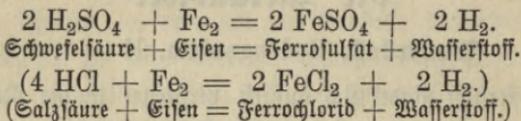
Nur Metalle die positive Lösungskurve haben.

K Na Ca Mg Al Zn Fe / Pt Au Pl As Ag

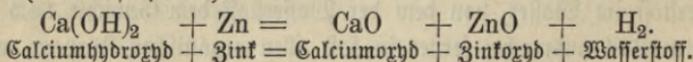
2. Durch Zerlegung einer Säure mit einem Metall. Das Metall tritt an die Stelle des Wasserstoffs der Säure, und dieser wird frei.  
Cu? H. HNO<sub>3</sub>? B. B.: Verdünnte Schwefelsäure (oder Salzsäure) wird mit Zink oder Eisen zerlegt:



Nach dieser Methode wird der Wasserstoff gewöhnlich dargestellt. Die Verdünnung der Schwefelsäure durch Wasser ist notwendig, um das sich bildende ZnSO<sub>4</sub> aufzulösen, weil sonst das Zink mit einer für Schwefelsäure undurchdringlichen Schicht von ZnSO<sub>4</sub> überzogen würde.



3. Durch Zerlegung einer starken Basis mit einem Metall; am besten durch Erhitzen von Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk) mit Zinkstaub (oder Eisenpulver):



Diese Darstellung und die mittels Salzsäure und Eisen eignen sich auch zur technischen Gewinnung von Wasserstoff. Überdies wird in der Technik Wasserstoff auch durch Elektrolyse gewonnen.

Eigen-  
schaften.

Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das zuerst von Pictet (in Genf, 1878) zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde. Olfzewski erhielt ihn (1884) in Gestalt einer farblosen, durchsichtigen Flüssigkeit, als er das auf -220° C abgekühlte Gas rasch von 180 auf 40 Atmosphären Druck brachte. Dewar gewann (Mai 1898) flüssigen Wasserstoff in erheblicher Menge, indem er Wasserstoffgas, das bei einem Drucke von 180 Atmosphären auf -205° abgekühlt war, in ein leeres Gefäß einströmen ließ, welches selbst ganz von einem leeren Raum umgeben war, dessen Temperatur unter -200° gehalten wurde. Die kritische Temperatur (vgl. S. 46) des Wasserstoffs ist gleich -234,5°, sein kritischer Druck beträgt 20 Atmosphären. Sein Siedepunkt liegt bei -252,5° (nach James Dewar und Jacksonian). Wasserstoffgas ist brennbar, und zwar brennt es mit schwach leuchtender, aber sehr heißer Flamme. Das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs ist Wasser; daher der Name Hydrogenium (ὕδωρ, Wasser, und γεννάω, ich erzeuge). Atomgewicht (A.G.) = Volumgewicht (V.G.) = Verbindungsgewicht (Verb.G.) = H = 1. Molekulargewicht (M.G.) = H<sub>2</sub> = 2. Der Wasserstoff wird von Wasser und einigen Metallen absorbiert (1000 Vol. H<sub>2</sub>O absorbieren 19 Vol. H). Ein Liter Wasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,08995 oder rund 0,09 g = 1 Krith (von κριθή, Gersten-

Soe 3at.  
11H<sub>2</sub> 6at.

abs. Temp!  
-273.

"permanente"  
Gase!  
H, O, N.  
(3000 at.)

trieb. Trieb zur  
Verbindung  
des Sauerst.

Flüssige Luft Sdp. -190, bei der Verdampfung wird -255° C erreicht!

Mariotte-Sag-Lumac  $v_t = \frac{p_0 \cdot v_0}{p_t} (1 + \alpha t)$   $\alpha = \frac{1}{273}$

korn oder ein kleines Gewicht). Der Wasserstoff ist das leichteste Gas; daher dient das Gewicht von 1 Vol. H als Einheit der Volumgewichte aller gasförmigen Körper. Man bestimmt auch die Volumgewichte oder spezifischen Gewichte der Gase, indem man die Gewichte gleicher Volumina derselben auf das Gewicht eines gleich großen Volumens atmosphärischer Luft bezieht (V. G. L.) und letzteres = 1 setzt. Für den Wasserstoff erhält man in diesem Falle: V. G. L. = 0,07 (genauer: 0,0696); die Luft ist also fast  $14\frac{1}{2}$ mal so schwer wie Wasserstoff. Der Wasserstoff kann die Verbrennung und das Atmen nicht unterhalten, wenn er auch nicht giftig wirkt.

Erhitztes Palladium vermag eine beträchtliche Menge Wasserstoff aufzunehmen (Diffusion). Der dabei entstandene Palladiumwasserstoff ist nach Graham als eine Art von Regierung anzusehen. Troost und Hautefeuille haben es wahrscheinlich gemacht, daß die beiden Elemente eine chemische Verbindung von der Formel  $\text{Pd}_2\text{H}$  bilden.

Im Jahre 1783 wurde zum erstenmal Wasserstoff zum Füllen eines Luftballons angewendet; später verdrängte ihn das Leuchtgas, und erst in neuester Zeit ist er bei der Luftschiffahrt für Kriegszwecke wieder eingeführt worden. Er wird in komprimiertem Zustande in Stahlzylindern transportiert.

Der Wasserstoff wurde 1766 von Cavendish als eigentümliche Gasart erkannt.

### Versuche.

1. Bringt man unter den mit Wasser gefüllten Zylinder a (Fig. 5) ein Stückchen Natrium mittels eines Sieblöffels aus Drahtnetz, so füllt er sich mit dem frei werdenden Wasserstoff, während das Natrium sich mit Sauerstoff und mit Wasserstoff zu Natriumhydroxyd vereinigt, dessen Lösung in Wasser (Natronlauge) rotes Lackmuspapier bläut. Die Natriumkugel darf die Größe einer Erbse nicht erreichen, da sonst eine heftige Explosion entstehen könnte. Es ist daher anzuraten, mehrere kleine Stückchen Natrium nacheinander anzuwenden.

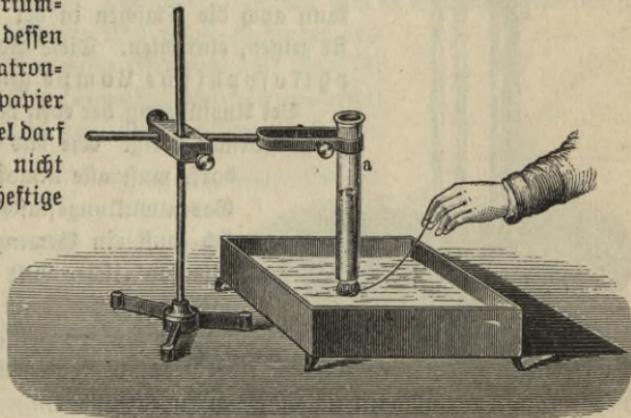


Fig. 5.

2. Man leitet Wasserdämpfe über

glühenden Eisendraht, der in einem Eisen- oder Porzellanrohre mittels des Schloßing'schen Gasofens (siehe seine Beschreibung) oder in einem Verbrennungsofen für organische Analysen bis zur Rotglut erhitzt wird. Das Eisen verbindet sich mit dem Sauerstoff; der Wasserstoff wird frei und wie der Sauerstoff nach Fig. 1, S. 3, aufgefangen.

3. In die Gasentwicklungsflasche a (Fig. 6) bringt man Zinkspäne oder zerschnittenes Zinkblech (Abfälle) mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Anwendung.

Selbstliches.

und 6 Vol.  $H_2O$ ). Soll das Gas gewaschen werden, so leitet man es durch eine mit Kalilauge zum Teil gefüllte dreihälfige Flasche b (Fig. 6; Woulffsche Flasche) in beistehender Anordnung.

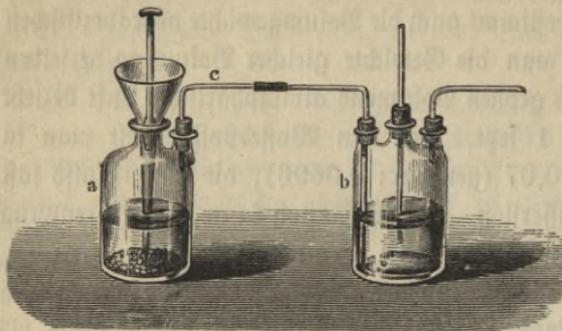


Fig. 6.

ausgesetzt. Das in den mit Hähnen versehenen Schenkeln a und b aufsteigende Gas verdrängt das Wasser. In dem Schenkel a (am negativen Pole), in welchem sich doppelt so viel Gas angesammelt hat als im Schenkel b, befindet sich der Wasserstoff und in dem andern (am positiven Pole) Sauerstoffgas.



Fig. 7.

6. Die Brennbarkeit des Wasserstoffs wird gezeigt durch Anzünden des in dem Zylinder a (Fig. 5, S. 13) oder in dem Schenkel a der Röhre (Fig. 7) aufgefundenen Gases. Man kann sich auch des Apparates in Fig. 6 mit Weglassung der Woulffschen Flasche bedienen. Zu diesem Zwecke zieht man das Rohr c zu einer Spitze aus und zündet den ausströmenden Wasserstoff an. Man kann auch die Flaschen in der Weise, wie Fig. 8 u. 9 sie zeigen, einrichten. Diese Vorrichtung hat man die philosophische Lampe genannt.

Bei Ausführung der eben beschriebenen Versuche ist große Vorsicht nötig. Ehe das Gas angezündet werden darf, muß alle atmosphärische Luft aus der Gasentwicklungsflasche ausgetrieben sein, weil sich sonst ein Gemenge von Wasserstoff mit atmosphärischer Luft (Knallgas, siehe S. 48) bildet, welches beim Anzünden das Gefäß mit der größten Heftigkeit zerprengen würde.

Es empfiehlt sich daher, zunächst eine Probe des entweichenden Gases in einem Reagenzglas aufzufangen und für sich zu entzünden.

7. Wird in den mit Wasserstoff gefüllten Zylinder a (Fig. 5), ohne ihn umzudrehen, eine brennende Kerze schnell eingeführt, so erlischt diese.

Kleine Luftballons oder Seifenblasen, mit Wasserstoff gefüllt, steigen sehr rasch empor.

### Erklärungen.

Spezifisches Gewicht oder Volumengewicht ist die Zahl, die angibt, wievielmals so schwer irgend ein Volumen eines Körpers ist als ein gleiches Volumen Wasser (sp. G. oder V.G.W.) oder, bei Gasen,

Mehrwertige

<u>S</u>	$\overset{\text{II}}{\text{H}_2\text{S}}$	$\overset{\text{IV}}{\text{SO}_2}$	$\overset{\text{VI}}{\text{SO}_3}$	$\overset{\text{VI}}{\text{SO}_2} \text{OH}$	$\overset{\text{IV}}{\text{SO}} \text{OH}$
<u>Cl</u>	$\overset{\text{I}}{\text{Cl}_2\text{O}}$	$\overset{\text{III}}{\text{Cl}_2\text{O}_3}$	$\overset{\text{V}}{\text{Cl}_2\text{O}_5}$	$\overset{\text{III}}{\text{Cl}_2\text{O}_2}$	
<u>N.</u>	$\overset{\text{III}}{\text{NH}_3}$	$\overset{\text{IV}}{\text{NO}_2}$	$\overset{\text{IV}}{\text{N}_2\text{O}_3}$	$\overset{\text{V}}{\text{N}_2\text{O}_5}$	$\overset{\text{I}}{\text{NH}_4\text{OH}}$



als ein gleiches Volumen Wasserstoff (V.G.) unter denselben Verhältnissen des Druckes und der Temperatur.

Das Gewicht eines Liters Wasserstoffgas bei  $0^{\circ}$  C und 760 mm Druck ist gleich 0,09 g, welches Gewicht man ein Krith (S. 12 f) nennt. Da ein Liter Sauerstoff bei  $0^{\circ}$  C und 760 mm Druck 16 Krith wiegt, so ist das Volumgewicht (V.G.) des Sauerstoffs = 16; das des Chlors ist 35, das des Stickstoffs 14.

Das Volumgewicht der gasförmigen Elemente als solcher, die leicht verflüchtigt werden können, wird bestimmt, indem man das Gewicht eines Volumens des betreffenden Gases oder Dampfes mit dem eines gleichen Volumens Wasserstoff unter denselben Bedingungen der Temperatur und des Druckes vergleicht.

2. Unter Wertigkeit (Valenz) der Elemente versteht man ihre atombindende Kraft (der Zahl der Atome, nicht der Stärke der Bindung nach). Man nennt die Elemente ein-, zwei-, drei- oder vierwertig, je nachdem ein Atom derselben 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff zu binden oder zu ersetzen vermag.

So z. B. bindet ein Atom Chlor ein Atom Wasserstoff, ebenso ein Atom Kalium oder ein Atom Natrium. Man nennt diese Elemente deshalb einwertig. Ein Atom Sauerstoff bindet zwei Atome Wasserstoff, ebenso zwei Atome Kalium, überhaupt zwei Atome eines einwertigen Elementes. Man nennt daher den Sauerstoff und die Elemente, die dieselbe Eigenschaft besitzen, zweiwertig. Ferner gibt es Elemente, von denen ein Atom drei oder vier Atome Wasserstoff zu binden vermag; einige selten vorkommende Elemente hält man für fünf- oder sechswertig. Die Wertigkeit der Elemente drückt man durch römische Ziffern aus, die man über ihr Zeichen setzt, z. B. Cl<sup>I</sup>, O<sup>II</sup> usw., oder durch angelegte Striche, z. B. Cl—, —O— usw.

Die Wertigkeit ist nicht eine den Elementen an und für sich innewohnende feste, unveränderliche Fähigkeit. Sie ist zwar dem Wasserstoff gegenüber zumeist eine feste, hängt jedoch im übrigen von der Natur der sich miteinander verbindenden Elemente und von den Umständen ab, unter denen sich diese Vereinigung vollzieht, kann also eine wechselnde sein.

Beispielsweise zeigt sich das (dem Wasserstoff gegenüber) 1-wertige Chlor dem Sauerstoff gegenüber auch als 3-, 5- und 7-wertig; der 2-wertige Schwefel ist in seinen Sauerstoffverbindungen auch 4- und 6-wertig; der Stickstoff und der Phosphor treten als 3- und als 5-wertig auf.

Bisher ist es nicht gelungen, in der anorganischen Chemie die Wertigkeitslehre in befriedigender Weise bei allen Verbindungen durchzuführen; ja selbst

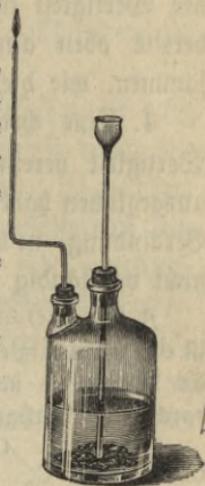


Fig. 8.



Fig. 9.

bei einigen einfach zusammengesetzten Verbindungen gehen die Ansichten über ihren Bau (Struktur) auseinander, wie die im folgenden beigelegten Zusammenstellungsformeln oder Strukturchemata erkennen lassen werden.

Einteilung der Elemente.

3. Die feste Wertigkeit der Elemente gegenüber dem Wasserstoff liefert ein Mittel zu deren Einteilung. Statt jedoch sämtliche Elemente nach der Wertigkeit in vier Gruppen zu teilen, stellen wir sie innerhalb der bereits oben angegebenen Hauptabteilungen nach ihrer Wertigkeit zusammen, wie die tabellarische Übersicht auf S. 18 und 19 zeigt.

Gesättigte Verbindung.

4. Eine chemische Verbindung, in welcher die Elemente nach ihrer Wertigkeit vereinigt sind, in der sich also die Bindekräfte der Atome ausgeglichen haben, ist gesättigt; ihre Molekel ist geschlossen. Eine Verbindung, in der die Bindekräfte oder Wertigkeiten der einzelnen Atome nicht vollständig ausgeglichen sind, heißt ungesättigt.

!z. B.:  $H_2O = H - O - H$  ist eine gesättigte Verbindung.  $CO$ , Kohlenoxyd, ist eine ungesättigte Verbindung; C ist vierwertig, O zweiwertig,  $CO = O \equiv C$ . Es können die noch freien Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs entweder durch 2 einwertige Atome, z. B. durch 2 Cl, wie in dem Chlorkohlenoxyd,

$COCl_2 = O \equiv C \begin{matrix} \diagup Cl \\ \diagdown Cl \end{matrix}$ , oder auch durch ein zweiwertiges Atom, z. B. durch O,

wie in dem Kohlen säure-Anhydrid,  $CO_2 = O \equiv C \equiv O$ , gesättigt werden.

Basis. Säure.

5. Der Wasserstoff bildet zwei wichtige Gruppen von Verbindungen, nämlich Basen und Säuren.

Eine Basis ist die Verbindung eines Metalles mit einer der beiden Atomgruppen OH (Radikal Hydroxyl) oder SH (Radikal Hydrosulphyl). Man unterscheidet demnach Sauerstoff- oder Oxybasen und Schwefel- oder Sulfobasen. Jene werden auch Hydroxyde, diese Hydrosulfide genannt. Bezeichnet M ein Metallatom und n seine Wertigkeit, so ist die allgemeine Formel der Oxybasen  $M(OH)_n$ , die der Sulfobasen  $M(SH)_n$ .

Eine in Wasser lösliche Basis besitzt im gelösten Zustand einen laugenhaften (seifigen) Geschmack und färbt die gerötete Lackmuslösung wieder blau, die gelbe Kurkumalösung braun und die farblose Phenolphthaleinlösung rot.

Die in Wasser gelösten Basen sind Elektrolyte, d. h. sie leiten den elektrischen Strom unter chemischer Zersetzung, wobei das Metall als positives Ion (*ión*, das Wandernde) austritt, während die Radikale OH und SH die negativen Ionen (sprachlich richtiger: Ionten) sind. Jenes wandert in der Richtung des elektrischen Stromes, diese bewegen sich in entgegengesetzter Richtung.

Der Begriff der Basis kann dahin erweitert werden, daß man an die Stelle des elektropositiven Metallatoms eine als positives Ion auftretende Atomgruppe (ein elektropositives Radikal) setzt, z. B.  $(NH_4) \cdot OH$ , Ammoniumhydroxyd.

Die Oxybasen sind Metalloxyden zugeordnet, aus denen sie durch Wasseraufnahme entstehen, oder in die sie durch Wasserabgabe übergehen können, z. B.:

Basen lösl.

- KOH
- NaOH
- NH<sub>4</sub>OH
- Ca(OH)<sub>2</sub>
- Li(OH)<sub>2</sub>
- Ba(OH)<sub>2</sub>

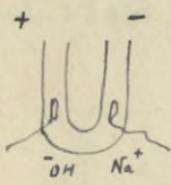
unlös.

- Mg(OH)<sub>2</sub>
- Al(OH)<sub>3</sub>
- Fe(OH)<sub>3</sub>
- Zn(OH)<sub>2</sub>
- Cu(OH)<sub>2</sub>

Darstellung!  $M(OH)_n$

Darstellung!

Electrolyse v. Basen



# Säuren

## 1) Halogensäuren



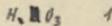
einbas.

## 2) Schwefelsäure



zweibas.

## 3) Oxysäuren



1



2



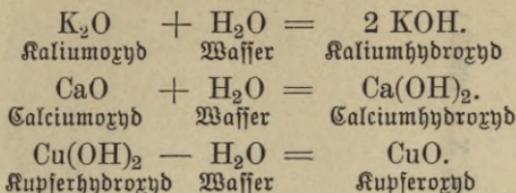
3



4

bes. Strukturformeln!

Elektrolyse !



Die Sulfobasen sind in entsprechender Weise Metallsulfiden zugeordnet.

Eine Säure ist eine Wasserstoffverbindung, deren Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metalle ersetzbar ist, und zwar entstehen durch den Austausch von Wasserstoff gegen Metall Salze (siehe S. 74). Je nachdem in der Molekel einer Säure 1, 2, 3, 4 usw. solcher Wasserstoffatome enthalten sind, wird sie als ein-, zwei-, drei-, vierbasisch usw. bezeichnet.

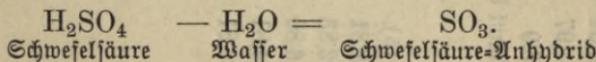
Mit dem ersetzbaren Wasserstoff einer Säure ist entweder ein elektonegatives Atom verbunden (Haloid- oder Wasserstoffsäuren: HF, HCl, HBr, HI) oder eine elektonegative Atomgruppe (Radikal). Die letztere enthält in der Regel Sauerstoff (Sauerstoff- oder Oxydsäuren), an dessen Stelle aber auch Schwefel treten kann (Sulfosäuren).

In den Sauerstoffsäuren ist der Wasserstoff, der durch Metalle ersetzt werden kann, immer mit Sauerstoff zu dem Radikal Hydroxyl, OH, verbunden, in den Sulfosäuren mit S zu SH, z. B.:  $\text{NO}_2 \cdot \text{OH}$ , Salpetersäure;  $\text{SO}_2 \cdot (\text{OH})_2$ , Schwefelsäure;  $\text{PO} \cdot (\text{OH})_3$ , Phosphorsäure usw.

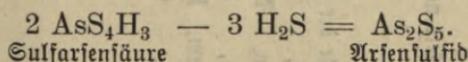
Auch die wässerigen Lösungen der Säuren sind Elektrolyte; sie leiten den galvanischen Strom, indem ihr elektropositiver Bestandteil, der Wasserstoff, das in der Stromrichtung wandernde Jon bildet, während der elektonegative Bestandteil sich in der entgegengesetzten Richtung bewegt.

Eine in Wasser gelöste Säure hat einen sauren Geschmack und färbt die blaue Lackmusköpfung rot.

6. Wird aus einer Säure der durch Metalle ersetzbare Wasserstoff in Verbindung mit Sauerstoff zu Wasser ausgeschieden, so bezeichnet man die übrig bleibende Verbindung als ein Anhydrid (wasserfreie Verbindung), z. B.:



Bei den Sulfosäuren erhält man durch Auscheidung von  $\text{H}_2\text{S}$  die Anhydride (Sulfanhydride), z. B.:



Die Anhydride an und für sich reagieren weder in festem noch in flüssigem oder gasförmigem Zustande auf das blaue Lackmuspapier.

# Einteilung der Elemente (74).

## I. Einwertige.

Wasserstoff, H = 1  
 Chlor, Cl = 35,19  
 Brom, Br = 79,32  
 Jod, J = 125,97  
 Fluor, F = 18,9

## II. Zweiwertige.

Sauerstoff, O = 15,88  
 Schwefel, S = 31,83  
 Selen, Se = 78,6  
 Tellur, Te = 126,5  
 Zinn, Sn = 118,1  
 Blei, Pb = 206,4  
 Zink, Zn = 64,88  
 Kupfer, Cu = 63,09  
 Silber, Ag = 107,07  
 Quecksilber, Hg = 199,1  
 Gold, Au = 195,7  
 Platin, Pt = 193,74  
 Palladium, Pd = 105,9  
 Iridium, Ir = 191,65  
 Rhodium, Rh = 102,13  
 Osmium, Os = 189,5  
 Ruthenium, Ru = 100,9

## III. Dreiwertige.

### A. Metallide (21).

Stickstoff, N = 13,90  
 Phosphor, P = 30,8  
 Arsen, As = 74,40  
 Antimon, Sb = 119,3  
 Bor, B = 10,9

## IV. Vierwertige.

Kohlenstoff, C = 11,91  
 Sauerstoff, O = 15,88  
 Silicium, Si = 28,09

## V. VI. Fünf- und Sechswertige.

(Wertigkeit noch unbekannt bei Selenium, He = 3,96; Neon, Ne = 20,05; Argon, Ar = 39,58; Krypton, Kr = 82,36; Xenon, Xe = 129,22)

## 1. Metalle der Alkalien (5).

Lithium, Li = 6,89  
 Natrium, Na = 22,83  
 Kalium, K = 38,81  
 Rubidium, Rb = 84,81  
 Cäsium, Cs = 131,81

## 2. Metalle der alkalischen Erden (4).

Barium, Ba = 136,34  
 Strontium, Sr = 86,97  
 Calcium, Ca = 39,77  
 Magnesium, Mg = 24,14

## 3. Metalle der eigentlichen Erden (14).

Beryllium, Be = 9,03  
 Zinn, Sn = 118,1  
 Zink, Zn = 64,88  
 Eisen, Fe = 55,42  
 Chrom, Cr = 51,61  
 Kobalt, Co = 58,53  
 Nickel, Ni = 58,24  
 Zinn, Sn = 118,1  
 Cadmium, Cd = 111,6  
 Blei, Pb = 206,4  
 Kupfer, Cu = 63,09  
 Mangan, Mn = 54,52  
 Eisen, Fe = 55,42  
 Chrom, Cr = 51,61  
 Kobalt, Co = 58,53  
 Nickel, Ni = 58,24  
 Zinn, Sn = 118,1  
 Cadmium, Cd = 111,6  
 Blei, Pb = 206,4  
 Kupfer, Cu = 63,09  
 Vanadium, V = 50,62  
 Niob, Nb = 92,8  
 Tantal, Ta = 179,6  
 Wolfram, W = 182,6  
 Uran, U = 236,7  
 Radium \*\*, Ra = 224,7  
 Polonium, Po = 209  
 Thallium, Tl = 202,47  
 Blei, Pb = 206,4  
 Bismut, Bi = 206,4  
 Wismut, W = 182,6  
 Antimon, Sb = 119,3  
 Arsen, As = 74,40  
 Selen, Se = 78,6  
 Tellur, Te = 126,5  
 Zinn, Sn = 118,1  
 Blei, Pb = 206,4  
 Zink, Zn = 64,88  
 Kupfer, Cu = 63,09  
 Silber, Ag = 107,07  
 Quecksilber, Hg = 199,1  
 Gold, Au = 195,7  
 Platin, Pt = 193,74  
 Palladium, Pd = 105,9  
 Iridium, Ir = 191,65  
 Rhodium, Rh = 102,13  
 Osmium, Os = 189,5  
 Ruthenium, Ru = 100,9  
 Zirconium, Zr = 89,9  
 Thorium, Th = 230,66  
 Cerium, Ce = 139,2  
 Lanthan, La = 138  
 Neodym, Nd = 142,22  
 Praseodym, Pr = 139,55  
 Yttrium, Y = 88,3  
 Scandium, Sc = 43,8  
 Erbium, Er = 166,44  
 Gadolinium, Gd = 157,25  
 Europium, Eu = 151,96  
 Terbium, Tb = 158,93

## β. Schwere Metalle (30).

### 1. Kühle Metalle (21).

Zinn, Sn = 118,1  
 Zink, Zn = 64,88  
 Eisen, Fe = 55,42  
 Chrom, Cr = 51,61  
 Kobalt, Co = 58,53  
 Nickel, Ni = 58,24  
 Zinn, Sn = 118,1  
 Cadmium, Cd = 111,6  
 Blei, Pb = 206,4  
 Kupfer, Cu = 63,09

### 2. Edle Metalle (9).

Platin, Pt = 193,74  
 Palladium, Pd = 105,9  
 Iridium, Ir = 191,65  
 Rhodium, Rh = 102,13  
 Osmium, Os = 189,5  
 Ruthenium, Ru = 100,9

2\*

\* Die seltenen Erdmetalle („Erbmetalle“) haben zum Teil ein spezifisches Gewicht, das die Zahl 5 mehr oder minder überschreitet; trotzdem sind diese der chemischen Verwandtschaft wegen beim Aluminium unter den leichtesten Metallen belassen worden.

\*\* Das noch wenig gekannte Radium ist chemisch dem zweiwertigen Barium nahe verwandt (vgl. das periodische System der Elemente); hier ist es vorkäuflich an das Uran angereicht worden mit Rücksicht auf das gemeinsame Vorkommen und das radioaktive Verhalten dieser beiden Metalle.

## I. Klasse. Einwertige (Salzbildner).

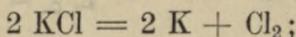
## 1. Chlor, Chlorum, Cl = 35,19.

Vor-  
kommen.

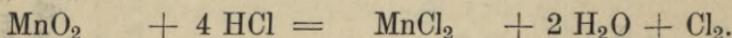
Das Chlor findet sich in freiem Zustande nicht in der Natur, dagegen in großer Menge in Verbindungen, namentlich im Chlornatrium (Kochsalz, Steinsalz, Seesalz) und im Chlorkalium. In allen natürlichen Wassern, in allen Pflanzenarten, ferner im Blute und im Fleischsaft der Tiere sind Chlorverbindungen aufgefunden.

Dar-  
stellung.

Es wird dargestellt: 1. im großen durch Elektrolyse von Chlorkalium, KCl, in wässriger Lösung, wobei man am positiven Pole Chlor und am negativen Pole Kalilauge und Wasserstoff gewinnt:

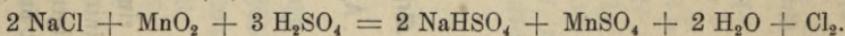


2. durch Erhitzen von Mangansuperoxyd,  $\text{MnO}_2$  (Braunstein), und Chlorwasserstoffsäure, HCl:



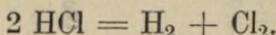
Mangansuperoxyd + Salzsäure = Manganchlorür + Wasser + Chlor.

3. durch Erhitzen von Kochsalz, NaCl, mit Mangansuperoxyd und verdünnter Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ :

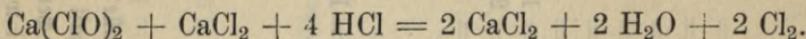


Chlor- + Mangan- + Schwefel- = Saur. Natrium- + Mangano- + Wasser + Chlor.  
natrium superoxyd säure sulfat sulfat

4. durch Elektrolyse der Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure)



5. durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) auf Chlorkalk:

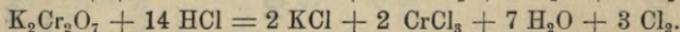
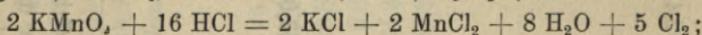


Chlorkalk

Chlorcalcium

Für diese Darstellung wird Chlorkalk (4 G. The) mit Gips (1 G. The) vermengt; aus dem Gemenge formt man Würfel, auf die man, ohne zu erhitzen, Salzsäure wirken läßt.

Wie Chlorkalk eignen sich auch noch andere leicht Sauerstoff abgebende Salze zur bequemen (ohne Erhitzen!) Chlorbereitung mittels Salzsäure, so Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ , und Kaliumdichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ :



6. aus HCl nach Deacons Chlorprozeß. Läßt man ein Gemisch von HCl und O durch eine glühende Röhre, gefüllt mit Ziegelsteinen, die mit einer gesättigten Lösung von Kupfervitriol getränkt sind, strömen, so vereinigt sich der H mit dem O, und das Cl wird frei. Der Röhreninhalt wird aber rasch unwirksam.

Zahlreiche andere Methoden zur technischen Gewinnung von Chlor sind erfunden worden, haben sich aber noch wenig eingebürgert.

Das Chlor (von *χλωρός*, gelblichgrün) ist ein gelblichgrünes, nicht brennbares Gas von unangenehmem, stechendem Geruche. Schon in geringer Menge eingeatmet, greift es die Athmungswerkzeuge an und erregt Husten, Entzündung, Erstickungsanfalle; in größerer Menge eingeatmet, verursacht es Bluthusten. Diese nachtheiligen Wirkungen des Chlors mildert man durch Einatmen von Alkohol- und Aetherdämpfen. Bei 0° verwandelt sich das Chlor unter einem Druck von 6 Atmosphären, bei -35° unter dem gewöhnlichen Luftdruck in eine gelblichgrüne Flüssigkeit; bei -102° erstarrt es zu einer gelben kristallinischen Masse (Nisjewski). Das Chlor ist im Wasser löslich, und zwar in kaltem in größerer Menge als in warmem, weshalb man es über erwärmtem Wasser auffängt. Man kann es auch in tiefe Gefäße einleiten, aus denen es wegen seines großen spezifischen Gewichtes (B.G. L. = 2,45) die Luft austreibt.

Eigen-  
schaften

Das Chlor besitzt große Verwandtschaft zu allen Elementen, vorzüglich zu dem Wasserstoff, mit dem es sich im Sonnenlichte sogar unter Explosion vereinigt. Wird die Auflösung von Chlor in Wasser (Chlorwasser, Aqua chlorata oder Chlorum solutum), welche Farbe und Geruch des Gases besitzt, dem direkten Sonnenlichte ausgesetzt, so verbindet sich das Cl mit dem H des Wassers, und der O wird frei. Beim Abkühlen des Chlormwassers bis 0° bildet sich ein gelblicher kristallinischer Körper, Chlorhydrat, der beim Erwärmen in einer zugeschmolzenen Glasröhre in flüssiges Chlor und Chlormwasser zerfällt. Zinkstaub, Antimon- und Magnesiumpulver verbinden sich unter Feuererscheinung mit dem Chlor, ebenso unechtes Blattgold (Kupfer).

Bei Gegenwart von Wasser wirkt Chlor als kräftiges Oxydationsmittel; das Wasser wird dabei zersetzt in H, der sich mit dem Cl verbindet, und in O, der im Augenblicke des Freiwerdens oxydierend wirkt; daher die starke bleichende Wirkung auf organische Farbstoffe und die zerstörende Wirkung auf Riech- und Anstreckungsstoffe.

Das Chlor geht mit gewissen Elementen mehrere Verbindungen ein, die man je nach dem Chlorgehalte Chlorür, Chlorid und Superchlorid nennt.

B.G. = A.G. = Verb.G. = Cl = 35,19. M.G. = Cl<sub>2</sub> = 70,38.

Das Chlor dient zum Bleichen von Zeugen, von Lumpen in der Papierfabrikation, zum Zerstören von Anstreckungs- und Riechstoffen (in Leichenhäusern), wobei es gewöhnlich aus Chlorkalk erzeugt wird.

Anwen-  
dung.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele zuerst (mittels Braunstein und Salzsäure) gewonnen, aber erst 1810 von Davy bestimmt als Element erkannt.

Ge-  
schicht-  
liches.

## Versuche.

1. Darstellung des Chlors nach Methode 2. In den Stehkolben a (Fig. 10) bringt man gepulverten Braunstein und gießt durch die Trichterröhre b die Chlorwasserstoffsäure ein. Zum Waschen des Gases, zum Entfernen der mit

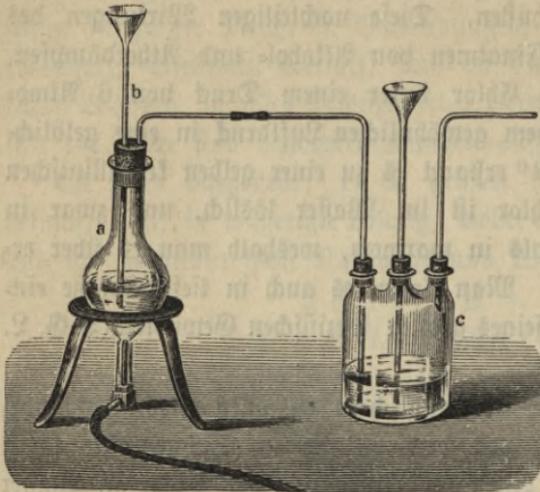


Fig. 10.

übergehenden HCl dient die Woulffsche Flasche c, welche zum Teil mit Wasser gefüllt ist. Das Gas wird in einer pneumatischen Wanne, die als Abperrungsflüssigkeit entweder warmes Wasser oder eine gesättigte Lösung von Kochsalz enthält, in derselben Weise aufgefangen, wie Fig. 1 (S. 3) es bezüglich des Sauerstoffs veranschaulicht. Quecksilber eignet sich nicht als Sperrmittel, da es sich mit dem Cl verbindet.

2. Darstellung des Chlors nach Methode 3. Man bringt in die Retorte a (Fig. 11)  $1\frac{1}{2}$  Gewichtsteile Braunstein, 2 Teile Kochsalz und  $3\frac{1}{2}$  Teile Schwefelsäure, die mit  $3\frac{1}{2}$  Teilen Wasser verdünnt ist, und erhitzt gelinde.

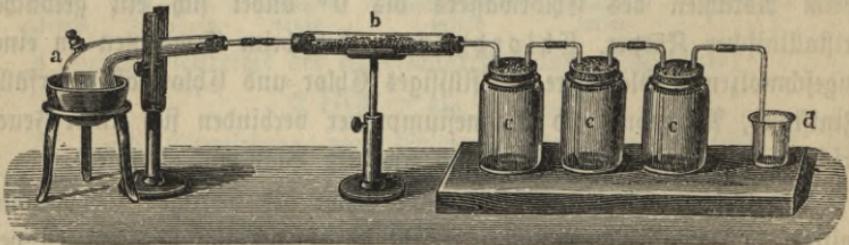


Fig. 11.

Das Gas wird im Rohr b durch mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein getrocknet und in den Flaschen c, c, c aufgefangen. An der Färbung erkennt man, ob die Flaschen vollständig gefüllt sind. Das Becherglas d enthält ein inniges Gemenge von trockenem, kohlensaurem Kalium und frisch gelöschtem, trockenem Kalk, welches das Gas fast vollkommen absorbiert. Die Anordnung der Gasleitungsröhren ergibt sich aus Fig. 11. Auf diese Weise kann man mehrere Flaschen (4 Flaschen und 1 hohen Zylinder), wie sie zu nachfolgenden Versuchen erforderlich sind, auf einmal füllen. Will man das Gas längere Zeit aufbewahren, so nimmt man am besten Flaschen mit eingeschliffenen Glasstöpseln, die überdies noch mit geschmolzenem Wachs übergossen werden. Es ist überhaupt ratsam, bei Darstellung des Gases wegen seiner schädlichen Wirkungen sehr vorsichtig zu sein und größere Mengen nur unter einem Abzug mit hinreichender Lüftung zu entwickeln.

3. Elektrolyse der Salzsäure. In die V-förmige Röhre (Fig. 12), deren einer Schenkel a zugeschmolzen und mit einem eingeschmolzenen Platindraht

versehen ist, bringt man mit Indigolösung blaugefärbte Salzsäure (V. G. W. = 1,1). In dem andern, offenen Schenkel b befindet sich ebenfalls ein Platindraht. Ist der Platindraht in a mit dem positiven Pol in Verbindung gesetzt, so entwickelt sich hier das Chlorgas, welches die blaue Flüssigkeit bleicht und allmählich den geschlossenen Schenkel anfüllt.

4. In eine mit Cl gefüllte Flasche hängt man ein mit organischen Farben gefärbtes Rappchen, das mit Wasser etwas angefeuchtet ist. Die Farben werden zerstört.

5. Man taucht in eine mit Cl gefüllte Flasche an einem Drahte ein Blatt von unechtem Blattgold, das aus Kupfer oder Messing besteht. Das Kupfer verbindet sich mit dem Chlor unter Feuererscheinung zu braunrotem Kupferchlorid.

6. In dieselbe Flasche taucht man darauf an einem Drahte ein Schälchen (Fig. 25, a, S. 42), in das man ein abgetrocknetes Stückchen Phosphor gebracht hat. Der Phosphor schmilzt, entzündet sich von selbst und verbrennt mit fahler Flamme zu Phosphorchlorid.

7. Läßt man in einen mit Chlor gefüllten hohen Glaszylinder fein gepulvertes Antimon fallen, so verbindet es sich mit dem Chlor unter Feuererscheinung (Feuerregen) zu Antimonchlorid. Um das Ausströmen der belästigenden Gase zu verhindern, bedient man sich der in Fig. 13 angedeuteten Vorrichtung. Das Stehkölbchen a, welches das Antimon enthält, steht durch einen Gummischlauch mit einem Kork- oder Gummistöpsel in Verbindung, der auf den Zylinder paßt.

Genau ebenso verfährt man mit Zinkstaub und Magnesiumpulver. Die Feuererscheinung ist lebhafter und tritt auch noch ein, wenn man den Chlorzylinder verwendet, der bereits zu dem Versuche mit Antimon gedient hat.

8. Taucht man in eine mit Chlor gefüllte Flasche eine brennende Kerze, so wird das aufsteigende Kohlenwasserstoffgas der verlöschenden Kerze zerlegt, indem das Chlor sich mit dem Wasserstoff verbindet und der Kohlenstoff als Rußwolke frei wird. Die von dem Dochte aufsteigende Rauchwolke wird durch das Chlor wieder entzündet und brennt mit roter Flamme.

9. Um zu zeigen, daß das Chlorgas vom Wasser absorbiert wird, hält man eine mit Chlor gefüllte geschlossene Flasche mit dem Halse unter Wasser und öffnet sie nur so wenig, daß nur eine geringe Menge Wasser eindringt. Nachdem man die Flasche wieder geschlossen hat, schüttelt man und wiederholt diese Operation so oft, bis das Gas absorbiert ist.

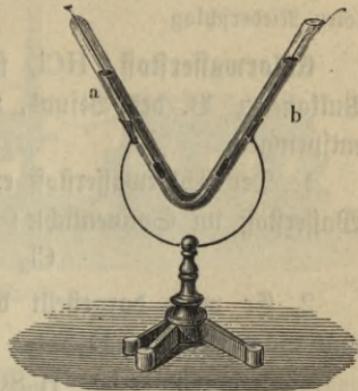


Fig. 12.



Fig. 13.

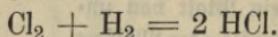
10. Oxydation mit Chlor durch Wasserzerlegung. Man setzt zu einer Lösung von Ferrosulfat, der man etwas Schwefelsäure beigemischt hat, Chlorkwasser oder Chlor: es entsteht Ferrisulfat. Ammoniakwasser gibt in der Lösung des Ferrosulfats einen schmutzgrünen, in der des Ferrisulfats einen braunroten Niederschlag.

Vorkommen.

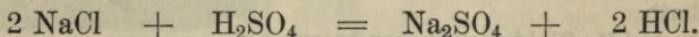
**Chlorkwasserstoff**, HCl, findet sich in den Ausströmungen einiger Vulkane, z. B. des Vesuv's, und in sauren Quellen, die an Vulkanen entspringen.

Darstellung.

1. Der Chlorkwasserstoff entsteht durch Vereinigung des Chlors mit Wasserstoff im Sonnenlichte:



2. Er wird dargestellt durch Erhitzen von Chlornatrium, NaCl, und Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:



Chlornatrium + Schwefelsäure = Natriumsulfat + Chlorkwasserstoff.

Eigenschaften.

Der Chlorkwasserstoff ist ein farbloses Gas von unangenehmem, stechend saurem Geruche; er ist nicht atembare, nicht brennbar und unfähig, das Brennen anderer Stoffe zu unterhalten. B.G. L. = 1,278. Bei 10° wird er durch einen Druck von 40 Atmosphären, bei -80,3° durch 1 Atmosphäre Druck verdichtet; bei -115,7° erstarrt er zu einer kristallinischen Masse. Mit Ammoniakgas, NH<sub>3</sub>, bildet er einen weißen Nebel von Chlorammonium, NH<sub>4</sub>Cl. Vom Wasser wird er begierig absorbiert; daher ist er über Quecksilber aufzufangen. 1 Vol. Wasser von 0° löst etwa 500 Vol. HCl. Eine solche Auflösung wird Chlorkwasserstoffsäure oder (weil aus Kochsalz dargestellt) Salzsäure (Acidum hydrochloricum oder muriaticum) genannt. Die konzentrierte Lösung hat bei 0° des spez. G. 1,22 und enthält 43% HCl. Sie raucht an der Luft, indem HCl mit der Luftfeuchtigkeit zu sehr kleinen Bläschen verdichtet wird, und rötet wie das Gas blaues Lackmuspapier. Die käufliche rohe Salzsäure (Acidum hydrochloricum crudum) ist gewöhnlich durch Eisenchlorid oder organische Stoffe gefärbt.

M.G. = HCl = 36,18. B.G. = 18,09.

Reaktionen.

AgNO<sub>3</sub>, salpetersaures Silber (Silbernitrat), gibt mit HCl oder mit Lösungen von Chlormetallen in Wasser einen weißen, am Lichte violett werdenden, fäufigen, in AmOH leicht löslichen Niederschlag.

Reagens.

Mittel, mit denen man die Gegenwart von Stoffen nachweisen kann, nennt man Reagentien.

Anwendung.

Die Salzsäure, die in großen Mengen als Nebenprodukt beim Solvay'schen Sodaprozeß gewonnen wird, dient zur Darstellung von Chlor und Chlorkalk und findet auch sonst in chemischen Laboratorien und Fabriken vielfache Anwendung.

Geschichtliches.

Die Salzsäure wurde 1772 von Priestley zuerst rein dargestellt.

## Versuche.

1. Man füllt im Halbdunkel eine kleine Glaskugel a (Fig. 14) mit Cl und H zu gleichen Theilen und wirft sie ins Sonnenlicht oder setzt sie der Einwirkung des Magnesiumlichts aus. Die Vereinigung der beiden Gase erfolgt mit heftiger Explosion.

2. Man stellt Salzsäuregas in einer kleinen Glasretorte nach Methode 2 dar, zu

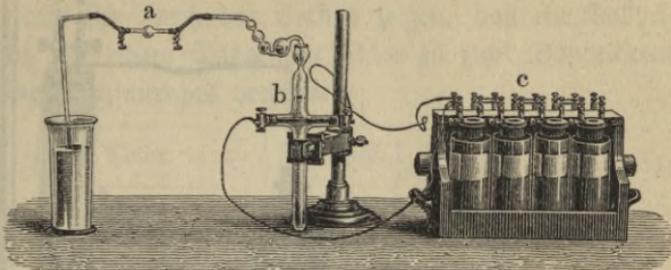


Fig. 14.

welchem Zwecke man 4 Gewichtsteile NaCl, 7 Teile  $H_2SO_4$  und 2 Teile  $H_2O$  nimmt. Das Gas wird über Quecksilber in zwei Zylindern aufgefangen. Alsdann hält man über die Mündung des Gummischlauches angefeuchtetes blaues Lackmuspapier, um zu zeigen, daß es von HCl geröthet wird. Dieselbe Reaction tritt ein, wenn man das Gas in eine Lösung von Lackmus strömen läßt. Ebenso hält man über die Mündung des Gummischlauches einen mit Ammoniakflüssigkeit befeuchteten Glasstab, um die Bildung der weißen Salmiaknebel zu zeigen.

3. In den einen der beiden mit HCl gefüllten Zylinder taucht man eine brennende Kerze; sie erlischt.

4. Den andern setzt man abgesperrt in eine Abdampfchale, die man dann mit Wasser füllt. Beim Aufheben des Zylinders steigt das Wasser in diesem, indem es das Gas absorbiert.

5. Elektrolyse der Salzsäure in einer V-förmig gebogenen Röhre (Fig. 12), wie beim Chlor (S. 22) angegeben ist. Setzt man den Platindraht in a mit dem negativen Pol in Verbindung, so erhält man daselbst den Wasserstoff.

6. Die mit Quecksilber abgesperrte Röhre (Fig. 15) wird mit HCl gefüllt und in den horizontalen Teil mittels eines Platindrahtes eine kleine Kaliumkugel eingebracht. Erhitzt man dann das Kalium, so verbindet es sich mit dem Cl, und der H wird frei, dessen Volumen die Hälfte des ursprünglichen beträgt.

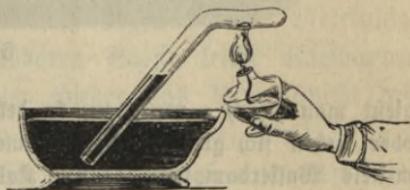


Fig. 15.

### Avogadro'sche Hypothese; Molekulargewichte; Bestimmung der Atomgewichte.

Die Beobachtung lehrt, daß sämtliche Gase, einfache wie zusammengesetzte, denselben Veränderungen des Druckes und der Temperatur ausgesetzt, in gleicher Weise sich ausdehnen und zusammenziehen.

Man füllt das Rohr a des Apparates (Fig. 16, S. 26) zur Hälfte mit Wasserstoff, das Rohr b zur Hälfte mit Salzsäuregas und benutzt als Absperrungsfüssigkeit Quecksilber. Läßt man durch den Hahn d Quecksilber abfließen, oder

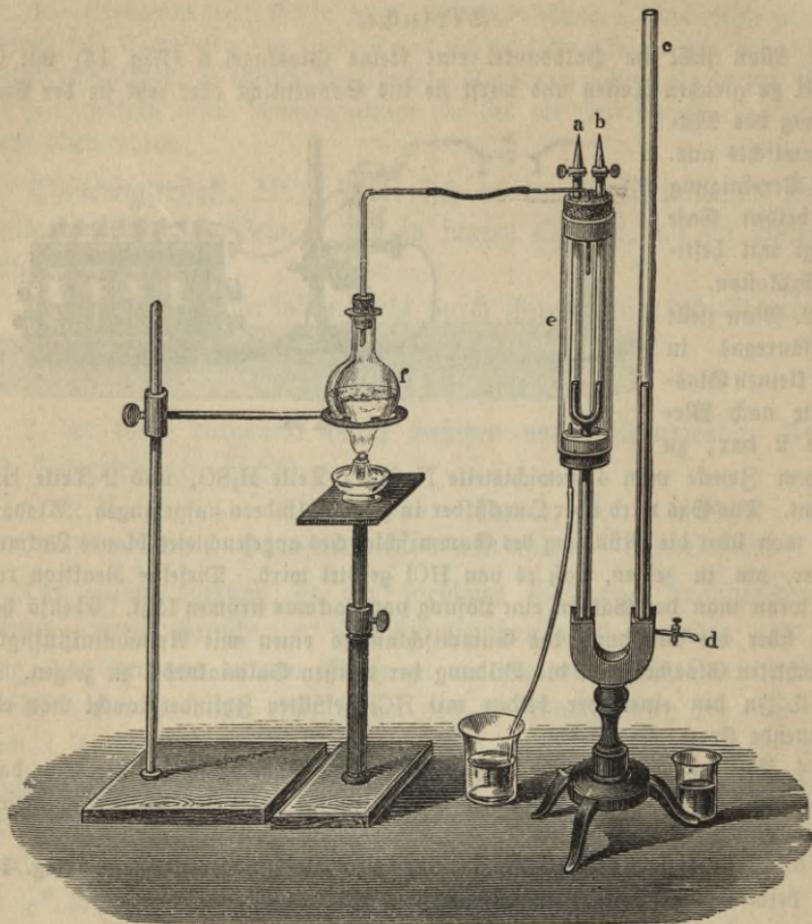


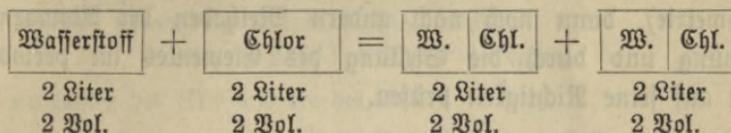
Fig. 16.

gießt man durch *c* neues zu, so dehnen sich die beiden Gase gleichmäßig aus oder ziehen sich gleichmäßig zusammen; ebenso wenn man die Röhre *a* und *b* mittels Wasserdampfes, der, im Kolben *f* entwickelt, das *a* und *b* umgebende Rohr *e* durchströmt, erhitzt und später wieder erkalten läßt.

Um das übereinstimmende Verhalten der Gase gegen Druck und Temperatur zu erklären, nimmt man den von Avogadro (1811) aufgestellten Satz an, daß dasselbe Volumen, sei es eines einfachen, sei es eines zusammengesetzten Gases, unter gleichen Umständen, d. h. bei gleicher Temperatur und gleichem Druck, immer gleich viele Molekeln enthalte.

Die Molekeln sind durch Zwischenräume, die bei gasförmigen Körpern im Verhältnisse zur Masse der Molekeln groß sind, voneinander getrennt. Es folgt daher aus dem angeführten Satze nicht, daß alle Gasmolekeln gleich groß sind. Man spricht dies jedoch häufig in dem Sinne aus, daß alle Gasmolekeln gleichen Raum beanspruchen.

Ein Volumen Wasserstoffgas enthält also ebensoviele Molekeln wie dasselbe Volumen eines zusammengesetzten Gases, z. B. des Salzsäuregases. Salzsäuregas besteht nun aus den Elementen Wasserstoff und Chlor, und zwar läßt sich durch den Versuch zeigen, daß ein Doppelliter Wasserstoff sich mit einem Doppelliter Chlor zu zwei Doppellitern Chlornwasserstoff oder Salzsäuregas verbindet.



Hieraus folgt aber, wenn der Avogadro'schen Regel in möglichst einfacher Weise genügt werden soll, daß eine Molekel Wasserstoff aus zwei Atomen besteht; denn vereinigt man eine Molekel Wasserstoffgas mit einer Molekel Chlorgas, so entstehen zwei Molekeln Salzsäuregas mit mindestens je einem Atom Wasserstoff, und diese beiden Wasserstoffatome müssen in der Molekel Wasserstoff enthalten gewesen sein; ebenso verhält es sich mit dem Chlorgas. Wie die Wasserstoff- und die Chlormolekeln, so bestehen auch die Molekeln der übrigen gasförmigen Grundstoffe (mit Ausnahme der Edelgase und des Ozons) je aus zwei Atomen.

Aus der Avogadro'schen Regel folgt ferner, daß sich die Molekulargewichte aller Stoffe, die gasförmig sind oder sich in Gasform bringen lassen, zueinander verhalten wie die (absoluten) Gewichte gleicher Volumina der betreffenden Gase. Hiernach lassen sich die Molekulargewichte der gasförmigen oder vergasbaren Stoffe leicht miteinander vergleichen. Legen wir nun auch hier wieder das Atomgewicht des Wasserstoffs als Einheit zu Grunde, so ist das (relative) Molekulargewicht eines Körpers, sowohl eines Elementes als auch einer chemischen Verbindung, nichts anderes als die Zahl, die angibt, wie vielmal so schwer eine Molekel des betreffenden Körpers ist als ein Atom Wasserstoff. Das Molekulargewicht eines gasförmigen oder vergasbaren Körpers ist demnach doppelt so groß wie sein auf Wasserstoff bezogenes Volumengewicht.

Eine Molekel Wasserstoff besteht aus 2 Atomen. Das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1, also das Molekulargewicht = 2. M.G. des Sauerstoffs = 32 des Chlors = 70, des Stickstoffs = 28. M.G. des Wasserdampfes = 18, indem 1 Molekel Wasser aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff besteht.

Aus dem Molekulargewicht eines Elementes können wir nur dann sein Atomgewicht herleiten, wenn wir ermitteln können, wieviele Atome je eine Molekel enthält, was jedoch nicht immer leicht gelingt. Daher

Molekular-  
gewicht.

Atomge-  
wichts-  
bestim-  
mung.

erschließen wir leichter das Atomgewicht eines Elementes aus den Molekulargewichten seiner Verbindungen, indem wir die kleinste Gewichtsmenge des Elementes, die die quantitative Analyse in den Molekeln der Verbindungen nachweist, vorläufig als Atomgewicht wählen. Der so ermittelte Wert (der ja immerhin noch ein Vielfaches des wirklichen Atomgewichtes sein könnte) läßt sich, wie später gezeigt werden wird (siehe Stöchiometrie), dann noch nach andern Methoden der Atomgewichtsbestimmung und durch die Stellung des Elementes im periodischen System auf seine Richtigkeit prüfen.

## 2. Brom, Bromium, Br = 79,32.

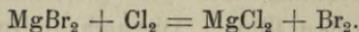
Vor-  
kommen.

Das Meerwasser und viele Salzquellen enthalten geringe Mengen von Bromnatrium, NaBr, und Brommagnesium, MgBr<sub>2</sub>. Wichtig ist besonders das Vorkommen von Bromiden in den Abraumsalzen des Staßfurter Steinjalzlagers.

Dar-  
stellung.

Das Brom wird aus den Mutterlaugen der Salinen (Schönebeck bei Magdeburg, Salinen des Ohiobeckens) sowie aus den Mutterlaugen von der Verarbeitung der Staßfurter und Leopoldshaller Kalisalze gewonnen, indem man die Bromide mit Braunstein und Schwefelsäure destilliert.

$2 \text{NaBr} + \text{MnO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{NaHSO}_4 + \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Br}_2$ ,  
oder indem man Chlorgas auf die bromhaltigen Mutterlaugen einwirken läßt:



Eigen-  
schaften.

Das Brom ist eine dunkelbraune Flüssigkeit von starkem Geruche, daher der von *βρωμος*, Gestank, abgeleitete Name. Reines Brom erstarrt bei  $-7,2^\circ$  und siedet bei  $58^\circ$ . Sein spezifisches Gewicht bei  $0^\circ$  ist 3,19. Es ist sehr flüchtig. In Wasser ist es mit gelber, in Schwefelkohlenstoff und in Alkohol mit gelbroter, in Chloroform mit brauner Farbe löslich. Stärke wird durch Brom gelb bis gelbrot gefärbt. Im übrigen gleicht das Brom in seinen Eigenschaften dem Chlor.

B.G. = A.G. = Verb.G. = Br = 79,32. M.G. = Br<sub>2</sub> = 158,64.

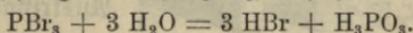
Reaktion.  
AgNO<sub>3</sub> fällt aus wässerigen Lösungen der Brommetalle einen gelblichweißen, am Lichte grauschwarz werdenden, in AmOH schwer löslichen Niederschlag, Palladiumnitrat einen rotbraunen. Durch Cl wird Br aus seinen Verbindungen ausgetrieben.

Anwen-  
dung.  
Brom und Bromide werden in chemischen Laboratorien, in Farbenfabriken, in der Photographie, als Heil- und antiseptische Mittel in der Medizin vielfach gebraucht.

Gegenwärtig erreicht der Jahresertrag an Brom in Staßfurt rund 500 t, Statisti- deren Wert sich auf mehr als eine Million Mark beläuft. Amerika liefert sches. jährlich etwa 200 t Brom.

Balard gewann 1826 Brom aus Mutterlaugen der Seesalzgewinnung am Se- Mitteländischen Meere. schicht- liches.

**Bromwasserstoff** oder **Bromwasserstoffsäure**,  $\text{HBr}$ , wird dargestellt durch Einwirkung von Bromphosphor,  $\text{PBr}_3$ , auf Wasser, wobei neben dem Bromwasserstoff phosphorige Säure,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , entsteht:



Eigenschaften des  $\text{HBr}$  wie die des  $\text{HCl}$ .

$\text{HBr}$  und  $\text{HJ}$  können nicht auf ähnliche Weise dargestellt werden wie  $\text{HCl}$ . Bringt man  $\text{NaBr}$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zusammen, so entsteht zwar  $\text{HBr}$ , aber ein Teil von ihm wird durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in der Art zerlegt, daß sich  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{SO}_2$  bilden und  $\text{Br}$  frei wird:  $2 \text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{Br}_2$ .

### Versuche.

1. Darstellung des Broms aus  $\text{NaBr}$ .
2. Lösen von Brom in Wasser, Schwefelkohlenstoff und Alkohol.
3. Man läßt in einem Probierröhrchen Bromdampf auf Stärkekleister einwirken; dieser nimmt eine orangerote Färbung an.

4. Darstellung des Bromwasserstoffs. In die Biegung d (Fig. 17) der dreimal gebogenen, an beiden Seiten offenen Glasröhre a b c d e bringt man einige Stücke Phosphor und in den Schenkel d e einige mit Wasser benetzte Glasstückchen. Nachdem man in die Biegung b etwas Brom gegossen und a mit einem Korkstöpsel geschlossen hat, nähert man der Biegung b eine glühende Kohle, um das Brom allmählich zu verflüchtigen. Der Bromdampf verbindet sich mit dem Phosphor zu Bromphosphor,  $\text{PBr}_3$ , der auf seinem weiteren Wege durch das Wasser auf den Glasstückchen zerlegt wird. Man darf nur eine sehr geringe Menge Wasser anwenden. Der Versuch ist nicht ohne Gefahr, da, wenn die Reaktion zu heftig ist, leicht eine Explosion eintreten und der brennende Phosphor umhergeschleudert werden kann.

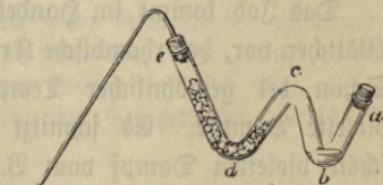


Fig. 17.

### 3. Jod, Jodum, $\text{J} = 125,97$ .

Das Jod ist auf der Oberfläche der Erde fast allgemein, wenn auch in sehr geringer Menge verbreitet, jedoch nicht frei, sondern nur in Verbindungen. Es findet sich selten in Gesteinsarten, häufiger in Mineralquellen, in manchem Brunnenwasser und im Meerwasser, daher auch in vielen Seetieren (Meerschwämmen, Heringen, Lebertran), in größerer Menge in der Asche (in Schottland Kelp, in Frankreich Varec genannt) der Seepflanzen (z. B. Tang, *Fucus palmatus*). Vor- kommen.

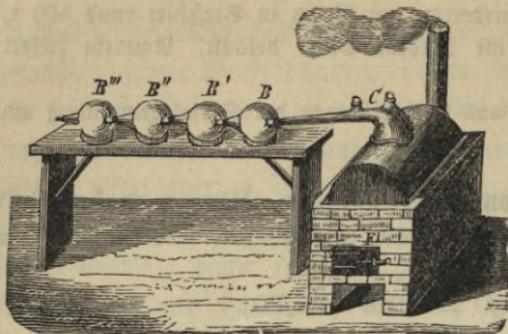
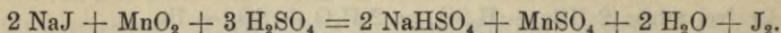
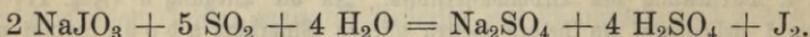
Dar-  
stellung.

Fig. 18.

Die Asche der Tange und anderer Algenarten, in der Jodkalium, KJ, Jodnatrium, NaJ, und Jodmagnesium,  $MgJ_2$ , mit andern Salzen enthalten sind, wird mit Wasser ausgelaugt. Durch Auskristallisieren der Beimengungen und Abdampfen erhält man in der konzentrierten Mutterlauge die Jodverbindungen, die mit Braunstein und Schwefelsäure der Destillation (Fig. 18) unterworfen werden:



Gegenwärtig wird das Jod jedoch hauptsächlich aus den Mutterlauge des Natronsalpeters in Chile gewonnen, der bis zu  $\frac{1}{2}\%$  Jod, vorwiegend in Form von jodsauren Salzen, enthält. Die von dem auskristallisierten Salpeter bleibende Mutterlauge wird mit schwefliger Säure behandelt, wobei das Jod ausfällt:



Das Jod kommt im Handel in grauschwarzen, metallisch glänzenden Blättchen vor, hat rhombische Kristallform und das spezifische Gewicht 4,9. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich und bildet violette Dämpfe. Es schmilzt bei  $114^\circ$  und geht bei  $184^\circ$  in einen schön violetten Dampf vom B.G. 8,7 über; daher auch der Name von *ἰώδης*, veilschwarz. Der Joddampf besitzt einen chlorähnlichen Geruch; beim Abkühlen setzt sich das Jod in kleinen Kristallen an die Gefäßwand an. Das Jod ist sublimierbar.

Unter Sublimieren versteht man das Überführen eines Körpers aus dem festen Aggregatzustande unmittelbar in den gasförmigen durch Erhitzen und aus dem gasförmigen unmittelbar wieder in den festen durch Abkühlen.

Das Jod ist in Wasser wenig löslich, dagegen leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Weingeist und Äther. Die Lösungen in Weingeist und Äther sind braunrot (Jodtinktur, Tinctura jodi), die in Schwefelkohlenstoff und Chloroform violett. Wahrscheinlich enthält die violette Lösung zweiatomige Molekeln ( $J_2$ ), die braune mehratomige ( $J_{2n}$ ). Ein sehr empfindliches Reagens auf freies Jod ist Stärkekleister, der schon von sehr geringen Mengen blau gefärbt wird. Jod färbt die Haut gelbbraun. Chlor und Brom zerlegen die Jodide unter Freiwerden des Jods.

Eigen-  
schaften.Subli-  
mieren.

B.G. = A.G. = Verb.G. = J = 125,97. M.G. = J<sub>2</sub> = 251,94.

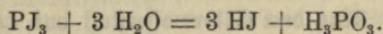
AgNO<sub>3</sub> fällt aus wässerigen Lösungen der Jodmetalle einen gelblichweißen, am Richte sich schwärzenden, in AmOH sehr schwierig löslichen Niederschlag, Palladiumchlorür einen braunschwarzen Niederschlag von Palladiumjodür. Reaktion.

Freies Jod, die Jodide KJ und NaJ sowie organische Jodverbindungen werden als Heil- und antiseptische Mittel gebraucht. Die Jodide AgJ, CdJ<sub>2</sub>, KJ finden in der Photographie Verwendung. Endlich spielt das Jod in chemischen Laboratorien und in den Farbensabriken eine wichtige Rolle. Anwendung.

Chile liefert jährlich etwa 400 t Jod, Schottland (nebst Irland) 130 t, Frankreich 50 t. Statistisches.

Das Jod wurde 1812 von Courtois in der Asche von Strandpflanzen entdeckt. Geschichtliches.

**Jodwasserstoff** oder **Jodwasserstoffsäure**, HJ, wird auf ähnliche Weise dargestellt wie Bromwasserstoff, durch Einwirken von Jodphosphor, PJ<sub>3</sub>, auf Wasser:



Eigenschaften des HJ wie die des HBr.

#### Versuche.

1. Darstellung des Jods aus Jodnatrium oder Jodkalium.
2. Erhitzen des J in einem trockenen Probierröhrchen.
3. Lösen des J in Äther, in Alkohol, in Schwefelkohlenstoff und in Chloroform.
4. Reaktion mit Stärkekleister. In einem hohen Glaszylinder mischt man einen Tropfen der Stärkelösung mit einer verhältnismäßig großen Menge Wasser und setzt einen Tropfen der Jodtinktur zu; das Wasser färbt sich blau.
5. Elektrolyse einer Jodkaliumlösung, die mit Stärkekleister versetzt ist. (Apparat Fig. 12, S. 23.)

### 4. Fluor, Fluor, F = 18,9.

Das Fluor (von fluo, ich fließe, weil der Flußpat als Flußmittel bei Schmelzoperationen dient) findet sich stets in Verbindung mit andern Elementen, besonders im Fluorcalcium, CaF<sub>2</sub>, oder Flußpat, und im Fluor-Aluminiumnatrium, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>, oder Kryolith. Sehr kleine Mengen von Fluorverbindungen kommen auch in der organischen Welt vor, so in den Knochen und im Zahnschmelze der Wirbeltiere. Vorkommen.

Die Darstellung des Fluors, früher oft ohne Erfolg versucht, ist 1886 dem französischen Chemiker Moissan gelungen. Aus Kaliumwasserstofffluorid, KF · HF, wurde durch Erhitzen reiner Fluorwasserstoff, HF, gewonnen und dann durch Abkühlung verdichtet. Die so erhaltene Flüssigkeit wurde in einem Uförmigen Platinrohr mit Flußspatstöpfeln bei —23° durch den galvanischen Strom zerlegt, wobei sich an der negativen Elektrode (Platin) Wasserstoff, an der positiven (Platin mit 10% Iridium) Fluorgas entwickelte. Darstellung.

Eigen-  
schaften.

Das Fluor ist ein farbloses Gas. Es ist von Moissan und von Dewar mittels flüssigen Sauerstoffs zu einer Flüssigkeit vom spez. G. 1,14 verdichtet worden; sein Siedepunkt liegt bei  $-187^{\circ}$ . Von denselben Forschern ist es dann (1903) mittels verdampfenden flüssigen Wasserstoffs auch in den festen Aggregatzustand übergeführt worden; sein Schmelzpunkt liegt nahe bei  $-233^{\circ}$ . Es zeigt fast allen andern Elementen gegenüber ein sehr großes Vereinigungsbestreben; nur Sauerstoff, Stickstoff, Chlor und Argon verhalten sich ihm gegenüber indifferent.

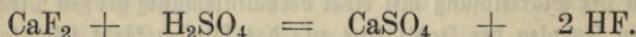
Mit den meisten Nichtmetallen vereinigt sich Fluor schon bei gewöhnlicher Temperatur unter mehr oder minder lebhafter Wärme- und Lichtentwicklung; so verbrennt kristallisiertes Silicium im Fluorgase mit starkem Glanze zu Fluorsilicium. Ebenso vereinigt sich Fluor mit vielen Metallen schon bei gewöhnlicher Temperatur, während andere zuvor einer Erwärmung bedürfen; so brennt gepulvertes Eisen nach gelindem Erhitzen im Fluorgase unter Funkenprühen.

Wasser wird durch eingeleitetes Fluorgas unter Bildung von Fluorwasserstoff und Ozon zerlegt. Aus dem Chlorwasserstoff und den Metallchloriden wird das Chlor durch das Fluor verdrängt. Organische Verbindungen, wie Alkohol, Äther, Benzol und Petroleum, fangen bei der Berührung mit dem Fluorgase sofort Feuer.

A.G. = Verb.G. = F = 18,9.

Dar-  
stellung.

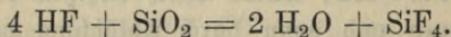
Fluorwasserstoff oder Fluorwasserstoffsäure, HF, auch Flußsäure genannt, wird dargestellt durch Erhitzen von Flußspat,  $\text{CaF}_2$ , und Schwefelsäure:



Flußspat + Schwefelsäure = Calciumsulfat + Fluorwasserstoff.

Eigen-  
schaften.

Die wasserfreie Fluorwasserstoffsäure ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit von stechend saurem Geruche; sie siedet bei  $19,5^{\circ}$  und erstarrt bei  $-102,5^{\circ}$ . Ihr spezifisches Gewicht bei  $15^{\circ}$  ist 0,987. Wird sie mit Wasser gemischt, so erhitzt sie sich bis zum Sieden. Auch die verdünnte Säure erzeugt auf der Hand lebhafte Entzündung und zieht sehr schmerzhaft Blasen. Die Dämpfe wirken, eingeatmet, sehr nachteilig, sogar tödlich. Wegen der großen Verwandtschaft zwischen Fluor und Kiesel ätzt die wässrige Lösung der Säure (nicht die reine wasserfreie Säure) Glas und löst dieses sowie reine Kieselerde,  $\text{SiO}_2$ , leicht unter starkem Erhitzen auf, indem Wasser und gasförmiges Fluorsilicium entstehen:



Sie muß daher in Gefäßen von Platin oder Guttapercha aufbewahrt werden.

Anwen-  
dung. Man benutzt sie zum Ätzen von Schrift und Zeichnungen auf Glas und zur Analyse kieselensäurehaltiger Mineralien.

Schon 1670 soll Schwanhardt zu Nürnberg mittels Flußspats Zeichnungen auf Glas geätzt haben. Ampère (1810) und später Davy zeigten, daß der Fluorwasserstoff eine dem Chlorwasserstoff ähnliche Zusammensetzung habe und nicht als Sauerstoffsäure zu betrachten sei.

Ge-  
sicht-  
liches.

Verfuche.

1. In einer Retorte a (Fig. 19) aus Platin oder Blei, auf die bei b b' ein Helm c aufgefittet wird, bringt man 1 Gewichtsteil fein gepulverten Flußspats und 2 Teile H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mischt das Ganze mit einem Platinspatel durcheinander und erhitzt. Will man eine verdünnte Säure darstellen, so muß die Vorlage d eine Platinschale mit Wasser enthalten, die außerdem mit Eis oder einer Kältemischung sorgfältig abgekühlt wird. Der konische, übergreifende Deckel f der Vorlage ist mit einem Ableitungsrohre g versehen. Überhaupt ist bei dieser Operation Vorsicht notwendig, da die Dämpfe, eingeatmet, sehr nachteilige Wirkungen hervorrufen können.

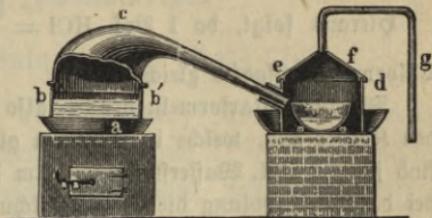


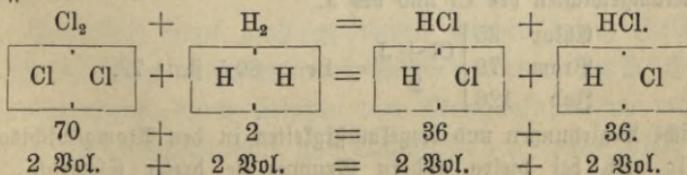
Fig. 19.

2. Eine Glasplatte wird mit einem Ätzgrunde überzogen, und die zu ätzenden Stellen werden mit einem Griffel bloßgelegt. Als Masse für den Ätzgrund werden 6 Gewichtsteile Mastix, 1 Teil Asphalt und 1 Teil Wachs zusammengeschmolzen, und es wird die flüssige Masse mit einem Pinsel aufgetragen und nach dem Ätzen mit Terpentinöl wieder entfernt, oder man wendet als Überzug Wachs allein an und entfernt es nach dem Ätzen mit Alkohol. Man kann nun die wässrige oder die dampfförmige Flußsäure auf das Glas einwirken lassen, je nachdem man glatte und durchsichtige oder matte und undurchsichtige Zeichnungen erzielen will. Ersteres geschieht, indem man in einem Bleikasten auf die bloßgelegten Stellen der zu ätzenden Glasplatte fein gepulverten Flußspat austreut, sodann konzentrierte Schwefelsäure aufgießt und die Platte so einige Zeit stehen läßt.

Bemerkungen über die Glieder der ersten Klasse.

Die vier einwertigen Metalloide nennt man auch Salz bildner oder Halogene (als, Salz; γεννάειν, bilden, erzeugen), weil sie sich leicht mit Metallen zu Salzen (Haloidsalzen) vereinigen. Sie besitzen schon bei gewöhnlicher Temperatur eine große Verwandtschaft zu den meisten übrigen Elementen und vereinigen sich mit Wasserstoff zu den einbasischen Wasserstoff- oder Haloidsäuren. Das Atomgewicht ist bei allen gleich dem Volumgewichte und gleich dem Verbindungsgewichte.

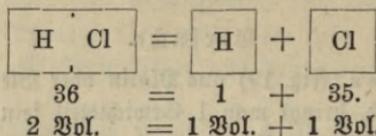
Die Formelgleichung, nach der HCl entsteht, gibt uns gleichzeitig die Volumverhältnisse an:



Man erkennt aus der Formel, daß 1 Molekel oder 2 Volumina Cl sich mit 1 Mol. oder 2 Vol. H zu 2 Mol. oder 2 · 2 Vol. Chlorwasserstoffsäure vereinigen.

Es tritt also hierbei keine Verdichtung ein, sondern das Vol. der Verbindung ist gleich der Summe der Vol. der Bestandteile.

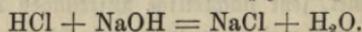
1 Mol. = 2 Vol. = 36 G.  $\text{Cl}_2$  Chlorwasserstoffgas besteht also aus 1 Atom = 1 Vol. = 35 G.  $\text{Cl}$  Chlorgas und 1 Atom = 1 Vol. = 1 G.  $\text{H}$  Wasserstoffgas.



Hieraus folgt, da 1 Vol.  $\text{HCl} = \frac{36}{2} = 18$  ist, daß das Volumgewicht des Chlorwasserstoffgases gleich 18 ist.

Die Molekularformeln drücken also diejenigen Gewichtsmengen der betreffenden Körper aus, welche in Gasform gleiche Räume erfüllen, und diese Räume sind je = 2 Vol. Wasserstoffgas. (Um das recht anschaulich zu machen, läßt man bei der Wiederholung die Formelgleichungen in der Umrahmung mit Rechtecken, wie oben gezeigt, an der Tafel hinschreiben.)

Die Wasserstoffsäuren,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$ ,  $\text{HJ}$  und  $\text{HF}$ , liefern mit den Oxybasen (Hydroxyden) Salze, denen wir den Namen „Haloidsalze“ geben, z. B.:



Bei den Elementen Fluor, Chlor, Brom, Jod findet mit steigendem Atomgewicht zugleich schrittweise eine Änderung der physikalischen Eigenschaften statt, wie aus folgender Tabelle ersichtlich ist:

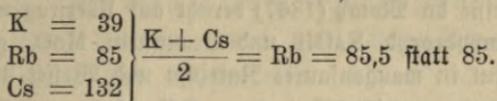
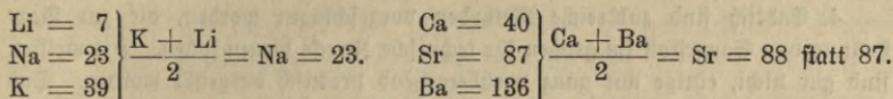
	F	Cl	Br	J
Atomgewicht . . . . .	18,9	35,19	79,32	125,97
B. G. L. . . . .		2,5	5,5	8,7
B. G. W. in flüssigem oder festem Zustande . . . .	1,14	1,3	3,2	4,9
Siedepunkt . . . . .	-187°	-35°	+58°	+184°
Schmelzpunkt . . . . .		-102°	-7,2°	+114°
Farbe . . . . .	farblos	gelbgrün	braunrot	grauschwarz
Aggregatzustand (bei gewöhnl. Temp.) . . . .	gasförmig	gasförmig	flüssig	fest

Eine solche Gradation zeigt sich bei den Halogenen auch hinsichtlich ihrer chemischen Affinität zum Wasserstoff und zum Sauerstoff, und zwar nimmt ihre Affinität zum H bei der Reihenfolge F, Cl, Br, J schrittweise ab, während ihre Affinität zum O bei derselben Reihenfolge sich steigert.

Das Atomgewicht des Br ist annähernd gleich dem arithmetischen Mittel aus den Atomgewichten des Cl und des J.

$$\left. \begin{array}{l} \text{Chlor } 35 \\ \text{Brom } 79 \\ \text{Jod } 126 \end{array} \right\} \frac{\text{Cl} + \text{J}}{2} = \text{Br} = 80,5 \text{ statt } 79.$$

Ähnliche Beziehungen und Regelmäßigkeiten in den Atomgewichtsabständen finden wir noch bei vielen andern Gruppen je dreier Elemente, bei den sog. Triaden, bei denen also das arithmetische Mittel aus dem niedrigsten und dem höchsten Atomgewichte fast gleich dem mittleren ist, z. B.:



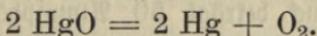
## II. Klasse. Zweiwertige.

### 1. Sauerstoff, Oxygenium, O = 15,88 (16).

Der Sauerstoff, Oxygenium ( $\alpha\acute{\xi}\acute{\upsilon}\varsigma$ , fauer;  $\gamma\epsilon\nu\nu\acute{\alpha}\epsilon\iota\nu$ , erzeugen), Vor- findet sich frei in der atmosphärischen Luft (etwa 21% dem Volumen nach und 23% dem Gewichte nach), verbunden mit Wasserstoff im Wasser (im Wasserdampfe  $\frac{1}{3}$  dem Vol. nach und  $\frac{8}{9}$  dem Gewichte nach), ferner in den meisten anorganischen und organischen Körpern. Er ist das verbreitetste unter den Elementen auf der Erde; man schätzt sein Gewicht auf fast 50% des Gewichtes der ganzen Erde.

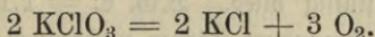
Sauerstoff kann gewonnen werden:

1. Durch Erhitzen von rotem Quecksilberoxyd,  $\text{HgO}$ , das bei Rotglut in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt: Dar-



Durch diese Zersetzung wurde der Sauerstoff von Priestley entdeckt.

2. Gewöhnlich stellt man Sauerstoff dar durch Erhitzen von Kaliumchlorat (Chlorsaurem Kalium),  $\text{KClO}_3$ :



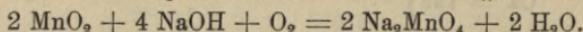
Kaliumchlorat Chlorkalium

Mengt man das  $\text{KClO}_3$  mit Braunstein oder Eisen- oder Kupferoxyd und erhitzt das Gemenge, so wird das  $\text{KClO}_3$  unter lebhafter Entwicklung von O zerlegt, und zwar bei einer so niedrigen Temperatur, daß das chlorsaure Kalium noch nicht schmilzt; die genannten Oxyde erleiden hierbei anscheinend keine Veränderung.

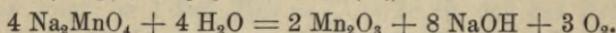
Solche Stoffe, die anscheinend durch ihre bloße Gegenwart auf einen an sich schon freiwillig verlaufenden chemischen Vorgang beschleunigend einwirken, nennt man Katalysatoren (Kontaktsubstanzen), und diese Erscheinung selber heißt Katalyse (Kontaktwirkung). Kata-

3. Sauerstoff kann auch gewonnen werden durch Elektrolyse von mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser; ferner durch Glühen von Mangansuperoxyd, durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure, von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure, sowie durch Erwärmen einer Lösung von Chlorkalk, worüber bei den betreffenden Verbindungen das Nähere angegeben ist.

4. Endlich sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen worden, die zur Darstellung von Sauerstoff im großen für technische Zwecke dienen sollen. Die meisten sind gar nicht, einige nur ganz vorübergehend praktisch ausgeübt worden. Das Verfahren von Tessié du Motay (1867) beruht auf Übertragung des Sauerstoffs der Luft; Natriumhydroxyd, NaOH, und Braunstein,  $MnO_2$ , gehen an der Luft bei dunkler Rotglut in manganfaures Natrium und Wasser über:



Wird dann das manganfaure Natrium mit Wasserdampf erhitzt, so zerfällt es in Natriumhydroxyd,  $Mn_2O_3$  und Sauerstoff:

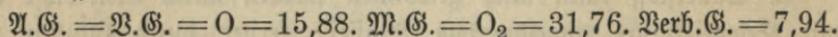


Das in der Retorte zurückbleibende Gemenge wird durch Erhitzen an der Luft wieder in manganfaures Natrium zurückverwandelt.

Neuerdings wird mit gutem Erfolge Sauerstoff im großen nach dem Verfahren von Brin und Chapman dargestellt: Getrocknete und von Kohlendioxyd befreite Luft wird unter verstärktem Druck über erhitztes Bariumoxyd, BaO, geleitet, wobei Bariumsuperoxyd,  $BaO_2$ , entsteht. Letztere Verbindung gibt dann bei gleicher Temperatur unter vermindertem Druck den aufgenommenen Sauerstoff wieder ab.

Über die Gewinnung von Sauerstoff aus verflüssigter Luft nach Linges Verfahren vgl. S. 85.

**Eigen-  
schaften.** Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. Er wurde zuerst von Pictet und Gailletet (1877) zu einer Flüssigkeit verdichtet. Seine kritische Temperatur (vgl. S. 46) ist gleich  $-118^\circ$ , und sein kritischer Druck beträgt 50 Atmosphären. Nach Olszewskis Versuchen (1885) siedet flüssiger Sauerstoff unter 50,8 Atm. Druck bei  $-118,8^\circ$ , unter 1 Atm. bei  $-182,5^\circ$ . Als der Druck auf 4 mm erniedrigt wurde, sank die Temperatur unter  $-211^\circ$ , wobei der Sauerstoff noch flüssig blieb. B.G. L. = 1,1056. Das Gas ist nicht brennbar; aber brennbare Körper verbrennen in ihm mit erhöhtem Glanze, mit stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung und in kürzerer Zeit als in Luft. Ein glimmender Holzspan entzündet in Sauerstoff und brennt lebhaft. Schwefel verbrennt in Sauerstoff rasch mit einer schönen lasurblauen Flamme zu  $SO_2$ , Schwefligsäure-Anhydrid, glimmende Kohle mit starker Lichtentwicklung zu  $CO_2$ , Kohlen säure-Anhydrid, Phosphor mit blendendem Lichte zu  $P_2O_5$ , Phosphorsäure-Anhydrid, Eisen unter lebhaftem Funken sprühen zu  $Fe_3O_4$ , Eisenoxydorydul. Der Sauerstoff ist atembar (siehe Atmungsprozeß, S. 39). Bei  $0^\circ$  lösen 1000 Vol. Wasser 41,14 Vol. Sauerstoff.



Der Sauerstoff verbindet sich mit fast allen Elementen, ebenso mit vielen zusammengesetzten Körpern. Die Vereinigung der Körper mit Sauerstoff nennt man ihre Oxydation, die entstandene Verbindung Oxyd, auch oxydierten Körper. Das Gewicht des Oxyds ist gleich

der Summe der Gewichte des Körpers und des verbrauchten Sauerstoffs. Die Entfernung des Sauerstoffs aus den Oxyden nennt man Desoxydation oder Reduktion (desoxydieren oder reduzieren). Die Körper, die dazu dienen, nennt man Reduktionsmittel; die geeignetsten sind Kohle und Wasserstoff.

Manche Elemente verbinden sich in mehreren Verhältnissen mit dem Sauerstoff. Demgemäß unterscheidet man verschiedene Oxydationsstufen und nennt sie, von der niedrigsten zu höheren übergehend, Oxydul, Suboxyd, Oxyd, Sesquioxyd, Superoxyd und Säureanhydrid; z. B.: FeO, Eisenoxydul; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Eisenoxyd; FeO<sub>3</sub>, Eisensäure-Anhydrid. Fast nie finden sich sämtliche Oxydationsstufen bei einem und demselben Elemente. Mangan hat 5 Oxydationsstufen: MnO, Manganoxydul; Mn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Manganoxyd; MnO<sub>2</sub>, Mangansuperoxyd; MnO<sub>3</sub>, Mangansäure-Anhydrid, und Mn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Übermangansäure-Anhydrid.

Ist die Oxydation von einer Wärme- und Lichtentwicklung begleitet, entsteht also eine Feuererscheinung, so heißt sie eine Verbrennung. Verbrennungs-  
prozeß.

Jedoch ist nicht jede Verbrennung eine Oxydation, wie auch nicht jede Oxydation eine Verbrennung ist. Wir haben gesehen, wie gepulvertes Antimon sich mit Chlor unter Feuererscheinung verband, ebenso Kupfer: diese Metalle verbrannten. Im allgemeinen ist also eine Verbrennung jede chemische Vereinigung zweier Körper, die von Licht- und Wärmeentwicklung begleitet ist. Verbrennung im engeren Sinne ist die Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff unter Feuererscheinung, z. B. jede Verbrennung in der Luft. Die Oxydationsprozesse sind stets von Wärmeentwicklung begleitet, wenn auch nicht immer eine erhebliche Temperaturerhöhung wahrnehmbar ist.

Der Körper, bei dessen Verbindung mit Sauerstoff eine solche Erscheinung sich zeigt, heißt brennbar. Ein brennbarer Körper verbrennt entweder mit oder ohne Flamme. Mit Flamme verbrennen 1. die gasförmigen, 2. solche feste und flüssige Körper, die bei der durch ihre Verbrennung erzeugten Hitze selbst gasförmig werden oder 3. gasförmige brennbare Zersetzungsprodukte bilden; die übrigen brennen ohne Flamme, sie glühen. Eine Flamme ist daher ein brennender Gasstrom, d. h. ein Gasstrom, dessen Molekeln sich unter Wärme- und Lichtentwicklung mit Sauerstoff vereinigen. (Näheres über die Flamme siehe unter Kohlenstoff.) Zu den Körpern, die mit Flamme verbrennen, gehören zunächst alle brennbaren Gase, sodann die Körper, die bei einer Temperatur gasförmig werden, die niedriger ist als die zur Verbrennung erforderliche. Phosphor, Schwefel und Zink, ein flüchtiges Metall, brennen mit Flamme, weil diese Körper bei ihrer Verbrennung selbst gasförmig werden. Holz, Stearin, Talg und Öl brennen mit Flamme, weil sich bei ihrer Verbrennung brennbare Gasarten entwickeln. Dagegen bilden Kohle und Eisen, wenn sie verbrennen, keine Flamme, sie glühen nur.

Die Temperatur, bis zu der ein Körper erhitzt werden muß, um sich zu entzünden, heißt Entzündungstemperatur, die Temperatur, die bei der Verbrennung entsteht, die Verbrennungstemperatur. Das Anzünden ist Erhitzen bis auf die Entzündungstemperatur des Körpers, und das Fortbrennen ist bedingt durch Erhaltung dieser Temperatur und durch Zufuhr von hinreichendem Sauerstoff. Wird einem brennenden Körper die zum Fortbrennen nötige Wärme entzogen (glühende Kohle auf einer Metallplatte, Böfchen mit Wasser, Kerzenflamme mit Kupferdrahtspirale, Vers. 12, S. 43), so erlischt er; ebenso, wenn die Zufuhr von Sauerstoff gehemmt wird (Bedecken mit Erde und Sand, Verdrängen des Sauerstoffs durch Gase, die das Brennen nicht unterhalten können, z. B. schweflige Säure, Kohlensäure). Unter Böfchen versteht man also das Aufheben des Verbrennungsprozesses; es kann dies geschehen durch Temperaturerniedrigung und Abschluß des Sauerstoffs. Die Mittel hierzu nennt man Böfchmittel. Die Entzündungs- und die Verbrennungstemperatur sind bei verschiedenen Körpern verschieden. So entzündet sich der Phosphor (bei 60°) bei einer niedrigeren Temperatur als der Schwefel (bei 440°), dieser bei einer niedrigeren Temperatur als die Kohle. Bei den gewöhnlichen Brennmaterialien ist die Entzündungstemperatur um so niedriger, die Verbrennungstemperatur um so höher, je mehr Wasserstoff sie enthalten, dagegen umgekehrt, je mehr Kohlenstoff sie enthalten. Je bedeutender der Kohlenstoffgehalt ist, um so größer ist die Lichtentwicklung bei entsprechender Menge von Sauerstoff. Um die Verbrennungstemperatur zu steigern, muß Sauerstoff in hinreichender Menge zugeführt werden; dazu dienen Gebläse und Schornsteine.

Körper, bei denen sich die Verbrennung ohne Anwärmung von selbst einleitet, nennt man Pyrophore. Einen guten Pyrophor erhält man, wenn weinsaures Blei in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre gelinde erhitzt wird. Wenn die ganze Masse schwarz geworden ist, schmilzt man das andere Ende der Röhre zu, öffnet sie nach dem Erkalten und schüttelt das schwarze Pulver (ein Gemenge von äußerst fein vertheiltem Blei und Kohle) aus; dieses verglimmt dann lebhaft.

Das Gewicht der Verbrennungsprodukte ist gleich dem Gewichte des verbrannten Körpers, vermehrt um das Gewicht des verbrauchten Sauerstoffs. Es geht also bei der Verbrennung eines Körpers nichts verloren, wie man deshalb gewöhnlich anzunehmen geneigt ist, weil bei den gewöhnlichen Verbrennungsprozessen, z. B. des Öls, des Holzes usw., der Brennstoff verschwindet. Hier entweichen nur die gasförmigen Verbrennungsprodukte in die Luft.

Es bewährt sich also auch bei der Verbrennung der Satz von der Erhaltung der Materie.

Nach der oben gegebenen Erklärung ist die Verbrennung eine Quelle der Wärme und des Lichtes.

Die zur Temperaturerhöhung der Gewichtseinheit Wasser um 1° erforderliche Wärmemenge dient als Wärmeeinheit und wird als Kalorie bezeichnet. Indem man sich dieser Einheit bedient, kann man die Verbrennungswärme der Körper in Wärmeeinheiten für die Gewichtseinheit Brennstoff angeben. So werden z. B. beim Verbrennen von 1 kg Wasserstoff 34 200 Kilogrammkalorien (oder von 1 g Wasserstoff 34 200 Grammkalorien) frei; daher kann man sagen,

die Verbrennungswärme des Wasserstoffs sei 34 200. In diesem Sinne sind die folgenden Verbrennungswärmen zu verstehen.

Brennstoff:	Verbrennungswärme:
Wasserstoff . . . . .	34 200
Kohlenwasserstoffgas, leichtes . . . . .	13 244
Kohlenwasserstoffgas, schweres . . . . .	11 844
Petroleum, rohes . . . . .	10 000—11 000
Kohlenstoff . . . . .	8 080
Steinkohle . . . . .	6 700—8 000
Holz . . . . .	4 000—4 500
Torf . . . . .	4 200

Die Wärmemenge, die bei der Verbrennung eines Körpers auftritt, ist dieselbe, mag die Verbrennung rasch oder langsam, in Luft oder in reinem Sauerstoff erfolgen.

Auch beim Atmen findet eine Oxydation statt. Der atmosphärische Sauerstoff wird eingeatmet und kommt in den Lungen mit venösem, dunkelrotem, kohlen säurereichem Blute in Berührung. Er veranlaßt im Körper Oxydationsvorgänge, namentlich oxydiert er den überschüssigen Kohlenstoff zu Kohlen säure-Anhydrid,  $\text{CO}_2$ , das ausgeatmet wird. Durch das Atmen wird also dem Blute Sauerstoff zugeführt und Kohlen säure-Anhydrid entzogen, was auf dem Wege des Austausches (Diffusion der Gase) stattfindet. Das durch die Atmung und durch die auf der Erde vor sich gehende Verbrennung in die Atmosphäre eingeführte Kohlen säure-Anhydrid wird von den Pflanzen aufgenommen und reduziert. Die Pflanzen behalten den Kohlenstoff zurück und geben den Sauerstoff wieder ab. Da diese beiden Vorgänge sich gegenseitig ergänzen, so spricht man wohl von einem Kreislauf des Lebens. Die Nahrungsmittel liefern dem Blute den Kohlenstoff, weshalb die kohlenstoffreichen auch Respirationsmittel, die übrigen (die stickstoffhaltigen) plastische genannt werden. Eine Folge der Atmung ist die Körperwärme.

Der Sauerstoff wurde im Jahre 1774 von Priestley und unabhängig davon 1776 von Scheele entdeckt. Lavoisier erklärte zuerst den Verbrennungsprozeß; dadurch wurde die Theorie von Becher und Stahl gestürzt, welche annahm, eine unverbrennliche Substanz, Phlogiston, sei in jedem Körper vorhanden, die bei der Verbrennung entweiche. Nach dieser Theorie bestand z. B. Quecksilber aus Quecksilberoxyd und Phlogiston.

Die mit Sauerstoff angeblasene Leuchtgasflamme dient zur Erzeugung des Kalium- und des Zirkonlichtes.

#### Versuche.

1. Darstellung des O aus  $\text{HgO}$  (vgl. Einleitung S. 2). Es ist anzuraten, statt der Glasretorte eine eiserne anzuwenden und in die Gasleitungsröhre eine Kugelröhre von Glas einzuschieben, in der sich das Hg ansammelt.

2. Chlor saures Kalium eignet sich am besten zur Darstellung des O. Man erhitzt es in einer Glasretorte (Fig. 20, S. 40 [vgl. Fig. 1]), anfangs gelinde und

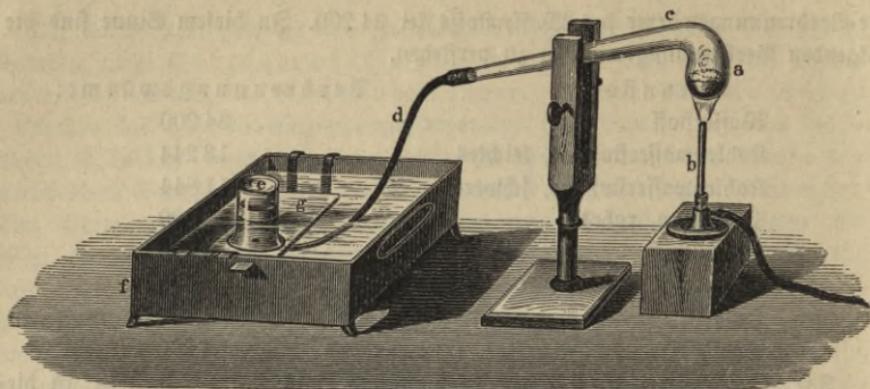


Fig. 20.

allmählich stärker. Tritt die Gasentwicklung zu heftig auf, so kann sie durch Verkleinerung der Flamme ermäßigt werden. Die Flamme darf nicht entfernt werden, weil sonst die Absperrungsflüssigkeit in die Retorte strömen und das heiße Gefäß sprengen würde. Die Entfernung des unzersehten Rückstandes aus der Retorte nimmt einige Zeit in Anspruch, da er im Wasser schwer löslich ist. Ein Gemenge aus gleichen Teilen Kaliumchlorat und Braunstein ist vorzuziehen.

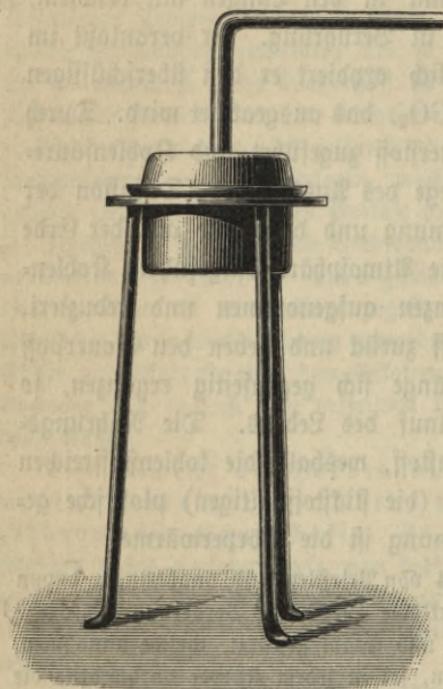


Fig. 21.

3. Zur Darstellung von Sauerstoff in größeren Mengen erhitzt man gleiche Teile Kaliumchlorat und Braunstein in eisernen Retorten mit aufgefittetem Helm (Fig. 21) oder noch besser in Kupferretorten mit aufgeschraubtem Deckel (Fig. 22, a b).

Der käufliche gepulverte Braunstein enthält manchmal Kienruß. Erhitzt man solchen mit  $\text{KClO}_3$ , so kann eine heftige Explosion eintreten. Man muß daher vorher eine kleine Probe mit wenig  $\text{KClO}_3$  erhitzen.

4. Um größere Mengen von O aufzubewahren, wendet man Gasometer an.

Ein Gasometer (Fig. 23) besteht aus den kupfernen Zylindern A und B, von denen der obere, A, der kleinere und oben offen ist. Die beiden mit Hähnen versehenen Röhren a und b setzen den Zylinder B, den Gasbehälter, mit A, dem Wasserbehälter, in Verbindung. Das übrige ergibt die Figur. Will man den Zylinder B mit Gas füllen, so schließt man die Öffnung d und den Hahn e und füllt beide Zylinder mit Wasser. Alsdann werden die Hähne a und b geschlossen und durch d das Gas eingeleitet. Die Glasröhre f g, die mit dem inneren Raume des Zylinders B in Verbindung steht, zeigt den Wasserstand an.

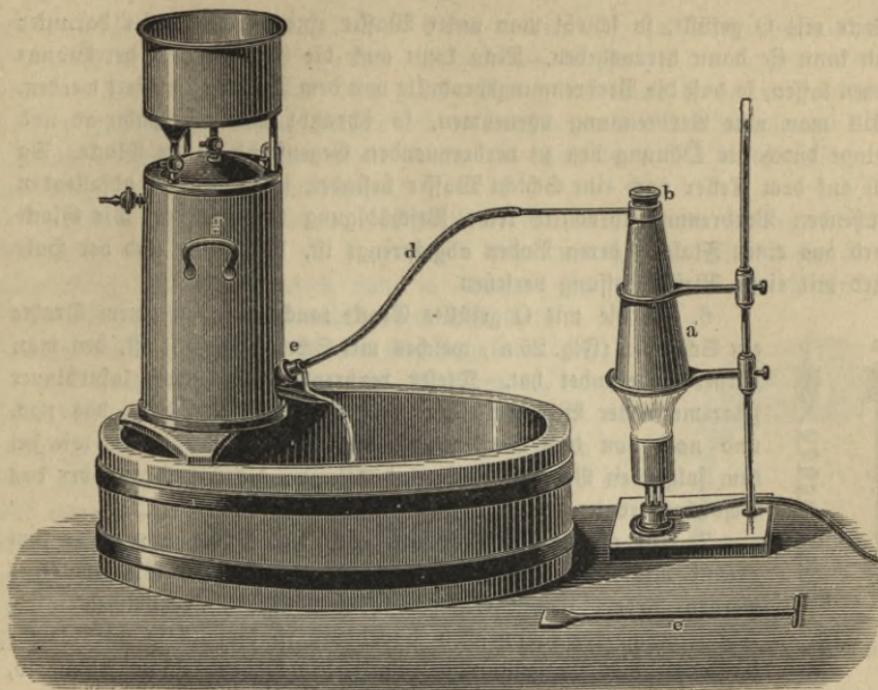


Fig. 22.

Um ein Glas mit O zu füllen, setzt man es mit Wasser gefüllt umgekehrt auf die Öffnung der Röhre b in den mit Wasser gefüllten Zylinder A und öffnet alsdann die Hähne a und b. Ein gleichmäßiger Gasstrom wird erhalten, wenn man a und e öffnet.

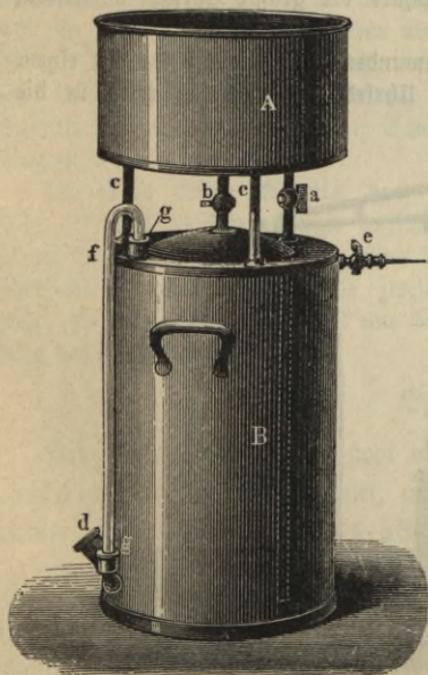


Fig. 23.

5. Bei Verbrennungen in reinem Sauerstoffgas wendet man zur Auffammlung des Gases eine Glasglocke (Fig. 24) an, auf die ein Hahn luftdicht aufgeschraubt werden kann. In dieser Einrichtung kann die Glocke auch zur Auffammlung und Verbrennung brennbarer Gase, z. B. des Äthylens, benutzt werden.

Die Glocke wird mit aufgeschraubtem und geschlossenem Hahne in einer pneumatischen Wanne mit Wasser und sodann mit Gas gefüllt, das durch eine an der Röhre e des mit O gefüllten Gasometers angebrachte Gummiröhre aus diesem zugeleitet wird. Ist die

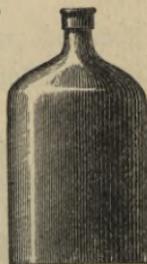


Fig. 24.

Glocke mit O gefüllt, so schiebt man unter Wasser einen flachen Teller darunter und kann sie dann herausheben. Man kann auch die Glasglocke in der Wanne stehen lassen, so daß die Verbrennungsprodukte von dem Wasser absorbiert werden. Will man eine Verbrennung vornehmen, so schraubt man den Hahn ab und bringt durch die Öffnung den zu verbrennenden Gegenstand in die Glocke. Da sich auf dem Teller noch eine Schicht Wasser befindet, so können die abfallenden glühenden Verbrennungsprodukte keine Beschädigung hervorrufen. Die Glocke wird aus einer Flasche, deren Boden abgesprengt ist, hergestellt, und der Hals wird mit einer Messingfassung versehen.

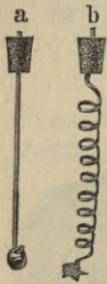


Fig. 25.

6. In die mit O gefüllte Glocke taucht man an einem Drahte ein Schälchen (Fig. 25 a), welches mit Schwefel gefüllt ist, den man vorher angezündet hat. Dieser verbrennt mit schöner lasurblauer Flamme unter Bildung eines weißen Nebels von  $\text{SO}_2$ , das nach und nach von dem Wasser absorbiert wird. Bei diesem wie bei dem folgenden Versuche verbrennt mitunter der Eisendraht, der das Schälchen trägt.

7. Auf gleiche Weise verfährt man mit Phosphor; dieser verbrennt mit einer blendenden weißen Flamme unter Bildung eines weißen Nebels von  $\text{P}_2\text{O}_5$ , das vom Wasser aufgenommen wird. Die Flamme des brennenden Phosphors ist deshalb so stark leuchtend, weil das Verbrennungsprodukt, das Phosphorsäure-Anhydrid,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , ein fester Körper ist und in der Flamme, zum Teil schwebend erhalten, ins Weißglühen gerät, während die Schwefelflamme weniger leuchtet, da die gebildete schweflige Säure in Gasform entweicht. Man schneidet den Phosphor unter Wasser und trocknet ihn vorsichtig mit etwas Fließpapier ab. Überhaupt muß man bei der Behandlung des Phosphors die größte Vorsicht anwenden, da er sehr leicht entzündlich ist.

8. Eine stark geglühte, spiralförmig gewundene, an ihrem Ende mit einem Stückchen glimmenden Zunders versehene Uhrfeder (Fig. 25 b) wird in die

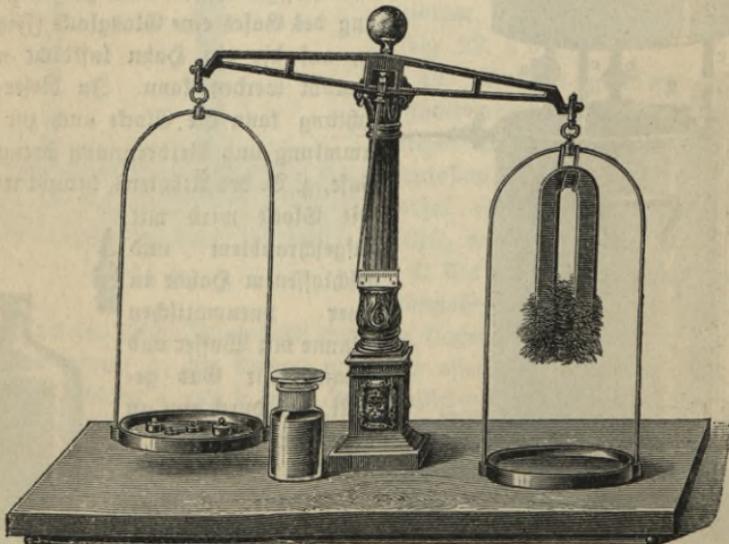


Fig. 26.

mit O gefüllte Glocke getaucht. Das Eisen verbrennt unter Funkenprühen zu  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ; dieses schmilzt nach und nach in einzelnen Kugeln ab, die in den untergestellten Teller einschmelzen. Auf gleiche Weise kann man Eisendraht, dessen unteres Ende vorher breitgeschlagen und in geschmolzenen Schwefel getaucht ist, glühende Kohlen, einen glimmenden Span, eine Wachskerze, die man entzündet und umgekehrt eintaucht, verbrennen.

9. Man füllt eine Flasche mit Selterswasser und grünen Pflanzenteilen (Blättern) und verschließt sie sorgfältig. Setzt man alsdann die Flasche der Einwirkung des Sonnenlichtes aus, so sammelt sich in ihrem oberen Teile Sauerstoff an, dessen Gegenwart durch das Entflammen eines glimmenden Spanes angezeigt wird.

10. Nachweis, daß bei der Verbrennung Sauerstoff verbraucht wird: In eine knieförmig gebogene, einerseits geschlossene Glasröhre schmilzt man unter Wasser ein wenig Phosphor ein und füllt darauf die Röhre über Wasser mit Sauerstoff. Erwärmt man nun den Phosphor von außen gelinde, bis er sich entzündet, so füllt gleich nach seiner Verbrennung das Wasser die ganze Röhre aus.

11. Nachweis, daß ein Körper während seiner Verbrennung an Gewicht zunimmt: Man befestige an dem Schalenbügel einer Wage (Fig. 26), die wenigstens noch für Zentigramme empfindlich ist, einen in Eisenfeilspäne oder Eisenpulver eingetauchten Hufeisenmagnet, und zwar so, daß sich die beiden Pole noch über der Wagschale befinden. Zündet man dann, nachdem man tariert hat, den fein verteilten Eisenstaub mit einer Spiritusflamme an, so sinkt die Schale mit dem Magnet.

12. Eine kleine Spirale von Kupferdraht (Fig. 27) mit Zwischenräumen zwischen den einzelnen Windungen bringt man über die Flamme einer Kerze; diese erlischt. Da zwischen den Windungen der Spirale Luft genug einströmen konnte, so ist nur die Erniedrigung der Temperatur die Ursache des Erlöschens.

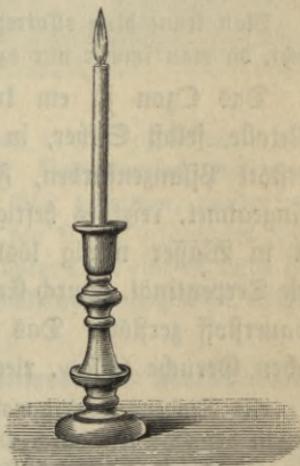
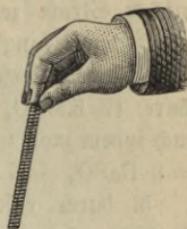


Fig. 27.

## Ozon.

Der Sauerstoff tritt in zwei verschiedenen Modifikationen, die man „allotrope Zustände“ nennt, auf, nämlich 1. als gewöhnlicher, inaktiver Sauerstoff und 2. als aktiver Sauerstoff, Ozon.

Unter Allotropie (*ἄλλος*, anderer, ungleich; *τρόπος*, Beschaffenheit) versteht man die Fähigkeit mancher Elemente, in Formen (allotropen Modifikationen) aufzutreten, die sich unter gleichen äußeren Bedingungen in ihrem physikalischen Verhalten und in ihrer chemischen Reaktionsfähigkeit derart verschieden zeigen, daß man glauben könnte, stofflich verschiedene Körper vor sich

αλλο-  
τροπία.

zu haben. So kommt der Kohlenstoff in der Natur als Diamant, Graphit und Kohle, also in drei allotropen Modifikationen vor.

Vor-  
kommen.  
Dar-  
stellung.

Das Ozon findet sich in geringer Menge in der atmosphärischen Luft.

Es kann dargestellt werden:

1. durch Elektrifizieren. Wenn eine Elektrifiziermaschine in Bewegung gesetzt wird, wenn der elektrische Funke durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft schlägt (Blitz), wenn ein elektrischer Strom ohne Funken mittels eines Induktionsapparates durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft geht, so entsteht Ozon.

2. durch Elektrolyse. Wird angesäuertes Wasser durch einen starken elektrischen Strom zerlegt, so entsteht am positiven Pole ozonhaltiger Sauerstoff.

3. durch langsame Oxydation des Phosphors an der Luft.

4. durch Zersetzung von Kaliumpermanganat mit konzentrierter Schwefelsäure ( $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{MnSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + \text{O}_3$ ); auch indem man in Schwefelsäure Bariumsuperoxyd einträgt ( $3 \text{BaO}_2 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{BaSO}_4 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3$ ).

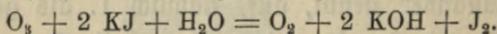
5. durch rasches Verdampfen des Wassers (Seeluft; in der Nähe der Gradierwerke).

Man kennt diese allotrope Modifikation des Sauerstoffs in reinem Zustande nicht, da man immer nur ozonhaltigen Sauerstoff erhält.

Ozon. Das Ozon ist ein kräftiges Oxydationsmittel; es verwandelt die Metalle, selbst Silber, in Oxyde, die Schwefelmetalle in Sulfate. Es zerstört Pflanzenfarben, Fäulnisgeruch und Miasmen wie das Chlor. Eingeatmet, reizt es heftig die Atemungsorgane und erregt Husten. Es ist in Wasser wenig löslich, weit mehr in gewissen ätherischen Ölen, wie Terpentinöl. Durch Erhitzen wird es unter Bildung von gewöhnlichem Sauerstoff zerstört. Das Ozon hat seinen Namen von seinem eigentümlichen Geruche (*ὄζειν*, riechen). Flüssiges Ozon hat eine blaue Farbe.

Ozono-  
meter. Als Reagens wendet man Jodkalium mit Stärkekleister an. Bei der Oxydation des Kaliums durch Ozon färbt das freiwerdende Jod die Stärke blau. Papierstreifen, mit diesem Reagens getränkt, nennt man Ozonometer. Die Stärke der Färbung gibt den relativen Ozongehalt der Luft an. Auch die alkoholische Lösung von Guajakharz wird durch Ozon gebläut. Papier, mit einer Lösung von Mangansulfat oder von basisch essigsaurem Blei bestrichen, wird in Ozon braun von sich bildenden Superoxyden.

Das Ozon ist verdichteter Sauerstoff; je 2 Vol. Ozon liefern beim Erhitzen 3 Vol. Sauerstoff (Soret). Es hat demnach die Molekularformel  $\text{O}_3$ . Bei der Einwirkung auf Jodkalium wird das Ozon ohne Volumveränderung in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt (Andrews):



Das Ozon wurde von Schönbein 1840 entdeckt.

Es dient zum Bleichen von Seinen und zur Reinigung von Kartoffelstärke.

Ge-  
schicht-  
liches.  
Anwen-  
dung.

#### Versuche.

1. Darstellung des Ozons mittels der Elektrifiziermaschine; ferner durch die stille Entladung mittels des Induktionsapparates von Rühmkorff (Fig. 28).

2. Darstellung von Ozon durch Oxydation des Phosphors. In eine große Flasche (Schwefelsäureballon) bringt man einige Stücke Phosphor, von denen der weiße Überzug unter Wasser abgeschabt ist, und so viel Wasser von etwa 30°, daß die Phosphorstangen zur Hälfte bedeckt sind. Nach einiger Zeit ist die Luft in der Flasche so stark ozonifiziert, daß die Reaktionen ausgeführt werden können.

3. Reines, fein gepulvertes Kaliumpermanganat wird so lange in konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, bis die Lösung eine tief olivengrüne Farbe angenommen hat und undurchsichtig geworden ist. Zu der Lösung setzt man, am besten in einer zweihälfigen Flasche, nach und nach Bariumsuperoxyd. Das Ozon kann über Wasser aufgefangen werden.

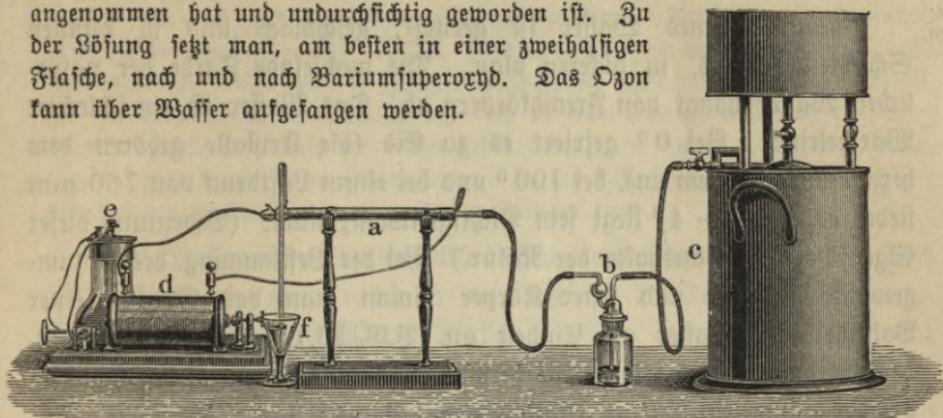


Fig. 28.

4. Papierstreifen mit Jodkaliumkleister werden in der ozonifizierten Luft gebläut, ebenso die mit verdünnter Guajaktinktur. Papierstreifen, mit einer Lösung von  $MnSO_4$  oder von basisch essigsaurem Blei bestrichen, werden gebräunt. Läßt man aus Röhre b (Fig. 7, S. 14) den O auf befeuchtetes Jodkaliumkleisterpapier strömen, so tritt durch das entstandene Ozon eine Bläuung ein.

5. Papierstreifen, mit verdünnter Indigo- oder Lackmuslösung gefärbt, werden von Ozon gebleicht.

### Verbindungen des Sauerstoffs mit den einwertigen Metalliden.

#### I. Mit dem Wasserstoff:

Das Wasser,  $H_2O$ ,  $H-O-H$ , findet sich sehr verbreitet in der Natur als Quell-, Fluß-, Meer- und Mineralwasser; ferner chemisch gebunden in vielen Mineralien und Salzen, in den meisten organischen Körpern, auch als Wasserdampf, Nebel, Wolken, Schnee und Hagel in der Luft und als Feuchtigkeit (hygroskopisches Wasser) in manchen Körpern.

Körper, die den Wasserdampf aus der Luft anziehen, nennt man hygroskopisch (*ὑγρός*, feucht; *σκοπεῖν*, beobachten).

Körper, die sich in dem angezogenen Wasser auflösen, nennt man zerfließlich.

Der Sauerstoff verbindet sich mit dem Wasserstoff. Die Vereinigung beider Gase wird erzielt durch das Verbrennen des Wasserstoffs, durch die katalytische Wirkung des Platinschwammes und durch den elektrischen Funken. Ferner entsteht Wasser, wenn Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde geleitet wird, die er reduziert.

Durch Destillation kann man aus dem in der Natur vorkommenden Wasser, das stets mineralische und pflanzliche Stoffe gelöst enthält, chemisch reines Wasser darstellen.

Unter Destillieren versteht man das Überführen eines Körpers aus dem flüssigen Aggregatzustand in den gasförmigen mittels Wärme und das Zurückführen aus dem gasförmigen in den flüssigen durch Abkühlung.

Eigen-  
schaften.

Chemisch reines Wasser ist geruch-, geschmack- und in dünnen Schichten farblos, in dickeren blau. Die wechselnde Farbe der natürlichen Wasser hängt von Fremdkörpern ab. Das Wasser ist ein schlechter Wärmeleiter. Bei  $0^{\circ}$  gefriert es zu Eis (die Kristalle gehören dem hexagonalen System an), bei  $100^{\circ}$  und bei einem Luftdruck von 760 mm siedet es. Bei  $+4^{\circ}$  liegt sein Dichtigkeitsmaximum. (Bedeutung dieser Eigenschaft im Haushalte der Natur.) Bei der Bestimmung des Volumengewichts flüssiger und fester Körper nimmt man das Gewicht einer Volumeinheit Wasser als Einheit an (B.G. W.). Der Wasserdampf, der sich bei  $100^{\circ}$  bildet, ist farblos und nimmt einen 1650mal so großen Raum ein wie die Flüssigkeit. B.G. = 8,94; B.G. L. = 0,62.

Beim Übergange in Eis dehnt sich das Wasser sehr stark aus (um  $\frac{1}{11}$ ); infolgedessen das Springen der Gefäße, in denen es gefriert, und das Bersten der Gesteine usw. 1 cem Eis wiegt nur etwa 0,92 g; daher schwimmt das Eis auf dem Wasser.

Durch Abkühlung verdichtet sich der Wasserdampf zu Wasserbläschen, Nebel, Wolken, Tropfen, Regen.

Unter Kondensieren oder Verdichten versteht man das Überführen eines Körpers aus dem gasförmigen Aggregatzustande in den flüssigen durch Abkühlung und Druck. Das zuerst kondensierte Gas ist das Chlor, das 1805 von Northmore zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde. Danach gelang Faraday die Kondensation weiterer Gase; aber seine Versuche blieben ohne Erfolg beim Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Stickoxyd (NO), Sumpfgas ( $\text{CH}_4$ ) und Kohlenoxyd (CO). Da diese Gase auch späteren Versuchen, bei denen ein sehr starker Druck angewandt wurde (Ratzerer, 3000 Atm.), widerstanden, so bezeichnete man sie als permanente Gase. Andrews zeigte dann (1869), daß es für ein Gas eine bestimmte Temperatur gebe, oberhalb deren es auch durch den stärksten Druck nicht in eine Flüssigkeit verwandelt werden könne; er nannte diese Temperatur die kritische. Unter dem kritischen Druck einer flüchtigen Substanz versteht man den Mindestdruck, der ausreicht, um die Substanz bei der kritischen Temperatur noch flüssig zu erhalten. Die Kondensation der sog. permanenten Gase gelang (seit 1877), als ihre Temperatur unter die kritische erniedrigt wurde. Bei einer Temperatur von  $-150^{\circ}$  lassen sich alle Gase außer Wasserstoff und Helium dauernd verflüssigen. Der Wasserstoff konnte nur dadurch verdichtet werden, daß er bei einer Abkühlung unter  $-200^{\circ}$  einem starken Drucke ausgesetzt und dieser Druck dann plötzlich aufgehoben wurde (vgl. S. 12). Der mit der raschen Ausdehnung verbundene Wärmeverbrauch

kühlte das Gas so ab, daß es sich verflüssigte. Mittels flüssigen Wasserstoffs versuchte Dewar (Mai 1898) auch das Helium zu verflüssigen, jedoch ohne Erfolg. Auch die diesbezüglichen Bemühungen Olszewskis schlugen fehl. Erst vor kurzem (Frühjahr 1908) gelang es endlich dem holländischen Physiker Kamerlingh Onnes zu Leiden, das Helium zu verdichten, und zwar unmittelbar in den festen Zustand überzuführen. Er brachte das Helium unter einen Druck von 100 Atm., kühlte das gepresste Gas mit Hilfe von siedendem flüssigem Wasserstoff bis auf  $-259^{\circ}$  ab und entlastete es dann plötzlich vom Druck. Die bei der Entspannung erreichte Temperatur betrug  $-271^{\circ}$ . Das so bezwungene Helium setzte sich, ohne sich vorher zu verflüssigen, in Form eines Schnees, einer weißen, flockigen Masse, an den Wandungen des Gefäßes an. So ist denn auch zu erwarten, daß man unter weiterer Benutzung der neuen Abkühlungsmittel sich dem absoluten Nullpunkte noch immer mehr nähern und so in der Erforschung des „Polargebietes der Naturwissenschaften“ noch weiter vordringen wird.

Das Wasser ist das verbreitetste Lösungsmittel für feste Körper. Das Lösungsvermögen steigert sich in der Regel mit der Temperaturerhöhung. Nimmt eine bestimmte Menge Wasser bei einer bestimmten Temperatur von einem zu lösenden Körper nichts mehr auf, so nennt man die Lösung gesättigt oder konzentriert. Sobald aus einer konzentrierten Lösung Wasser verdunstet, beginnt der gelöste Körper sich auszuscheiden; den dabei noch bleibenden Rückstand der Lösung nennt man Mutterlauge.

Lösungen eines und desselben Körpers haben für denselben Gehalt stets dasselbe spezifische Gewicht. Eine Salzlösung hat einen höheren Siedepunkt als Wasser.

Ist eine Flüssigkeit mit einem Körper gesättigt, so kann sie noch einen andern löslichen Körper aufnehmen.

Unter Abdampfen versteht man das Trennen eines nicht flüchtigen Körpers von seinem flüchtigen Lösungsmittel durch Erhitzen.

Unter Auflösen versteht man das Überführen eines Körpers aus dem festen Aggregatzustande in den flüssigen durch ein Lösungsmittel (eine Flüssigkeit).

Auch Flüssigkeiten und Gase werden vom Wasser aufgenommen; von solchen Gasen sagt man: sie werden vom Wasser absorbiert. Das Absorptionsvermögen des Wassers für Gase ist sowohl von der Temperatur als von dem Drucke abhängig, unter dem die Absorption stattfindet: je niedriger die Temperatur, je stärker der Druck, desto größer das Absorptionsvermögen.

Steht ein Gemenge von Gasen, die chemisch aufeinander nicht einwirken, mit Wasser in Berührung, so löst sich jedes Gas unabhängig von den übrigen. Die Luft enthält in 100 Vol. nahezu  $78\frac{1}{2}$  Vol. Stickstoff und 21 Vol. Sauerstoff; da nun das Wasser unter gleichen Umständen etwa doppelt soviel Sauerstoff als Stickstoff absorbiert, so nimmt es aus der Luft mit  $78\frac{1}{2}$  Vol. Stickstoff  $2 \cdot 21 = 42$  Vol. Sauerstoff auf. Die absorbierte Luft enthält also nahezu 35% Sauerstoff.

Mallet hat vorgeschlagen, aus atmosphärischer Luft durch wiederholte Absorption in Wasser schrittweise ein immer sauerstoffreicheres Gas herzustellen. Nach der 8. Absorption würde man nahezu reinen Sauerstoff erhalten.

Knall-  
gas.

Der Wasserdampf besteht aus 2 Vol. Wasserstoffgas und 1 Vol. Sauerstoffgas, wie bei der Darstellung des Wasserstoffs gezeigt ist. Werden die beiden Gase in dem angegebenen Verhältnisse gemengt und durch einen glühenden oder brennenden Körper oder durch den elektrischen Funken zu Wasser verbunden, so erfolgt die Verbindung unter einer heftigen Explosion, weshalb man dieses Gasgemenge Knallgas nennt.

Diese Explosion entsteht dadurch, daß bei der Vereinigung beider Elemente eine sehr hohe Temperatur eintritt, durch welche der entstandene Wasserdampf so sehr ausgedehnt wird, daß er ein weit größeres Volumen einnimmt als beide Gase vor der Vereinigung. Der entstandene Wasserdampf kühlt sich schnell ab, wird zu Wasser, und es entsteht ein luftverdünnter Raum, in den die umgebende Luft mit großer Hefigkeit eindringt. Die Temperatur der fast farblosen Flamme des Knallgases ist nach Bunsen 2844°. Platindraht, Porzellan, Basalt schmelzen in dieser Flamme. Eisendraht verbrennt in ihr unter Funkenprühen. Leitet man die Flamme auf einen Kreidekegel, so glüht dieser mit weißem Lichte (Drummonds Kalklicht).

Man kann die Entzündung des Knallgases wie überhaupt die Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Sauerstoff auch durch gewisse feste Körper ohne Erwärmung erzielen. Zu solchen katalytisch wirkenden Körpern (vgl. S. 35) gehören fein zerteilte Metalle, besonders Platinschwamm (metallisches Platin in fein zerteiltem, schwammigem Zustande), der in seinen Poren Sauerstoff verdichtet. Auf dieser Erscheinung beruht die Einrichtung des Döbereiner'schen Feuerzeuges.

Künstliche Darstellung des Wassers.

Das Wasser kann künstlich dargestellt werden: 1. durch Vereinigung von 2 Vol. H mit 1 Vol. O; 2. durch Verbrennen von H in der Luft; 3. durch Reduktion von Metalloxyden mit Wasserstoff; 4. dadurch, daß sauerstoffhaltige Körper, die ihren Sauerstoff leicht abgeben, mit naszierendem Wasserstoff zusammentreffen.

Arten des Wassers.

Kristall- oder Kristallisationswasser ist Wasser, mit dem sich Körper beim Kristallisieren in einem ganz bestimmten Verhältnisse, und zwar chemisch, verbinden. Ein Kristall, dem man dies Wasser durch Wärme entzogen hat, kann als solcher nicht weiter bestehen, er zerfällt. Das Kristallwasser ist nicht zu verwechseln mit dem bloß eingeschlossenen Wasser, Dekrepitationswasser, durch dessen Ausdehnung die Kristalle beim Erhitzen zerplatzen (dekrepitieren), z. B. Kochsalz. 1 Molekel Kristallwasser bezeichnen wir mit aq. (aqua). Einige Kristalle, die viel Kristallwasser enthalten, verlieren es bei längerem Liegen an der Luft, sie verwittern, z. B. Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{ aq.}$  Hydratwasser ist dasjenige Wasser, mit dem sich die Körper chemisch verbunden haben, z. B. das erste Hydrat der Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ . In festen Verbindungen ist auch das chemisch gebundene Wasser in festem Zustande.

Kreislauf des Wassers. Das Wasser des Meeres verbunstet, steigt als Wasserdampf in die Atmosphäre und verdichtet sich dort zu Wasserbläschen, die sich zu Wolken zusammenballen. Der Wind treibt die Wolken über das

Festland, wo sich die Wasserbläschen zu Wassertropfen vereinigen, die als Regen, Schnee, Hagel usw. auf die Erde fallen. Das auf die Erde herabfallende Wasser sammelt sich in den Quellen, Bächen und Flüssen, die es wieder dem Meere zuführen.

Da das natürliche Wasser die löslichen Stoffe, mit denen es in Berührung kommt, in sich aufnimmt, so ist es nicht rein. Schon Plinius sagt: *Tales sunt aquae, qualis terra, per quam fluunt.* Selbst das Regenwasser ist nicht vollkommen rein; es enthält z. B. gewisse Ammoniumverbindungen, den organischen und anorganischen Staub der Luft und in geringer Menge die Bestandteile der Luft. Das Meteorwasser (Regenwasser, Schneewasser, Tau) sicker durch die obere, lockere, Humus (vermodernde Pflanzenstoffe) enthaltende Erdschicht und sammelt sich in den Quellen und Brunnen an. Das Brunnenwasser enthält daher Kohlensäure, die sich durch die Verwesung der Pflanzenteile bildet und vom Wasser absorbiert wird. Die Kohlensäure hauptsächlich verleiht dem Brunnenwasser einen angenehmen, prickelnden Geschmack. Außerdem findet man in dem Brunnenwasser in wechselnder Menge: Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat\*, Calciumsulfat (Gips), Magnesiumsulfat, Chlormagnesium, Chlornatrium (Kochsalz). Beim Abdampfen des Wassers scheiden sich die drei zuerst genannten Stoffe als sog. Kesselstein (fälschlich wohl auch Salpeter genannt) aus.

Das in der Natur vorkommende Wasser.

Ist der Gehalt des Wassers an Kalk- und Magnesiumsalzen bedeutend, so nennt man es hart, im andern Falle weich. Die weichen Wasser (wie das Regenwasser und das Flußwasser) geben mit wenig Seife bereits Schaum, während die harten Wasser (die Quellwasser) erst eine beträchtliche Menge Seife für die Bildung von fettsaurem Kalk verbrauchen, bevor auch sie schäumen. Hartes Wasser gibt daher auch in einer alkoholischen Seifenlösung einen Niederschlag von fettsaurem Kalk.

Hartes Wasser ist zur Speisung von Dampfkesseln untauglich; auch zum Kochen der Speisen und zum Waschen ist es nicht zu verwenden.

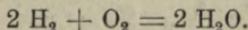
Trübes Wasser wird durch Filtrieren geklärt.

Unter Filtrieren versteht man das Trennen eines festen Körpers von einem flüssigen mittels einer porösen Schicht (Papier, Leder, Kohle usw.).

Das Flußwasser ist weiches Wasser. Es enthält, wie jedes Wasser, das in der Natur vorkommt, mehr oder weniger atmosphärische Luft, wodurch die Atmung der Fische und der übrigen Wassertiere ermöglicht wird.

Mineralquellen sind Quellen, die mineralische Bestandteile in größerer Menge (Natronwasser, Bitterwasser, Stahlwasser) häufig mit Kohlensäure (Säuerlinge) oder Schwefelwasserstoff (Schwefelwasser) enthalten. Thermen nennt man Quellen, deren Wasser eine höhere Temperatur als die mittlere Bodentemperatur besitzt, z. B. Salzsole zu Deynhausen 33° C (Bohrloch ca 700 m tief), Thermalquelle zu Aachen 60°, Wiesbadener Kochbrunnen 69°.

Die Volumverhältnisse bei der Entstehung des Wassers aus Wasserstoff und Sauerstoff stellt uns folgende Gleichung dar:



\* Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat sind in reinem Wasser unlöslich, werden aber durch die überschüssige Kohlensäure des Brunnenwassers als doppeltkohlen-saure Salze in Lösung gebracht. Beim Erhitzen zerfallen diese doppeltkohlen-sauren Salze jedoch leicht wieder unter Abgabe von Kohlensäure, und die unlöslichen einfachkohlen-sauren Salze setzen sich als Niederschlag ab.

2 Molekeln Wasserstoff vereinigen sich mit 1 Mol. Sauerstoff zu 2 Mol. Wasserdampf, oder 4 Volumina Wasserstoff und 2 Vol. Sauerstoff verdichten sich zu 4 Vol. Wasserdampf.

Das Gewicht von 2 Mol. Wasserstoff = 4, das von 1 Mol. Sauerstoff = 32; mithin das Gewicht von 2 Mol. Wasserdampf = 36 und von 1 Mol. = 18. Das Volumengewicht des Wasserdampfes =  $\frac{18}{2} = 9$ . 9 G.Th Wasser bestehen folglich aus 8 G.Th Sauerstoff und 1 G.Th Wasserstoff.

1783 wurde das Wasser zuerst von Lavoisier in seine Bestandteile zerlegt. Gay-Lussac und A. v. Humboldt stellten seine Volumverhältnisse fest. Newmann verfertigte das erste Knallgasgebläse.

#### Versuche.

1. Holz, in einer Retorte erhitzt, scheidet Wasser aus.
2. Man setzt hygroskopische Körper, z. B. salpetersaures Magnesium oder Bimsstein, feuchter Luft aus. Der Bimsstein, in einer Glasretorte gelinde erwärmt, gibt fein hygroskopisches Wasser ab.

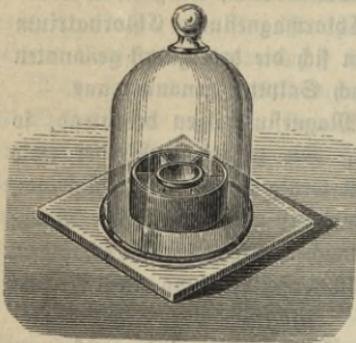


Fig. 29.

3. Unter eine Glasglocke (Fig. 29) stellt man ein Schälchen mit kristallisierter Soda und ein Schälchen mit Chlorcalcium. Ersteres Salz verwittert, letzteres zerfließt.

4. Destillieren. Man erhitzt die zu destillierende Flüssigkeit, z. B. Brunnenwasser, in einer Retorte oder Destillierblase (Fig. 30 u. 31, a) und läßt den gasförmigen Körper durch ein Rohr b gehen, das mit kaltem Wasser abgekühlt wird. Fig. 30 ist ein

das Destillieren veranschaulichender Apparat, Fig. 31 ein Destillationsapparat, wie er im großen angewendet wird.

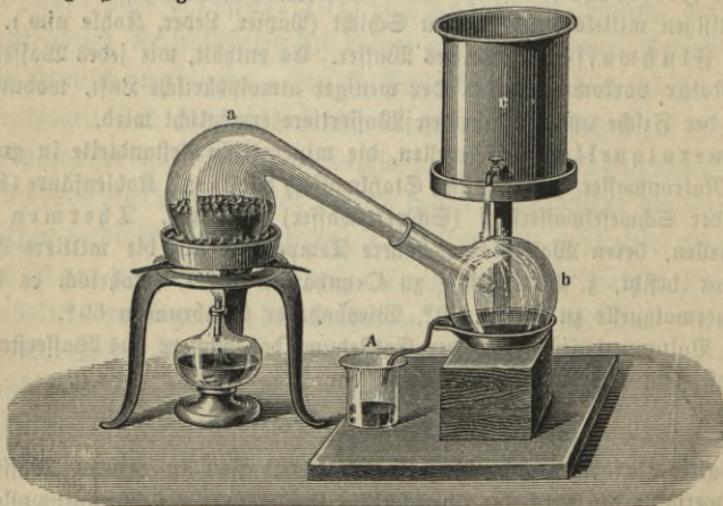


Fig. 30.

5. Herstellung einer konzentrierten Lösung von Kochsalz. Abdampfen der Lösung in einer Abdampfschale.

6. Lösen von Salpeter in Wasser. Allmähliches Erwärmen der konzentrierten Lösung unter Zusatz neuer Mengen von Salpeter.

7. Will man von der Knallgasflamme Anwendung machen, so bedient man sich eines besondern Apparates, des Knallgasgebläses (Fig. 32 u. 33). Aus zwei Gasometern, von denen der eine mit

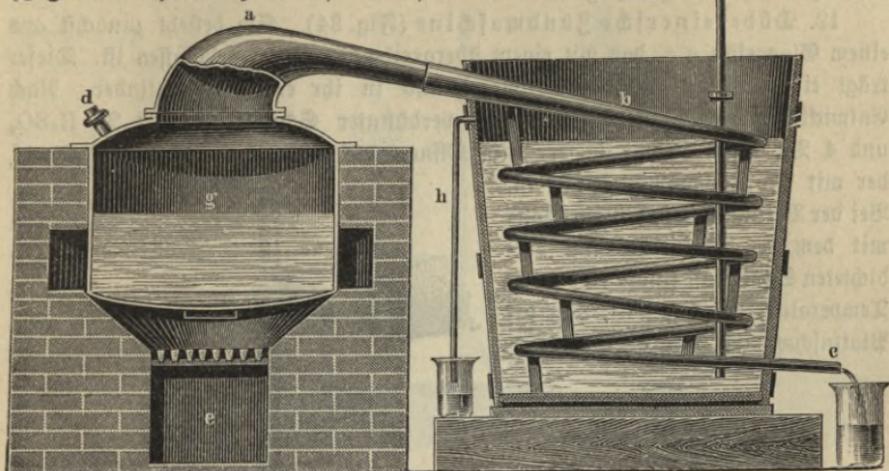


Fig. 31.

Sauerstoffgas, der andere mit Wasserstoffgas gefüllt ist, preßt man die Gase in eine gemeinschaftliche Röhre a, in der sie nach dem oben angegebenen Verhältnisse durch Regelung des Zuflusses gemischt werden. Zu gleichem Zwecke dient der Maughamsche oder Daniellsche Hahn.

8. Verbrennung einer Uhrfeder und eines Eisendrahtes in der Knallgasflamme. Um bei diesen Versuchen das Auge zu schützen, bedient man sich einer Brille mit dunkel gefärbtem Glase.

9. Schmelzen von Porzellan, Basalt und Platin in der Knallgasflamme.

10. Drummond'sches Kallicht. Figur 33, c trägt den Kreidestab. Die Spitze a ist mit der

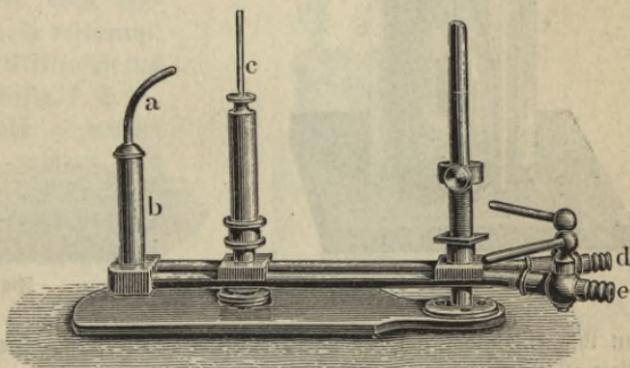


Fig. 32.

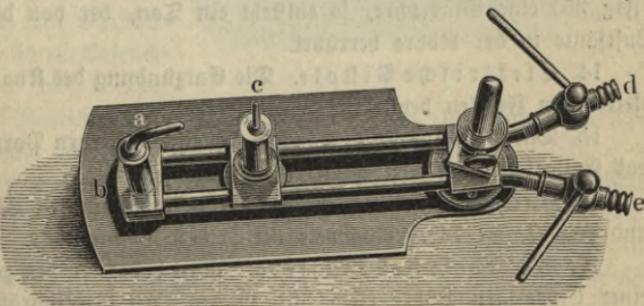


Fig. 33.

Hülse b auf den inneren massiven, fein durchbohrten Messingzylinder lose aufgesetzt, so daß sie sich um die Achse des Zylinders drehen läßt.

11. Um zu zeigen, daß das Verbrennungsprodukt des Knallgases Wasser ist, hält man um die Knallgasflamme einen weiten Glaszylinder; seine Wände beschlagen sich mit Feuchtigkeit.

12. Döbereiner'sche Zündmaschine (Fig. 34). Sie besteht zunächst aus einem Glasgefäß c c, das mit einem übergreifenden Deckel geschlossen ist. Dieser trägt eine trichterförmige Glasröhre b und in ihr einen Zinkzylinder. Nach Entwicklung des Wasserstoffs mittels verdünnter Schwefelsäure (1 Th  $H_2SO_4$  und 4 Th  $H_2O$ ) strömt dieser beim Öffnen des Hahnes e in den Zylinder f, der mit Platinschwamm gefüllt ist. Bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem im Platinschwamm verdichteten Sauerstoff findet eine solche Temperaturerhöhung statt, daß der Platinschwamm zu glühen beginnt;

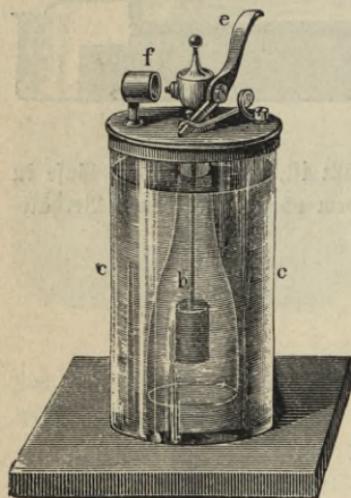


Fig. 34.

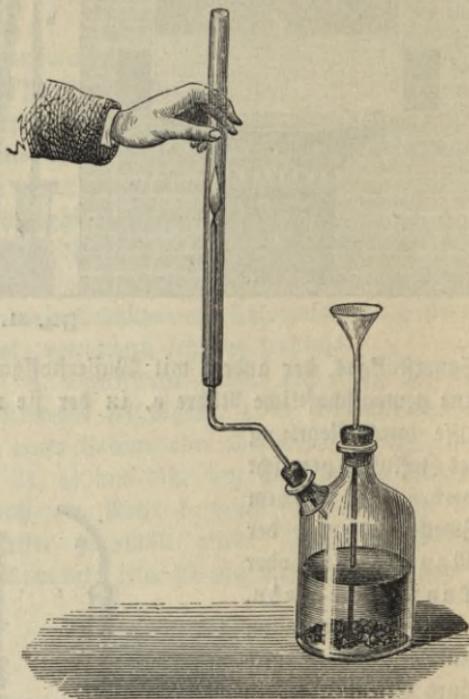


Fig. 35.

an ihm entzündet sich der nachströmende Wasserstoff. Der Platinschwamm verliert allmählich seine zündende Kraft. Durch Ausglühen wird er wieder wirksam.

13. Chemische Harmonika. Hält man über eine Wasserstoffflamme (Fig. 35) eine Glasröhre, so entsteht ein Ton, der von den Schwingungen der Luftsäule in der Röhre herrührt.

14. Elektrische Pistole. Die Entzündung des Knallgases wird durch den elektrischen Funken bewirkt.

15. Durch Erhitzen von Kochsalz in einem kleinen Porzellantiegel zeigt man das Entweichen des Detrepatationswassers.

16. Elektrolyse des mit Schwefelsäure angesäuerten Wassers (Fig. 2, S. 3, und Fig. 7, S. 14). Nachweis der beiden Bestandteile.

17. Synthese des Wassers. Man bringt in den geschlossenen Schenkel a einer Uförmigen Röhre (Fig. 36), in den zwei Platindrähte eingeschlossen sind, die beiden Gase in dem oben angegebenen Verhältnisse und erhitzt sie durch

Amylalkoholdämpfe bis auf  $132^{\circ}$ . Als Absperrungsfüssigkeit benutzt man Quecksilber. Nachdem der elektrische Funke die Vereinigung der Gase bewirkt hat, wird der entstandene Wasserdampf bei gleichem Niveau der Quecksilbersäulen in beiden Schenkeln und bei derselben Temperatur  $\frac{2}{3}$  des ursprünglichen Volumens einnehmen. Hat man die Röhre a mit dem Gasgemenge gefüllt, so gießt man in den offenen Schenkel fast bis zur Mündung Quecksilber und setzt einen Kork auf. Nachdem alsdann das Quecksilber bis zur Biegung abgelassen ist, läßt man den Funken überschlagen.

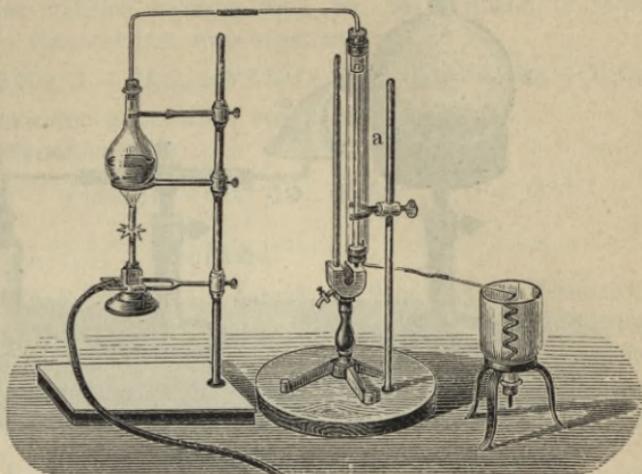


Fig. 36.

18. Um das Knallgas gefahrlos anzünden zu können, fügt man an die Röhre a des Apparates Fig. 32, S. 51, einen Gummischlauch und leitet das Gas in Seifenwasser. Die Seifenblasen füllen sich mit Knallgas, das beim Anzünden mit starkem Knalle verbrennt. Man kann auch bei der Elektrolyse des Wassers an den Apparat Fig. 7, S. 14, das gabelförmige Rohr c mittels zweier Gummiröhren anfügen und mit dieser Vorrichtung das Knallgas in Seifenwasser leiten. Ebenso dient der Apparat Fig. 37 zur Darstellung des Knallgases.

19. Kristallisierte Soda verliert beim Erhitzen ihr Kristallwasser und zerfällt zu einem weißen Pulver.

20. Kristallisierter Kupfervitriol verliert beim Erhitzen sein Kristallwasser und wird weiß. Durch Befeuchten mit Wasser wird er wieder blau.

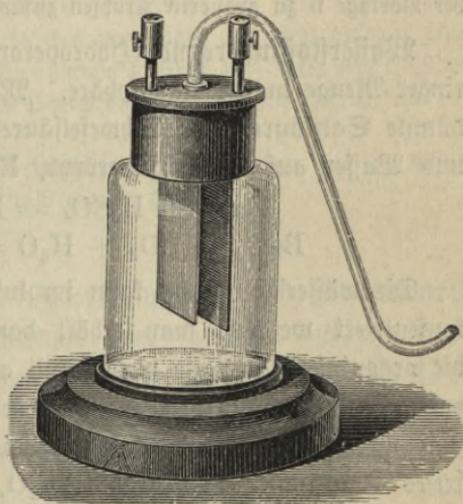


Fig. 37.

21. Kristallisiertes Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{ aq.}$  (sog. unterschwefligsaures Natrium), schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser.

22. Brunnenwasser wird in einem Stehkolben bis zum Sieden einige Zeit erhitzt, wobei eine Trübung eintritt. Kesselstein.

23. Die Lösung von Seife in schwachem Spiritus (30 g Natronölseife in 3 l Spiritus von  $90^{\circ}$  Tr.) gibt im Brunnenwasser eine Trübung, die um so stärker austritt, je härter das Wasser ist.

24. Durch Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff wird Wasser dargestellt.

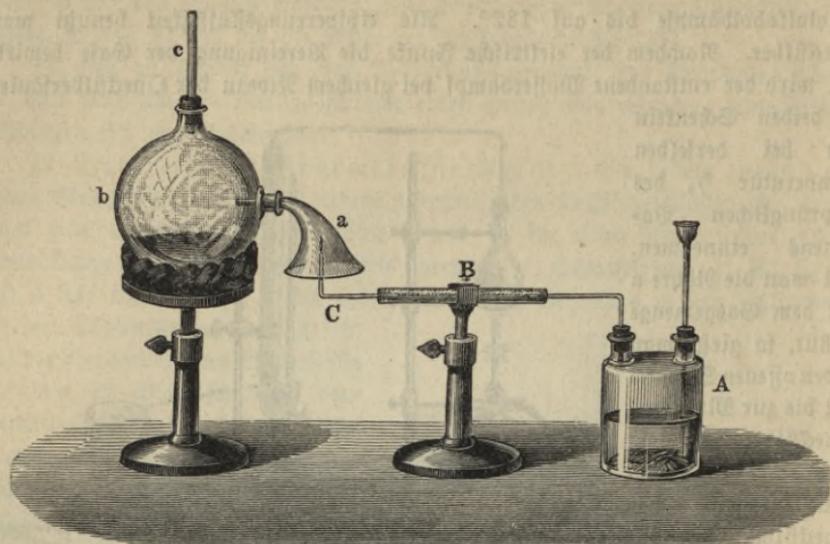
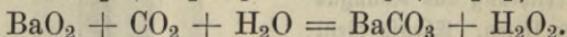
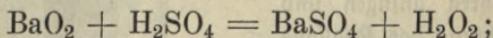


Fig. 38.

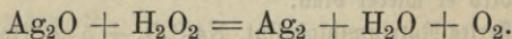
25. Das Verbrennungsprodukt des Wasserstoffs in Luft oder in Sauerstoff ist Wasser. Man läßt Wasserstoffgas durch einen mit Chlorcalcium gefüllten Zylinder B (Fig. 38) strömen und unter einer abgesprengten Glasretorte a verbrennen. Die Wände der Retorte beschlagen sich bald mit Feuchtigkeit, die in der Vorlage b zu größeren Tropfen zusammenschließt.

Darstellung.

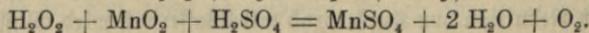
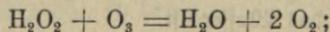
**Wasserstoffsuperoxyd** (Hydroperoxyd),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , findet sich in sehr geringer Menge in der Atmosphäre. Man stellt es dar, indem man verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure oder auch Kohlendioxyd,  $\text{CO}_2$ , und Wasser auf Bariumsuperoxyd,  $\text{BaO}_2$ , einwirken läßt:



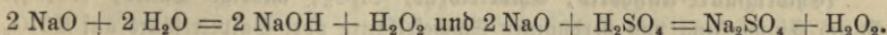
Die wässrige Lösung kann im luftleeren Raum über Schwefelsäure konzentriert werden; man erhält dann eine farblose, ölige Flüssigkeit, die organische Farbstoffe bleicht und auf der Haut weiße Flecken hervorruft. Wasserstoffsuperoxyd ist wenig beständig; es zerfällt leicht in Sauerstoff und Wasser, wirkt daher oxydierend und scheidet aus Jodkalium freies Jod ab. Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , wird dagegen durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu metallischem Silber reduziert:



Die Verwandtschaft des Silbers zum Sauerstoff ist nur schwach, und das lose gebundene Sauerstoffatom des Silberoxyds vereinigt sich mit einem Atom Sauerstoff aus dem ebenfalls leicht zersehbaren Wasserstoffsuperoxyd zu gewöhnlichem Sauerstoff. Es wirkt also  $\text{H}_2\text{O}_2$  oxydierend und unter Umständen reduzierend. So erklären sich auch die Reaktionen:

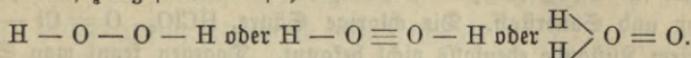


Das Wasserstoffsuperoxyd findet in wässriger Lösung vielfache Anwendung, namentlich zum Bleichen von Wolle und Seide, Federn und Haaren, Leder, Horn, Elfenbein, Strohgeflechten und Schwämmen, ferner zur Auffrischung von dunkel gewordenen alten Ölgemälden, sowie auch als Antiseptikum. Man stellt die Bleichflüssigkeit aus Natriumsuperoxyd,  $\text{NaO}$ , her, das vorsichtig in kaltes Wasser oder verdünnte Schwefelsäure eingetragen wird:



Das Wasserstoffsuperoxyd wurde 1818 von Thénard dargestellt.

Zusammenstellungsformel unsicher:



Ge-  
sicht-  
liches.

### Versuche.

1. Bei der Darstellung des  $\text{H}_2\text{O}_2$  ist darauf zu achten, daß die Temperatur so niedrig wie möglich gehalten wird, und daß etwas freie Säure in Lösung bleibt. Man trägt unter Umrühren fein zerriebenes  $\text{BaO}_2$  in säurehaltiges Wasser (1  $\text{N}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 15  $\text{N}$   $\text{H}_2\text{O}$ ) ein, oder man leitet einen raschen Strom von  $\text{CO}_2$  durch kaltes Wasser und trägt in dieses nach und nach kleine Mengen von sehr fein zerriebenem  $\text{BaO}_2$  ein, wobei sich unlösliches Bariumcarbonat bildet.

• 2. Eine angesäuerte Lösung von übermangansaurem Kalium wird durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  entfärbt.

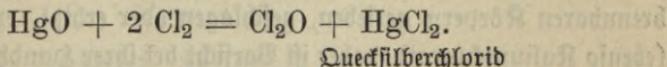
3. Färbt man eine Flüssigkeit, die  $\text{H}_2\text{O}_2$  enthält, durch Indigolösung schwach blau, so tritt auf Zusatz von etwas Eisenvitriol Entfärbung ein.

4. Man übergießt eine  $\text{H}_2\text{O}_2$ -haltige Flüssigkeit, die mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  etwas sauer gemacht ist, in einem Probierröhrchen mit Äther und setzt alsdann einen Tropfen einer Lösung von zweifach chromsaurem Kalium zu. Nach dem Schütteln wird der Äther durch die entstandene Überchromsäure, die sich jedoch sehr bald zersetzt, blau gefärbt erscheinen.

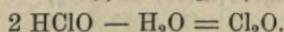
5. Man taucht ein mit Tinte beschriebenes Blatt Papier in die Lösung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ : die Schrift verschwindet nach einiger Zeit.

## II. Mit Chlor:

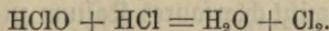
**Unterchlorigsäure-Anhydrid, Chlormonoxyd,  $\text{Cl}_2\text{O}$  (Unterchlorige Säure,  $\text{HClO}$ ).** Läßt man Chlorgas über (gefälltes gelbes) Quecksilberoxyd strömen, so bildet sich das **Unterchlorigsäure-Anhydrid,  $\text{Cl}_2\text{O}$ ,  $\text{Cl} - \text{O} - \text{Cl}$ ,** ein braungelbes Gas, das sich bei starker Abkühlung zu einer dunkelgelben (bei  $-19^\circ$  siedenden) Flüssigkeit verdichtet:



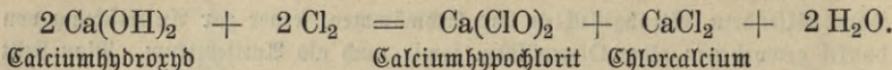
Wasser löst das Gas reichlich auf und bildet eine gelbe Lösung, die kräftig oxydierend wirkt und organische Farbstoffe zerstört (bleicht); die Lösung enthält  $\text{HClO}$ ,  $\text{Cl} - \text{O} - \text{H}$ , **unterchlorige Säure**, eine Verbindung, die in reinem Zustande nicht bekannt und deren Anhydrid  $\text{Cl}_2\text{O}$  ist:



Salzsäure zersetzt die unterchlorige Säure in Wasser und Chlor:



Leitet man Chlor in Kalkmilch, so entsteht Chlorkalk, ein Gemenge von unterchlorigsaurem Calcium (Calciumhypochlorit) und Chlorcalcium:



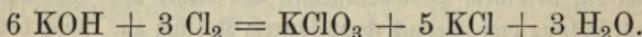
Der Chlorkalk wird zum Bleichen und zur Desinfektion benutzt.

(Chlorigäure-Anhydrid, Chlortrioxyd,  $\text{Cl}_2\text{O}_3$ ; chlorige Säure,  $\text{HClO}_2$ ). Durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure auf  $\text{KClO}_3$  bei Gegenwart eines Reduktionsmittels erhält man ein grünelbnes Gas, das man früher für  $\text{Cl}_2\text{O}_3$  hielt; es ist jedoch ein Gemisch von Chlorperoxyd,  $\text{ClO}_2$ , mit Chlor und Sauerstoff. Die chlorige Säure,  $\text{HClO}_2$ ,  $\text{O} = \text{Cl} - \text{O} - \text{H}$ , ist in freiem Zustande ebenfalls nicht bekannt. Dagegen kennt man Salze, die sich von der Säure  $\text{HClO}_2$  ableiten, z. B.  $\text{KClO}_2$ , Kaliumchlorit.

**Chlorperoxyd**,  $\text{ClO}_2$ , wird durch Erwärmen von  $\text{KClO}_3$  mit konzentrierter Schwefelsäure als gelbbraunes Gas erhalten, das sich durch Abkühlung zu einer dunkelroten, bei  $9,9^\circ$  siedenden Flüssigkeit verdichten läßt. Phosphor, Zucker, Äther entzünden sich in dem Gase.

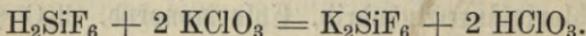
Zusammensetzungsformel:  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Cl} -$  (ungefättigte Verbindung).

**Chlorsäure**,  $\text{HClO}_3$ ,  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{Cl} - \text{O} - \text{H}$ . Durch Einleiten von Chlor in eine warme Lösung von Kaliumhydroxyd erhält man chlorsaures Kalium oder Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$ :



Durch Umkristallisieren kann das Kaliumchlorat von dem leicht löslichen Chlorkalium getrennt werden, da jenes sich beim Erkalten und Abdampfen der Lösung eher ausscheidet als dieses.

Kieselfluorwasserstoff,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , schlägt aus einer Lösung von Kaliumchlorat Kalium nieder, und Chlorsäure wird frei:



Kieselfluorkalium

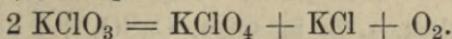
Die Chlorsäure in wässriger Lösung ist eine sirupdicke, gelbliche, sehr saure, fast geruchlose Flüssigkeit; sie wirkt stark oxydierend; Papier entzündet sich bei Berührung mit der Säure, ebenso Schwefel und Phosphor. Mit brennbaren Körpern gerieben, geschlagen oder erhitzt, explodiert sie heftig (ebenso Kaliumchlorat), daher ist Vorsicht bei ihrer Handhabung notwendig.

Das Anhydrid,  $\text{Cl}_2\text{O}_5$ , ist unbekannt.

**Überchlorsäure, Perchlorsäure**,  $\text{HClO}_4$ ,  $\text{O} \begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{Cl} \\ || \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \text{H}$ . Bei

vorsichtigem Erhitzen schmilzt chlorsaures Kalium zu einer klaren Flüssigkeit,

die bei  $350^{\circ}$  Sauerstoff zu entwickeln beginnt und nach einiger Zeit erstarrt, indem sich  $\text{KClO}_4$  neben  $\text{KCl}$  bildet:



Kaliumperchlorat

Erst bei stärkerem Erhitzen zerfällt sich  $\text{KClO}_4$  in  $\text{KCl}$  und  $2 \text{O}_2$ . Das leicht lösliche  $\text{KCl}$  kann durch Waschen mit Wasser beseitigt werden; aus  $\text{KClO}_4$  erhält man die Säure  $\text{HClO}_4$  durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure als farblose Flüssigkeit, die bei Berührung mit Kohle, Holz oder Papier heftig explodiert. Das Anhydrid,  $\text{Cl}_2\text{O}_7$ , ist unbekannt.

III. Die Verbindungen des Sauerstoffs mit Brom und Jod sind denen des Chlors sehr ähnlich.

#### Versuche.

1.  $\text{HClO}$  erhält man, indem man gefälltes gelbes, in etwas Wasser suspendiertes Quecksilberoxyd in eine mit Chlorgas gefüllte Flasche bringt und schüttelt.

2. Reibt man in einer trockenen Reibschale einige Körnchen von trockenem chlorsaurem Kalium mit Schwefelblumen oder Schwefelantimon, so erfolgt Entzündung unter Detonation.

3. In ein Glas (Fig. 39) bringt man Wasser, einige kleine Stückchen Phosphor und etwas kristallisiertes chlorsaures Kalium. Zu diesem Gemenge läßt man aus einer Pipette konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fließen. Die Säure entwickelt aus dem  $\text{KClO}_3$  Chlorperoxyd,  $\text{ClO}_2$ , welches den Phosphor entzündet.

4. Auf einem Bogen Glanzpapier mengt man gleiche Teile von gepulvertem chlorsaurem Kalium und Rohrzucker, bringt das Gemenge auf eine Steinplatte und berührt es mit einem Glasstabe, an dem ein Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hängt. Augenblicklich tritt eine lebhaftere Verbrennung ein. Erklärung wie bei Versuch 3.

5. Auf ein Stück Filtrierpapier, das auf einem Dreifuße liegt, schüttet man etwas chlorsaures Kalium und übergießt es mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff, so daß die Lösung völlig aufgesogen wird und nichts davon auf das Papier kommt. Nach einigen Minuten erfolgt die Verbrennung des Phosphors mit heftigem Knall.

Die Sauerstoffverbindungen des Chlors sind wegen ihrer explosiven Natur sehr gefährlich, weshalb bei ihrer Darstellung und Handhabung große Vorsicht zu empfehlen ist.



Fig. 39.

## 2. Schwefel, Sulfur, S = 31,83.

Der Schwefel findet sich sehr verbreitet in der Natur, sowohl in freiem Zustande als in Verbindung mit andern Elementen. In freiem Zustande kommt er vorzüglich im Flözgebirge, im Kalkstein, Gips und Mergel vor. In vulkanischen Gegenden sind oft die Spalten in den Kratern durch Schwefeladern ausgefüllt. Hauptfundort ist Sizilien, von wo aus fast ganz Europa mit Schwefel versorgt wird. Der

Vor-  
kommen.

Schwefel findet sich ferner in Schwefelmetallen, z. B. im Bleiglanz,  $PbS$ , im Eisen- oder Schwefelkies,  $FeS_2$ , in der Zinkblende,  $ZnS$ ; in schwefelsauren Salzen, z. B. im Gips,  $CaSO_4 + 2 aq.$ ; im Schwefelwasserstoff,  $H_2S$ , der sog. Schwefelquellen (Nachen) und in vielen pflanzlichen und tierischen Körpern, z. B. im Senfmehl, Zwiebelöl, im Samen der Hülsenfrüchte, im Eiweiß, in den Haaren, Federn usw.

Gewinnung. Der natürlich vorkommende Schwefel ist gewöhnlich durch erdige Beimengungen verunreinigt, von denen er durch Ausschmelzen befreit wird. Den so erhaltenen Rohschwefel unterwirft man einer zweiten Reinigung, indem man ihn in einer eisernen Retorte (Fig. 40, B)

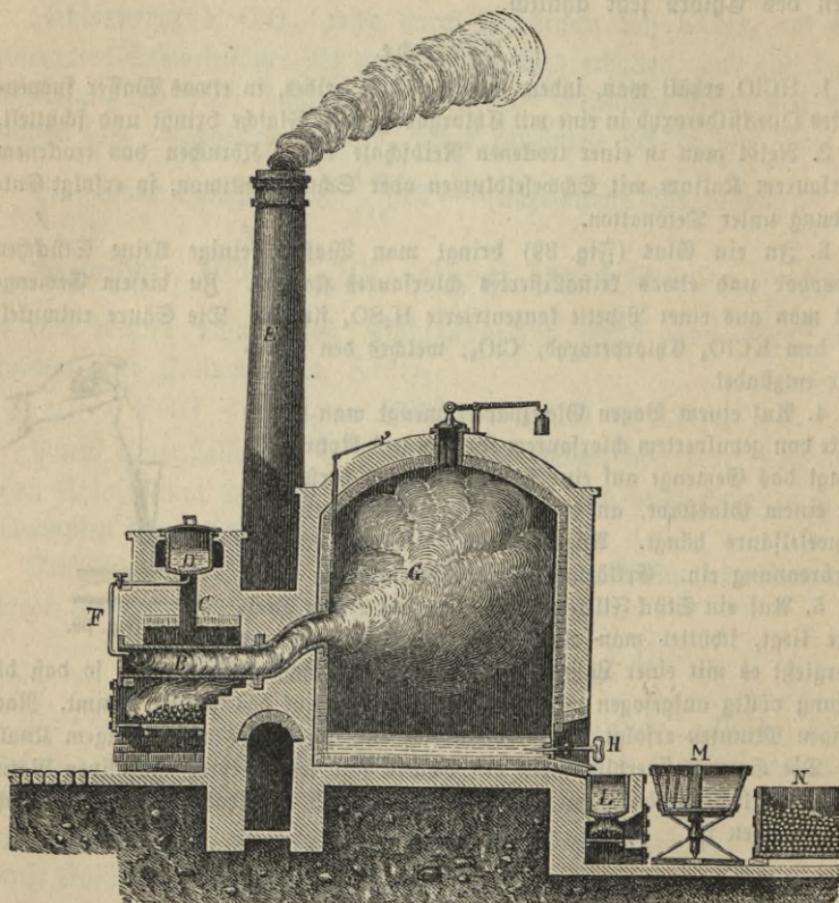


Fig. 40.

erhitzt und den Schwefeldampf in eine große gemauerte Kammer G leitet, an deren Wänden er sich als feines Pulver, Schwefelblumen (Sulfur sublimatum, Flores sulfuris), ansetzt. Erwärmt sich die Kammer nach und nach, so schmilzt der Schwefel und sammelt sich auf dem Boden der Kammer als flüssiger Schwefel an. Diesen gießt man in

konische Formen, in denen er erstarrt. Unter dem Namen Stängenschwefel kommt er im Handel vor.

Aus dem Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , der 53 % Schwefel enthält, gewinnt man durch Destillation 13—14 % Schwefel. Den Rückstand benutzt man zur Fabrikation des Nordhäuser Vitriolöls und zur Darstellung des Eisenvitriols. Außerdem gewinnt man Schwefel aus den Nebenprodukten der Leuchtgas-, Soda- und Pottaschefabrikation.

Der Schwefel ist bei gewöhnlicher Temperatur fest, gelb und spröde. Er ist geschmack- und geruchlos, leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Farbe zu  $\text{SO}_2$ , Schwefligsäure-Anhydrid. B.G. W. = 2,05. B.G. = A.G. = S = 31,83. Verb.G. = 15,915. M.G. =  $\text{S}_2$  = 63,66. Der Schwefel ist ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektrizität. Er ist unlöslich in Wasser, löslich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Chlorschwefel, aus welchen Lösungsmitteln er in hellgelben, rhombischen Pyramiden kristallisiert. Eigenschaffen.

Bei  $114,5^\circ$  schmilzt er zu einer dünnen, gelben Flüssigkeit; läßt man diese an der Luft erkalten, so setzt sich der Schwefel in durchsichtigen, honiggelben Prismen des monoklinen Systems an die Gefäßwand. Bei gewöhnlicher Temperatur werden diese allmählich undurchsichtig, indem sie in kleine rhombische Kristalle zerfallen. Der monokline Schwefel hat das B.G. W. 1,96 und schmilzt erst bei  $120^\circ$ .

Wird geschmolzener Schwefel weiter erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit immer dunkler und wird dickflüssig. Bei  $200$ — $250^\circ$  ist sie dunkelrotbraun und sehr zähe; kühlt man sie dann durch Eintauchen in Wasser rasch ab, so erstarrt sie zu einer amorphen plastischen Masse, die beim Aufbewahren allmählich erhärtet und spröde wird. Bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff hinterläßt dieser plastische Schwefel ein unlösliches hellbraunes Pulver.

Der zähflüssige Schwefel wird bei weiterem Erhitzen wieder dünnflüssig und siedet bei  $448,4^\circ$  (Regnault).

Die Dampfdichte des Schwefels ist bei  $524^\circ$  annähernd gleich 96; sie nimmt mit steigender Temperatur ab und bleibt von  $860^\circ$  an gleich 32. Man kann diese Erscheinung so erklären, daß die Molekeln anfangs je 6 Atome ( $\text{S}_6$ ) enthalten und allmählich in einfachere Molekeln ( $\text{S}_2$ ) zerfallen.

Aus manchen Verbindungen (Schwefelleber u. a.) scheidet sich der Schwefel unter gewissen Umständen als weißes, amorphes Pulver (Schwefelmilch, Schwefelniederschlag, Sulfur praecipitatum, Lac sulfuris) ab.

Der Schwefel kommt also in drei allotropen Modifikationen vor: als rhombischer, als monokliner und als amorpher. Er ist dimorph (*dis*, doppelt, und *μορφή*, Gestalt).

Man nennt einen Körper *d i m o r p h*, der in Formen kristallisiert, die zwei verschiedenen Kristallsystemen angehören. Amorph nennt man Körper, die keine gesetzmäßige Gestalt, auch nicht in den kleinsten Teilen, zeigen.

**Anwendung.** Der Schwefel dient zur Darstellung von Schwefelsäure, Schwarzpulver, Ultramarin usw., zum Vulkanisieren von Kautschuk, zur Herstellung von Zündhölzchen und Schwefelfäden, als Mittel gegen die Traubenkrankheit, als Arzneimittel usw.

**Statistik.** Jahresproduktion: Italien im Jahre 1900/01 521 497 t (aus 300 Schwefelbergwerken, von denen 275 auf Sizilien). Deutsches Reich im Jahre 1900 1445,3 t im Werte von etwa 124 000 Mark, im Jahre 1911 1251 t im Werte von 120 000 Mark.

**Ge-schichtliches.** Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

#### Versuche.

1. Man schmilzt in einem irdenen Tiegel  $\frac{1}{2}$  bis 1 kg Schwefel und läßt ihn so weit erkalten, daß die Oberfläche erstarrt ist. Diese durchstößt man rasch und gießt den noch flüssigen Inhalt aus. Die Wand des Tiegels ist mit langen prismatischen Kristallen dicht besetzt (Fig. 41).

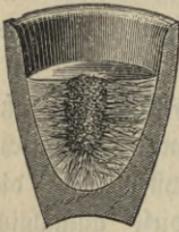


Fig. 41.

2. Im Probierröhrchen schmilzt man Schwefel vorsichtig zu einer gelben Flüssigkeit, erhitzt dann weiter, bis er zähe wird, und zeigt, daß er beim Umkehren des Röhrchens nicht ausfließt. Sobald er, sich abkühlend, wieder zu fließen beginnt, erhitzt man von neuem, und zwar bis zum Sieden. Die siedende Flüssigkeit gießt man in dünnem Strahle in kaltes Wasser: plastischer Schwefel.

Größere Mengen plastischen Schwefels erhält man durch Destillation aus einer kurzhalfigen Retorte in kaltes Wasser (Fig. 42).

3. Glühen von gepulvertem  $\text{FeS}_2$  in einer schwer schmelzbaren Glasröhre.

4. Darstellung von Schwefelblumen.

5. Darstellung der rhombischen Kristalle: Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und läßt die Lösung langsam verdunsten, oder

man bringt in eine an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre Schwefel mit Schwefelkohlenstoff, erhitzt dann in einem Ölbad bis auf ungefähr  $180^\circ$ . Es entsteht eine gesättigte Lösung, aus der beim Erkalten der Schwefel auskristallisiert (Fig. 43).

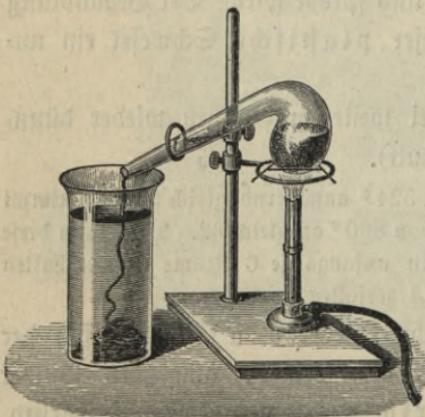


Fig. 42.

6. Verbrennung des Schwefels in einer Glasglocke.

7. Schwefelmilch. Eine Lösung von Schwefelleber wird mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zerseht.



Fig. 43.

#### Verbindungen des Schwefels.

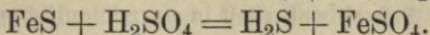
**Vorkommen.** Schwefelwasserstoff,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{H}-\text{S}-\text{H}$ , kommt in der Natur in den Ausströmungen einiger Vulkane sowie in manchen Mineralwassern, die

man Schwefelwasser oder Schwefelquellen (z. B. bei Aachen, Burtscheid) nennt, vor und entsteht bei der Fäulnis schwefelhaltiger organischer Stoffe, z. B. in faulen Eiern, in Kloaken.

Man bedient sich zu seiner Darstellung vorwiegend des Schwefel-

Darstellung

eisens,  $\text{FeS}$ , das mit verdünnter Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zerlegt wird:



Auch kann man ihn durch Einwirkung von  $\text{HCl}$  auf Schwefelantimon darstellen, wobei Chlorantimon entsteht.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von starkem, unangenehmem Geruch nach faulenden Eiern und von süßlichem Geschmack. Er ist giftig; schon in geringer Menge eingeatmet, erregt er Entzündung der Atmungsorgane; in reinem Zustande in größerer Menge eingeatmet, wirkt er tödlich. Ein Hund stirbt in einer Luft, die  $\frac{1}{800}$  ihres Volumens  $\text{H}_2\text{S}$  enthält. Blaues Lackmuspapier, etwas angefeuchtet, wird von  $\text{H}_2\text{S}$  gerötet. Bei  $0^\circ$  löst 1 Vol. Wasser 4,37 Vol.  $\text{H}_2\text{S}$ , bei  $15^\circ$  noch 3,23 Vol. Diese Lösung (Schwefelwasserstoffwasser) trübt sich bei Luftzutritt unter Abscheidung von Schwefel. Der Schwefelwasserstoff sowie seine Lösung im Wasser finden vielfache Anwendung im Laboratorium zum Fälln der Metalle. Einige Metalle, z. B. Silber, Kupfer, Blei, verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur mit dem Schwefel des  $\text{H}_2\text{S}$  unter Abscheidung des Wasserstoffs; daher das Anlaufen von Gegenständen, die aus solchen Metallen gefertigt sind, in einer Schwefelwasserstoffhaltigen Luft. Schwefelwasserstoff verbrennt mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd und Wasser. Wird 1 Vol.  $\text{H}_2\text{S}$  mit  $1\frac{1}{2}$  Vol. O gemengt und alsdann angezündet, so explodiert das Gemenge mit Heftigkeit, weshalb man vor dem Anzünden des Gases die atmosphärische Luft aus dem Gasentwicklungsapparate austreiben muß. M.G. =  $\text{H}_2\text{S}$  = 33,83. B.G. = 16,915. B.G. L. = 1,191.

Eigenschaften.

Das Gas verdichtet sich unter etwa 17 Atmosphären Druck zu einer Flüssigkeit, die bei  $-63^\circ$  siedet und bei  $-85^\circ$  zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

Um die volumetrische Zusammensetzung des Gases zu untersuchen, erhitzt man in einer mit Schwefelwasserstoff gefüllten Röhre (Fig. 44) Zinn bis zum Schmelzen. Das Metall verbindet sich mit dem Schwefel, und ein gleich großes Volumen Wasserstoff bleibt zurück.

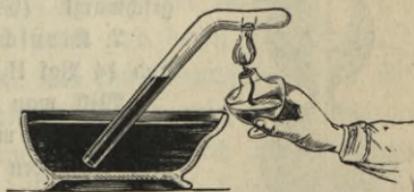


Fig. 44.

Der Schwefelwasserstoff wurde von Scheele zuerst untersucht.

#### Versuche.

1. Darstellung des Schwefelwasserstoffs. In die Gasentwicklungsflasche A (Fig. 45, S. 62) bringt man Schwefeleisen in haselnußgroßen Stücken und übergießt

Geschichtliches.

es zuerst mit Wasser. Alsdann setzt man nach und nach  $H_2SO_4$  oder verdünnte Säure (1 Vol.  $H_2SO_4$  und 14 Vol.  $H_2O$ ) zu. Da das sich entwickelnde Gas etwas von der Flüssigkeit aus der Gasentwicklungsflasche mitreißt, so muß das Gas, wenn man es rein anwenden will, noch gewaschen werden. Zu diesem Zwecke bedient man sich des Apparates Fig. 6, S. 14, in welchem die Woulffsche Flasche b, die Waschflasche, zum Teil mit Wasser gefüllt ist.

2. Man entwickle Schwefelwasserstoff in einer Woulffschen Flasche (Fig. 45, A) und leite ihn durch vier Zylinder, von denen der erste, B, in Lösung Antimonchlorid,  $SbCl_3$ , der zweite, C, Zinnchlorür,  $SnCl_2$ , der dritte, D, Cadmiumchlorid,  $CdCl_2$ , und der vierte, E, essigsaures Blei,  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3 aq.$ ,

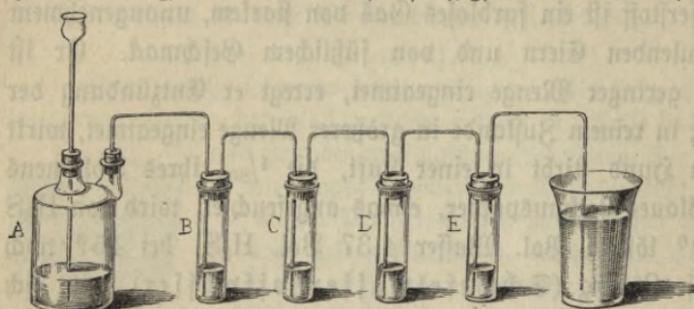


Fig. 45.

enthält. Dann entsteht in dem ersten ein Niederschlag von orangefarbenem Schwefelantimon, in dem zweiten von braunem Schwefelzinn, in dem dritten von gel-

bem Schwefelcadmium und in dem vierten von schwarzem Schwefelblei.

3. Lackmuspapier, angefeuchtet, wird durch  $H_2S$  gerödet.

4. Man zeigt die Brennbarkeit des  $H_2S$  mit dem Apparat Fig. 8, S. 15. Statt dessen kann man auch einen engen, hohen Zylinder mit dem Gase füllen und dieses anzünden. Dann setzt sich ein Teil des S infolge unvollständiger Verbrennung an den Wandungen des Zylinders ab.

5. Bedeckt man eine offene Flasche, die Schwefelwasserstoff oder Schwefelwasserstoffwasser enthält, mit einer blanken Silbermünze, so wird diese geschwärzt.

6. Papierstreifen, mit einer Lösung von salpetersaurem Blei getränkt, werden schon in einiger Entfernung von einer geöffneten, mit Schwefelwasserstoff gefüllten Flasche geschwärzt. (Empfindlichstes Reagens auf  $H_2S$ .)

7. Rippischer Apparat (Fig. 46) (1 Vol.  $H_2SO_4$  und 14 Vol.  $H_2O$ ).

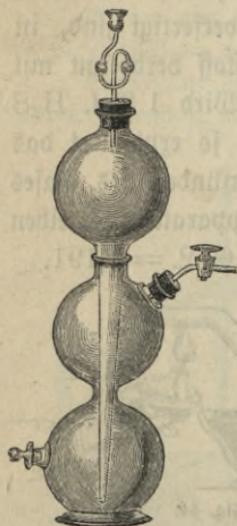


Fig. 46.

Will man größere Mengen des Gases über Wasser auffangen, so muß man warmes Wasser anwenden. Vor dem Anzünden (Nr 4) ist die Luft aus dem Apparate auszutreiben, da das Gas mit Luft ein höchst explosives Gemenge gibt.

Schwefel und Wasserstoff bilden außer  $H_2S$  noch eine andere Verbindung: Wasserstoffsübersulfid oder Wasserstoffhyper-sulfid, Doppelt-Schwefelwasserstoff,  $H_2S_2$ .

**Schwefelchlorür**,  $S_2Cl_2$ , erhält man als bernsteingelbe Flüssigkeit durch Einwirkung von getrocknetem Chlor auf geschmolzenen Schwefel.

B.G. W. = 1,7; Siedepunkt 138°. Schwefel löst sich darin so leicht auf, daß die gesättigte sirupdicke Flüssigkeit 66% enthält. Man benutzt sie zum Vulkanisieren des Kautschuks.

Das Kautschuk kommt in den Milchsäften vieler Pflanzen vor; besonders wird es aus *Siphonia elastica*, *Ficus elastica* gewonnen, indem man Einschnitte in die Baumstämme macht und den ausfließenden Milchsaft entweder über tönernen Formen oder auf Brettern trocknen läßt.

Der Schwefel bildet ferner mit Chlor die beiden wenig beständigen Verbindungen  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{SCl}_4$ , die erhalten werden, wenn man  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  bei gewöhnlicher Temperatur oder bei  $-22^\circ$  mit Cl sättigt.

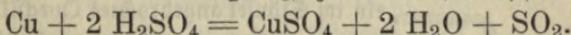
**Schwefligsäure-Anhydrid, Schwefeldioxyd,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{O}=\text{S}=\text{O}$  (Schweflige Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}(\text{OH})_2$ ,  $\text{O}=\text{S}\begin{matrix} \text{O}-\text{H} \\ \text{O}-\text{H} \end{matrix}$ ).** Das Schwefligsäure-Anhydrid findet sich in den Ausströmungen mancher Vulkane. Es kann gewonnen werden:

1. durch Oxydation des Schwefels, und zwar

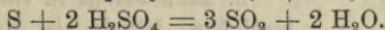
- durch Verbrennen von Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff;
- durch Rösten von Schwefelmetallen, besonders Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , wobei der in diesen enthaltene Schwefel verbrennt.

Unter dem Rösten von Erzen versteht man das Erhitzen der Erze bei Luftzutritt.

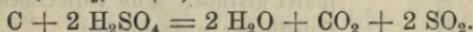
2. durch Reduktion von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , z. B. durch Kupfer:



Auch durch Erhitzen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit Schwefel erhält man  $\text{SO}_2$ :



Ferner kann  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch Holzkohle reduziert werden, wobei aber zugleich Kohlen säure-Anhydrid,  $\text{CO}_2$ , entsteht:



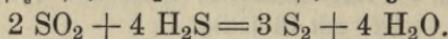
Das Schwefeldioxyd ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von unangenehmem, stechendem Geruche. B.G. = 31,795. B.G. L. = 2,21. Durch Druck oder Kälte kann es zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden, die bei  $-8^\circ$  siedet und deren Dampf bei  $0^\circ$  etwas über 1,5 Atm. Spannung hat. Bei einer Temperatur, die über ihrem Siedepunkt liegt, verdampft die Flüssigkeit rasch unter Wärmebindung in die Luft; wird die Verdampfung noch durch einen Luftstrom beschleunigt, so sinkt die Temperatur auf  $-50^\circ$ , und beim Verdampfen im luftverdünnten Raume gefriert ein Teil zu schneeartigen Flocken.

Das flüssige Dioxyd löst Jod, Schwefel, Phosphor und Harze auf.

Das Gas kann das Verbrennen brennbarer Substanzen nicht unterhalten. Bei  $0^\circ$  löst 1 Vol. Wasser 80 Vol., bei  $20^\circ$  noch 39 Vol. des Gases; die Lösung enthält  $\text{H}_2\text{SO}_3$ , schweflige Säure. Letztere Verbindung kann nicht für sich dargestellt werden, da die wässrige Lösung

beim Abdampfen in Wasser und  $\text{SO}_2$  zerfällt. Bei  $-5^\circ$  scheiden sich Kristalle aus von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SO}_3 + 14 \text{ aq.}$  Die wässrige Lösung von  $\text{SO}_2$  nimmt Sauerstoff auf und oxydiert sich zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Das Schwefeldioxyd ist ein Reduktionsmittel und bleicht organische Farbstoffe bei Gegenwart von Wasser. Die Farbstoffe können durch Oxydationsmittel, allmählich auch durch den Sauerstoff der Luft wiederhergestellt werden.

Mit  $\text{H}_2\text{S}$  zersetzt sich  $\text{SO}_2$  unter Abscheidung von Schwefel:



Der in der Natur vorkommende gediegene Schwefel ist wahrscheinlich durch diese Zersetzung entstanden.

Anwen- Man benutzt das Schwefeldioxyd im großen zum Bleichen der Seide und dung. Wolle sowie der Strohwaren und Badeschwämme, zum Konservieren und Desinfizieren („Schwefeln“ der Weinsässer), zum Lösen des Feuers in Kaminen und in geschlossenen Räumen (Bucherische Feuerlöschboxen). Flüssiges  $\text{SO}_2$  wird im großen zur Eisbereitung verwendet; es kommt in großen gußeisernen Flaschen („Bomben“) im Handel vor.

Se- Stahl, Scheele und Priestley erforschten die Eigenschaften der schwefligen schicht. Säure.

### Versuche.

1. Verbrennen von Schwefel in Sauerstoffgas. Bestimmung des Volumens. Läßt man Schwefel in einer luftdicht verschlossenen Flasche verbrennen, so zeigt ein im Stöpsel angebrachtes Quecksilbermanometer, daß keine Volumveränderung stattfindet.

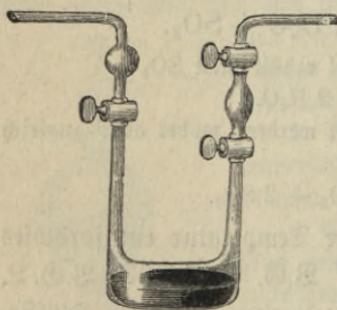


Fig. 47.

2. Man bringt in einen Glas Kolben Kupferdrehspäne, setzt so viel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu, daß sie ganz davon bedeckt sind, und erwärmt, anfangs stark, später gelinde. Das entweichende Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

3. Um flüssiges  $\text{SO}_2$  darzustellen, wird das Gas zuerst durch eine Waschflasche, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, und dann durch ein mit Chlorcalcium gefülltes Rohr geleitet. Aus diesem gelangt das Gas in eine Vorlage (Fig. 47), die mit einer Kältemischung umgeben ist. Als Kältemischung nimmt man ein Gemenge von Schnee und Kochsalz oder von Schnee und Chlorcalcium.

4. In dem Halse eines großen, umgekehrten Glastrichters bringt man ein brennendes Wachskerzchen an und verbrennt unter dem Trichter einen Schwefelspan. Die Flamme erlischt.

5. Unter eine Glasglocke bringt man eine rote Rose und auf einem Schälchen etwas brennenden Schwefel; die Rose wird gebleicht. Durch Eintauchen in Chlorgas oder in den Dampf von roter rauchender Salpetersäure wird die gebleichte Rose wieder rot.

6. Ein Weingeist-Thermometer, dessen Kugel mit Baumwolle umwickelt ist, zeigt, wenn diese mit flüssigem  $\text{SO}_2$  benetzt wird, eine Temperaturerniedrigung bis auf  $-50^\circ$ .

7. Man bringt Quecksilber in ein dünnes Probierröhrchen und umwickelt dieses mit Baumwolle, auf die man flüssiges  $\text{SO}_2$  gießt. Beschleunigt man das Verdampfen dadurch, daß man auf die Baumwolle bläst, so erstarrt das Quecksilber.

8. Flüssiges  $\text{SO}_2$ , in kaltes Wasser gegossen, bringt dieses zum Gefrieren.

9. Man läßt die wässerige Lösung von  $\text{SO}_2$  einige Zeit an der Luft stehen und zeigt die Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  durch  $\text{BaCl}_2$ .

10. Man setzt zu Wasser etwas blaue Indigolösung und alsdann wässerige schweflige Säure. Die Flüssigkeit entfärbt sich allmählich.

11. Man erhitzt grob gepulverten Eisenkies in einer schwer schmelzbaren Glasröhre und leitet Sauerstoff durch diese; das entweichende Gas ist am Geruch als  $\text{SO}_2$  zu erkennen.

12. In einen großen Glasballon leitet man  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$ ; die Glaswand bedeckt sich mit ausgeschiedenem Schwefel.

**Schwefelsäure-Anhydrid, Schwefeltrioxyd,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \end{array} \text{O} = \text{O}$ .** Diese Verbindung erhält man im großen, wenn man ein Gemenge von  $\text{SO}_2$  und  $\text{O}$  über erwärmten platinirten, d. i. mit Platinschwamm durchsetzten Asbest leitet\*, oder im kleinen, indem man Nordhäuser Vitriolöl, eine Lösung von  $\text{SO}_3$  in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , gelinde erhitzt. In letzterem Falle geht  $\text{SO}_3$  als ein gasförmiger Körper über, der sich in einer stark abgekühlten Vorlage als weiße, kristallinische Masse absetzt, während in der Retorte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zurückbleibt.

Das in gelöteten Blechbüchsen im Handel vorkommende  $\text{SO}_3$  verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet weiße Nebel von  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , indem es sich mit dem Wasserdampf der Luft verbindet. Es schmilzt bei  $17,7^\circ$  und siedet bei  $46,2^\circ$ . Mit Wasser vereinigt es sich unter beträchtlicher Wärmeentwicklung und Zischen zu Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Auf viele Stoffe überhaupt wirkt es sehr lebhaft ein, bald wasserentziehend (es verkohlt viele organische Körper), bald, indem es leicht Sauerstoff abgibt, oxydierend.

#### Versuche.

1. Darstellung: Stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl bringt man in eine tubulierte Retorte und erwärmt gelinde. Die Vorlage wird mit einer Kältemischung (Eis und Kochsalz) umgeben. Die Dämpfe kondensieren sich in der Vorlage, teilweise schon im Retortenhalse.

2. An dem so erhaltenen Schwefeltrioxyd zeigt man die oben angegebenen Eigenschaften.

**Schwefelsäure,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ ,  $\text{O} \begin{array}{c} \text{VI} \\ \diagup \\ \text{S} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} \begin{array}{l} \text{O} - \text{H} \\ \text{O} - \text{H} \end{array}$**  (Acidum sulfuricum, Vitriolöl), kommt in der Natur frei in einigen vulkanischen Gewässern vor. Schwefelsaure Salze, wie Gips, Schwefelapat, Bittersalz u. a., sind sehr verbreitet.

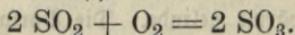
\* Vgl. das Kontaktverfahren der Schwefelsäuredarstellung auf S. 66.

Die Schwefelsäure wird im großen aus Schwefeldioxyd dargestellt, das man durch Verbrennen von Schwefel oder, wie es gegenwärtig fast ausschließlich geschieht, durch Rösten von Kiesen, insbesondere des Schwefelkieses,  $\text{FeS}_2$ , gewinnt.

**Darstellung.** Diese Darstellung geschieht heutzutage nach zwei Verfahren, dem Kontaktverfahren und dem Bleikammerprozeß, von denen das erstere, neuere Verfahren das letztere immer mehr und mehr verdrängen wird.

1. Das Kontaktverfahren\*. Man wendet hier behufs Vereinigung von Schwefeldioxyd und Luftsaurestoff eine feste Kontaktsubstanz, Platinschwamm (vgl. S. 35, 48 u. 52), an, die sich von ihrem Nebenbuhler, der Salpetersäure des Bleikammerprozesses, vor allem dadurch unterscheidet, daß sie auch bei vollkommener Abwesenheit von Wasser ihre Kontaktwirkung auszuüben vermag, so daß nicht wie beim Kammerprozeß eine verdünnte Schwefelsäure, sondern das Schwefelsäure-Anhydrid selbst entsteht.

Die als Rohstoff dienenden Röstgase werden zunächst durch systematisch fortgesetzte innige Berührung mit Wasser oder Schwefelsäure (Wäsche und nasse Filtration) langsam abgekühlt und von allen ihren Verunreinigungen, insbesondere von Arsenik, vollkommen befreit, um deren schädliche Einwirkung auf die Platinkontaktmasse zu verhüten. (Die Kontaktmasse wird schon bei einer Verunreinigung durch 1—2% Arsenik gänzlich unwirksam.) Die so von Kontaktgiften gereinigten Röstgase (Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft) werden alsdann in den aus einem Bündel vertikaler, enger, in der unteren Hälfte mit platinierter Asbest gefüllter Eisenrohre bestehenden Kontaktofen geleitet, der in regulierbarer Weise abgekühlt wird\*\*. Die Röstgase sind dann gezwungen, die Kontaktmasse zu durchdringen, mit ihr in innigste Berührung zu kommen, und es wird dadurch eine direkte Vereinigung von Schwefeldioxyd und Luftsaurestoff zu Schwefelsäure-Anhydrid erreicht:



Um endlich das gebildete  $\text{SO}_3$  dem Gasstrom zu entziehen, leitet man diesen in ein Gefäß mit Schwefelsäure von 97 bis 98%, die durch ununterbrochenen Zulauf von Wasser oder verdünnter Schwefelsäure und durch ununterbrochenen Ablauf des gebildeten Überschusses

\* Vgl. R. Nietzsch, Über die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Kontaktverfahren (Berichte der Deutschen Chem. Gesellsch. Jahrg. 34 [1901], S. 17).

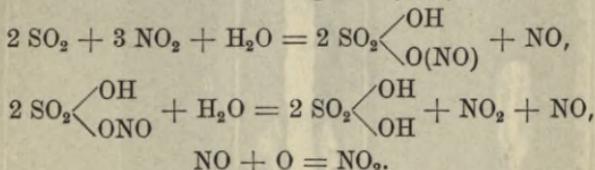
\*\* Hierbei wurden die Röstgase selbst als kühlendes Gas verwandt, und so wird die bei der Vereinigung von  $\text{SO}_2$  und O entwickelte überschüssige und schädliche Wärme zur Vorheizung der kalten Röstgase nutzbar gemacht.

an Schwefelsäure stets auf der gleichen Höhe der Konzentration gehalten werden muß, weil nur dann die Absorption des  $\text{SO}_2$  momentan und vollkommen erfolgt.

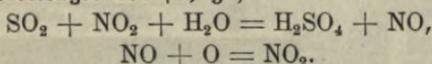
Zur Darstellung von rauchender Schwefelsäure muß man noch ein oder mehrere Absorptionsgefäße vorschalten.

2. Der Bleikammerprozeß beruht darauf, daß die Verbindung  $\text{SO}_2$ , die durch Wasser und Luft langsam in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  übergeführt wird, diese Umwandlung rasch erleidet, wenn Salpetersäure oder die höheren Oxyde des Stickstoffs zugegen sind. Diese Oxyde vermitteln (ähnlich wie der Platinschwamm beim vorigen Verfahren) die Übertragung des Sauerstoffs der Luft an  $\text{SO}_2$ .

Bisher nahm man gewöhnlich an, daß bei der Oxydation des Schwefeldioxyds zu Schwefelsäure durch die aus der Salpetersäure sich bildenden nitrosen Gase als eine Zwischenstufe die Nitrosylschwefelsäure,  $\text{HSNO}_3$  (Sulfonitronsäure, auch „Bleikammerkristalle“ genannt) auftritt:



Neuere Untersuchungen haben aber festgestellt, daß nur bei Wassermangel nebenher Bleikammerkristalle entstehen, und daß im wesentlichen die Oxydation des Schwefeldioxyds unmittelbar (ohne Zwischenstufe) durch Stickstoffperoxyd,  $\text{NO}_2$ , als Sauerstoffüberträger vor sich geht:



Ein Verbrauch der Oxyde des Stickstoffs durch den Schwefelsäureprozeß findet jedenfalls nicht statt; es ist also nur ein etwaiger Verlust daran zu ersetzen.

Die Anlage (Fig. 48, S. 68) zur Schwefelsäurefabrikation im großen besteht im wesentlichen aus vier Teilen, nämlich:

1. einem Ofen, F, in dem durch Verbrennen von Schwefel oder Röstten von Schwefelmetallen, besonders Eisenties, schweflige Säure erzeugt wird. Die schweflige Säure entweicht (gemengt mit Salpetersäuredämpfen, die gleichzeitig im Schwefelofen entwickelt werden können) durch ein Rohr, B, in den

2. Denitrifikateur, C, einen mit Koksstücken gefüllten Turm, in den von oben, M, ein Strom sog. Nitrose (einer Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure) eintritt. Beim sog. Glover-Turm sind die Koksstücke durch ein Gitterwerk aus säurefesten Steinen ersetzt. Die schweflige Säure entzieht unter Mitwirkung von Wasserdampf der Nitrose die Stickstoffoxyde ( $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$ ) und gelangt mit dieser in die

3. Bleikammern, A, A' und A'', eine Anzahl (meist 5) geräumiger Kammern aus Bleiplatten, die ohne Lot mit dem Knallgasgebläse aneinandergefügt werden. Hier geht die Bildung der Schwefelsäure vor sich unter Mit-

wirkung von Wasserdämpfen, die durch verschiedene Röhren,  $v v$ , aus einem Dampfkessel in die Kammern eingeleitet werden. Die aus den Bleikammern entweichenden Gase treten in den

4. Gay-Lussac-Turm, K. Dieser ist mit Koks gefüllt, über die konzentrierte Schwefelsäure fließt. Letztere nimmt die Stickstoffoxyde auf, wodurch sie sich in Nitrose verwandelt. Die Nitrose wird durch Druckkessel auf den Glover-Turm gehoben.

Auf dem Boden der am tiefsten liegenden mittleren Kammer oder in einem Reservoir sammelt sich eine Säure, Kammer- oder Bleisäure (B.G. W. = 1,5 oder 50° B [Baumé]), die durch Abdampfen konzentriert wird. Das Abdampfen der Kammer-

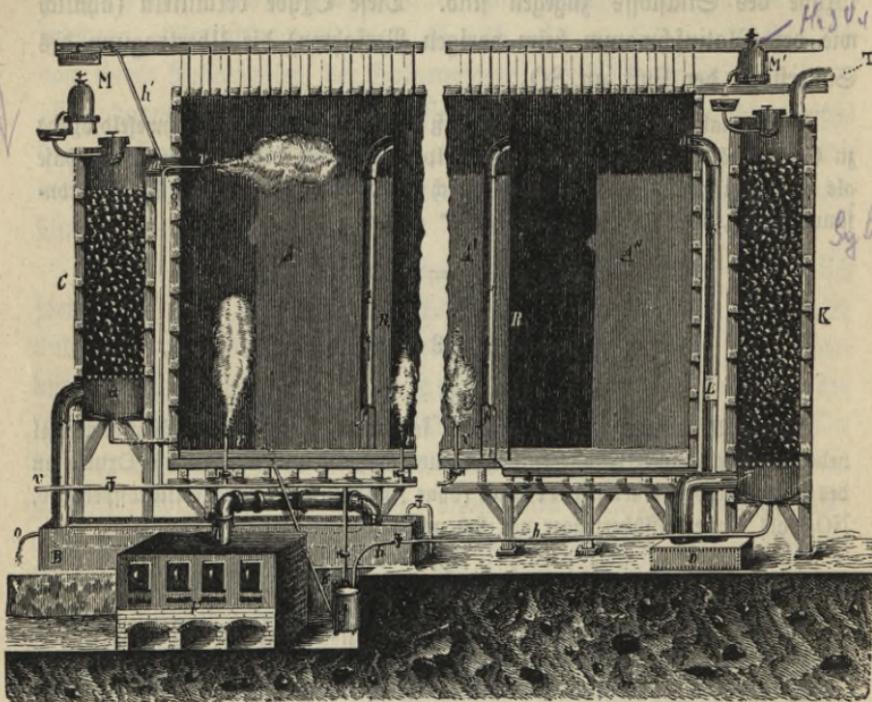


Fig. 48.

säure wird zuerst in flachen Bleipfannen (Fig. 49, n u. m) und zuletzt in Platin- (Fig. 49, C) oder Glasgefäßen vorgenommen. Die Konzentration der Säure kann in Bleipfannen nur bis zu einem gewissen Punkte ausgeführt werden, weil sonst das Blei angegriffen und sogar schmelzen würde. Man konzentriert die Säure in den Bleipfannen gewöhnlich bis zu 60° B = 1,70 B.G. W. Die weitere Konzentration auf 66° B = 1,84 B.G. W. wird in Glas- oder Plattingefäßen ausgeführt.

Die konzentrierte, unter dem Namen englische\* Schwefelsäure im Handel vorkommende Säure enthält 93—96%  $H_2SO_4$ . Sie ist verunreinigt durch schwefelsaures Blei, von den Bleikammern und den

\* Vgl. „Geschichtliches“ S. 70 f.

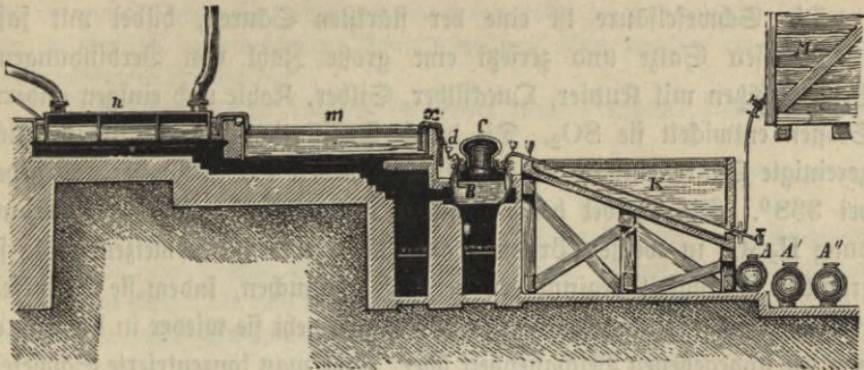


Fig. 49.

Abdampfpfannen herrührend. Wenn zur Darstellung des Schwefligsäure-Anhydrids,  $\text{SO}_2$ , arsenhaltiger Schwefel oder arsenhaltige Kiese verwendet werden, so findet man in der Schwefelsäure auch arsenige Säure. Stickoxyd, salpetrige Säure und Untersalpetersäure gehören ebenfalls zu den Verunreinigungen der Säure. Durch Destillation wird sie reiner erhalten.

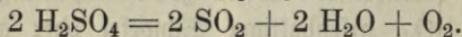
In reinem Zustande ist die Schwefelsäure eine farb- und geruchlose, wasserhelle, öartige Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht. Sie hat ein großes Bestreben, sich mit Wasser zu vereinigen, weshalb sie den Wasserdampf aus der Luft anzieht und, in offenen Gefäßen der Luft ausgesetzt, immer wässriger wird. Man wendet sie daher an zum Trocknen der Luft in einem abgeschlossenen Raume und der mit Wasserdampf gemengten Gase, die man durch Schwefelsäure selbst oder durch eine Röhre leitet, die mit Schwefelsäure angefeuchtete Bimssteinstücke enthält.

Mischt man Wasser und Schwefelsäure, so findet eine bedeutende Entwicklung von Wärme statt, so daß sogar ein Aufkochen und Umspritzen der Säure eintreten kann. Man hat daher beim Vermischen der beiden Flüssigkeiten Vorsicht anzuwenden und darf nie das Wasser zu der Säure gießen, sondern muß die Säure in das bewegte Wasser allmählich eintragen. Beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser findet überdies eine Volumverminderung statt. Über das spezifische Gewicht der Gemische von Schwefelsäure und Wasser vergleiche man die Tabelle im Anhange (siehe Acidimetrie).

Da die meisten organischen Körper Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, so werden sie von Schwefelsäure stark angegriffen. Die Säure veranlaßt die Vereinigung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs zu Wasser, während eine kohlenstoffreiche, braungefärbte Verbindung zurückbleibt. Daher färbt sich die Säure gelb bis braun, wenn sie mit organischen Stoffen in Berührung kommt.

Eigen-  
schaften.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, bildet mit fast allen Basen Salze und zerlegt eine große Zahl von Verbindungen. Beim Erhitzen mit Kupfer, Quecksilber, Silber, Kohle und einigen andern Stoffen entwickelt sie  $\text{SO}_2$ . Die durch Destillation so weit als möglich gereinigte Säure enthält 98,5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  neben 1,5% Wasser und siedet bei  $338^\circ$ . Sie scheidet beim Abkühlen unter  $0^\circ$  die wasserfreie Verbindung  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in weißen Prismen aus, die bei  $10,5^\circ$  schmelzen. Die so erhaltene Flüssigkeit beginnt erst bei  $40^\circ$  zu rauchen, indem sie Schwefeltrioxyd,  $\text{SO}_3$ , abgibt; bei weiterem Erhitzen geht sie wieder in die Säure von der angegebenen Beschaffenheit über. Läßt man konzentrierte Schwefelsäure in dünnem Strahle in eine mit Ziegelstücken gefüllte glühende Retorte fließen, so erleidet sie Zersetzung nach der Gleichung:

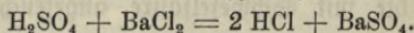


Von Deville ist der Vorschlag gemacht worden, diese Zersetzung zur Darstellung von Sauerstoff für technische Zwecke zu verwenden.

Die Schwefelsäure ist zweibasisch. Werden die in der Molekel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenen Wasserstoffatome beide durch Metall ersetzt, so entsteht ein normales schwefelsaures Salz, z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , normales Kaliumsulfat. Wird dagegen von den beiden in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthaltenen Wasserstoffatomen nur eines durch Metall ersetzt, so entsteht ein saures schwefelsaures Salz, z. B.  $\text{HKSO}_4$ , saures Kaliumsulfat.

Ein saures Sulfat kann auch als eine einbasische Säure aufgefaßt werden, da es ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom in seiner Molekel enthält.

Das Bariumsalz der Schwefelsäure ist weder in Wasser noch in Säuren löslich. Man benutzt daher die löslichen Bariumsalze, besonders Chlorbarium,  $\text{BaCl}_2$ , um die Gegenwart der Säure nachzuweisen:



$\text{BaSO}_4$ , Bariumsulfat, fällt als ein weißer, in  $\text{HCl}$  unlöslicher Niederschlag aus.

Anwen- Die Schwefelsäure gilt mit Recht als die Grundlage der chemischen Groß-  
dung. industrie: sie dient zur Darstellung von Natriumsulfat und Salzsäure im Leblanc'schen Sodaprozeß, zur Bereitung von Superphosphat, zur Darstellung des Wasserstoffs, vieler Säuren und sonstiger Verbindungen, zum Trocknen von Gasen, als Arzneimittel usw.

Ge- Die Schwefelsäure wurde schon von den Arabern angewandt; Lavoisier er-  
schicht- mittelte ihre Zusammensetzung. Dr. Roebuck stellte 1746 in Birmingham die  
liches Säure dar durch Entzünden eines Gemisches von Schwefel und Salpeter in  
und einer Kammer aus Bleiplatten, die Wasser enthielt. Die so dargestellte Säure  
Statisti- gelangte auch nach dem Kontinent, wo noch heute die aus Schwefel gewonnene  
sches. Schwefelsäure englische Schwefelsäure genannt wird. — In letzter Zeit vollzieht sich eine vollständige Umwälzung in der Schwefelsäurefabrikation. Die durch Klemens Winklers Untersuchungen (1875) vorbereitete und neuerdings unter Verwendung von Röstgasen im großen erfolgreich betriebene Darstellung von Schwefelsäure nach dem Kontaktverfahren ist nämlich geeignet, den weniger vorteilhaften Bleikammerprozeß allmählich ganz zu verdrängen. Die Badische

Anilin- und Sodafabrik zu Ludwigshafen a. Rh. stellte im Jahre 1900 nach ihrem von R. Knietsch ausgearbeiteten Kontaktverfahren nicht weniger als 116 000 t Schwefelsäure-Anhydrid dar.

Im Deutschen Reich wurden im Jahre 1911 1 464 281 t Schwefelsäure gewonnen, deren Wert 37,8 Mill. Mark betrug.

### Verseuche.

1. Darstellung der  $H_2SO_4$ . In die Flasche A (Fig. 50), die auch sehr zweckmäßig durch einen großen Schwefelsäureballon ersetzt werden kann, leitet man 1) schweflige Säure, die man in dem Kolben a mittels konzentrierter Schwefelsäure und Kupfer durch Erwärmen entwickelt, 2) Wasserdampf, aus dem Kolben b,

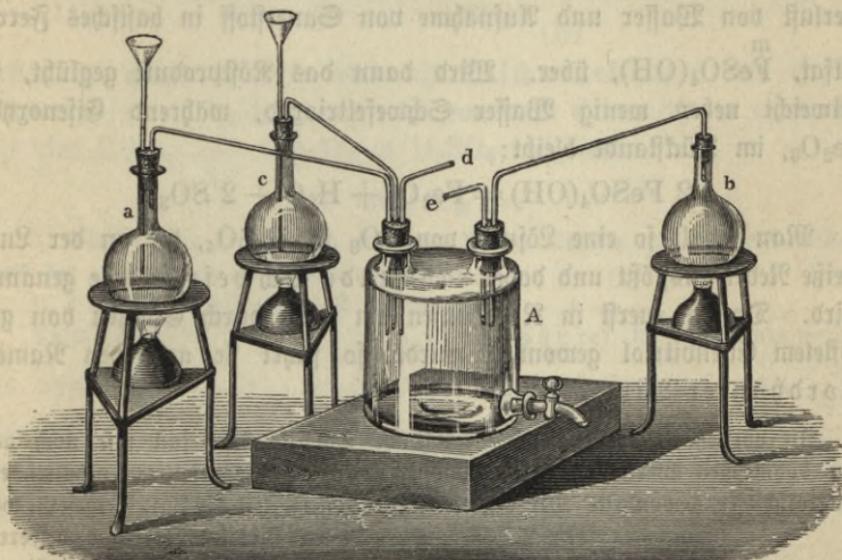


Fig. 50.

und 3) Stickoxydgas, das in dem Kolben c mittels Salpetersäure,  $HNO_3$ , und Kupfer durch sehr gelindes Erwärmen bereitet wird. Durch das Rohr d wird 4) Sauerstoff oder Luft eingeleitet, und durch e entweichen die überschüssigen Gase. Das Stickoxyd geht in Berührung mit Luft in Stickstoffperoxyd über, so daß die Bedingungen für Schwefelsäurebildung erfüllt sind. Läßt man zunächst keinen Wasserdampf zutreten, so bedeckt kristallinische Nitrosylschwefelsäure,  $HSNO_3$ , eisblumenartig die ganze Glaswand (Bliekaammerkristalle).

2. Die Gegenwart von  $H_2SO_4$  in der Flüssigkeit, die sich in der Flasche angesammelt hat, zeigt man durch Zusatz von  $BaCl_2$ . Der Niederschlag ( $BaSO_4$ ) muß in  $HCl$  unlöslich sein.

3. Man befeuchtet zwei Stellen eines farbigen Gewebes mit Schwefelsäure. Die beiden Stellen werden durch die Säure gerötet. Bringt man dann auf eine Stelle etwas Ammoniak, so verschwindet die Färbung, während an der andern das Gewebe zerstört wird.

4. Ein Kork wird mit Schwefelsäure übergossen. Eine konzentrierte Zuckerlösung wird vorsichtig auf ein gleiches Volumen Schwefelsäure gegossen; beim Umrühren entsteht eine schwarze Masse.

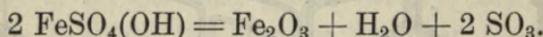
5. Wärmeentwicklung beim Vermischen von Schwefelsäure mit Wasser.  
 6. Kontraktion eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser in einer graduirten Röhre.

Aräometer  
von  
Baumé.

Das Baumé'sche Aräometer erhält seine Scala in der Weise, daß der Punkt, bis zu dem das Instrument in Wasser einsinkt, mit 0, der Punkt aber, bis zu dem es in einer Flüssigkeit vom spezifischen Gewichte 1,84 einsinkt, mit 66 bezeichnet wird. Der Abstand ist dann in 66 gleiche Teile eingetheilt. Man bezeichnet diese Grade mit  $n^{\circ}$  B.

### Dischwefelsäure, Byroschwefelsäure, $H_2SO_4 \cdot SO_3$ .

Eisenbitriol, Ferrosulfat,  $FeSO_4 + 7 aq.$ , geht beim Rösten unter Verlust von Wasser und Aufnahme von Sauerstoff in basisches Ferri-sulfat,  $FeSO_4(OH)$ , über. Wird dann das Röstprodukt geglüht, so entweicht neben wenig Wasser Schwefeltrioxyd, während Eisenoxyd,  $Fe_2O_3$ , im Rückstande bleibt:



Rau-  
chende  
Schwe-  
felsäure  
oder  
Nord-  
häuser  
Bitriol-  
öl.

Man erhält so eine Lösung von  $SO_3$  in  $H_2SO_4$ , die an der Luft weiße Nebel ausstößt und daher rauchende Schwefelsäure genannt wird. Da sie zuerst in Nordhausen am Harz durch Erhitzen von geröstetem Eisenbitriol gewonnen wurde, so führt sie auch den Namen Nordhäuser Bitriolöl.

In vorstehender Weise wird rauchende Schwefelsäure fast nur noch auf den böhmischen Werken von Starck, und zwar aus Schwefelkies enthaltendem Bitriol-schiefer, gewonnen. Der Schiefer wird längere Zeit der Luft ausgesetzt, wobei sich Ferro- und Ferri-sulfat bilden, und dann ausgelaugt. Die Lauge, welche die Sulfate enthält, liefert beim Eindampfen den sog. Bitriolstein, der calcinirt und schließlich in tönerne Retorten in einem Ga-leerenofen (Fig. 51) geglüht wird. In den Retorten bleibt ein roter Rückstand von Eisenoxyd, der als Eisenrot, Englischrot, Kollthar oder Caput mortuum bezeichnet wird und als Anstrichfarbe dient.

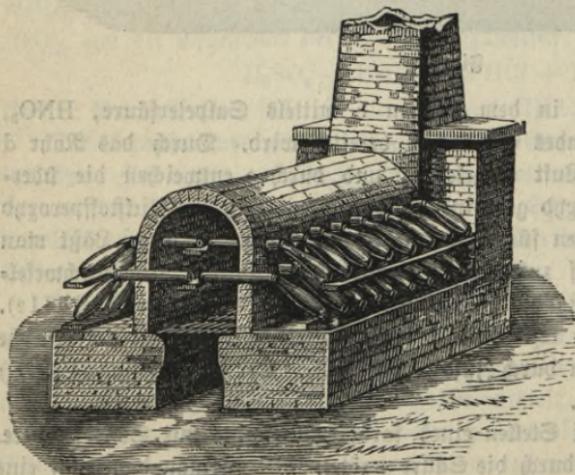


Fig. 51.

Gegenwärtig wird die rauchende Schwefelsäure im großen fast ausschließlich durch Auflösen von Schwefeltrioxyd in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt (s. S. 67).

Die rauchende Schwefelsäure dient zum Auflösen von Indigo beim Färben, besonders aber zur Fabrikation von Alizarin und andern Farbstoffen. In Deutschland wurden 1900 20 495 t rauchenden Vitriolöls im Werte von 942 000 Mark, 1911 70 184 t im Werte von 2 780 000 Mark gewonnen.

Wird die rauchende Schwefelsäure, die in reinem Zustande eine farblose, dicke, ölige Flüssigkeit ist, abgekühlt, so scheiden sich weiße Kristalle von der Zusammensetzung  $H_2SO_4 \cdot SO_3 = H_2S_2O_7$  ab, die bei  $35^\circ$  schmelzen, an der Luft stark rauchen und beim Erhitzen leicht zerfallen. Die Verbindung  $H_2S_2O_7$ ,  $\begin{matrix} \text{VI} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{H} \\ \text{O} \\ \text{H} \end{matrix}$ , von der sich einige sehr

Dischwefel-  
säure  
oder  
Pyro-  
schwefel-  
säure

beständige Salze ableiten, wird als Dischwefelsäure oder Pyroschwefelsäure bezeichnet, und die rauchende Schwefelsäure wird auch als eine Lösung von  $H_2S_2O_7$  in  $H_2SO_4$  aufgefaßt.

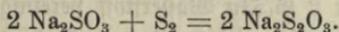
#### Versuche.

1. Glühen von Eisenvitriol in einer kleinen Retorte mit Vorlage. Nachweis des entstandenen Vitriolöls mit  $BaCl_2$ .

2. Nordhäuser Vitriolöl löst Indigo auf.

Thioschwefelsäure\*,  $H_2S_2O_3$  (dithionige Säure), kann aufgefaßt werden als Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ , in der 1 Atom O durch S ersetzt ist,  $\begin{matrix} \text{VI} \\ \text{SO}_2 \end{matrix} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{SH} \end{matrix}$ .

Sie ist in freiem Zustande nicht bekannt; von ihren Salzen ist das Natriumthiosulfat,  $Na_2S_2O_3$ , wichtig. Man erhält es, indem man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefelblumen kocht:



Es löst Silberchlorid,  $AgCl$ , unter Bildung von löslichem  $NaAgS_2O_3$  (und  $NaCl$ ), worauf seine Anwendung zum Fixieren in der Photographie beruht.

Außer den hier behandelten Sauerstoffverbindungen des Schwefels kennt man noch:  $S_2O_3$ , Schwefeläskioxyd, und  $S_2O_7$ , Schwefelperoxyd, nebst dem zugehörigen Hydrat  $HSO_4$ , der Überschwefelsäure, sowie fünf Säuren, deren Anhydride unbekannt sind:  $H_2SO_2$ , unterschweflige oder hyposchweflige Säure;  $H_2S_2O_6$ , Dithionsäure oder Unterschwefelsäure;  $H_2S_3O_6$ , Trithionsäure;  $H_2S_4O_6$ , Tetrathionsäure;  $H_2S_5O_6$ , Pentathionsäure (*πεντα*, Schwefel; *dis*, doppelt; *tris*, dreimal; *τέτρα*, vier; *πέντα*, fünf).

### 3. Selen, Selenium, Se = 78,6.

Das Selen (*σελήνη*, der Mond) ist ein seltenes Element, das in der Natur nur in Verbindungen vorkommt. Letztere sind denen des Schwefels ähnlich. Es wurde 1817 von Berzelius im Bodenschlamm einer Schwefelsäurekammer aufgefunden. In diesem sammelt es sich an, wenn selenhaltige Giese zur Fabrikation der Schwefelsäure angewandt werden.

\* Besser bekannt unter ihrem früheren Namen: Unterschweflige Säure, mit dem man aber jetzt die Säure  $H_2SO_2$  bezeichnet.

Das Selen ist fest und kommt in zwei verschiedenen Formen vor, von denen die eine in Schwefelkohlenstoff löslich ist, die andere nicht. Das lösliche Selen ist entweder amorph und von rötlicher Farbe, oder es tritt in Gestalt von dunkelroten bis schwarzen monoklinen Kristallen auf; es leitet die Elektrizität sehr schlecht. Das unlösliche oder metallische Selen erhält man, wenn geschmolzenes Selen rasch auf  $210^{\circ}$  abgekühlt und einige Zeit auf dieser Temperatur erhalten wird; die Temperatur steigt dann plötzlich auf  $217^{\circ}$ , und das Selen erstarrt zu einer bleigrauen Masse. Dieses metallische Selen leitet die Elektrizität, und zwar hat es die Eigentümlichkeit, daß es, dem Lichte ausgesetzt, die Elektrizität viel besser leitet als im Dunkeln (Hittorf). Auf dieser bei einer Änderung der Beleuchtungsstärke außerordentlich schnell vor sich gehenden Widerstandsänderung beruht die drahtlose Telephonie und die Telephotographie bzw. das elektrische Fernsehen.

#### 4. Tellur, Tellurium, Te = 126,5.

Das Tellur, ein sehr seltenes, silberweißes Element vom spezifischen Gewicht 6,2, hat in seinem chemischen Verhalten eine große Ähnlichkeit mit dem Schwefel und dem Selen. Es verbindet sich mit Wasserstoff zu dem Tellurwasserstoff,  $H_2Te$ , einem übelriechenden, farblosen, giftigen, dem  $H_2S$  sehr ähnlichen Gase. Das Tellur wurde 1782 von Müller v. Reichenstein entdeckt.

#### Allgemeine Bemerkungen über die Glieder der zweiten Klasse.

Die Atomgewichte der Glieder der zweiten Klasse sind gleich ihren doppelten Verbindungsgewichten. Es ist demnach  $O = 16$ ,  $S = 32$ ,  $Se = 79$ ,  $Te = 127$ , während früher  $O = 8$ ,  $S = 16$ ,  $Se = 39,5$  und  $Te = 63,5$  war. 1 Volumen Sauerstoff ist 16mal so schwer wie 1 Volumen Wasserstoff, daher 1 Atom Sauerstoff 16mal so schwer wie 1 Atom Wasserstoff. In einer Molekel Wasser sind 16 G. At. Sauerstoff mit 2 G. At. Wasserstoff vereinigt, oder 8 G. At. Sauerstoff mit 1 G. At. Wasserstoff; mithin ist das Verbindungsgewicht des Sauerstoffs = 8.

#### Salze.

1. Ein Salz entsteht, wenn der ersetzbare, elektropositive Wasserstoff einer Säure ganz oder zum Teil gegen Metall ausgetauscht wird. Demnach sind die Salze Verbindungen der elektropositiven Metalle mit elektronegativen Elementen oder Atomgruppen (Radikalen).

Den früher unterschiedenen drei Arten von Säuren sind drei Arten von Salzen zugeordnet: Haloidsalze, Dry- oder Sauerstoffsalze und Sulfo- oder Schwefelsalze.

Die Salze sind (in wässriger Lösung oder geschmolzen) der Elektrolyse fähig, wobei die Metalle als die positiven Ionen in der Richtung des elektrischen Stromes wandern, während sich die Säurereste in entgegengesetzter Richtung bewegen. An den Elektroden treten entweder die beiden Ionen selbst auf oder die durch ihre chemische Wirkung hervorgebrachten Reaktionsprodukte. So tritt bei der Elektrolyse von Kupfersulfat,  $CuSO_4$ , zwischen Platinplatten am negativen Pole metallisches Kupfer auf, am positiven Pole dagegen Schwefelsäure und

Erst-  
rung.

Haloid-,  
Dry-,  
Sulfo-  
salze.

Sauerstoff, hervorgebracht durch die Wirkung des Ions  $\text{SO}_4$  auf  $\text{H}_2\text{O}$ . Werden die Platinplatten durch Kupferplatten ersetzt, so greift das Ion  $\text{SO}_4$  die positive Platte unter Bildung von  $\text{CuSO}_4$  an. Bei der Elektrolyse von Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , zwischen Platinplatten bringt das Ion  $\text{Na}_2$  durch Einwirkung auf Wasser 2  $\text{NaOH}$  und  $\text{H}_2$ , das Ion  $\text{SO}_4$  wieder  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{O}$  hervor. Bei der Elektrolyse verdünnter Schwefelsäure erhält man Wasserstoff und Sauerstoff usw.

2. Die Haloidsalze werden als Metallchloride, -bromide, -jodide, -fluoride oder als Chlor-, Brom-, Jod-, Fluormetalle bezeichnet. Benennung der Salze.

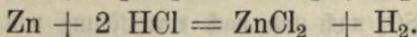
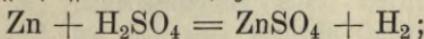
Für die übrigen Salze sind zwei verschiedene Bezeichnungen im Gebrauch: Nach der ersten setzt man vor den Namen des in dem Salze enthaltenen Metalls das dem Namen der betreffenden Säure zugeordnete Adjektiv, z. B. „schwefelsaures Zink“,  $\text{ZnSO}_4$ .

Nach der zweiten Bezeichnungsweise, die von vielen Chemikern bevorzugt wird, gibt man dem elektronegativen Bestandteile des Salzes (dem sog. Säurereste) einen besondern, in der Regel auf „at“ endigenden Namen, dem man den Namen des Metalls vorsetzt, z. B.  $\text{SO}_4$  Sulfat,  $\text{NO}_3$  Nitrat,  $\text{CO}_3$  Carbonat,  $\text{ClO}_3$  Chlorat usw. Bei Säureresten, die weniger Wasserstoff enthalten, wird die Endung „it“ angewandt, z. B.  $\text{SO}_3$  Sulfit,  $\text{NO}_2$  Nitrit,  $\text{ClO}_2$  Chlorit usw. Die übrigen werden bezeichnet durch die vorgesezte Silbe „Hypo“ oder „Per“, je nachdem sie weniger oder mehr Sauerstoff enthalten als die beiden angeführten, z. B.  $\text{ClO}$  Hypochlorit,  $\text{ClO}_4$  Perchlorat usw.

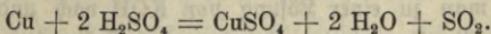
Es ist vorgeschlagen worden, die Säuren in derselben Weise zu benennen, indem man den Namen des Säurerestes das Wort „Hydrium“ (Wasserstoff) vorsetzt, z. B.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Hydriumsulfat, wie  $\text{K}_2\text{SO}_4$  Kaliumsulfat usw. Von dieser Bezeichnung der Säuren haben aber die Chemiker bis jetzt fast gar keinen Gebrauch gemacht.

3. Die Salze können erhalten werden:

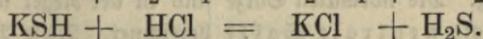
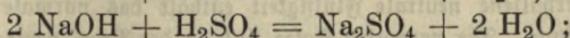
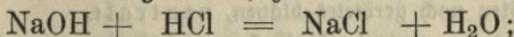
a) durch Einwirkung von Metallen auf Säuren, wobei im einfachsten Falle Wasserstoff frei wird, z. B.:



Es kann aber auch zugleich eine tiefer greifende Zersetzung der Säure stattfinden, z. B.:

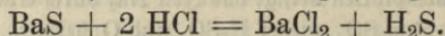
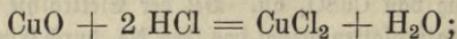


b) durch Einwirkung einer Basis auf eine Säure, wobei Wasser oder Schwefelwasserstoff austritt, je nachdem eine Oxybasis oder eine Sulfobasis zur Anwendung kommt, z. B.:

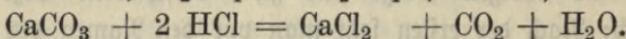
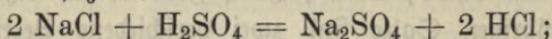


Bildungsweisen der Salze.

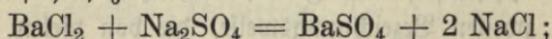
c) durch Einwirkung von Metalloxyden oder Metallsulfiden auf Säuren, wobei Wasser oder Schwefelwasserstoff austritt, z. B.:



d) durch Einwirkung einer stärkeren Säure auf das Salz einer schwächeren Säure, wodurch die letztere selbst oder ihre Zersetzungsprodukte austreten, z. B.:



e) durch Austausch der Metalle zwischen zwei Salzen, wobei zwei neue Salze entstehen, z. B.:



Die vorstehende Zusammenstellung ist nicht erschöpfend. Es kann hinzugefügt werden, daß Haloidsalze auch durch unmittelbare Vereinigung der Halogene (F, Cl, Br, J) mit Metallen, Karbonate (kohlen saure Salze) auch durch Einwirkung von  $\text{CO}_2$  auf Basen, Silikate (kiesel saure Salze) auch durch Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf Basen, Metalloxyde und Karbonate erhalten werden können usw.

Ablei-  
tung der  
Salze  
von den  
Basen.

4. Die Salze können, anstatt von Säuren und Metallen, auch von Basen und Säureresten (den elektronegativen Bestandteilen der Säuren) abgeleitet werden, und zwar so, daß man das Hydroxyl (OH) oder Hydroxysulfid (SH) der Basen durch Säurereste ersetzt. Wird z. B. in KOH das Hydroxyl durch Cl,  $\text{NO}_3$  oder  $\text{SO}_4$  ersetzt, so ergeben sich die Salze KCl,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

Eintei-  
lung der  
Salze.

5. Es gibt drei Klassen von Salzen: normale, saure und basische Salze.

Normale  
Salze.

a) Die normalen Salze entstehen, indem der ersetzbare Wasserstoff der Säuren vollständig gegen Metall ausgetauscht wird. So ist z. B.  $\text{K}_2\text{SO}_4$  normales Kaliumsulfat,  $\text{CaCO}_3$  normales Calciumcarbonat usw.

Neutra-  
lisation.

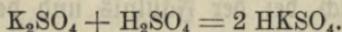
Setzt man zu  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nach und nach eine Lösung von KOH, so wird ein Punkt eintreten, bei dem die Schwefelsäure nicht allein ihren sauren Geschmack, sondern auch die Eigenschaft verloren hat, blaues Lackmuspapier zu röten; und umgekehrt, gießt man zu einer Lösung von KOH nach und nach  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so wird ebenfalls ein Punkt eintreten, bei dem das Kaliumhydroxyd nicht allein seinen laugenhaften Geschmack, sondern auch die Fähigkeit verloren hat, das gerötete Lackmuspapier blau zu färben. Diesen Punkt nennt man den Neutralisationspunkt und solche Flüssigkeiten oder Körper, die weder blaues Lackmuspapier röten noch gerötetes bläuen, neutrale.

Diese so erhaltene neutrale Flüssigkeit enthält das normale Kaliumsulfat,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , in Lösung. Die normalen Salze sind in der Regel neutral und werden daher auch wohl als neutrale Salze bezeichnet. Diese Regel ist aber nicht

ohne Ausnahmen: das normale Salz einer schwachen Säure mit einer starken Basis kann basische Reaktionen zeigen, und das einer starken Säure mit einer schwachen Basis kann saure Reaktion besitzen. So z. B. reagiert das normale Natriumcarbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , basisch und das normale Kupferulfat,  $\text{CuSO}_4$ , sauer.

b) Ein saures Salz entsteht, wenn in einer mehrbasischen Säure der ersetzbare Wasserstoff nur zum Teil gegen Metall ausgetauscht wird. Saurer  
Salze.

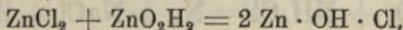
Neutralisiert man von zwei gleichen Mengen  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , die eine mit  $\text{KOH}$  und fügt zu der neutralen Flüssigkeit die andere hinzu, so erhält man eine Lösung von saurem Kaliumsulfat:



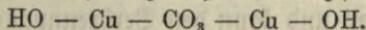
Die zweibasischen Säuren bilden nur eine Reihe von sauren Salzen, deren Molekel noch ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom enthält. Sie werden daher durch den Ausdruck „saure Salze“ un- zweideutig bezeichnet. Die dreibasischen Säuren bilden zwei Reihen von sauren Salzen, deren Molekel noch ein oder aber noch zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthält. Zur Unterscheidung dieser beiden Reihen bedient man sich verschiedener Bezeichnungen; von diesen ist diejenige am leichtesten verständlich, nach der die Salze mit noch einem ersetzbaren Wasserstoffatom einfachsaure, die mit noch zwei ersetzbaren Wasserstoffatomen zweifachsaure Salze genannt werden. Diese Bezeichnung kann auch leicht verallgemeinert werden.

c) Ein basisches Salz entsteht, wenn in der Basis eines mehrwertigen Metalls die Hydroxylgruppen  $\text{OH}$  nur zum Teil durch Säurereste ersetzt werden. Basischer  
Salze.

Wird eine Lösung von  $\text{ZnCl}_2$  mit  $\text{ZnO}_2\text{H}_2$  (oder auch mit  $\text{ZnO}$ ) gekocht, so entsteht basisches Zinkchlorid:



ein Salz, das sich von der Basis  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  dadurch ableitet, daß eine Hydroxylgruppe  $\text{OH}$  durch  $\text{Cl}$  ersetzt wird. Fällt man eine Lösung von  $\text{CuSO}_4$  mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so erhält man einen Niederschlag, der beim Erwärmen in ein grünes Pulver von der Zusammensetzung  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{CuO}_2\text{H}_2$  übergeht, d. h. in basisches Kupfercarbonat, das von zwei Molekeln  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  dadurch abgeleitet werden kann, daß der Säurerest  $\text{CO}_3$  in jeder eine Hydroxylgruppe ersetzt:



6. Die sauren Salze können auch aufgefaßt werden als Verbindungen der normalen Salze mit überschüssiger Säure, die basischen als Verbindungen der normalen Salze mit überschüssiger Basis. Be-  
ziehung  
der sauren  
und  
basischen  
Salze zu  
den normalen.

7. Die Salze unterscheiden sich voneinander durch sehr verschiedene Grade der Löslichkeit und Kristallisationsfähigkeit, durch die Kristallform und Färbung. Die Löslichkeit der Salze nimmt in der Regel mit der Temperatur zu. Beim Auflösen kristallisierter Salze in Wasser wird Wärme verbraucht (Kältemischungen). Löslich-  
keit der  
Salze.

## III. Klasse. Dreiwertige.

## 1. Stickstoff, Nitrogenium, N = 13,90.

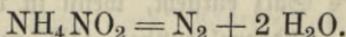
Vor-  
kommen.

Der Stickstoff findet sich frei in der atmosphärischen Luft (78 $\frac{1}{2}$ % dem Volumen nach, 76% dem Gewichte nach), außerdem häufig in Verbindungen, z. B. im Salpeter (daher der Name Nitrogenium von nitrum, Salpeter, und γεννάω, ich bilde), auch in den Bestandteilen der Pflanzen und der Tierkörper, z. B. im Blute, im Fleische, in den Nerven usw.

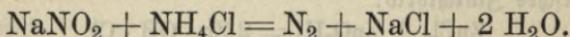
Bildung  
und Dar-  
stellung.

Stickstoff bildet sich bei der Fäulnis und der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen. Um Stickstoff aus der Luft zu gewinnen, entzieht man dieser den Sauerstoff durch leicht oxydierbare Körper, z. B. indem man Phosphor in einem abgeschlossenen, mit Luft gefüllten Raume verbrennt, oder indem man Luft über glühendes Eisen oder Kupfer leitet. Man erhält aber so, selbst wenn man die Luft zuvor von Wasserdampf und Kohlendioxyd befreit hat, nicht reinen, sondern argonhaltigen Stickstoff. (1 Liter argonhaltigen „atmosphärischen“ Stickstoffs wiegt im Normalzustande 1,2572 g, 1 Liter reinen „chemischen“ Stickstoffs dagegen nur 1,2505 g.)

Um reinen Stickstoff darzustellen, erwärmt man eine konzentrierte Lösung von Ammoniumnitrit,  $\text{NH}_4\text{NO}_2$ , wobei dieses Salz in Stickstoff und Wasser zerfällt:



Statt des an der Luft leicht zersetzlichen Ammoniumnitrits kann man auch eine Mischung von Natriumnitrit,  $\text{NaNO}_2$ , und Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , anwenden:



Eigen-  
schaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das zuerst von Cailletet (1877) zu einer Flüssigkeit verdichtet wurde. Olszewski bestimmte (1884) den kritischen Punkt: —146° und 35 Atmosphären, Fischer und Alt (1902) den Siedepunkt: —195,67° bei 1 Atmosphäre Druck, den Erstarrungspunkt: —210,52° unter 86 mm Druck. Stickstoff ist nicht brennbar und kann den Verbrennungs- und den Atmungsprozess nicht unterhalten. Da Menschen und Tiere in ihm ersticken, so hat man ihn Stickstoff oder auch Azotum ( $\alpha$  privativum und ζωτικός, das Leben erhaltend) genannt; er ist jedoch nicht giftig.

B.G. = A.G. = N = 13,90. Verb.G. = 4,63. M.G. =  $\text{N}_2$  = 27,80. B.G. L. = 0,967.

## Kreislauf des Stickstoffs.

Kreis-  
lauf. Die Verbindungen des Stickstoffs spielen eine große Rolle im Tier- und im Pflanzenkörper. Während der Mensch und das Tier bei der Atmung sich

den Sauerstoff der Luft unmittelbar zu nütze machen, vermögen sie den Stickstoff der Luft nicht zu assimilieren, sondern sind bezüglich ihres Stickstoffbedarfs auf den im Pflanzenkörper aufgespeicherten Vorrat an Stickstoffverbindungen angewiesen. Die meisten Pflanzen können aber ebenfalls nur gebundenen, nicht elementaren Stickstoff als Nahrungsmittel gebrauchen. Da jedoch die Neubildung solcher Stickstoffverbindungen in der organischen Natur eine unbedeutende ist, so würde die Pflanzenwelt, wenn sie hierauf allein angewiesen wäre, nicht im stande sein, ausreichende Mengen von Nahrungsmitteln für den Menschen und das Tier zu liefern. Nun gibt es eine weitverbreitete Gruppe von Pflanzen, die Leguminosen (Klee, Lupine, Wicke usw.), die, wie durch die Untersuchungen Hellriegels 1886 festgestellt wurde, in symbiotischer (*σύν*, mit; *βίος*, Leben) Zusammenwirkung mit gewissen pflanzlichen Mikroorganismen im stande sind, den Luftstickstoff zu assimilieren, die sich also ohne Aufnahme von Stickstoffverbindungen ernähren können. An den Wurzeln dieser stickstoffsammelnden Leguminosen finden sich nämlich zahlreiche Knöllchen und in ihnen Mikroorganismen (Wurzel- oder Knöllchenbakterien), welche die Fähigkeit besitzen, Stickstoff aus der Luft aufzunehmen und in Stickstoffverbindungen umzuwandeln, die dann den Wirtspflanzen zur Ernährung dienen können.

Diese Hellriegelsche Entdeckung ist von großer Bedeutung für die Landwirtschaft, da man nunmehr den Stickstoffvorrat des Bodens vollständig regeln kann. In einer geordneten Fruchtfolge baut man in stetem Wechsel stickstoffzehrende und stickstoffsammelnde Pflanzen an. Man kann so unter Umständen den Boden mit Stickstoff derart anreichern, daß von der kostspieligen Stickstoffdüngung ganz abgesehen werden kann. Andererseits züchtet man die stickstoffsammelnden Knöllchenbakterien rein und impft mit diesen Reinkulturen (Nitragin) den Samen der Leguminosen und auch unmittelbar die Bodenarten, in denen diese Bakterien fehlen.

Da, wie schon oben (S. 78) erwähnt wurde, bei der Fäulnis und der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen sich auch elementarer Stickstoff bildet, der in die atmosphärische Luft entweicht, so ist damit der Kreislauf des Stickstoffs aus der Atmosphäre und wieder in diese zurück vollendet.

Die Absonderung des Stickstoffs aus Luft gelang 1772 Rutherford. Genauere Versuche über die Zusammensetzung der Luft machten Priestley, Scheele und Lavoisier, der den Stickstoff Azote (Azotum) nannte. Chaptal nannte ihn Nitrogenium, weil er ein Bestandteil des Salpeters (nitrum) ist.

Ge-  
schicht-  
liches.

### Versuche.

1. Auf einem kleinen Porzellantablet, der mittels eines Korbes auf dem Wasser einer pneumatischen Wanne schwimmend gehalten wird (Fig. 52, S. 80), zündet man Phosphor an und stülpt über den brennenden Phosphor eine geräumige Glasglocke, so daß der innere Raum vom Wasser abgesperrt ist. Der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff der in der Glasglocke befindlichen Luft und bildet weiße Dämpfe von Phosphorsäure-Anhydrid,  $P_2O_5$ , das von dem Wasser der Wanne aufgenommen wird. Das zurückbleibende Gas, welches ungefähr  $\frac{1}{5}$  der Glocke ausfüllt, ist vorwiegend Stickstoff.

2. In dem Schöfingschen Gasofen oder in einem Verbrennungsofen für organische Analyse erhitzt man eine an beiden Enden offene Porzellan- oder schwer schmelzbare Glasröhre, die mit Kupferdrehspänen gefüllt ist. Aus einem Gasometer wird langsam Luft über das glühende Kupfer geleitet und der frei werdende

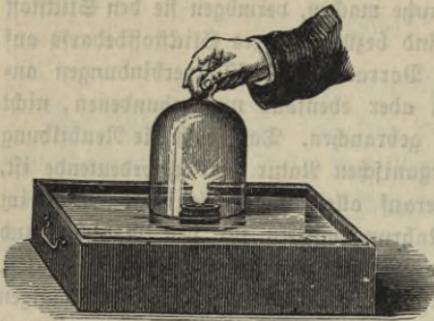


Fig. 52.

Stickstoff in gewöhnlicher Weise über Wasser aufgefangen. Die Luft geht aus dem Gasometer zunächst durch eine Uförmige Röhre, die Kaliumhydroxyd in Stücken enthält, um den Wasserdampf und das Kohlenäure-Anhydrid zurückzuhalten.

3. Man bringt in einen Stehkolben Natriumnitrit (7 G.Me), übergießt dieses mit einer konzentrierten Lösung von Salmiak (5 G.Me) und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade.

4. Eine brennende Kerze, in ein mit Stickstoff gefülltes Glas getaucht, erlischt.

### Atmosphärische Luft.

Die Atmosphäre (*ἀτμός*, Dunst; *σφαῖρα*, Kugel) oder die atmosphärische Luft ist die unsern Erdkörper umgebende gasförmige Hülle, die, wie oben (S. 39 u. 78 f) geschildert wurde, zu den in der Tier- und der Pflanzenwelt sich abspielenden Lebensvorgängen in sehr enger Beziehung steht.

Sie enthält in trockenem Zustande durchschnittlich dem Volumen nach fast  $78\frac{1}{2}\%$  Stickstoff,  $21\%$  Sauerstoff und mehr als  $\frac{1}{2}\%$  Argon, dem Gewichte nach etwa  $76\%$  Stickstoff,  $23\%$  Sauerstoff und fast  $1\%$  Argon, und zwar ist sie ein Gemenge dieser Bestandteile, nicht eine chemische Verbindung.

Daß die atmosphärische Luft im wesentlichen ein Gemenge von N und O und nicht eine chemische Verbindung ist, erhellt aus folgendem:

1. Das Gewichtsverhältnis 76 : 23 zwischen N und O entspricht nicht dem der Atomgewichte dieser Elemente.

2. Bei den Verbindungen der Gase steht das Volumen der sich vereinigenden Gase zu dem der Verbindung in einem einfachen Verhältnisse, was hier nicht der Fall ist.

3. Mischt man N und O in dem Verhältnisse, in dem sie sich in der Luft befinden, so erhält man ein Gasgemenge, das alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft besitzt; jedoch läßt sich auch mit den empfindlichsten Thermometern nicht feststellen, daß hierbei Wärme frei wird.

4. Die atmosphärische Luft hat dieselben Eigenschaften wie ihre Bestandteile.

5. N und O zeigen in der Luft den ihnen eigentümlichen Löslichkeitsgrad. In der vom Wasser absorbierten Luft verhält sich nahezu das Gewicht des N zu dem des O wie 65 : 35, was nicht stattfinden könnte, wenn die Luft eine Verbindung wäre.

6. Die Luft hat eine lichtbrechende Kraft, die der Summe der brechenden Kräfte ihrer Bestandteile gleich ist, was bei Gasverbindungen sonst nicht der Fall ist.

Außer den genannten Bestandteilen, Stickstoff, Sauerstoff und Argon, die stets in demselben Gewichtsverhältnisse vorhanden sind, finden sich

noch veränderliche Mengen von Wasserdampf und Kohlenäure-Anhydrid in der atmosphärischen Luft, und zwar enthalten 100 Volumteile Luft durchschnittlich 0,84 Teile Wasserdampf und 0,04 Teile Kohlenäure-Anhydrid.

In sehr geringer Menge kommen auch Ammoniumverbindungen (Ammoniumkarbonat, -nitrat, -nitrit), Ozon, Keime und Sporen der niederen Organismen in der Luft vor, sowie endlich auch in sehr geringen Spuren Helium, Krypton, Neon und Xenon\*. Obgleich durch den Atemungs-, Verwesungs- und Verbrennungsprozeß bedeutende Mengen von Sauerstoff verbraucht werden und Kohlenäure-Anhydrid in die Atmosphäre einströmt, so ändert sich das Verhältnis der Sauerstoff- und der Stickstoffmenge nicht merklich. Das Kohlenäure-Anhydrid wird nämlich durch die grünen Pflanzenteile unter dem Einflusse des Lichtes aufgenommen und zerlegt, und es wird alsdann der Sauerstoff ausgeschieden, während der Kohlenstoff in den Pflanzenzellen zurückbleibt (vgl. S. 39). Die größte Dichtigkeit besitzt die atmosphärische Luft an der Oberfläche der Erde. Der Druck, den sie an dem Spiegel des Meeres ausübt, ist gleich dem einer Wassersäule von 10,3 m (= 32 Par. Fuß) oder einer Quecksilbersäule von 760 mm (= 28 Par. Zoll). Ein Kubikzentimeter Quecksilber wiegt 13,596 g, mithin ist der Luftdruck auf 1 qcm der Meeresoberfläche gleich  $13,596 \cdot 76 \text{ g} = 1033,3 \text{ g}$  oder 1,0333 kg.

Ein Liter trockener Luft wiegt bei 0° und 760 mm Barometerstand 1,2936 g; ihr B.G. ist somit nahezu gleich 14,4.

Da das B.G. des Wasserdampfes 0,62 beträgt, so ist feuchte Luft leichter als trockene.

Die atmosphärische Luft läßt sich zu einer Flüssigkeit verdichten (vgl. Lindes Verfahren, S. 83).

Um den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft zu bestimmen, verfährt man in folgender Weise:

1. In eine graduierte Glasröhre, Fig. 53, a (Eudiometer: εὐδόμετρον, Maß), die an ihrem zugeschmolzenen Ende mit zwei eingeschmolzenen Platindrähten, b und c, versehen ist, bringt man über Quecksilber 100 Volumteile

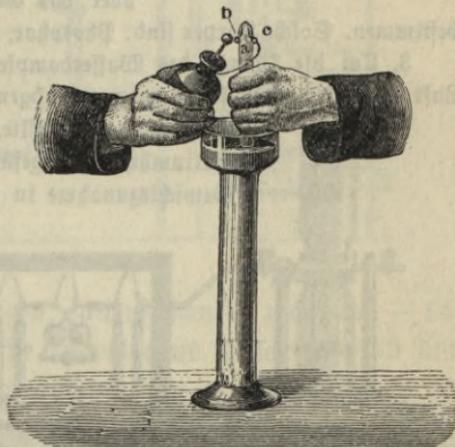
Eudio-  
metrie.

Fig. 53.

\* Argon und Helium wurden 1895 von Rayleigh und Ramsay in der atmosphärischen Luft entdeckt (vgl. S. 102 ff). Während des Jahres 1898 wurden von Ramsay noch drei weitere atmosphärische Elemente entdeckt, nämlich das Krypton, das Xenon und das Neon (vgl. S. 104 f).

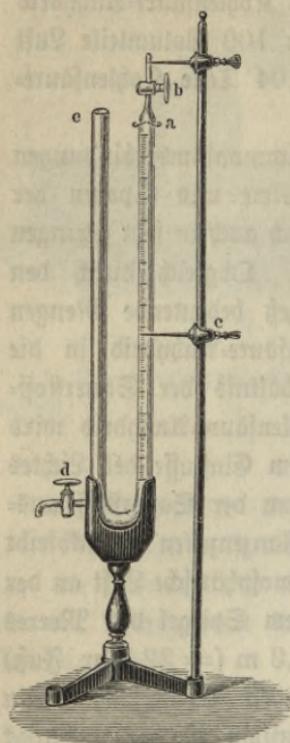


Fig. 54.

atmosphärischer Luft und 50 Volumteile Wasserstoff. Durch den elektrischen Funken (Fig. 53, S. 81) wird das Gemenge entzündet. Es verschwinden 63 Raumteile, indem sich der Sauerstoff mit Wasserstoff zu Wasser verbindet.  $\frac{1}{3}$  der verschwundenen Raumteile (21) bestand aus Sauerstoff der Luft. Es enthalten also 100 Raumteile Luft 21 Raumteile Sauerstoff. Sehr bequem ist das Eudiometer Fig. 54, in dessen graduierten Schenkel 20 ccm Luft (bei gleichem Quecksilberniveau) gebracht werden. Der Glashahn b, der auch der Länge nach durchbohrt ist, wird nun zunächst so gestellt, daß der Längskanal nach oben mündet. Nachdem durch Wasserstoffgas sämtliche Luft aus dem Hahn ausgetrieben ist, stellt man diesen so, daß der Längskanal nach unten mündet und so Wasserstoff in den graduierten Schenkel einströmen kann, indem man gleichzeitig Quecksilber abfließen läßt, bis ungefähr das ganze Gasvolumen 35—37 ccm bei gleichem Quecksilberniveau beträgt. Ehe man den elektrischen Funken überspringen läßt, verschließt man den offenen Schenkel mit einem weichen Kork.

2. Man kann auch einem abgeschlossenen und abgemessenen Volumen Luft durch leicht oxydierbare Körper den Sauerstoff entziehen und das Volumen oder das Gewicht des zurückbleibenden Stickstoffs

bestimmen. Solche Körper sind: Phosphor, Eisenhydroxydul, Pyrogallussäure u. a.

3. Um die Menge des Wasserdampfes und die des Kohlendioxyds in der Luft zu bestimmen, leitet man ein abgemessenes Volumen Luft durch eine mit

Chlorcalcium gefüllte, gewogene Röhre und durch eine mit Kaliumhydroxyd gefüllte, gewogene Röhre (Fig. 55). Die Gewichtszunahme in jeder einzelnen der beiden Röhren gibt

die Gewichtsmenge der beiden Bestandteile der Luft in dem bestimmten Volumen an.

In den drei U-förmig gebogenen Röhren rechts am Apparate (Fig. 55) be-

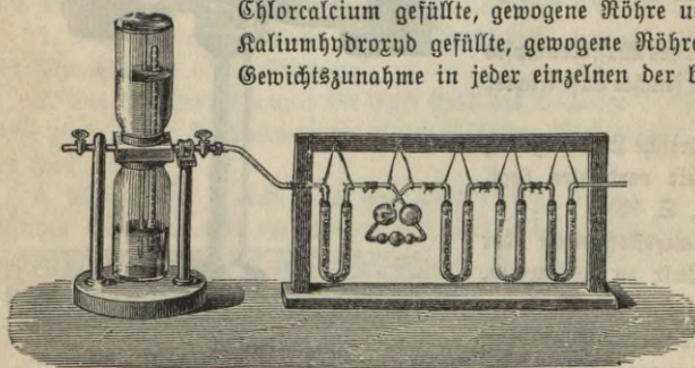


Fig. 55.

finden sich Chlorcalcium oder Bimssteinstücke, die mit  $H_2SO_4$  getränkt sind; die Viebig'sche Kugelhöhre enthält Kalilauge; die U-förmige Röhre links hält die aus der Kalilauge übergeriffene Feuchtigkeit zurück. Der Aspirator links besteht aus zwei Flaschen, die durch Umdrehen abwechselnd mit Wasser und Luft gefüllt werden, wodurch die Luft aufgesaugt wird.

## Versuche.

1. Bestimmung des Sauerstoffs der Luft nach der oben unter 1 angegebenen Weise.
2. Entziehung des Sauerstoffs aus Luft durch Phosphor.

## Lindes Verfahren der Luftverflüssigung (1896).

Die atmosphärische Luft läßt sich zu einer Flüssigkeit verdichten. Ihre kritische Temperatur ist  $-140^{\circ}$ ; ihr kritischer Druck beträgt 39 Atmosphären; ihr Siedepunkt liegt bei  $-191^{\circ}$ .

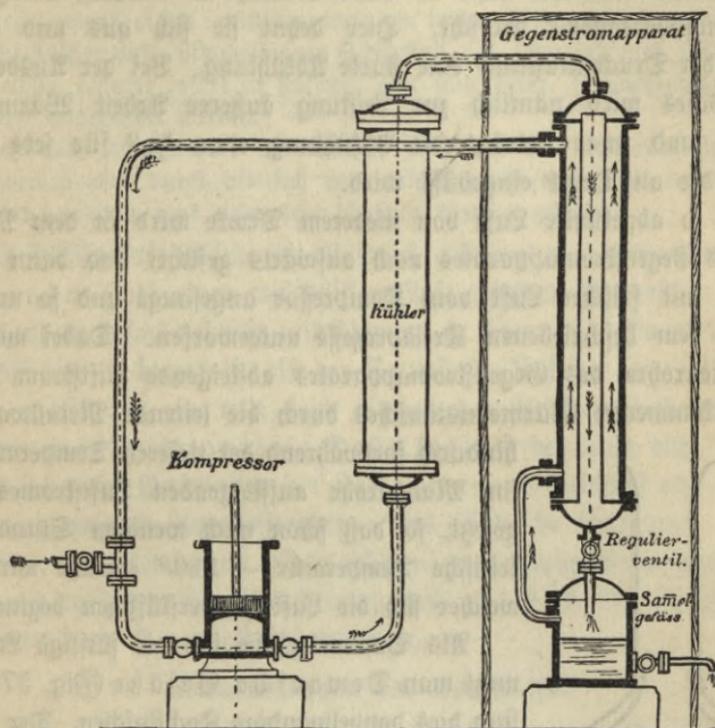


Fig. 56.

Will man also Luft verflüssigen, so muß man sie zuvor auf  $-140^{\circ}$  abkühlen; erst dann gelingt es, sie mittels eines Druckes von 39 Atmosphären in eine Flüssigkeit zu verwandeln. Hat man Luft bis  $-191^{\circ}$  abgekühlt, so genügt schon der gewöhnliche Atmosphärendruck, um sie im flüssigen Zustande zu erhalten.

Linde erzeugt flüssige Luft rasch und ausgiebig durch einen einzigen ununterbrochenen Kreisprozeß unter Anwendung des Prinzips des Gegenstromes.

Sein Apparat, der in Fig. 56 schematisch dargestellt ist, setzt sich zusammen aus einer Kompressionspumpe, einem Kühler, einem Gegenstromapparat und einem Sammelgefäße. Der Gegenstromapparat ist

ein spiralig gewundenes (in Fig. 56 der Einfachheit halber als gerade dargestelltes) metallenes Doppelrohr von beträchtlicher Länge, das in Wärmeschutzmasse eingebettet ist.

In dem Kompressor wird Luft angesaugt und auf etwa 200 Atmosphären Druck komprimiert. Nachdem die so erwärmte hochgespannte Luft im Kühler wieder abgekühlt worden ist, wird sie unter Beibehaltung ihres hohen Druckes in das Innenrohr des Gegenstromapparates gepreßt, das mit einem Regulierventil versehen ist. Beim Ausströmen durch dieses Ventil tritt die Luft in einen Raum, in welchem wenig mehr als Atmosphärendruck herrscht. Hier dehnt sie sich aus und erfährt infolge der Druckentlastung eine starke Abkühlung. Bei der Ausdehnung eines Gases wird nämlich zur Leistung äußerer Arbeit Wärme verbraucht, und zwar beträgt die Abkühlung etwa  $1/4^{\circ}$  für jede Atmosphäre, die an Druck eingebüßt wird.

Die so abgekühlte Luft von niederem Drucke wird in dem Mantelrohr des Gegenstromapparates nach aufwärts geführt und dann wieder zugleich mit frischer Luft vom Kompressor angesaugt und so ununterbrochen dem beschriebenen Kreisprozesse unterworfen. Dabei wird der im Innenrohre des Gegenstromapparates absteigende Luftstrom infolge des vollkommenen Wärmeaustausches durch die leitende Metallwandung

hindurch fortwährend der tieferen Temperatur des im Mantelrohr aufsteigenden Luftstromes ausgesetzt, so daß schon nach wenigen Stunden die kritische Temperatur  $-140^{\circ}$  erreicht wird, bei welcher sich die Luft zu verflüssigen beginnt.

Als Sammelgefäße für die flüssige Luft benutzt man Dewarsche Gefäße (Fig. 57). Es sind dies doppelwandige Kochflaschen. Der Raum zwischen den Glaswandungen ist möglichst luftleer und somit sehr wenig wärmeleitend. In diesem Raume befindet sich ein Tropfen Quecksilber. Bringt man nun in ein solches Gefäß flüssige Luft, so schlägt sich Quecksilberdampf an der kalten Innenwand nieder, und von der infolgedessen spiegelnden Fläche werden die von außen kommenden Wärmestrahlen zurückgeworfen, so daß

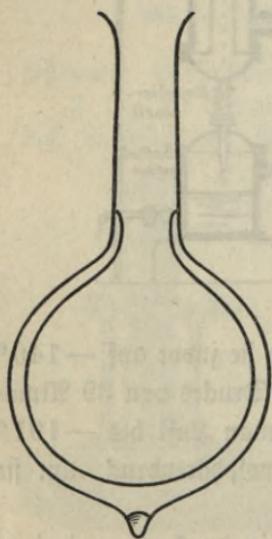


Fig. 57.

auch der Zutritt von Wärme durch Strahlung verhindert wird. Bettet man ein offenes, mit flüssiger Luft gefülltes Dewarsches Gefäß in ein Wattepolster, so läßt sich darin die Luft mehrere Stunden lang flüssig aufbewahren.

Die auf diese Weise gewonnene flüssige Luft ist in Folge Ausscheidung fester Kohlensäure milchig trübe. Nach Filtrierung durch ein Papierfilter hindurch zeigt sie sich als eine klare, bläuliche Flüssigkeit.

Ein in flüssige Luft getauchter Gummischlauch wird so hart und spröde, daß er unter Hammerschlägen wie Glas zersplittert. Eine in flüssige Luft eingetauchte Rose wird ebenfalls glashart und kann im Mörser pulverisiert werden.

Übergießt man Quecksilber mit flüssiger Luft, so erstarrt es zu einem bleiartigen Klumpen.

Gießt man Alkohol in flüssige Luft, so bildet er große Tropfen, die alsbald erstarren, so daß man sie beim Schütteln des Glases klappen hören kann.

Ozon kondensiert sich in flüssiger Luft sehr leicht. Man erhält so nebeneinander zartblaue flüssige Luft, himmelblauen Sauerstoff und schwarzblaues, öliges Ozon. Acetylen erstarrt sofort in flüssiger Luft und kann, herausgenommen, wie eine Kerze angezündet werden.

Gießt man flüssige Luft auf Wasser, so sinken die hellblauen Lufttropfen unter, werden aber durch die sich entwickelnde gasförmige Luft immer wieder nach oben getrieben, was einen sehr hübschen Anblick gewährt.

Die flüssige Luft ist sehr sauerstoffreich. (Bringt man einen glimmenden Span in den Hals einer mit flüssiger Luft gefüllten Dewarschen Flasche, so beginnt er sofort lebhaft mit Flamme zu brennen.) Da überdies der Stickstoff viel flüchtiger ist als der Sauerstoff (N siedet bei  $-195,67^{\circ}$ , O bei  $-182,5^{\circ}$ ), so tritt beim Stehen der flüssigen Luft in offenen Gefäßen eine fraktionierte Destillation der Luft ein, d. h. es scheidet sich beim Verdunsten der Luft vorwiegend Stickstoff ab, und der Rest wird immer sauerstoffreicher. Das Lindsche Verfahren, das in der modernen Kältetechnik (Eismaschinen) eine große Rolle spielt, kann daher mit entsprechender Abänderung auch zur fabrikmäßigen Erzeugung von Sauerstoff dienen.

Fraktionierte  
Destillation.

### Verbindungen des Stickstoffs.

#### I. Mit dem Wasserstoff:

**Ammoniak**,  $\text{NH}_3$ , findet sich in sehr geringer Menge frei und in Form von Ammoniumverbindungen (s. S. 86) in der atmosphärischen Luft. Ferner bildet es sich bei der Verwitterung der stickstoffhaltigen Gesteine und bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe. Dies bei der Fäulnis sich bildende Ammoniak verbindet sich mit dem gleichzeitig entstehenden Kohlensäure-Anhydrid zu Ammoniumcarbonat, das auch in der Damm- oder Ackererde enthalten ist.

Vorkommen.

Durch unmittelbare Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff mit Hilfe der dunkeln elektrischen Entladung kann man Ammoniak darstellen. Neuerdings ist Haber eine solche Synthese des Ammoniaks auch mittels katalytischer Substanzen (Osmium und Uran) unter Anwendung hohen Druckes (200 Atm.) gelungen, und es verspricht diese Habersche Hochdrucksynthese des Am-

Darstellung.

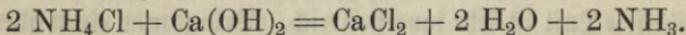
moniak's große wirtschaftliche Bedeutung zu erlangen. Wenn die beiden Elemente, Stickstoff und Wasserstoff, in dem Augenblicke, wo sie sich von andern Körpern trennen, also in statu nascendi miteinander in Berührung kommen, so entsteht ebenfalls Ammoniak. Auch bildet es sich, wenn man stickstoffhaltige Körper (mit Ausnahme der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs) mit den Hydroxyden der Alkalimetalle oder mit gelöschtem Kalk erhitzt.

Im großen wird fast alles Ammoniak aus der wässerigen Flüssigkeit (Gaswasser) gewonnen, die als Nebenprodukt bei der Darstellung von Leuchtgas durch trockene Destillation der Steinkohle auftritt.

Trockene  
Destilla-  
tion.

Die sog. trockene Destillation wird durch Erhitzen unter Luft-  
abschluß bewirkt.

Man stellt das Ammoniak in reinem Zustande auch durch Erhitzen eines Gemenges von Salmiak ( $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{Chlorammonium}$ ) und gelöschtem Kalk [ $\text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{Calciumhydroxyd}$ ] dar. Man leitet es, um es trocken zu erhalten, durch eine mit Stücken von frisch gebranntem Kalk gefüllte Glasröhre und fängt es über Quecksilber auf.



Eigen-  
schaften.

Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche und laugenhaftem Geschmace. B.G.V. = 0,59; B.G. = 8,5; Siedepunkt:  $-33,7^\circ$ ; kritischer Punkt:  $130^\circ$  und 115 Atm.; Erstarrungspunkt:  $-75^\circ$ . Es reizt die Augen zu Tränen und kann nur in sehr verdünntem Zustande ohne Nachteil eingeatmet werden. Mit Sauerstoff gemengt, ist es brennbar und verbrennt zu Wasser und Stickstoff; in Luft ist es schwer verbrennbar. Es bläut angefeuchtetes rotes Lackmuspapier, bräunt angefeuchtetes gelbes Kurkumapapier und färbt die gelbe Lösung der Rosolsäure in Alkohol sowie die farblose Phenolphthaleinlösung rot. Von Wasser wird es sehr rasch absorbiert, und zwar nimmt 1 Vol. Wasser bei  $0^\circ$  1050 Vol. des Gases auf (nach Bunsen); die Lösung nennt man Ammoniakwasser, *Ammoniak* oder Salmiakgeist (Liquor ammonii caustici). Ammoniak kann das Verbrennen brennbarer Körper nicht unterhalten. In Berührung mit gasförmigen Säuren (z. B. Salzsäure) bildet es weiße Nebel.

Selbst geringe Spuren von Ammoniak werden durch das Neßler'sche Reagens (eine Lösung von Quecksilberjodid in freie Kalilauge enthaltendem Kaliumjodid) nachgewiesen.  $\text{NH}_3$  bewirkt darin eine Selbstfärbung.

Tritt zu dem Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ , so entsteht, der Annahme nach, die Verbindung  $\text{NH}_5\text{O}$ , die als Hydroxyd des Radikals  $\text{NH}_4 = \text{Am} = \text{Ammonium}$  betrachtet wird:  $\text{NH}_5\text{O} = \text{AmOH}$ , Ammoniumhydroxyd. Das Ammonium wird später unter den Metallen noch näher besprochen werden.

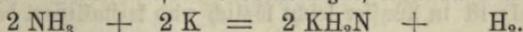
Das Ammoniakwasser hat die Eigenschaften einer Basis. Setzt man zu einer Säure Ammoniakwasser, bis die saure Reaktion aufhört, und dampft als-

dann die Lösung ein, so bleibt ein Salz zurück, ebenso wie ein Salz entsteht, wenn man eine Säure mit Kalilauge neutralisiert. Neutralisiert man Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , mit Ammoniak, so erhält man ein Salz, dessen Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)\text{NO}_3$  ist. Es tritt also an die Stelle des Wasserstoffs der  $\text{HNO}_3$  Ammonium,  $\text{NH}_4$ . Ebenso entsteht bei der Vereinigung von Salzsäuregas und Ammoniakgas  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ . Das Ammonium spielt also die Rolle eines einwertigen Metalls; man stellt es daher in die Gruppe der Alkalimetalle und gibt ihm das Zeichen  $\text{Am} = \text{NH}_4$ .

Die Verbindungen  $\text{Am}_2$ ,  $\text{AmOH}$ ,  $\text{Am}_2\text{O}$  sind für sich nicht bekannt.

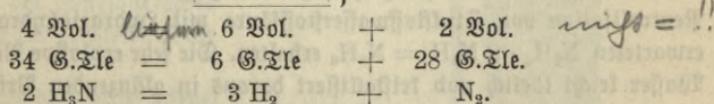
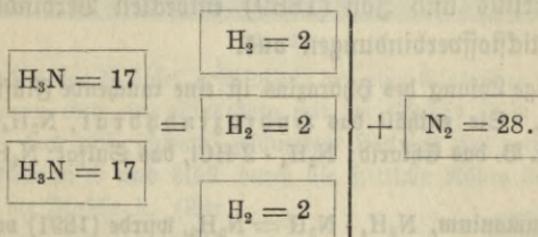
Das Ammoniak kann im freien Zustande in der Natur nicht dauernd vorkommen, da es sofort Ammoniumverbindungen bildet.

Erhitzt man die Alkalimetalle in einem Strome von trockenem  $\text{NH}_3$ , so ersetzen sie in diesem 1 Atom H und liefern Verbindungen, die man Amide nennt, z. B.:



Ammoniak + Kalium = Kaliumamid + Wasserstoff.

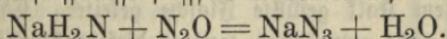
Wird Ammoniakgas in seine Bestandteile zerlegt, so nehmen diese ein doppelt so großes Volumen ein wie die Verbindung:



Das Ammoniak findet vielfache Anwendung in der analytischen Chemie, Anwendung. ferner in der Technik, z. B. im Ammoniaksooaproyeß, bei künstlicher Gewinnung von Eis usw.

Das Gas wurde 1774 von Priestley dargestellt und untersucht.

**Stickstoffwasserstoffsäure,  $\text{HN}_3$ .** Für diese von Th. Curtius (1890) entdeckte Verbindung fand W. Wislicenus (1892) folgende Darstellung: Metallisches Natrium wird in einem Strome von trockenem  $\text{NH}_3$  erhitzt, wobei Natriumamid,  $\text{NaH}_2\text{N}$ , entsteht. Diese Verbindung wird darauf in einem Strome von trockenem Stickoxydul,  $\text{N}_2\text{O}$ , weiter erhitzt, wobei sich stickstoffwasserstoffsaures Natrium,  $\text{NaN}_3$ , bildet:



Das zugleich entstehende  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt die Hälfte des angewandten  $\text{NaH}_2\text{N}$  unter Bildung von  $\text{NaOH}$  und  $\text{NH}_3$ . Man löst die erhaltene Masse in Wasser, versetzt mit verdünnter Schwefelsäure und destilliert, wodurch eine wässrige Lösung von Stickstoffwasserstoffsäure erhalten wird. Die reine Säure ist eine farblose, leicht bewegliche, bei  $37^\circ$  siedende Flüssigkeit von „unerträglichem Geruch“. Sie explodiert bei Berührung

Ge-  
sicht-  
liches.

mit heißen Körpern, zuweilen aber auch bei gewöhnlicher Temperatur und ohne erkennbare Veranlassung, mit „beispielloser Festigkeit“. Die

Verbindung ist so gebaut:

$$\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \rangle \text{N}-\text{H}.$$

Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, die den Chlormetallen vergleichbar sind, werden gewöhnlich kurz als Stickstoffmetalle bezeichnet, z. B.  $\text{NaN}_3$ , Stickstoffnatrium;  $\text{AgN}_3$ , Stickstoffsilber usw. Sie sind sämtlich sehr explosiv. Die Handhabung der Säure und ihrer Salze erfordert daher ganz besondere Vorsichtsmaßregeln.

**Stickstoffammonium**,  $\text{NH}_4 \cdot \text{N}_3 = \text{N}_4\text{H}_4$ , das Ammoniumsalz der Stickstoffwasserstoffsäure, kann aus dieser durch Neutralisation mit Ammoniak gewonnen werden. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in großen, wasserhellen Prismen.

**Hydrazin oder Diamid**,  $\text{N}_2\text{H}_4 = \begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{N} \end{array} - \text{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{H} \end{array}$ . Die Darstellung dieser von Curtius und Jah (1889) entdeckten Verbindung geht von organischen Stickstoffverbindungen aus.

Die wässrige Lösung des Hydrazins ist eine rauchende Flüssigkeit von alkalischer Reaktion. Sie enthält das Hydrazinhydrat,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , dem die Hydrazinsalze, z. B. das Chlorid:  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{HCl}$ , das Sulfat:  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$  usw., entsprechen.

**Stickstoffdiammonium**,  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{N}_3\text{H} = \text{N}_5\text{H}_5$ , wurde (1891) von Curtius durch Neutralisation von Stickstoffwasserstoffsäure mit Hydrazinhydrat an Stelle des erwarteten  $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot 2\text{N}_3\text{H} = \text{N}_8\text{H}_6$  erhalten. Die sehr explosive Verbindung ist in Wasser leicht löslich und kristallisiert daraus in glänzenden Prismen.

#### Veruche.

1. Man bringt in eine kleine Glasretorte oder in einen Stehkolben (Fig. 58 a) ein Gemenge von 1 G. Al pulverisierten Salmiaks und 2 G. Aln mit Wasser gelöschten pulverigen Kalks, fügt einen Gummischlauch an und erwärmt gelinde. Nachdem die Luft verdrängt ist, fängt man das Gas über Quecksilber auf oder leitet es in eine Flasche, wie Fig. 58 zeigt. Der Trockenturm b wird mit etwas Baumwollwatte und Stücken gebrannten Kalks gefüllt. Besser als die leicht springenden Glasgefäße eignet sich eine eiserne Retorte (Fig. 21, S. 40) zur Darstellung von Ammoniak.

2. Man kann auch in einer Retorte konzentriertes Ammoniakwasser erwärmen, wodurch das  $\text{NH}_3$  ausgetrieben wird. Um es zu trocknen, wird es durch eine mit frisch gebranntem Kalk gefüllte Flasche geleitet. Chlorcalcium ist zum Trocknen des Gases nicht anwendbar, weil es dieses absorbiert.

3. Einwirkung des Ammoniakgases und des Ammoniakwassers auf gerötetes Lackmuspapier und auf Kurkumapapier.

4. Ein mit Ammoniak gefülltes Probierröhrchen (mit Quecksilber abgesperrt) wird in ein Schälchen gesetzt und alsdann Wasser in letzteres gegossen. Beim Aufheben des Röhrchens steigt das Wasser sehr rasch in ihm empor.

5. Die Absorption des Gases durch Wasser wird sehr anschaulich in dem Apparate Fig. 59 ausgeführt. Die Flasche A ist mit trockenem Ammoniakgas

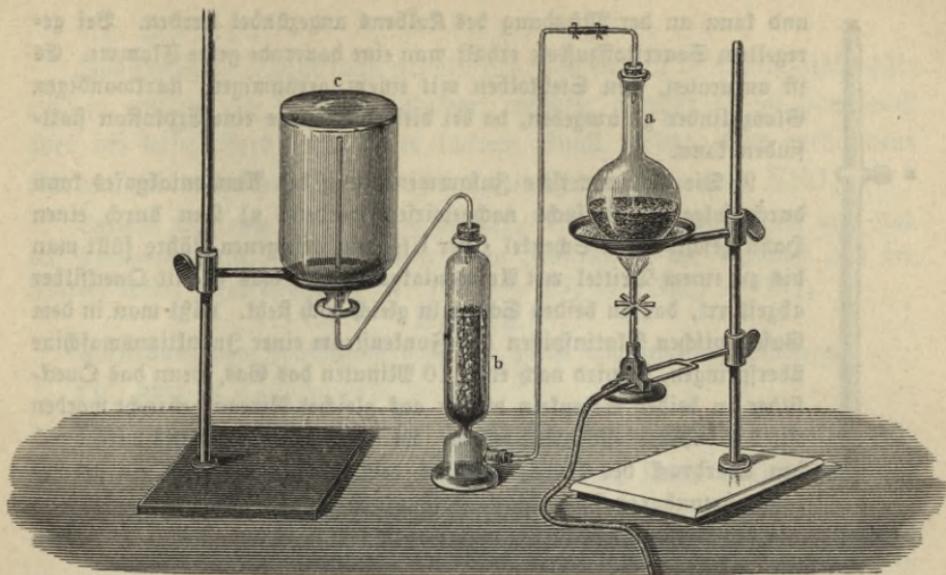


Fig. 58.

gefüllt und durch einen Stöpsel geschlossen, der eine Glasröhre trägt. Diese steht durch eine Gummi- und eine Glasröhre mit der Flasche B in Verbindung, die Wasser enthält, das mit schwach gesäuertem Lackmus rot gefärbt ist. Öffnet man den Quetschhahn C und bläht durch die seitliche Röhre Luft ein, so steigt das Wasser in die Flasche A. (Bei der Absorption des Salzsäuregases nimmt man statt der geröteten blaue Lackmuslösung.)

6. Man hält über eine offene, mit Ammoniakwasser gefüllte Flasche einen mit Salzsäure befeuchteten Glasstab, oder man setzt unter eine Glasglocke ein Schälchen mit Ammoniakwasser und ein Schälchen mit konzentrierter Salzsäure: es bildet sich  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .

7. In den einen Teil der Röhre in Fig. 60, S. 90 bringt man Ammoniakgas, in den andern Salzsäuregas. Setzt man alsdann durch den durchbrochenen Hahn a die beiden Röhren miteinander in Verbindung, so entsteht ein fester, weißer Körper, Chlorammonium oder Salmiak.

8. In einem Stehtolben wird konzentriertes Ammoniakwasser bis zum Kochen erhitzt, während man aus einem Gasometer einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgas in die Flüssigkeit leitet. Das sich entwickelnde Ammoniakgas mengt sich mit Sauerstoff

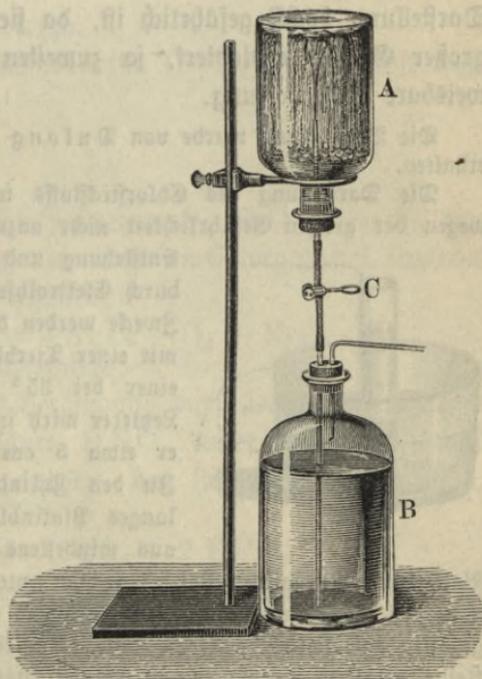


Fig. 59.

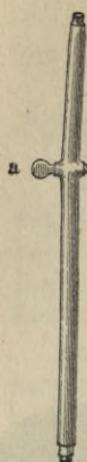


Fig. 60.

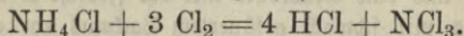
und kann an der Mündung des Kolbens angezündet werden. Bei regeltem Sauerstoffzufluß erhält man eine dauernde gelbe Flamme. Es ist anzuraten, den Stehkolben mit einem geräumigen, starkwandigen Glaszylinder zu umgeben, da bei diesem Versuche eine Explosion stattfinden kann.

9. Die volumetrische Zusammensetzung des Ammoniakgases kann durch folgende Versuche nachgewiesen werden: a) Den durch einen Hahn geschlossenen Schenkel einer U-förmig gebogenen Röhre füllt man bis zu einem Drittel mit Ammoniakgas. Das Gas ist mit Quecksilber abgesperrt, das in beiden Schenkeln gleich hoch steht. Läßt man in dem Gase zwischen Platinspitzen den Funkenstrom einer Induktionsmaschine überspringen, so wird nach etwa 10 Minuten das Gas, wenn das Quecksilber in beiden Schenkeln wieder auf gleiches Niveau gebracht worden ist, das doppelte Volumen zeigen. Beim Öffnen des Hahnes wird durch den Überdruck des Quecksilbers in dem offenen Schenkel ein geruchloses, brennbares Gas, Wasserstoff mit Stickstoff gemengt, ausströmen.

b) Elektrolyse des Ammoniakwassers, wobei man 1 Vol. N und 3 Vol. H erhält.

## II. Mit Chlor:

**Chlorstickstoff**,  $\text{NCl}_3$ , erhält man, wenn man Chlorgas längere Zeit in eine Lösung von Salmiak,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , strömen läßt:



Er bildet eine ölartige, in Wasser unlösliche, gelbe Flüssigkeit, deren Darstellung höchst gefährlich ist, da sie beim Reiben oder Erhitzen mit großer Gewalt explodiert, ja zuweilen von selbst, ohne äußere nachweisbare Veranlassung.

Die Verbindung wurde von Du Long 1812 durch die angegebene Reaktion erhalten.

Die Darstellung des Chlorstickstoffs in der oben angegebenen Weise ist wegen der großen Gefährlichkeit nicht anzuraten. Ohne Gefahr läßt sich die Entstehung und Explodierbarkeit des Chlorstickstoffs durch Elektrolyse des Salmiaks zeigen. Zu diesem Zwecke werden das Glasgefäß A (Fig. 61) sowie der mit einer Tierblase überspannte Glaszylinder B mit einer bei  $35^\circ$  gesättigten Salmiaklösung gefüllt. Dehnter wird in dem Gefäße A so angebracht, daß er etwa 5 cm von dem Boden entfernt bleibt. In den Zylinder bringt man den in ein 2 cm langes Platinblech endenden positiven Pol a einer

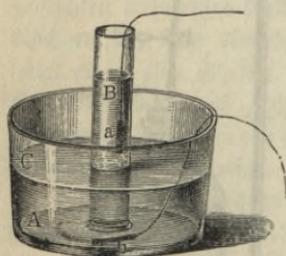


Fig. 61.

aus mindestens 6 kräftigen Elementen bestehenden Batterie; den negativen Pol b fügt man unter die Blase des Zylinders. Nachdem man auf die Salmiaklösung des Zylinders eine 3 mm dicke Schicht Terpentinöl gegossen hat, schließt man die Kette. Sogleich entwickeln sich am positiven Pole a kleine, gelbliche Tröpfchen von Chlorstickstoff, die zum Teil in die Höhe steigen und, wenn sie mit dem Terpentinöl in Berührung kommen, verpuffen. Es wird nämlich am positiven Pol aus dem Salmiak Chlor abgeschieden, und dieses wirkt auf den unzerlegten Salmiak.

## III. Mit Jod:

**Jodstickstoff.** Trägt man gepulvertes Jod in starkes Ammoniakwasser ein, so entsteht ein schwarzes Pulver, welches, getrocknet, sich von selbst oder bei leiser Berührung unter lautem Knall zersetzt. Der entstandene Körper hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $\text{NJ}_2$  oder  $\text{NHJ}_2$ .

Versezt man eine konzentrierte wässerige Lösung von Jodkalium und Jod mit Ammoniakwasser, so erhält man einen Jodstickstoff, der bestimmt nach der Formel  $\text{HNJ}_2$  zusammengesetzt ist:  $3 \text{NH}_3 + 2 \text{J}_2 = 2 \text{NH}_4\text{J} + \text{NHJ}_2$ .

Versuch.

Darstellung von Jodstickstoff nach dem zuerst angegebenen Verfahren.

## IV. Mit Sauerstoff:

Man kennt fünf Oxyde des Stickstoffs, denen drei Oxy Säuren entsprechen; außerdem noch eine basische und eine saure Verbindung des Stickstoffs mit Sauerstoff und Wasserstoff:

a)  $\text{N}_2\text{O}_5$ , Salpetersäure-Anhydrid, Stickstoffpentoxyd;  $\text{HNO}_3$ , Salpetersäure.

b)  $\text{N}_2\text{O}_4$  oder  $\text{NO}_2$ , Stickstofftetroxyd, Stickstoffperoxyd, Untersalpetersäure.

c)  $\text{N}_2\text{O}_3$ , Salpetrigsäure-Anhydrid, Stickstofftrioxyd;  $\text{HNO}_2$ , salpetrige Säure.

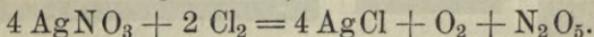
d)  $\text{NO}$ , Stickoxyd, Stickstoffdioxyd.

e)  $\text{N}_2\text{O}$ , Stickoxydul, Stickstoffmonoxyd ( $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ , untersalpetrige Säure).

f)  $\text{NH}_3\text{O}$ , Hydroxylamin.

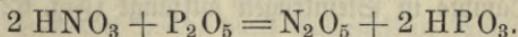
g)  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ , Nitramid.

**Salpetersäure-Anhydrid** (Stickstoffpentoxyd,  $\text{N}_2\text{O}_5$ ), wurde von  $\text{N}_2\text{O}_5$ . Deville (1849) durch Einwirkung von trockenem Chlorgas auf trockenes salpetersaures Silber,  $\text{AgNO}_3$ , erhalten:

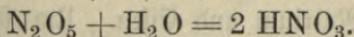


Chlor Silber

Weit einfacher läßt sich diese Verbindung darstellen, indem man in reine, völlig wasserfreie Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , unter Abkühlung so viel Phosphorsäure-Anhydrid,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , einträgt, daß sich Metaphosphorsäure,  $\text{HPO}_3$ , bildet:



$\text{N}_2\text{O}_5$  bildet farblose Kristalle, die sich beim Aufbewahren nach einiger Zeit von selbst unter Explosion zersetzen. In Wasser löst es sich unter Bildung von Salpetersäure:



Seine Zusammensetzung entspricht der Formel:  $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \end{array} - \text{O} - \text{N} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \end{array}$ .

Vor-  
kommen  
von Ni-  
traten.

**Salpetersäure**,  $\text{HNO}_3$  (Acidum nitricum). Von den salpeter-  
sauren Salzen oder Nitraten finden sich in der Natur hauptsächlich zwei:  
der Kalisalpeter,  $\text{KNO}_3$ , und der Natronsalpeter,  $\text{NaNO}_3$ . In geringer  
Menge findet sich auch Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3$ , in Regen- und  
zuweilen in Brunnenwasser.

$\text{HNO}_3$ -  
Bildung.

Läßt man den elektrischen Funken durch ein mit Wasserdampf gesättigtes  
Gemenge von N und O schlagen, so entsteht  $\text{HNO}_3$ . In gleicher Weise wird  $\text{HNO}_3$   
gebildet, wenn der Blitz durch die feuchte atmosphärische Luft fährt. In letzterem  
Falle vereinigt sich die Salpetersäure mit dem in der Atmosphäre vorhandenen  
Ammoniak zu Ammoniumnitrat, das mit dem Regen herabfällt. Auch beim  
Verbrennen eines Gemenges von Stickstoff und Wasserstoff in Sauerstoffgas ent-  
stehen geringe Mengen von  $\text{HNO}_3$ . Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer  
Stoffe bildet sich zuerst Ammoniak, aus dem durch Aufnahme von Sauerstoff der  
Luft bei Gegenwart von Basen und unter dem Einfluß von salpeterbildenden  
Bakterien zunächst salpetrigsaure Salze (Nitrite) und durch fortdauernde Ein-  
wirkung des Sauerstoffs salpetersaure Salze (Nitrate) hervorgehen. Jede Acker-  
krume (namentlich gedüngte) ist daher ein Herd zur Erzeugung von salpeter-  
sauren Salzen.

Dar-  
stellung.

Man stellt die Salpetersäure im großen dar, indem man salpeter-  
saurer Kalium (Kaliumnitrat) oder salpetersaures Natrium (Natrium-

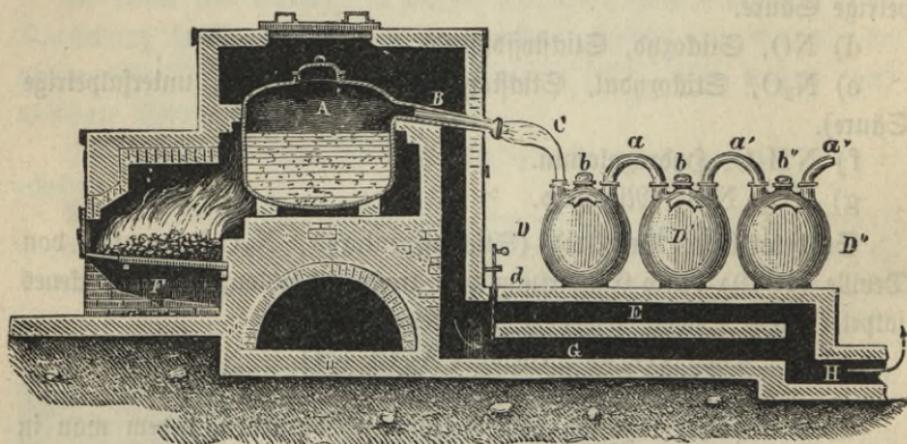
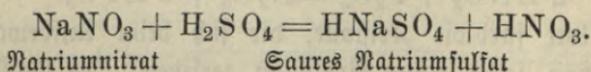


Fig. 62.

nitrat) in einem gußeisernen Kessel mit Schwefelsäure erhitzt und die  
übergehenden Dämpfe in Steinkrügen auffängt (Fig. 62):



Die so erhaltene Salpetersäure enthält noch Untersalpetersäure, Chlor,  
Jod, Schwefelsäure, Natrium und Eisen. Um sie davon zu reinigen,  
destilliert man sie aus einer Glasretorte. Chlor und Untersalpetersäure  
verflüchtigen sich mit den ersten Teilen der überdestillierten Säure;

Sobald eine chlorfreie Säure übergeht, wechselt man die Vorlage und destilliert bis auf einen kleinen Rückstand, der die übrigen Verunreinigungen enthält. Wasserfreie Salpetersäure wird durch Destillation mit konzentrierter Schwefelsäure erhalten.

Neuerdings wird Salpetersäure im großen auch aus atmosphärischer Luft nach dem Birkeland-Gyde-Verfahren dargestellt (vgl. die „Nutzbarmachung des Luftstickstoffs“, S. 100).

Die reine, wasserfreie Salpetersäure ist eine farblose, schwach rauchende, stechend riechende Flüssigkeit. Dem Lichte ausgesetzt, zersetzt sie sich und wird durch Ausscheidung von Untersalpetersäure gelb gefärbt. Sie hat das spezifische Gewicht 1,5, siedet bei  $86^{\circ}$  und erstarrt bei  $-40^{\circ}$ . Eigenschäften.

Die Salpetersäure wird auch Scheidewasser genannt, da man durch sie Silber von Gold scheiden kann, indem sie Silber auflöst, Gold nicht.

Unterwirft man eine Säure, die mehr oder weniger als 68%  $\text{HNO}_3$  enthält, für sich der Destillation, so steigt der Siedepunkt allmählich auf  $121^{\circ}$ , bei welcher Temperatur ein Rückstand von dem angegebenen Gehalt übergeht. Man hat in dieser Säure ein Hydrat von  $\text{HNO}_3$  vermutet.

Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren und wird nur von der Schwefelsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben. Wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit gehört sie zu den kräftigsten Oxydationsmitteln. Schon beim Erhitzen auf die Siedetemperatur ( $86^{\circ}$ ) färbt sie sich gelb, indem ein Teil in Untersalpetersäure, Sauerstoff und Wasser zerfällt. Sie löst die Metalle (mit Ausnahme von Gold und Platin) auf unter Bildung von salpetersauren Salzen und Stickoxydgas.

Das Auftreten von Stickoxydgas,  $\text{NO}$ , beim Auflösen von  $\text{Cu}$  dient zur Erkennung der Gegenwart von  $\text{HNO}_3$ . Ein anderes Reagens liefert das Ferrosulfat (Eisenvitriol), das durch die Zersetzungsprodukte der  $\text{HNO}_3$  braun gefärbt wird. Die Salpetersäure oxydiert nämlich das Ferrosulfat teilweise zu Ferrisulfat, wodurch  $\text{NO}$  entsteht, das von der Eisenvitriollösung unter dunkler Färbung aufgenommen wird. Eine Lösung von Brucin in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird schon durch Spuren von  $\text{HNO}_3$  rot gefärbt. Eine schwach hellblaue schwefelsaure Indigolösung wird durch Kochen mit Salpetersäure oder mit der Lösung eines Nitrates entfärbt; ebenso wirkt Chlor. Um salpetersaure Salze nachweisen zu können, muß die Säure durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  frei gemacht werden. Reaktionen.

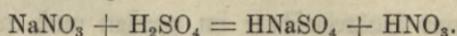
Auch organische Körper werden durch Salpetersäure oxydiert, wobei sie sich bis zur Entzündung erhitzen können. Die tierische Haut wird von  $\text{HNO}_3$  dauernd gelb gefärbt.

Die Salpetersäure ist nach der Formel  $\text{O} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{N} \\ \diagdown \\ \text{O} \end{array} - \text{OH}$  gebaut.

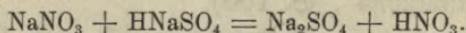
Wenn man bei der Darstellung von Salpetersäure auf 2 Molekeln  $\text{NaNO}_3$  nur 1 Molekel  $\text{H}_2\text{SO}_4$  verwendet, so erhält man als Destillat eine rotgelbe Flüssigkeit, die den Namen rote rauchende Salpetersäure. Rote rauchende Salpetersäure.

säure (Acidum nitricum fumans) führt und eine gesättigte Lösung von Untersalpetersäure in Salpetersäure ist.

Es erfolgt zunächst bei einer niedrigeren Temperatur (130–135°) eine Zersetzung nach der Gleichung:



Wird nun der Rückstand auf höhere Temperatur erhitzt, so erfolgt die zweite Reaktion:

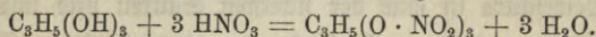


Aber bei dieser Temperatur wird die entstehende  $\text{HNO}_3$  in  $\text{NO}_2$ , O und  $\text{H}_2\text{O}$  zerlegt.

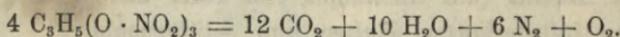
Setzt man der roten rauchenden Salpetersäure nach und nach Wasser zu, so wird sie zuerst grün, dann blau und schließlich farblos.

Man benutzt die Salpetersäure zum Auflösen von Metallen, namentlich zur Darstellung von salpetersaurem Silber, zum Ätzen von Kupferplatten für Kupferstich usw. In neuerer Zeit hat sie in Folge ihrer Verwendung bei der Fabrication von Spreng- und Farbstoffen sehr an Bedeutung gewonnen.

Läßt man ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Glycerin,  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ , einwirken, so erhält man das Nitroglycerin (Glycerintrinitrat),  $\text{C}_3\text{H}_5(\text{O} \cdot \text{NO}_2)_3$ , nach der Gleichung:

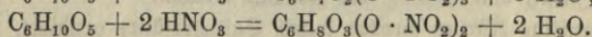
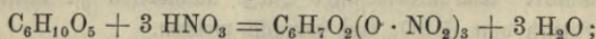


Es ist eine bläugelbe, ölige Flüssigkeit, die sich, in einem offenen Gefäße angezündet, verbrennen läßt, ohne zu explodieren, dagegen, durch Schlag oder Stoß erschüttert, mit ungeheurer Heftigkeit explodiert. Bei der Explosion zerfällt das Nitroglycerin plötzlich in durchweg gasförmige Stoffe, auf deren Expansionskraft die mechanische Wirkung beruht:

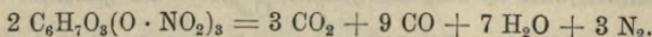


Das Nitroglycerin wird mit feiner Kieselerde (Kieselgur) zu Dynamit verarbeitet und so für die Handhabung als Sprengmittel geeignet gemacht. Das Dynamit ist nämlich gegen Schlag und Stoß wenig empfindlich, kann aber durch explodierendes Knallquecksilber leicht zur Explosion gebracht werden. Die Sprengwirkung des in Form von Pergamentpapier-Patronen in den Handel gebrachten Dynamits ist etwa achtmal so groß wie die des Schwarzpulvers.

Baumwollabfälle (Cellulose,  $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ ) werden durch ein Gemisch von Salpetersäure und Schwefelsäure in Schießbaumwolle (Cellulosetrinitrat) und Kolodidumwolle (Cellulosedinitrat) verwandelt:



Die gegen Stoß und Schlag nicht empfindliche Schießbaumwolle zerfällt, durch Knallquecksilber-Zünder zur Explosion gebracht (wie das Nitroglycerin), in ausschließlich gasförmige Stoffe:



Sie findet im gepreßten Zustande ausgedehnte Verwendung zur Füllung von Granaten und Torpedos und dient hauptsächlich zur Herstellung von rauchschwachem Schießpulver.

Das vom deutschen Heere gebrauchte Blättchenpulver besteht aus reiner Schießbaumwolle, die die Form von dünnen, quadratischen, hornartigen Blättchen besitzt. Man stellt es dar, indem man fein gemahlene Schießbaumwolle in Essigäther oder Aceton bringt, die nach Verdunstung des Lösungsmittels verbleibende gallertartige Masse zu papierdünnen, hornartigen Blättern auswalzt und diese in quadratische Blättchen zerschneidet, die man endlich noch, um die Entstehung von elektrischen Funken durch Reibung zu vermeiden, mit einem Graphitüberzug versehen.

Da sich beim Verbrennen des Blättchenpulvers neben durchsichtigen Gasen Wasserdampf (siehe oben die letzte Gleichung) bildet, der sich an der Luft verdichtet, so wird das Pulver mit Recht nicht als rauchloses, sondern als rauchschwach bezeichnet.

Nitroglycerin und Kollodiumwolle dienen zur Herstellung von Sprengelatine und von Gelatinedynamit, die als überaus wirksame Sprengmittel im Bergbau Verwendung finden.

Aus Kollodiumwolle und Kampfer wird Celluloid (Zellhorn) gewonnen. Die Lösung von Kollodiumwolle in einem Gemisch von Weingeist und Äther bildet das Kollodium (Klebläther).

Von den künstlichen organischen Farbstoffen ist die Pikrinsäure [Trinitrophenol,  $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ ] der älteste bekannte; sie wird jetzt aus Teerstoffen mit Hilfe von Salpetersäure gewonnen. Die Säure selbst und ihre Salze sind explosiv und werden auch als Sprengstoffe verwendet. Das sog. Pikratpulver besteht aus Kaliumpikrat und Salpeter, Turpins Melinit aus Pikrinsäure und Kollodiumwolle.

Die Salpetersäure ist um das Jahr 900 von Geber dargestellt worden; Basilus Valentinus nannte sie Scheidewasser.

Ge-  
sicht-  
liches.

### Versuche.

1. Die Bildung der Salpetersäure in feuchter Luft durch den elektrischen Funken läßt sich in folgender Weise zeigen: Man taucht die offenen Schenkel einer V-förmig gebogenen Glasröhre (Fig. 63) in zwei Gefäße, die mit Quecksilber gefüllt sind. Der obere, knieförmige Teil der Röhre ist mit einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff gefüllt; ferner ist die Oberfläche des Quecksilbers in beiden Schenkeln mit Kalilauge bedeckt. Läßt man durch das Gasgemenge elektrische Funken durchschlagen, so entsteht  $HNO_3$ , die mit der Kalilauge  $KNO_3$  bildet.

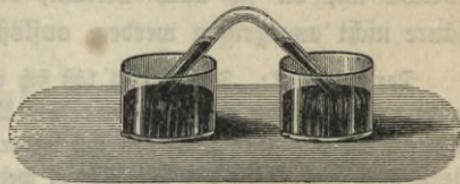


Fig. 63.

2. Darstellung der  $HNO_3$  aus  $NaNO_3$ : Eine Retorte wird mit 1 G. Li Chilisalpeter,  $NaNO_3$ , und 1 G. Li  $H_2SO_4$  gefüllt. Man wendet eine tubulierte Vorlage an und befestigt an den Tubulus ein Gasleitungsrohr, das die übergehenden Gase in ein mit Kalilauge gefülltes Glas leitet.

3. Zersetzung der Salpetersäure in der Glühbirne: Salpetersäure wird in einer Glasretorte mit Sicherheitsröhre zum Sieden gebracht, und die aufsteigenden Dämpfe werden durch ein glühendes Glasrohr geleitet, das an seinem vorderen Ende knieförmig gebogen ist. In der kaltgehaltenen Biegung

verdichtet sich eine braune Flüssigkeit, und der entweichende Sauerstoff kann über Wasser aufgefangen werden.

4. Wirkung von  $\text{HNO}_3$  auf Lackmuspapier.

5. Oxydation von Kohle (glühender Sprengkohle), Phosphor, Schwefel, Kupfer und Salpetersäure.

6. Scheidewasser: Legierung von Gold und Silber.

7. Entzündung des Terpentin. Vorsicht notwendig! Man gießt zu etwa 5 ccm der roten rauchenden Salpetersäure 2,5 ccm Terpentinöl.

8. Färbung durch Eisenvitriol: Man versetzt die Lösungen der  $\text{HNO}_3$  oder der Nitrate mit dem gleichen Volumen konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , läßt erkalten und gießt alsdann eine konzentrierte Lösung von Eisenvitriol hinzu, so daß die Flüssigkeiten sich nicht mischen. Es bildet sich an der Berührungsschicht eine braunrote Zone.

9. Einwirkung auf Brucin: Man wirft ein Stückchen Brucin in das unter 8 genannte Gemenge von  $\text{HNO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

10. Farbenänderung der roten rauchenden Salpetersäure durch Zusatz von Wasser.

11. Einwirkung des Lichtes auf  $\text{HNO}_3$ .

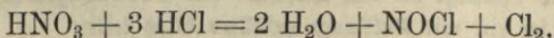
12. Darstellung der Schießbaumwolle: Man läßt Baumwolle 15 Minuten lang in einem Gemenge von gleichen Teilen Schwefelsäure und roter rauchender Salpetersäure liegen, wäscht sie alsdann sorgfältig aus und trocknet sie bei einer Temperatur unter  $100^\circ$ .

### Königswasser (Acidum chloro-nitrosum).

Ein Mischung von 1 Raumteil konzentrierter Salpetersäure und 2—4 Raumteilen konzentrierter Salzsäure nennt man Königswasser (Aqua regia, Aqua regis), da sie Gold, den König der Metalle, auflöst, oder Salpetersalzsäure. Man wendet sie vielfach in dem Laboratorium an, da sie auch Metalle, die von Salzsäure oder Salpetersäure nicht angegriffen werden, auflöst.

Der Ausdruck: „Das Metall löst sich in einer Säure“, ist, streng genommen, nicht richtig. Man müßte sagen: Die Metalle geben mit Säuren in Wasser lösliche Salze. Zink z. B. löst sich weder in Salzsäure noch in Schwefelsäure; denn nach dem Lösen des Metalls ist weder  $\text{HCl}$  noch  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sondern es sind  $\text{ZnCl}_2$  und  $\text{ZnSO}_4$  in der konzentrierten Lösung vorhanden. Dagegen löst Zucker sich in Wasser: beim Abdampfen erhält man den Zucker als solchen wieder.

Die Wirkung des Königswassers beruht darauf, daß sich beim Erwärmen des Gemisches Chlor entwickelt; dabei entsteht zugleich die Verbindung  $\text{NOCl}$ , Nitrosylchlorid:



Das entstehende Chlor verbindet sich mit den Metallen zu Chloriden.

Das Nitrosylchlorid ist ein gelbes Gas, das sich zu einer bei  $-8^\circ$  siedenden gelbroten Flüssigkeit verdichten läßt.

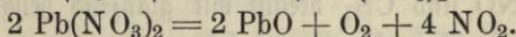
## V e r s u c h.

Lösung von echtem Blattgold in Königswasser.

Status nascendi. Das Chlor zeigt im Entstehungsmomente — in statu nascendi — eine gesteigerte Affinität (Bindkraft). Diese auch bei andern Elementen auftretende Erscheinung hat man durch die Annahme zu erklären versucht, daß die Atome des frei werdenden Elementes noch nicht zu Molekeln vereinigt seien und daher ein stärkeres Verbindungsbestreben zeigen. — Rotglühendes Platin wird von Chlor nicht angegriffen; leitet man aber Chlor durch weißglühendes Platin, so bildet es reichliche Mengen einer Platinverbindung. Auch diese Erscheinung ist dahin gedeutet worden, daß bei Weißglut ein Teil der Chlormolekeln sich in Atome spaltet, die dann ein stärkeres Verbindungsbestreben besitzen.

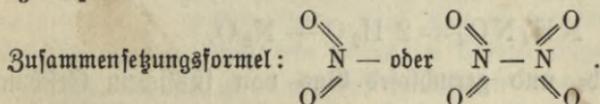
Status  
nascendi.

**Stickstoffperoxyd**,  $\text{NO}_2$  oder  $\text{N}_2\text{O}_4$  (Stickstofftetroxyd, Untersalpetersäure), entsteht als ein braunroter Dampf, wenn man 2 Vol. Stickoxydgas mit 1 Vol. Sauerstoff vermischt; ferner auch, wenn man durch ein Gemisch von 1 Vol. Stickstoff und 2 Vol. Sauerstoff längere Zeit den elektrischen Funken schlagen läßt, oder wenn man Luftstickstoff im elektromagnetisch zerblasenen Flammenbogen verbrennt (vgl. die „Kugelmachung des Luftstickstoffs“, S. 102). Man erhält es endlich auch durch Erhitzen von salpetersaurem Blei,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ :

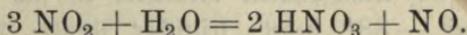


Bleioxyd

Die entweichenden Dämpfe werden in einer gut gekühlten Vorlage zu einer Flüssigkeit verdichtet. Bei Abkühlung auf  $-20^\circ$  erstarrt diese zu farblosen Kristallen, die bei  $-12^\circ$  schmelzen. Bei fortgesetztem Erwärmen färbt sich die Flüssigkeit allmählich rotbraun; sie siedet bei  $22^\circ$ . Der Dampf wird mit steigender Temperatur dunkler, während zugleich sein V.G. abnimmt. Der Grund dieser Erscheinung ist eine fortschreitende Spaltung (Dissoziation) der Molekeln  $\text{N}_2\text{O}_4$  in  $2 \text{NO}_2$ ; bei  $140^\circ$  enthält der Dampf nur noch Molekeln von der Zusammensetzung  $\text{NO}_2$ .



Mit Wasser bildet Stickstoffperoxyd  $\text{HNO}_3$  und  $\text{NO}$ :



Es bringt deshalb an feuchter Luft saure Dämpfe hervor und hat daher früher den Namen Untersalpetersäure erhalten.

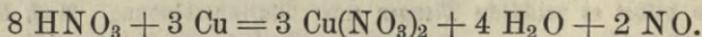
**Salpetrigsäure-Anhydrid** (Stickstofftrioxyd),  $\text{N}_2\text{O}_3$  (salpetrige Säure,  $\text{HNO}_2$ ). Bei Temperaturen unter  $-21^\circ$  vereinigen sich die beiden Oxyde  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  zu einer indigoblauen Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $\text{N}_2\text{O}_3$ . Steigt die Temperatur über  $-21^\circ$ , so beginnt die Flüssigkeit sich wieder in ihre beiden Bestandteile zu spalten; ihre Dämpfe sind ein Gemenge von  $\text{NO}$  und  $\text{NO}_2$  (Lunge 1894).

Die dem Oxyde  $\text{N}_2\text{O}_3$  entsprechende salpetrige Säure,  $\text{HNO}_2$ , ist für sich nicht bekannt. Ihre Salze, die man Nitrite nennt, entstehen durch Glühen

gewisser salpetersaurer Salze (Nitrate). Sie färben Lösungen von Ferrosalzen, z. B. Eisenvitriol, dunkel, scheiden aus Jodwasserstoffsäure Jod ab und färben Jodkaliumleister (mit  $H_2SO_4$  angesäuert) blau. Mit verdünnten Säuren entwickeln sie rote Dämpfe.

Zusammensetzungsformeln:  $O = N - O - N = O$  und  $O = N - OH$ .

**Darstellung.** **Stickoxyd**, NO (Stickstoffoxyd, Stickstoffdixyd), wird dargestellt durch Einwirkung von Kupfer auf Salpetersäure:



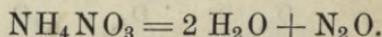
Kupfernitrat

**Eigenschaften.** Das Stickoxydgas ist farblos; sein kritischer Punkt wurde von Olszewski (1885) zu  $-93,5^\circ$  und  $71,2$  Atmosphären bestimmt; sein Siedepunkt unter 1 Atmosphäre zu  $-153,5^\circ$ ; sein Erstarrungspunkt zu  $-167^\circ$  bei 138 mm Druck. B.G.L. = 1,039. Mit Sauerstoff vereinigt es sich leicht zu Stickstoffperoxyd. In Wasser ist es wenig löslich, dagegen nimmt eine Lösung von Eisenvitriol das Gas auf, wobei sie sich dunkel färbt. Brennender Phosphor und glühende Holzkohlen verbrennen in NO; brennender Schwefel erlischt darin. Ein Gemenge von NO und  $CS_2$  brennt mit glänzend hellblauer Flamme, die photographische Aufnahmen ermöglicht.

Entzieht man einem Volumen Stickoxydgas durch Natrium den Sauerstoff, so bleibt  $\frac{1}{2}$  Volumen Stickstoff. Da das B.G. des NO = 15 ist (auch noch bei  $-70^\circ$ ), so ist das M.G. = 30. Nimmt man hiervon ein Volumen Stickstoff = 14, so bleiben 16 G.M. Sauerstoff, so daß die Molekularformel NO ist.

Stickoxyd ist eine ungesättigte Verbindung:  $O = N -$ .

**Darstellung.** **Stickoxydul**,  $N_2O$  (Stickstoffmonoxyd), wird durch Erhitzen von salpetersaurem Ammonium (Ammoniumnitrat),  $NH_4NO_3$ , erhalten:



**Eigenschaften.** Es ist ein farb- und geruchloses Gas von süßlichem Geschmacke. B.G.L. = 1,526. In kaltem Wasser ist es ziemlich löslich. Unter einem Druck von 30 Atmosphären verdichtet es sich bei  $0^\circ$  zu einer Flüssigkeit, die bei  $-88^\circ$  siedet; kritischer Punkt:  $38,8^\circ$  und  $77,5$  Atmosphären. Wenn ein Gemisch von 4 Vol.  $N_2O$  mit 1 Vol. Sauerstoff  $1\frac{1}{2}$  bis 2 Minuten lang eingeatmet wird, so ruft es Heiterkeit und Berausung hervor (Luftgas, Lachgas). Es wird, namentlich von Zahnärzten, zu kurzen Narkosen angewendet. In größerer Menge eingeatmet, wirkt es schädlich. Mit Sauerstoff erzeugt es keine roten Dämpfe. Es befördert das Verbrennen fast wie Sauerstoff. Wird ein Gemenge von Stickoxydul und Wasserstoff zu gleichen Teilen angezündet, so verbrennt es mit Knall.

Das Stickoxydul enthält in seiner Molekel wahrscheinlich zwei doppelt gebundene Stickstoffatome:  $\begin{array}{c} \text{N}=\text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$  (ringsförmige Atomverketzung). Dasselbe gilt von der unter salpetrigen Säure  $\text{HO} - \text{N} = \text{N} - \text{OH}$ , einer von Divers (1871) entdeckten Verbindung.

**Hydroxylamin**,  $\text{NH}_2\text{O} = \text{NH}_2(\text{OH})$ , von Soffen (1865) entdeckt, ist (erst 1891) von Sobry de Bruyn in wasserfreiem Zustande gewonnen worden. Man kann es erhalten, indem man Stickoxyd,  $\text{NO}$ , langsam durch eine Reihe von Glascolben leitet, die Zinn in siedender Salzsäure enthalten:  $2\text{NO} + 3\text{H}_2 = 2\text{NH}_2\text{O}$ . Die wässrige Lösung von Hydroxylamin ist geruchlos, alkalisch und sehr giftig. Die wasserfreie Verbindung bildet zerfließliche Kristalle, die bei  $33^\circ$  schmelzen; die Flüssigkeit zersetzt sich beim Erhitzen über  $100^\circ$  unter Explosion. Das Hydroxylamin ist bei Temperaturen unter  $15^\circ$  ziemlich beständig; bei höheren zersetzt es sich nach und nach unter Entwicklung von  $\text{N}$  und  $\text{N}_2\text{O}$ .

**Nitramid**,  $\text{NO}_2 \cdot \text{NH}_2$ . Die erst 1894 gelungene Darstellung dieses Körpers geht von organischen Verbindungen aus. Das Nitramid bildet farblose Kristalle, die bei  $72^\circ$  schmelzen und sich leicht in  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzen. Es löst sich leicht in Wasser, Weingeist und Äther; die wässrige Lösung reagiert stark sauer, doch konnten keine Salze des Nitramids erhalten werden, da es auch durch Alkalien in  $\text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$  gespalten wird.

#### Versuche.

1. Darstellung des Stickstoffperoxyds.
2. Wenn man die Lösung von Kalium- oder Ammoniumnitrat mit amalgamierten Zinkspänen einige Minuten lang schüttelt, so wird ein Teil des salpetersauren Salzes (Nitrates) in salpetrigsaures Salz (Nitrit) umgewandelt, und die Lösung bläut angesäuerten Jodkaliumkleister.
3. Darstellung des Stickoxydgases.
4. Mit Luft oder Sauerstoffgas gemengt, bildet  $\text{NO}$  rote Dämpfe. Gebt man den mit  $\text{NO}$  gefüllten Zylinder etwas aus dem Wasser der pneumatischen Wanne, um einige Luftblasen eintreten zu lassen, so füllt sich der Zylinder mit roten Dämpfen, die aber durch das Wasser in Salpetersäure, die vom Wasser aufgelöst wird, und in Stickoxydgas zersetzt werden, weshalb der Versuch mehrmals wiederholt werden kann. Läßt man in die mit  $\text{NO}$  gefüllte Flasche A (Fig. 59, S. 89) durch eine zweite im Stöpsel angebrachte Glasröhre etwas Sauerstoff eintreten, so färbt sich der Inhalt braun, und gleich darauf steigt das Wasser aus B in A, wodurch das Gas wieder entfärbt wird.

5. Verbrennung von glühender Kohle und brennendem Phosphor in  $\text{NO}$ .

6. Man füllt einen Glaszylinder mit  $\text{NO}$  und setzt einige Tropfen Schwefelkohlenstoff zu, den man durch Schütteln gleichmäßig in dem Zylinder zu verteilen sucht. Bei dem Anzünden des Gemenges verbrennt der Schwefelkohlenstoff mit glänzendem Lichte.

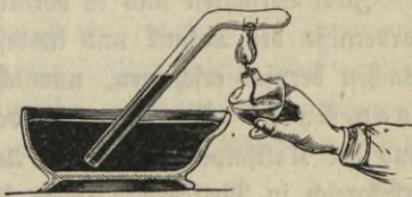


Fig. 64.

7. Absorption des  $\text{NO}$  durch eine Lösung von Eisenbitriol.

8. Darstellung von  $\text{N}_2\text{O}$ . Das Ammoniumnitrat wird vorher durch Schmelzen getrocknet. Da die Zersetzung des Salzes unter Wärmeentwicklung vor sich geht,

so verkleinert man, um eine Explosion zu vermeiden, die Flamme, sobald die Zersetzung begonnen hat.

9. Verbrennungen in  $N_2O$  wie beim Sauerstoff.

10. Um die volumetrische Zusammensetzung des Stickoxydulgases zu zeigen, bringt man ein bestimmtes Volumen in eine mit Quecksilber abgesperrte Röhre (Fig. 64, S. 99), in der sich ein Stückchen Kalium befindet. Erhitzt man dieses, so entzieht es dem Gase allen Sauerstoff, und der zurückbleibende Stickstoff nimmt dasselbe Volumen ein wie das angewandte Stickoxydulgas.

### Nutzbarmachung des Luftstickstoffs.

Im Verlaufe des 19. Jahrhunderts hat die chemische Forschung den „Kreislauf des Stickstoffs“ auf der Erde (vgl. S. 78 f) festgestellt; insbesondere haben die bahnbrechenden Arbeiten Liebig's dargetan, daß der auf natürlichem Wege den Pflanzen zufließende gebundene Stickstoff für die Erfordernisse des gesamten Lebens auf der Erdoberfläche nicht ausreicht, und daß daher zur Erzielung ertragreicherer Ernten eine künstliche Stickstoffdüngung des Bodens notwendig ist.

Für die Zwecke einer solchen Düngung waren wir nun bisher auf die in der Natur aufgespeicherten Vorräte an Steinkohlen (durch deren trockene Destillation in der Leuchtgas- und Koksbereitung nebenher das als Düngemittel geeignete Ammoniumsulfat gewonnen wird) und auf Chilisalpeter angewiesen. Diese natürlichen Quellen gebundenen Stickstoffs sind aber keineswegs unerschöpflich; ja es erscheint als sicher, daß die großen Salpeterfelder an der Westküste Südamerikas schon in wenigen Jahrzehnten erschöpft sein werden.

Da ist es denn für die Ernährung der Lebewesen von großer Bedeutung, daß es in neuester Zeit, in unserem jungen Jahrhundert, der chemischen Technik gelungen ist, für die früh oder spät versiegenden bisherigen Quellen gebundenen Stickstoffs Ersatz zu schaffen, indem sie für das Problem, den freien Stickstoff, den uns die Atmosphäre in unerschöpflichen Mengen darbietet, zu binden, d. h. in Verbindungen überzuführen, praktisch verwertbare Lösungen gefunden hat.

Zwei Verfahren sind es vornehmlich, die den Luftstickstoff für die Erfordernisse der Technik und insbesondere der Landwirtschaft nutzbar zu machen berufen erscheinen, nämlich das Frank'sche\* und das Birke-land-Cyde\*\*-Verfahren, da ihre Erzeugnisse, der Kalkstickstoff und der Kalksalpeter, mit dem Ammoniumsulfat und dem Chilisalpeter erfolgreich in Wettbewerb treten können.

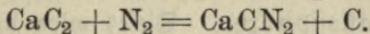
\* Prof. Dr. A. Frank, Charlottenburg.

\*\* Prof. Chr. Birke-land und Diplomingenieur S. Cyde, Kristiania.

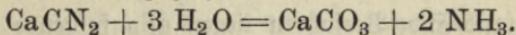
## 1. Das Frank'sche Verfahren:

Es beruht auf der Bindung reinen Stickstoffs durch die Carbide der Erdkalimetalle bei erhöhter Temperatur.

Leitet man reinen (sauerstofffreien) Stickstoff über rotglühendes Calciumcarbid,  $\text{CaC}_2$  (siehe beim Acetylen), so absorbiert dieses den Stickstoff und verwandelt sich in Calciumcyanamid,  $\text{CaCN}_2$ , das Calciumsalz des Cyanamids,  $\text{N} \equiv \text{C} - \text{N} = \text{H}_2$  oder  $\text{H}_2\text{CN}_2$ , nach der Gleichung:



Dieses Calciumcyanamid wird fabrikmäßig dargestellt, wobei man behufs billiger Gewinnung des Calciumcarbids nach Möglichkeit die Wasserkräfte der Gebirgsgegenden ausnußt (erste Fabrik in den Abruzzen, im Piano d'Orta an der Pescara, seit 1905 im Betriebe), und kommt in gemahlenem Zustande als graues Pulver unter dem Namen „Kalkstickstoff“ in den Handel. Es ist ohne weiteres als Düngemittel verwendbar, da es wie der natürliche Dünger im Boden nach kurzer Zeit unter Ammoniakentwicklung zerfällt:



Es ist zu beachten, daß für das Frank'sche Verfahren sauerstofffreier Stickstoff verwendet werden muß, da sonst der Sauerstoff den Kohlenstoff verbrennen und das Calcium oxydieren würde. Man erhält den erforderlichen reinen Stickstoff durch fraktionierte Destillation (S. 85) der nach Linder's Verfahren verflüssigten Luft, oder man gewinnt auch fast reinen Stickstoff dadurch, daß man Luft über glühende Kupferstäbe leitet, die den Luftsaurestoff an sich reißen.

## 2. Das Birkeland-Gyde-Verfahren:

Es besteht in einer Verbrennung von Luftstickstoff durch den elektromagnetisch zerblasenen Flammenbogen.

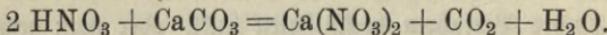
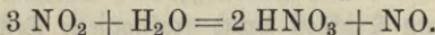
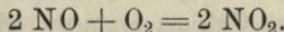
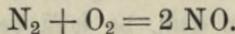
Bereits gegen Ende des 18. Jahrhunderts wies Cavendish nach, daß auch der unwirksame Stickstoff unter gewissen Umständen einer Verbrennung fähig ist, nämlich wenn man ein Gemisch von Stickstoff und Sauerstoff der Einwirkung elektrischer Energie in Form von Funkenentladungen aussetzt. Da nun das bei der Verbrennung des Stickstoffs zuerst entstehende Stickoxyd in hohem Grade endotherm (Wärme absorbierend) ist, so hat man auf den Luftstickstoff behufs Verbrennung große Mengen elektrischer Energie einwirken zu lassen; andererseits muß man aber das so gebildete Stickoxydgas sehr rasch abkühlen, damit es nicht wieder zerfalle.

Bei dem Birkeland-Gyde-Verfahren läßt man daher den Flammenbogen eines Wechselstroms durch ein kräftiges magnetisches Feld schlagen, wodurch er sich flach scheibenförmig verbreitert und dann verblöcht, um

Notodden (Norw.)

sich alsbald rasch wiederherzustellen usw. Diese elektromagnetisch zu Scheiben zerblasenen, in der Sekunde mindestens tausendmal entstehenden und wieder abbrechenden Flammenbögen sind in flache, mit Kupfer gepanzerte Öfen aus feuerfestem Ton eingeschlossen. Durch diese Öfen wird ununterbrochen ein kräftiger Strom atmosphärischer Luft gejagt, deren Stickstoff alsdann teilweise zu Stickoxyd verbrennt. Das mit überschüssiger Luft den Öfen entströmende Stickoxyd wird rasch und stark abgekühlt und oxydiert sich zu Stickstoffperoxyd. Dieses wird dann durch eine Reihe von Granittürmen geleitet, in denen Wasser auf Quarzstücke herabtröpfelt. Hier bildet sich (vgl. S. 97) unter Freiwerden von Stickoxyd Salpetersäure, die man sich nach und nach bis zu einem Gehalt von 50% anreichern läßt. Die Salpetersäure bringt man endlich noch dadurch in handelsfähige Form, daß man sie mit Kalkstein in Calciumnitrat (Kalksalpeter, Luft- oder Norgesalpeter),  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  überführt, die Calciumnitratlauge eindampft und das geschmolzene Salz in eisernen Trommeln erstarren läßt.

Dem Birkeland-Gyde-Verfahren liegen also folgende Gleichungen zu Grunde:



Dieses seit 1903 zuerst zu Notodden im Hitterdal Norwegens, des Landes der billigsten Wasserkräfte, fabrikmäßig ausgeübte Verfahren scheint bis jetzt am besten geeignet, den fortwährend wachsenden Salpeterbedarf zu decken, da der so verhältnismäßig billig hergestellte Kalksalpeter sich vorzüglich als Düngemittel eignet.

2)

### Edelgase.

Für die im folgenden behandelten neuentdeckten Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon hat Erdmann (Charlottenburg) den Gruppennamen „Edelgase“ eingeführt, da sie durch ihre geringe chemische Wirksamkeit und, mit Ausnahme des Argons, durch ihr seltenes Vorkommen an die edeln unter den Metallen erinnern.

### Argon, A = 39,58.

Vorkommen.

Das Argon findet sich als wesentlicher Bestandteil in der atmosphärischen Luft (fast 1% dem Gewichte nach). Es kommt ferner vor im Meere und im Süßwasser sowie in Mineralien und in Mineralquellen.

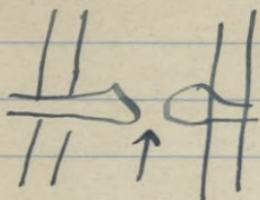
Gewinnung.

Man gewinnt das Argon aus der atmosphärischen Luft nach zwei Methoden:

2) Ofen von Schönauer (Bad. Anilinfabrik)  
Luft spärlich in den langen Liebbogen  
herumgeführt.

2% NO während bei B-E. um 1%

3) Pauling. (Hämmer Holzabkuter) 1904 Petrosch  
bei Jüstück



Flammen bis 1-2 m d.

### Haber'sche Synthese.

$NH_3$  bei niedriger Temp. beständig.  
zerfällt bei Rotglut.

also Temp. nicht zu hoch.

mit passendem Katalysator bei Rotglut.

Kohlenstoffhaltiges Uran  
(Uranoxyd + Coke im Liebbogen)

unter  $500^\circ$  bei 100 atm. aus  $H_2$   $H_2$  10%  $NH_3$

Oppen bei Ludwigshafen 1910.

Der entstehende  $NH_3$  wird durch Absorption in  $HCl$   
aus dem Gasgemisch entfernt.



### Eine neue Herstellungsart des Ammoniak

Nach einer Mitteilung in der Pariser Akademie der Wissenschaften soll der französische Chemiker Georges Claude ein Verfahren entdeckt haben, durch das die künstliche Herstellung des Ammoniak in bequemerer und schnellerer Form erfolgt, als durch die von Prof. Haber angegebene Methode. Claude hatte kürzlich gezeigt, daß es im Gegensatz zu der allgemeinen Annahme nicht nur möglich, sondern sogar außerordentlich leicht ist, den Druck von tausend Atmosphären und mehr zu erzeugen und für industrielle Zwecke zu verwenden. Diese Methode der Erzeugung sehr hohen Drucks hat er nun auf die künstliche Erzeugung des Ammoniak angewendet, und behauptet, die Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff erfolge unter den neuen Bedingungen mit solcher Intensität, daß ein sehr kleiner Apparat beträchtliche Mengen herstellen könne. Claude will imstande sein, mit einem kleinen Apparat täglich 200 Liter flüssiges Ammoniak zu erzeugen, womit er nach seinen Angaben 80 mal so viel leistet als Haber's Methode.

Hier Ansehen erlauben

nsstadt (Schles.).  
Platzvertreter gesucht.

**Familien-  
und Kredit-Anskunft;**  
über Vermögen, Ruf, Cha-  
rakter, Vorlieb, allerorts,  
Beobachtig, Ermittlung  
in Ehe-, Zivil- und Straf-  
prozessen zuverlässig,  
streng reell durch **Walter**  
**W. Müller**, Immobilien,  
u. Hypotheken-Verkehr  
Cottbus, Wallstrasse 25

14/545

[72 ]

National- & Centralbank

1. Man mischt atmosphärische Luft mit überschüssigem Sauerstoff und läßt durch dieses Gemisch fortgesetzt einen elektrischen Funkenstrom hindurchgehen. Dann vereinigen sich der Stickstoff und der Sauerstoff unter Mitwirkung von Wasserdampf zu salpetriger Säure, und man erhält nach Entfernung des überschüssigen Sauerstoffs Argon.

(Funkenmethode von Cavendish, verbessert und zur Argon-Isolierung angewandt von Rayleigh.)

2. Man entzieht der von Kohlensäure und Wasserdampf befreiten atmosphärischen Luft den Sauerstoff mittels glühenden Kupfers und den Stickstoff mittels rotglühenden Magnesiums, das sich mit dem Stickstoff zu Magnesiumnitrid,  $Mg_3N_2$ , vereinigt. Das Argon bleibt dann unverändert zurück.

(Magnesiummethode von Ramsay.)

Das Argon ist ein farb- und geruchloses Gas. Dszewski verdichtete es zu einer farblosen Flüssigkeit, die unter 1 Atm. Druck bei  $-186,1^{\circ}$  siedet und bei  $-189,6^{\circ}$  kristallinisch erstarrt. Die kritische Temperatur liegt bei  $-117,4^{\circ}$ , und der kritische Druck beträgt 52,9 Atm. Das B.G. ist gleich 19,79 und das M.G. also gleich 39,58. Bei der Annahme einatomiger Molekeln ist somit auch das A.G. gleich 39,58. Das Argon ist in Wasser löslich, und zwar löst es sich bei  $14^{\circ}$  im 25fachen Volumen Wasser; es ist also in Wasser etwa so löslich wie Sauerstoff und  $2\frac{1}{2}$ mal so löslich wie Stickstoff.

Eigen-  
schaften.

In chemischer Hinsicht zeigt sich das Gas als außerordentlich unwirksam, weshalb es auch den Namen Argon (von  $\alpha$  privativum und  $\epsilon\rho\gamma\omega$ , ich wirke) erhielt.

Seine Wertigkeit ist noch unbekannt.

Schon 1786 beobachtete Cavendish, daß, wenn er der atmosphärischen Luft nach der Funkenmethode den Sauerstoff und den Stickstoff entzog, ein Rest verblieb, der etwa  $\frac{1}{12}$  des Volumens der ursprünglichen Luftmenge ausmachte.

Ge-  
schicht-  
liches.

Nachdem 1892 Lord Rayleigh gefunden hatte, daß der „atmosphärische“ Stickstoff schwerer sei als der aus reinen chemischen Verbindungen dargestellte (vgl. S. 78), gelang es ihm und Ramsay Anfang 1895, aus dem atmosphärischen Stickstoff ein bis dahin unbekannt gebliebenes Gas, das Argon, abzuscheiden, welches spezifisch schwerer als reiner „chemischer“ Stickstoff ist.

### Helium, He = 3,96.

Während das Argon einer der verbreitetsten Körper der Erde ist, gehört das Helium zu den allerseltensten irdischen Stoffen. Es kommt auf der Erde hauptsächlich gebunden vor in Mineralien, so besonders im Cleveit, im Bröggerit und im Uraninit (Uranpecherz); sodann findet es sich in Mineralwässern und endlich auch in äußerst geringer Menge

Vor-  
kommen.

in der atmosphärischen Luft. Im außerirdischen Weltall ist es dagegen in großen Mengen vorhanden, indem es nächst dem Wasserstoff als einer der Hauptstoffe der Sonne und der Fixsterne auftritt.

Darstellung.

Man kann das Helium darstellen, indem man gepulverten Cleveit in einem luftleer gemachten Glasfölbchen erhitzt und das sich entwickelnde Heliumgas von Wasserdampf und Kohlenäure befreit.

Eigenschaften.

Das Helium (*ἥλιος*, Sonne), ist ein farb- und geruchloses Gas, das erst vor kurzem (Frühjahr 1908) verflüssigt werden konnte (s. S. 47). Sein V.G. ist gleich 1,98, so daß es nächst dem Wasserstoff das leichteste aller Gase ist. Sein M.G. ist also gleich 3,96, und bei Annahme einatomiger Molekeln ist somit auch sein A.G. gleich 3,96. Im Wasser ist es nur sehr wenig löslich.

In chemischer Beziehung hat es sich bis jetzt als ebenso unwirksam erwiesen wie das kurz vorher entdeckte Argon. Seine Wertigkeit ist noch unbekannt.

Geschichtliches.

1868 entdeckte N. Lockyer mittels des Spektroskops das Helium in der den glühenden Sonnenball umgebenden Gashülle.

1882 wies Palmieri in einem lavahnlichen Auswürfling des Vesubs Helium spektroskopisch nach.

1891 machte Hillebrand darauf aufmerksam, daß das Uranpecherz und die ihm verwandten Mineralien beim Auflösen in Säuren oder auch beim bloßen Erhitzen Gas entwickeln, das er für Stickstoff hielt.

1895 (im März) gelang es Ramsay bei der Wiederholung der Hillebrandschen Versuche, aus dem Cleveitgase das Helium zu isolieren und seine Eigenschaften zu bestimmen.

### Krypton, Xenon, Neon.

(Kr = 82,28; X = 129,22; Ne = 20,05.)

Krypton.

Im Jahre 1898 wurden von Ramsay noch drei weitere neue Elemente in der atmosphärischen Luft entdeckt, denen er die Namen Krypton, Xenon und Neon gab.

Ramsay ließ flüssige Luft langsam bis auf einen kleinen Rest verdampfen. Das aus diesem Rußrückstand sich entwickelnde Gas befreite er vom Sauerstoff und Stickstoff und erhielt so ein Gas, in dem er bei der Spektraluntersuchung außer Argon zunächst in ziemlicher Menge ein neues Element mit bestimmt ausgeprägten physikalischen Eigenschaften entdeckte, das er Krypton, das „Verborgene“ (von *κρύπτω*, ich verberge), nannte. Das Krypton erwies sich ihm als ein einatomiges Gas, das sich als chemisch ebenso unwirksam zeigt wie Argon und Helium. Es siedet bei  $-151,7^{\circ}$ ; die kritische Temperatur liegt bei  $-72,5^{\circ}$ , und der kritische Druck beträgt 54,3 Atm. Es besitzt die Dichte 41,14 und das Atomgewicht 82,28.

Xenon.

In äußerst geringer Menge fand Ramsay (zusammen mit Travers) sodann in dem obigen Rußrückstand außer dem Krypton ein zweites neues Gas, das noch schwerer ist als das Krypton und den Namen Xenon (von *ξένος*, fremd, unbekannt) erhielt. Es siedet bei  $-109,1^{\circ}$ ; die kritische Temperatur beträgt  $+14,7^{\circ}$

und der kritische Druck 57,2 Atm. Seine Dichte ist gleich 64,61, sein Atomgewicht gleich 129,22.

Bald darauf gelang es Ramsay bei der Untersuchung der Frage, ob das Argon ein einheitlicher Körper sei oder nicht, aus diesem Gase noch einen neuen Körper abzuscheiden. Bei der Verflüssigung von Argon verdichtete sich nämlich der größte Teil der Gasmenge zu einer farblosen Flüssigkeit, reinem Argon, während ein vom Argon verschiedenes Gas unverdichtet zurückblieb.

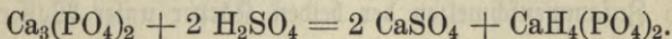
Dieses leicht flüchtige neue Gas, dessen Spektrum ein durchaus charakteristisches ist, erhielt den Namen Neon, das „Neue“ (von *νέος*, neu). Neon. Es kommt ihm die Dichte 10,025 und das Atomgewicht 20,05 zu.

Es bedarf noch weiterer Untersuchungen, um die Natur dieser neuen atmosphärischen Elemente klarzulegen.

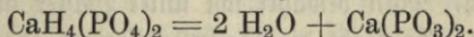
## 2. Phosphor, Phosphorus, P = 30,8.

Der Phosphor findet sich in der Natur ausschließlich in Verbindungen, Vor-  
besonders im phosphorsauren Kalk oder Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  kommt.  
(Phosphorit, Apatit). Durch dessen Verwitterung geht die Phosphorsäure in die Ackerkrume über, aus der die Pflanzen, namentlich die Körnerfrüchte, sie aufnehmen. Mit diesen gelangt sie in den Tierkörper, wo sie sich besonders in den Knochen ablagert. Außerdem kommt der Phosphor vor im Fleische, im Blute, im Gehirn, in der Milch, im Harn usw.

Man stellt den Phosphor aus Knochen dar. Diese werden zunächst Dar-  
gebrannt, um alle organischen Bestandteile zu zerstören. Dabei liefern stellung.  
100 kg frischer Knochen 50—55 kg weißgebrannter Knochen, die 84%  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  (und 10%  $\text{CaCO}_3$ ) enthalten. Die gebrannten Knochen werden zu einem groben Pulver zerkleinert und mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, wobei sich leicht lösliches zweifachsaures Calciumphosphat und schwer lösliches Calciumsulfat (Gips) bilden.

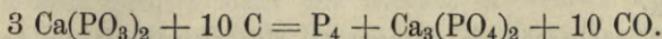


Die vom Gips abgeglichene saure Lösung wird in Bleipfannen bis zum B.G. W. 1,45 eingedampft, darauf mit Holzkohlenpulver gemischt und in gußeisernen Kesseln durch Erhitzen völlig getrocknet:



Calciummetaphosphat

Der Rückstand wird in Retorten aus feuerfestem Ton, deren Hals in Wasser taucht, auf helle Rotglut erhitzt, wobei das Salz  $\frac{2}{3}$  seines Gehaltes an Phosphor abgibt, der in Dampfform mit Kohlenoxyd, CO, entweicht:



Im kleinen kann man Phosphor darstellen, indem man Natriummetaphosphat,  $\text{NaPO}_3$ , mit Aluminiumpulver und Kieselsäure erhitzt:  
 $12 \text{NaPO}_3 + 10 \text{Al}_2 + 6 \text{SiO}_2 = 6 \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 10 \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{P}_4.$

Die Phosphordämpfe verdichten sich unter Wasser. Der rohe Phosphor wird durch Destillation aus gußeisernen Retorten gereinigt und, unter Wasser geschmolzen, in lange Glasröhren aufgesogen, in denen er zu Stangen erstarrt.

Zum Formen wendet man auch trichterförmige Gefäße an, die mit warmem Wasser umgeben sind und mit einem Hahne geschlossen werden können. Die Röhre des Trichters ist horizontal gebogen und ragt in einen Behälter hinein, der mit kaltem Wasser gefüllt ist. Öffnet man den Hahn, so fließt der geschmolzene Phosphor in die Röhre und erstarrt zu einem Zylinder, den man herauszieht.

Der Phosphor kommt in zwei allotropen Formen vor: a) als gewöhnlicher oder weißer Phosphor, b) als metallischer oder Hittorffscher (oder violetter) Phosphor.

Eigen-  
schaften. a) Der gewöhnliche oder weiße Phosphor ist ein starrer, farblos, zuweilen gelblichweißer, durchscheinender, wachsglänzender Körper, in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs, so daß er sich schneiden läßt. Er schmilzt (unter Wasser erhitzt) bei  $44,5^{\circ}$  und siedet bei etwa  $290^{\circ}$ . Spezifisches Gewicht = 1,8. Der Phosphor verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; in diesem Zustande feiner Zerteilung oxydirt er sich zu Phosphorigsäure-Anhydrid,  $P_2O_3$ , wobei er im Dunkeln leuchtet (daher sein Name, von  $\varphi\acute{\omega}\varsigma$ , Licht, und  $\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ , Träger). Auch in sauerstoffhaltigen Gasen zeigt er diese Eigenschaft. Gleichzeitig macht sich ein eigentümlicher, knoblauchartiger Geruch bemerklich, der wahrscheinlich von Ozon herrührt. Der Phosphor ist in Wasser und Alkohol unlöslich, dagegen löslich in Äther, ätherischen Ölen und besonders leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel. Aus den Lösungen kristallisiert er in diamantglänzenden Kristallen des regulären Systems. Aus der heißen Lösung des Phosphors in Schwefel, die durch Zusammenschmelzen der beiden Körper unter Wasser erhalten wird, kristallisiert er in Rhombendodekaedern. Der Phosphor ist sehr leicht entzündlich (bei  $60^{\circ}$ ), weshalb seine Behandlung große Vorsicht erfordert. Je feiner die Zerteilung des Phosphors ist, desto größer ist die Entzündlichkeit. Man bewahrt ihn unter Wasser auf und zerkleinert ihn unter Wasser. Er färbt die Wasserstoffflamme grün. In Luft oder Sauerstoff verbrennt er mit weißer, blendender Flamme zu  $P_2O_5$ , Phosphorsäure-Anhydrid. Auch mit andern Elementen verbindet er sich leicht, häufig unter Lichtentwicklung, so mit Chlor und mit Schwefel. Er ist sehr giftig.

Die Phosphordämpfe erzeugen die Phosphornekrose, welche die Zerstörung der Rieferknochen bewirkt.

b) Der metallische oder Hittorffsche Phosphor wird erhalten durch Schmelzen von farblosem Phosphor mit Blei in luftleeren, zu-

geschmolzenen Glasröhren. Das geschmolzene Blei löst nämlich bei höherer Temperatur Phosphor auf, der sich beim Erkalten in stark metallglänzenden, violetten, an der Luft unveränderlichen Kristallen (Rhomboidern) vom spezifischen Gewicht 2,34 (bei 15,5°) ausscheidet. Obwohl der metallische Phosphor eine fast ebenso große chemische Reaktionsfähigkeit besitzt wie der weiße, hat er sich in physiologischer Hinsicht als vollständig ungiftig erwiesen.

Der sog. „rote“ (oder „kristallinische“) Phosphor entsteht, wenn der gewöhnliche Phosphor längere Zeit dem Sonnenlichte ausgesetzt oder bei einer Temperatur von 240° und mehr in einer Atmosphäre von Kohlensäure-Anhydrid unter Luftabschluß einige Zeit erhitzt wird. Neuere Untersuchungen haben festgestellt, daß dieser im großen dargestellte „rote“ Handelsphosphor nichts anderes ist als eine feste Lösung des weißen Phosphors in dem metallischen, und daß seine Eigenschaften wesentlich von der Temperatur, bei der sich diese Lösung vollzieht, und von der Dauer des Erhitzens abhängig sind. Er ist ziemlich hart und spröde, scharlachrot bis braunrot, keineswegs amorph, sondern zeigt häufig kristallinische Struktur. Sein spez. Gewicht (2,1 bis 2,3) steigt mit der Dauer des Erhitzens bei der Darstellung. In chemischer Beziehung ist er träge. Er oxydiert nicht an der Luft und entzündet sich erst bei 255°. Er ist geruchlos, unlöslich in Äther, in Ölen und in Schwefelkohlenstoff, nicht leuchtend und nicht giftig.

A.G. = P = 30,8. B.G. = 61,6. Verb.G. = 10,27. M.G. = P<sub>4</sub> = 123,2 (vgl. S. 111).

Man wendet den Phosphor zur Darstellung der Phosphorsäure, als Rattengift, zur Herstellung der Streichzündhölzchen und anderer Zündkörper an. Anwendung.

Bei der Fabrikation der Zündhölzchen erhält man die Holzstäbchen durch Zerpalten von würfelförmigen Holzblöcken, welche die Länge eines Hölzchens haben. Als Zündmasse wendet man ein Gemenge von Leim oder arabischem Gummi mit Phosphor an, das in heißem Wasser aufgelöst wird. Als Zusatz dienen Sauerstoff abgebende Substanzen, z. B. Mennige, Braunerstein, Salpeter, chlorsaures Kalium, durch deren Sauerstoff der Phosphor der Zündmasse verbrennt, außerdem noch zuweilen ein Farbstoff. Die Holzstäbchen werden auf ein Brettchen nebeneinander gelegt, auf diese Schicht wiederum ein Brettchen mit Hölzchen usw., und die so belegten Brettchen werden aufeinander geschraubt. Die eingespannten Hölzchen taucht man mit dem vorstehenden Ende in geschmolzenen Schwefel und nach dessen Erstarren in die Zündmasse. Bei dem Gebrauche der Hölzchen entzündet sich durch die Reibung zunächst der Phosphor; dieser überträgt die Verbrennung auf den Schwefel, der endlich das Holz entzündet.

Die schwedischen oder Sicherheitszündhölzchen enthalten in ihrer Zündmasse keinen Phosphor, sondern ein Gemenge von Schwefelantimon und

Kaliumchlorat nebst einem Bindemittel. Auf der Reibfläche befindet sich eine Mischung von „rotem“ Phosphor, Schwefelkies, Glas und Leim. Die Fabrikation begann Sundström in Jönköping.

Durch Gesetz vom 10. Mai 1903 ist im Deutschen Reiche seit dem 1. Januar 1907 die Verwendung des giftigen weißen Phosphors zur Zündholzfabrikation verboten. Dafür hat aber die Regierung ein von Schwiening in Kassel vor einigen Jahren angegebenes Verfahren zur gefahrlosen Bereitung weißphosphorfreier Zündmasse käuflich erworben und den deutschen Zündholzfabrikanten zur Verfügung gestellt. Diese Schwieningsche Zündmasse setzt sich im wesentlichen aus „rotem“ Phosphor, chlorsaurem Kalium und bleisaurem Calcium (Calciumorthophosphat,  $\text{Ca}_2\text{PbO}_4$ ) zusammen. Das zuerst von Kassner in Münster (durch Erhitzen von Bleioxyd und Calciumcarbonat unter Luftzutritt) als ein gelblichrotes Pulver dargestellte Calciumorthophosphat dient hier als „Bremsmittel“, d. h. es verhütet ein zu rasches Abbrennen der Zündmasse. Diese deutschen Zündhölzchen haben vor den ebenfalls giftfreien schwedischen den Vorzug, daß sie an jeder Reibfläche entzündlich sind.

Ge-  
schicht-  
liches.

Der gewöhnliche oder weiße Phosphor wurde zuerst von Brandt in Hamburg 1669 aus dem Urin dargestellt. Kunkel veröffentlichte zuerst den Prozeß seiner Darstellung. Gahn und Scheele entdeckten 1769 in den Knochen die Phosphorsäure und stellten daraus Phosphor her. Den „roten“ Phosphor entdeckte v. Schrötter 1845; den metallischen erhielt Gittorf 1865. 1910 stellten E. Cohen und F. Die jr. fest, daß der „rote“ Phosphor eine feste Lösung des weißen in metallischem ist.

#### Versuche.

1. Ein Knochenstückchen wird, vor dem Zutritt der Luft geschützt, geglüht. Es entsteht schwarze Knochenkohle. Diese wird auf einem Platinblech weiß gebrannt zu Knochenerde.

2. Um den Phosphor im kleinen darzustellen, erhitzt man in einer Verbrennungsröhre, durch die langsam trockenes Wasserstoffgas strömt, vorsichtig ein Gemenge von 2,3 G. Aln käuflichen Aluminiumpulvers, 6 Aln  $\text{NaPO}_3$  (aus  $\text{NH}_4 \cdot \text{NaHPO}_4$  durch Glühen erhalten) und 2 Aln Rieselgur. Die Reaktion geht unter Sichterscheinung vor sich.

3. Man entzündet ein Stückchen Phosphor durch Reiben mit einem rauhen Körper.

4. Schmelzen von Phosphor unter Wasser in einem Probierröhrchen.

5. Läßt man einige Tropfen der Lösung des Phosphors in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier, oder was noch besser ist, auf

ausgeglühtes Asbestpapier fallen, so entzündet sich nach dem Verdunsten des Lösungsmittels der fein zerteilte Phosphor von selbst.

6. Um den Phosphor unter Wasser zu verbrennen, bringt man einige Stückchen in einen Stehkolben, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt ist, und erwärmt im Sandbade, bis der Phosphor geschmolzen ist. Auf den geschmolzenen Phosphor läßt man durch ein Glasrohr Sauerstoff strömen.

7. Durch Verbrennen des Phosphors in einem Schälchen (Fig. 65) erhält man das Phosphorsäure-Anhydrid, das sich an den Wänden einer übergestülpten, wohlgetrockneten Glasglocke als eine weiße, schneeartige Masse ansetzt.

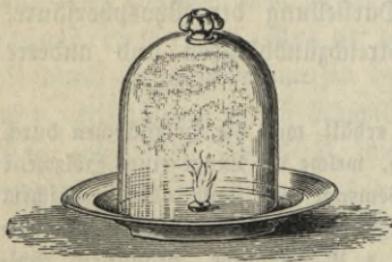


Fig. 65.

8. „Roter“ Phosphor wird auf folgende Weise dargestellt: In einer Retorte (Fig. 66, A), in deren Tubulus ein Thermometer und in deren Hals eine in Quecksilber tauchende Glasröhre mit einem vertikal absteigenden Schenkel von mindestens 80 cm Länge sich befinden, wird farbloser Phosphor auf  $240^{\circ}$  erhitzt. Vor Beginn des Versuches wird durch den Tubulus der Retorte so lange trockenes Kohlendioxyd eingeleitet, bis die Luft ausgetrieben ist.

9. Um bei gerichtlichen Gemischen Untersuchungen den Phosphor nachzuweisen, bedient man sich des von Mitscherlich angegebenen Verfahrens: die zu untersuchende Masse erhitzt man mit Wasser und etwas Schwefelsäure in einem Stehkolben (Fig. 67, A), an dem ein zweimal gebogenes Glasrohr b befestigt ist. Der absteigende Schenkel befindet sich in einem Glaszylinder B,

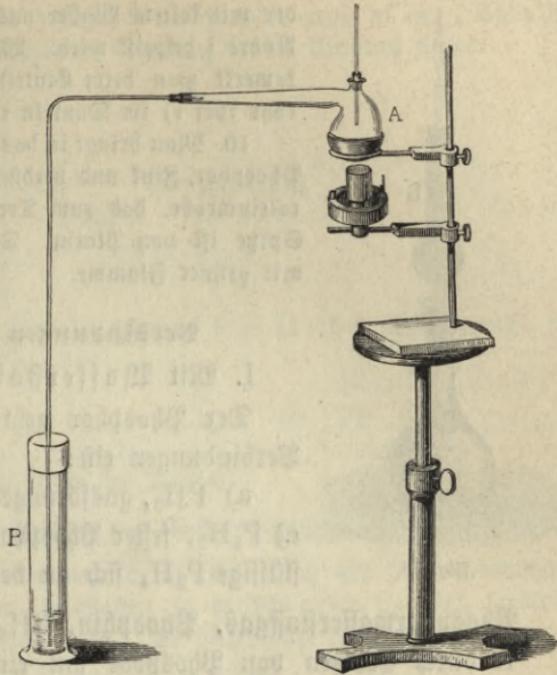


Fig. 66.

an dem ein zweimal gebogenes Glasrohr b befestigt ist. Der absteigende Schenkel befindet sich in einem Glaszylinder B,

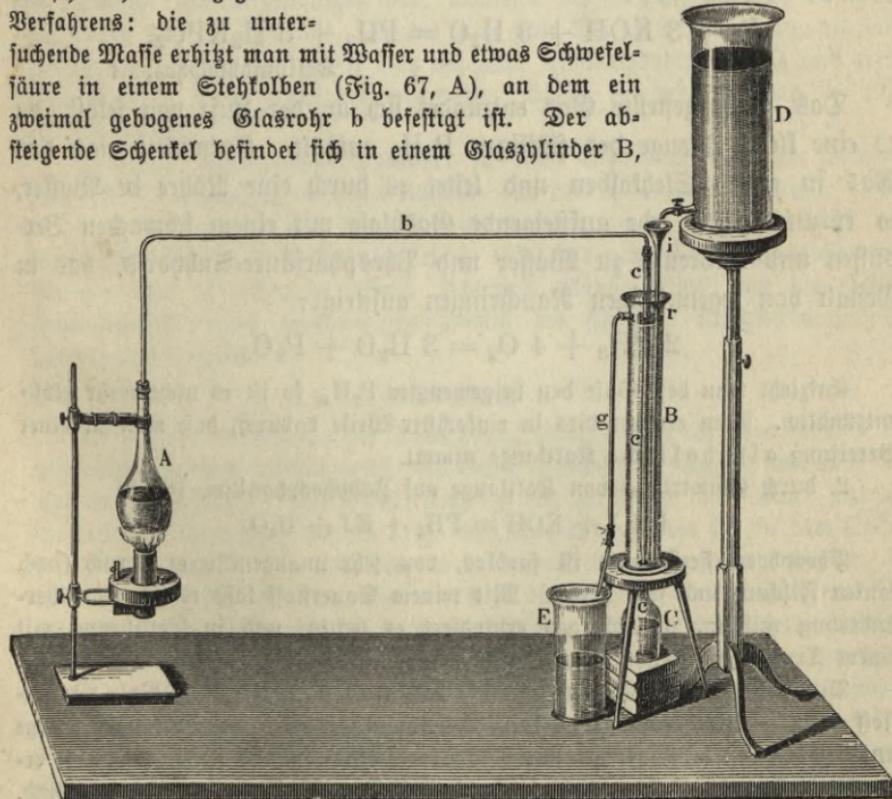


Fig. 67.

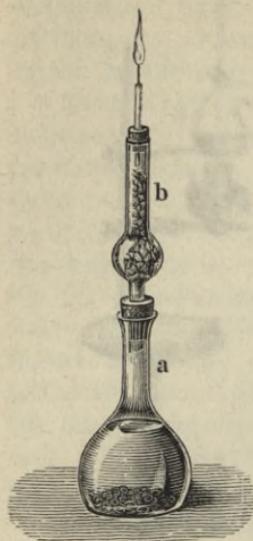


Fig. 68.

der mit kaltem Wasser aus dem Behälter D mittels der Röhre i gespeist wird. Wenn Phosphor vorhanden ist, bemerkt man beim Eintritt der Dämpfe in das Kühlrohr (bei r) im Dunkeln ein Leuchten.

10. Man bringt in das Fläschchen a (Fig. 68) etwas Phosphor, Zink und verdünnte  $H_2SO_4$ . b ist ein Chlorcalciumrohr, das zum Trocknen des Gases dient; die Spitze ist von Platin. Das Gas brennt, angezündet, mit grüner Flamme.

### Verbindungen des Phosphors.

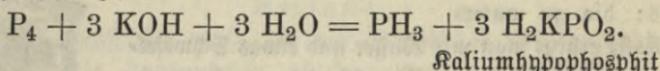
#### I. Mit Wasserstoff.

Der Phosphor geht mit dem Wasserstoff drei Verbindungen ein:

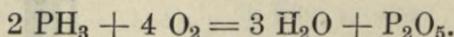
a)  $PH_3$ , gasförmiger, b)  $P_2H_4$ , flüssiger, und c)  $P_4H_2$ , fester Phosphorwasserstoff, von denen der flüssige  $P_2H_4$  sich an der Luft von selbst entzündet.

Phosphorwasserstoffgas, Phosphin,  $PH_3$ , stellt man dar:

1. durch Erhitzen von Phosphor mit einer Lösung von Kaliumhydroxyd (Kalilauge):

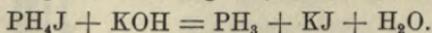


Das so dargestellte Gas entzündet sich an der Luft von selbst, da es eine kleine Menge des flüssigen  $P_2H_4$  enthält. Entwickelt man das Gas in einem Stehkolben und leitet es durch eine Röhre in Wasser, so entzündet sich jede aufsteigende Gasblase mit einem schwachen Verpuffen und verbrennt zu Wasser und Phosphorsäure-Anhydrid, das in Gestalt von regelmäßigen Rauchringen aufsteigt:



Entzieht man dem Gase den beigemengten  $P_2H_4$ , so ist es nicht mehr selbstentzündlich. Man erreicht dies in einfachster Weise dadurch, daß man zu seiner Bereitung a l k o h o l i s c h e Kalilauge nimmt.

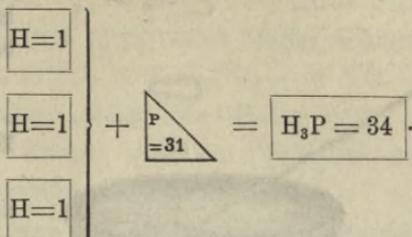
2. durch Einwirkung von Kalilauge auf Jodphosphonium,  $PH_4J$ :



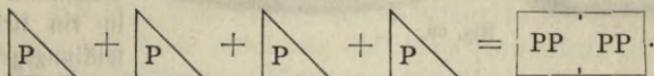
Phosphorwasserstoffgas ist farblos, von sehr unangenehmem Geruch (nach faulen Fischen) und sehr giftig. Mit reinem Sauerstoff läßt es sich ohne Veränderung mischen, in Chlorgas explodiert es heftig, und in Berührung mit einem Tropfen rauchender Salpetersäure fängt es Feuer.

Die volumetrische Analyse ergibt, daß in 1 Vol.  $PH_3$   $1\frac{1}{2}$  Vol. Wasserstoff enthalten sind, ebenso wie beim Ammoniakgas. Die Gewichtsanalyse zeigt an, daß 31 G. Ale Phosphor mit 3 G. Aln Wasserstoff und nicht, wie man erwarten sollte, 62 G. Ale Phosphor mit 3 G. Aln Wasserstoff verbunden sind. Das Volumgewicht des Phosphors ist = 62 (siehe S. 107). Man ist daher zu

der Annahme gezwungen, daß 1 Atom P nur halb so groß sei wie 1 Atom H, was in der nachfolgenden graphischen Gleichung seinen Ausdruck findet:



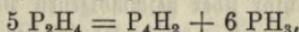
Wir erhalten alsdann das Atomgewicht  $P = 31$ , das Volumengewicht 62 und das Molekulargewicht  $P_4 = 124$ .



(Dieselbe Größe hat das Atom des Arsens.)

### Flüssiger Phosphorwasserstoff, $P_2H_4$ . Fester Phosphorwasserstoff, $P_4H_2$ .

1. Bringt man Phosphorcalcium (durch Einwirkung von Phosphordämpfen auf glühenden Kalk erhalten) in Wasser, so entsteht neben  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  farbloser flüssiger Phosphorwasserstoff,  $P_2H_4$ . Da dieser aber leicht zerfällt:



so entweicht selbstentzündliches Gas, während sich fester Phosphorwasserstoff als gelbes Pulver abscheidet. Wendet man statt Wasser Salzsäure an, die diese Zersetzung befördert, so erhält man ein nicht selbstentzündliches Gas und reichliche Mengen festen Phosphorwasserstoffs. Dieser entzündet sich an der Luft erst bei  $160^\circ$ .

2. Erhitzt man „roten“ Phosphor in einer Glasröhre und leitet trockenen Wasserstoff darüber, so entstehen ebenfalls alle drei Phosphorwasserstoffe.

Das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas wurde im Jahre 1783 von Gengembre entdeckt, und Pelletier erhielt 1790 das nicht selbstentzündliche durch Erhitzen von phosphoriger Säure. Thénard erkannte 1809, daß die Selbstentzündlichkeit durch beigemengten Dampf des flüssigen Phosphorwasserstoffs hervorgerufen werde.

Ge-  
schicht-  
liches.

### Versuche.

1. Bei der Darstellung des Phosphorwasserstoffs nach der oben unter 1 angegebenen Methode nimmt man nur wenig Phosphor; dagegen füllt man den Kolben (60 g fassend) fast vollständig mit Kalilauge an. Man setzt das Gasleitungsrohr c (Fig. 69, S. 112) nicht eher auf, als bis sich in dem Kolben Flämmchen zeigen. Der Stehkolben a wird im Sandbade gelinde erwärmt. Es ist anzuraten, das Auffangwasser etwas zu erwärmen, damit der übergeriffene Phosphor nicht erstarre und das Glasrohr verstopfe. Der Versuch verlangt Vorsicht.

2. In dem Stehkolben a (Fig. 69) erhitzt man ein Stückchen Phosphor mit einer konzentrierten Lösung von Kaliumhydroxyd in 80prozentigem Weingeist und leitet das sich entwickelnde Gas mittels der Röhre c in reine  $\text{HNO}_3$  von 1,34 B.G.W. Die aufsteigenden Gasblasen entzünden sich an der Oberfläche der Säure nicht. Setzt man aber zu der Säure einen oder höchstens zwei Tropfen rote rauchende Salpetersäure, so entzündet sich jede Gasblase von selbst.

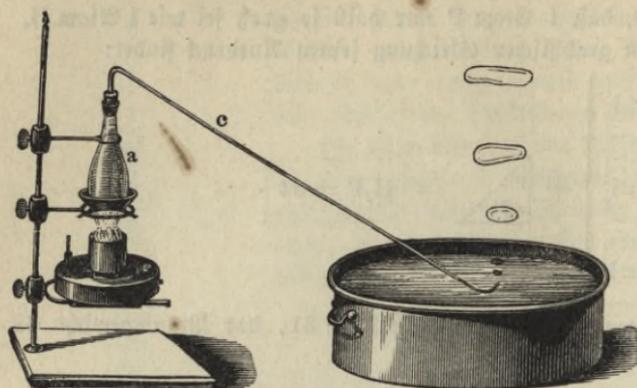


Fig. 69.

3. Zersetzung von Phosphorcalcium durch Wasser oder durch Salzsäure.

4. Erhitzen von „rotem“ Phosphor im Wasserstoffstrome.

5. Jodphosphonium wird in erbsengroßen Stücken, am besten mit kleinen Glasstücken gemischt, in ein kleines Entwicklungsgefäß ge-

bracht, dessen doppelt durchbohrter Kautschukpfropf ein Trichterrohr mit Kugel und Hahn und eine Gasleitungsröhre trägt. Läßt man aus der Kugelhöhre tropfenweise konzentrierte Kalilösung auf das Jodphosphonium fließen, so erhält man ohne alle Erwärmung einen ganz regelmäßigen Strom von  $\text{PH}_3$ .

## II. Mit Chlor, Brom und Jod.

Man leitet trockenes Chlor über geschmolzenen Phosphor. Dieser entzündet sich im Chlor (vgl. S. 23), und man erhält bei der Destillation eine farblose, an der Luft rauchende Verbindung,  $\text{PCl}_3$ , Phosphortrichlorid. Durch Einwirkung von Chlor auf  $\text{PCl}_3$  entsteht  $\text{PCl}_5$ , Phosphorpentachlorid. Die Verbindungen des Phosphors mit Cl, Br und J wendet man in der organischen Chemie an, um in manchen Verbindungen O durch Cl, Br oder J zu ersetzen.

## III. Mit Sauerstoff:

a)  $\text{P}_2\text{O}_5$ , Phosphorsäure-Anhydrid oder Phosphorpentoxyd

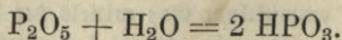
{	$\text{H}_3\text{PO}_4$ , Orthophosphorsäure,
	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ , Pyrophosphorsäure,
	$\text{HPO}_3$ , Metaphosphorsäure.

b)  $\text{P}_2\text{O}_3$ , Phosphorigsäure-Anhydrid oder Phosphortrioxyd;  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , Phosphorige Säure.

c) ( $\text{P}_2\text{O}$  unbekannt);  $\text{H}_3\text{PO}_2$ , Unterphosphorige Säure.

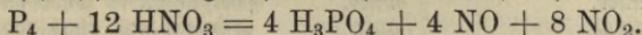
Phos-  
phor-  
pent-  
oxyd.

Phosphorsäure-Anhydrid, Phosphorpentoxyd,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , bildet sich beim Verbrennen des Phosphors in trockener Luft oder in trockenem Sauerstoff. Nimmt man die Verbrennung des Phosphors unter einer Glasglocke vor, so sammelt sich an den Wänden eine feste, weiße, schneeähnliche Masse, die begierig Wasser aus der Luft anzieht und sich in kaltem Wasser unter Zischen und starker Wärmeentwicklung löst, wobei Metaphosphorsäure entsteht:



$\text{P}_2\text{O}_5$  ist in der Glühhitze leicht flüchtig. Es findet im Laboratorium Verwendung als Trockenmittel für Gase.

**Orthophosphorsäure** oder gewöhnliche Phosphorsäure (Acidum phosphoricum),  $H_3PO_4$ , wird am einfachsten dargestellt, indem man („roten“) Phosphor mit gewöhnlicher starker Salpetersäure erhitzt:



Wenn auf weiteren Zusatz von Salpetersäure keine roten Dämpfe mehr entstehen, so dampft man die Flüssigkeit ein, um überschüssige Salpetersäure zu entfernen.

Im großen stellt man die Phosphorsäure aus Knochenasche dar. Man erhitzt diese längere Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, wobei Phosphorsäure in Lösung geht, während sich Gips,  $CaSO_4$ , abscheidet:  $Ca_3(PO_4)_2 + 3 H_2SO_4 = 3 CaSO_4 + 2 H_3PO_4$ . Dann filtriert man die Lösung, dampft das Filtrat stark ein und fällt den noch darin enthaltenen Kalk durch konzentrierte Schwefelsäure als Gips aus. Die so erhaltene Lösung kann von überschüssiger Schwefelsäure durch Erhitzen befreit werden, enthält aber noch Magnesium, das in geringer Menge in der Knochenasche vorkommt und nur schwierig zu entfernen ist.

Die Orthophosphorsäure ist sehr leicht löslich in Wasser, völlig geruchlos und von rein saurem Geschmack. Dampft man ein, bis sie genau die Zusammensetzung  $H_3PO_4$  hat, so erhält man eine sirupdicke Flüssigkeit, die sich mit der Zeit in eine kristallinische Masse verwandelt. Diese Umwandlung erleidet die sirupdicke Säure rasch, wenn man etwas von der bereits kristallisierten hinzufügt. Die reine, wasserfreie Säure kann bis  $160^\circ$  ohne Veränderung erhitzt werden; oberhalb dieser Temperatur gibt sie Wasser ab und geht bei  $213^\circ$  fast vollständig in Pyrophosphorsäure,  $H_4P_2O_7$ , über. Diese verwandelt sich beim Glühen unter weiterem Verlust von Wasser in Metaphosphorsäure,  $HPO_3$ .

Eiweiß in Lösung wird von der Säure  $H_3PO_4$  nicht gefällt. Salpetersaures Silber (Silbernitrat),  $AgNO_3$ , erzeugt in ihren Salzen gelbes  $Ag_3PO_4$ . Eine salmiathaltige Lösung von schwefelsaurem Magnesium (Magnesiumsulfat) gibt bei Gegenwart von Ammoniak einen weißen, kristallinischen Niederschlag ( $AmMgPO_4 + 6 aq.$ ) und molybdänsaures Ammonium, in  $HNO_3$  gelöst, einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium oder Ammoniumphosphormolybdat,  $12 MoO_3 + (NH_4)_3PO_4 + 6 H_2O$ , der in  $AmOH$  löslich ist.

Von den 3 Atomen H der Säure  $H_3PO_4$  können bei der Bildung der phosphorsäuren Salze (Phosphate) entweder 1 oder 2 oder alle 3 durch Metallatome

ersetzt werden:  $O = \overset{OH}{\underset{|}{P}} - OH$ . Man unterscheidet demnach: normale Phosphate,

z. B.  $Na_3PO_4$ ,  $Ca_3P_2O_8$ ; einfachsaure Phosphate, z. B.  $HN_3PO_4$ ,  $H_2CaPO_4$ ;

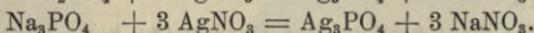
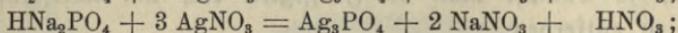
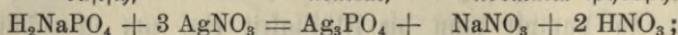
zweifelsaure Phosphate, z. B.  $H_2NaPO_4$ ,  $H_4CaP_2O_8 = Ca(H_2PO_4)_2$ .

$HN_3PO_4 + 12 aq.$  ist das unter dem Namen phosphorsaures Natrium im Handel vorkommende Salz.

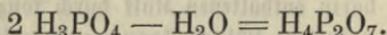
$HAmNaPO_4$  findet unter dem Namen Phosphorsalz bei Lötrohrversuchen häufig Anwendung.

Um die phosphorsauren Salze voneinander zu unterscheiden, setzt man zu ihrer Lösung  $\text{AgNO}_3$ . War diese

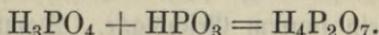
vor Zusatz:	nach Zusatz:	so enthielt sie:
sauer,	sauer,	zweifachsaures Phosphat;
neutral,	sauer,	einfachsaures Phosphat;
basisch,	neutral,	normales Phosphat —



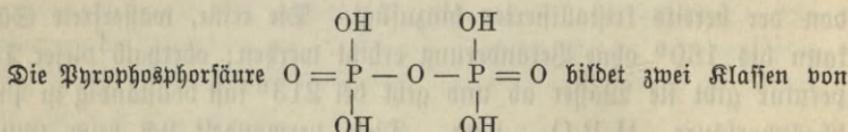
**Pyrophosphorsäure**,  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Wird die gewöhnliche Phosphorsäure längere Zeit auf  $213^\circ$  erhitzt, so geht sie, wie angegeben, in Pyrophosphorsäure über:



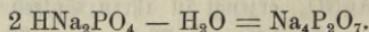
Dieselbe Säure entsteht auch, wenn man gewöhnliche Phosphorsäure und Metaphosphorsäure nach den Molekulargewichten mischt und auf dem Wasserbade erwärmt:



Sie stellt entweder eine weiche, glasartige Masse oder undurchsichtige, undeutliche Kristalle dar. Ihre wässrige Lösung geht beim Erhitzen in gewöhnliche Phosphorsäure über.



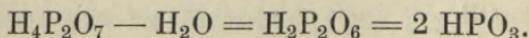
Salzen: normale und saure; in letzteren sind die Wasserstoffatome zur Hälfte durch Metallatome ersetzt. Das normale Natrium Salz wird erhalten, indem man das gewöhnliche phosphorsaure Natrium,  $\text{HN}_2\text{PO}_4$ , auf  $240^\circ$  erhitzt:



Das so erhaltene Salz löst sich in Wasser, ohne wieder in  $\text{HN}_2\text{PO}_4$  überzugehen.

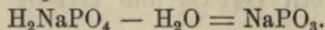
**Reaktionen.** Die Pyrophosphorsäure fällt Eiweißlösung nicht. In der Lösung von salpetersaurem Silber geben die Lösungen pyrophosphorsaurer Salze einen weißen Niederschlag von  $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ . Molybdänsaures Ammonium gibt keinen Niederschlag.

**Metaphosphorsäure**,  $\text{HPO}_3$ , erhält man durch Glühen der Pyrophosphorsäure:



Die so erhaltene Säure gesteht beim Erkalten zu einer weichen, klebrigen Masse, die an feuchter Luft zerfließt. Die im Handel vorkommende glasige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum glaciale*) ist eine natriumhaltige Metaphosphorsäure.  $\text{P}_2\text{O}_5$  bildet mit kaltem Wasser ebenfalls  $\text{HPO}_3$ ; diese wässrige Lösung von  $\text{HPO}_3$  geht langsam, beim Erhitzen aber rasch in  $\text{H}_3\text{PO}_4$  über, wobei sich nicht  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$  als Zwischenstufe bildet.

$\text{NaPO}_3$  wird erhalten, wenn man das zweifachsaure Natriumphosphat,  $\text{H}_2\text{NaPO}_4$ , zum Glühen erhitzt:



$\text{HPO}_3$  macht Eiweißlösung gerinnen, und die Lösungen ihrer Salze geben in einer Chlorbariumlösung sowie in einer Lösung von Silbernitrat einen weißen Niederschlag (von  $\text{BaP}_2\text{O}_6$  bzw.  $\text{AgPO}_3$ ). Reaktion-  
nen.

Die Phosphorsäure gehört zu den mineralischen Bestandteilen der Ackerkrume. Diese entsteht zunächst durch Verwitterung der Gebirgsarten, deren Zersetzungserzeugnisse ihre mineralischen (unverbrennlichen) Bestandteile bilden. Außerdem enthält die Ackerkrume noch organische (verbrennliche) Bestandteile. Die Hauptquellen der Phosphorsäure des Ackergrundes sind der Apatit und der Phosphorit, die wesentlich aus unlöslichem Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$ , bestehen. Die Umwandlung des unlöslichen  $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$  in lösliches Phosphat wird bewirkt durch die in der Ackerkrume befindlichen Ammoniumsalze (durch Verwesung stickstoffhaltiger Substanzen entstanden), durch die Säuren des Humus und durch Chlornatrium. Unter den Kulturgewächsen sind es besonders die Getreidearten, welche die Phosphorsäure aus dem Boden aufnehmen (Weizenasche enthält etwa 50% Phosphorsäure). Durch fortgesetzten Anbau solcher Pflanzen auf demselben Ackerboden wird von diesem eine größere Menge von Phosphorsäure verlangt, als er in dieser Zeit in löslichem Zustande, in dem die Pflanze die Säure wie überhaupt die mineralischen Nährstoffe nur aufzunehmen vermag, erzeugen kann. Man sucht diesen Mangel zu ersetzen durch Guano, Exkremente, von Vögeln (Harnsäure, Phosphorsäure mit Ammoniumsalzen), durch Knochen, die, gebrannt und mit Schwefelsäure behandelt, lösliche Phosphorsäure (Superphosphat) liefern, durch phosphorsäurehaltige Mineralien, z. B. Phosphorit, Osteolith, Estremadura, Koprolithe (versteinerte Exkremente vorweltlicher Tiere) und durch Phosphatmehl. Die deutsche Landwirtschaft zahlt für ihren Bedarf an Phosphorsäure jährlich mehr als 135 Millionen Mark. Bedeutung der  
Phosphor-  
säure für  
den  
Acker-  
bau.

1681 fand Boyle, daß beim Verbrennen des Phosphors ein saurer Körper entsteht; Marggraf erkannte 1740, daß dieser Körper Phosphorsäure ist, deren chemische Zusammensetzung Lavoisier ermittelte. Ge-  
sicht-  
liches.

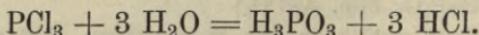
### Ver such e.

1. Darstellung des Phosphorsäure-Anhydrids,  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Fig. 65, S. 108).
2. Darstellung der gewöhnlichen Phosphorsäure. 1 G. XI „roten“ Phosphors wird mit 10 G. XI Salpetersäure von 1,2 B. G. W. in einer geräumigen tubulierten Retorte gelinde erwärmt. Die übergehende Salpetersäure fängt man in einer Vorlage auf, die beständig durch kaltes Wasser abgekühlt wird.
3. Ausführung der Reaktionen. Die Molybdänflüssigkeit (1 G. XI Molybdän-säure wird in 4 G. XI Ammoniakwasser gelöst, mit 15 G. XI Salpetersäure von 1,2 B. G. W. versetzt und nach mehrstündigem Stehen abfiltriert) ist ein sehr empfindliches Reagens auf gewöhnliche Phosphorsäure; nicht so empfindlich ist  $\text{AgNO}_3$ .

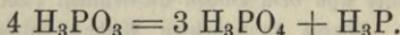
**Phosphorigsäure-Anhydrid, Phosphortrioxyd,  $\text{P}_2\text{O}_3$ .** Wird Phosphor einem langsamen Ströme trockener Luft unter gelindem Erhitzen ausgesetzt, so verbrennt er mit grünlicher Flamme; dabei entsteht das Phosphorigsäure-Anhydrid,  $\text{P}_2\text{O}_3$ , als eine weiße, sehr lockere, flockige,

sublimierbare Masse, die sich in Wasser unter starker Erhitzung löst. Die Lösung enthält neben  $\text{H}_3\text{PO}_2$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  viel  $\text{H}_3\text{PO}_3$ .

**Phosphorige Säure**,  $\text{H}_3\text{PO}_3$ , wird dargestellt, indem man  $\text{PCl}_3$ , Phosphortrichlorid, mit Wasser zersetzt:



Sie bildet sich auch (neben  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , der Unterphosphorsäure), wenn Phosphor an feuchter Luft unter Leuchten und Dämpfen sich langsam oxydiert, wobei Ozon,  $\text{N}_2\text{O}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  erzeugt werden. Aus ihrer konzentrierten Lösung scheidet sie sich kristallinisch aus. An der Luft oxydiert sie sich allmählich zu  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ; sie reduziert die Oxyde des Silbers und Quecksilbers zu Metall.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  ist giftig und hat einen scharfen, knoblauchartigen Geschmack. Bei starkem Erhitzen zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoffgas:



Die phosphorige Säure ist zweibasisch; es lassen sich nämlich von ihren drei Wasserstoffatomen nur eins oder zwei, nicht aber alle drei durch Metall-

atome ersetzen:  $\text{O} = \underset{\text{OH}}{\overset{\text{OH}}{\text{P}}} - \text{H}$  (das unmittelbar mit dem Phosphoratom verbundene Wasserstoffatom ist nicht ersetzbar); ihre Salze heißen Phosphite.

### Versuche.

1. Darstellung von  $\text{P}_2\text{O}_3$ . Ein Stückchen Phosphor wird in einer an einem Ende zu einer feinen Spitze ausgezogenen Glasröhre sehr gelinde erwärmt. An dem andern Ende der Röhre ist ein Glasrohr befestigt, das sie mit einem Aspirator in Verbindung setzt, so daß man einen langsamen Strom Luft überstreichen lassen kann. Der Phosphor verbrennt in dem Luftstrome zu  $\text{P}_2\text{O}_3$ .

2. Das Produkt der langsamen Oxydation des Phosphors erhält man nach der von Pelletier angegebenen Methode. Mehrere Glasröhren (a b, Fig. 70),

die bei b zu einer Spitze ausgezogen sind, bringt man in einen Glastrichter, steckt in jede eine Phosphorstange und setzt den Trichter auf eine Flasche, die etwas Wasser enthält. Darüber wird eine oben offene Glasglocke gestülpt. In der Flasche sammelt sich eine sirupdicke Lösung an, die nach Pagels als ein Gemisch von  $\text{H}_3\text{PO}_3$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  angesehen wurde, bis Salzer zeigte, daß sie außerdem noch die Verbindung  $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ , Unterphosphorsäure, enthält. Wenn

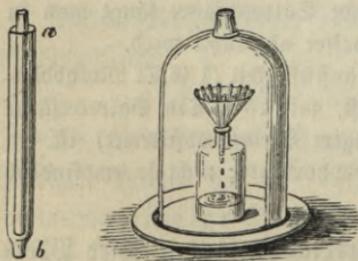
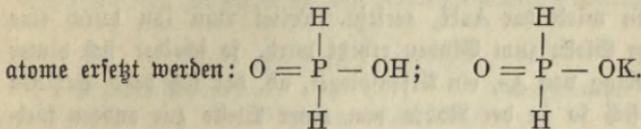


Fig. 70.

man die eine Hälfte der sauren Flüssigkeit mit  $\text{NaOH}$  neutralisiert und die andere Hälfte zusetzt, so erhält man das schwer lösliche Salz  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ .

**Unterphosphorige Säure**,  $H_3PO_2$ . Bei der Darstellung des Phosphorwasserstoffs,  $PH_3$ , wurde  $H_2KPO_2$ , unterphosphorigsaures Kalium (Kaliumhypophosphit), ein Salz der unterphosphorigen Säure,  $H_3PO_2$ , erhalten. Wendet man statt des Kaliumhydroxyds Bariumhydroxyd,  $Ba(OH)_2$ , an, so entsteht unterphosphorigsaures Barium (Bariumhypophosphit), aus dem man mit Schwefelsäure unter Bildung von Bariumsulfat die unterphosphorige Säure,  $H_3PO_2$ , ausscheiden kann. Beim Abdampfen im Wasserbade liefert sie eine farblose, saure, sirupdicke Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen in Phosphorsäure,  $H_3PO_4$ , und Phosphorwasserstoff,  $PH_3$ , zerfällt wird. Aus Lösungen der Gold-, Silber- und Quecksilbersalze scheidet sie die Metalle ab.  $H_3PO_2$  ist einbasisch; von den drei Wasserstoffatomen, die sie enthält, kann nur eins durch Metall-



Die Säure wurde 1826 von Dulong entdeckt.

Ge-  
sicht-  
liches.

### 3. Arsen, Arsenicum, As = 74,40.

Das Arsen findet sich gediegen unter dem Namen Scherbenkobalt, meist jedoch in Verbindung mit andern Elementen und als Beimengung in vielen Erzen, besonders im:

Vor-  
kommen.

Arsen kies,  $FeAsS$ , Arsenitalkies,  $Fe_2As_3$ , Realgar,  $As_2S_3$ , Opperment,  $As_2S_3$ , Speiskobalt,  $CoAs_2$ , Glanzkobalt,  $CoAsS$ , Kupfernichel,  $NiAs$ , sowie in den Fahlerzen.

Da das Arsen in Quellen und in der Ackererde, wenn auch in geringer Menge, nachgewiesen ist, so gehört es zu den verbreiteten Elementen.

Zur Darstellung des reinen Arsens sublimiert man ein inniges Gemenge von Arsenoxyd,  $As_2O_3$ , und Kohle. Das im Handel vorkommende Arsen ist entweder Scherbenkobalt oder das aus dem Arsenkies durch Sublimation gewonnene, das den Namen Fliegenstein führt. (Arsenkies wird in tönernen Röhren erhitzt und das übergehende metallähnliche Element in Vorlagen aufgefangen.)

Gewin-  
nung.

Das Arsen ist spröde, stahlgrau und glänzend. Es kristallisiert in spitzen Rhomboedern; spezifisches Gewicht = 5,7. Beim Erhitzen verflüchtigt es sich, ohne zu schmelzen, und verdichtet sich beim Erkalten zu Kristallen. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit bläulich-weißer Flamme zu Arsenoxyd unter Entwicklung eines unangenehmen, knoblauchartigen Geruchs, der von der Bildung eines Arsensuboxyds herrühren soll. Das Arsen sowie alle seine Verbindungen sind giftig.

Eigen-  
schaften.

Es wurde zuerst von Brandt, 1733, aus der arsenigen Säure dargestellt.

Ge-  
sicht-  
liches.

#### Verbindungen.

**Arsenwasserstoff**,  $AsH_3$ , bildet sich, wenn eine Sauerstoffverbindung des Arsens mit Zink und mit verdünnter  $H_2SO_4$  zusammenkommt;

Dar-  
stellung.

er ist dann mit Wasserstoff gemengt. Man erhält ihn rein durch Übergießen einer Legierung von Zinn und Arsen mit verdünnter  $H_2SO_4$ .

Er ist ein farbloses, unangenehm riechendes, äußerst giftiges, sehr gefährliches, leicht entzündliches Gas, das mit bläulichweißer Flamme zu  $As_4O_6$  und  $H_2O$  verbrennt. Kühlt man die Flamme durch eine Scherbe von echtem Porzellan ab, so setzt sich darauf Arsen in glänzend schwarzbraunen Flecken, bei dünnen Lagen in braunen Flecken ab. Diese werden beim Betupfen mit einer Lösung von unterchlorigsaurem Natrium gelöst. Schwefelammonium,  $AmSH$ , färbt die Flecken gelb.

Auch beim Erhitzen wird der  $AsH_3$  zersetzt. Leitet man ihn durch eine Glasröhre, die an einer Stelle zum Glühen erhitzt wird, so scheidet sich hinter dieser ein spiegelnder Ring von  $As$ , ein Arsen Spiegel, ab, der sich beim Erhitzen leicht verflüchtigt und sich so in der Röhre von einer Stelle zur andern fort-treiben läßt (Arsenprobe von Marsh). Man leitet alsdann trockenes  $H_2S$  durch die Röhre und erhitzt den Spiegel mit einer Spirituslampe gegen die Richtung des Gasstromes; der Spiegel färbt sich gelb, es entsteht Schwefelarsen. Trockenes  $HCl$  greift dieses nicht an; dagegen löst Ammoniakwasser es sofort auf.

Läßt man  $AsH_3$  in eine Lösung von  $AgNO_3$  strömen, so wird metallisches Silber ausgeschieden.

**Zusammen-**  
**setzung**  
**der**  
**Arsen-**  
**molekel.**

Das Volumgewicht des Arsenwasserstoffgases ist nach Dumas annähernd gleich 39, das Molekulargewicht also 78. Demnach ist das Atomgewicht des Arsens nicht größer als 75. Das Volumgewicht des Arsendampfes ist aber bei  $860^\circ$  (nach Deville und Troost) gleich 150, sein Molekulargewicht also gleich 300, woraus hervorgeht, daß die Molekeln des Dampfes je aus vier Atomen bestehen.

**As<sub>4</sub>O<sub>6</sub>.**  
**Gewinn-**  
**nung.**

**Arsenigsäure-Anhydrid, Arsenoxyd,  $As_4O_6^*$ .** Das Arsenoxyd wird wegen seiner mannigfaltigen Anwendung im großen auf den sog. Arsenik-hütten durch Röstten arsenhaltiger Erze (Arsenies und arsenhaltiger Kobalt- und Nickelzerze) gewonnen. Die entstehenden Dämpfe leitet man in Kanäle oder Kammern (Giftgänge), wo das Arsenoxyd sich in Gestalt eines kristallinischen Pulvers absetzt, das man Giftmehl nennt. Durch eine zweite Sublimation in eisernen Röhren kann das reine  $As_4O_6$ , indem man die Abkühlung verlangsamt, als glasige, amorphe Masse (Arsenikglas) gewonnen werden. Bei längerem Liegen wird diese undurchsichtig, weiß, porzellanartig und zeigt dann wieder kristallinisches Gefüge.

**Eigen-**  
**schaften.**

Von den beiden allotropen Formen des Arsenoxyds ist die glasige in Wasser weniger schwer löslich als die kristallinische. Bei  $200^\circ$  verflüchtigt sich Arsenoxyd zu einem farb- und geruchlosen Dampfe. Sublimiert man es in einer Glasröhre, so bilden sich glänzende, reguläre Oktaeder. War die erhitzte Menge sehr gering, so wendet man zur Erkennung der Kristalle das Mikroskop an. Salzsäure löst  $As_4O_6$

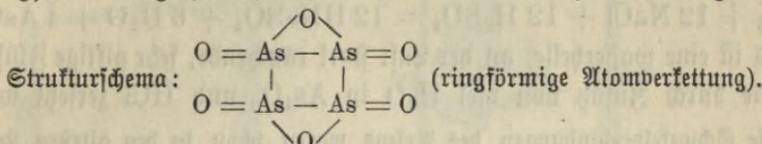
\* Früher: Arsenrioxyd,  $As_2O_3$ .

leicht auf, ebenso KOH, NaOH und Ammoniakwasser. Beim Glühen mit Kohle wird  $As_4O_6$  sehr leicht zu Arsen reduziert.

Das Arsenoxyd führt auch den Namen „Arsenit“ oder „weißer Arsenit“.

Das  $As_4O_6$  ist eines der heftigsten Gifte; gleichwohl kann sich der Mensch an seinen Gebrauch bis zu einem gewissen Grade gewöhnen. So gibt es in Steiermark und Kärnten Leute, die ohne Nachteil für ihre Gesundheit, mit sehr kleinen Mengen anfangend, täglich bis 0,2, ja bis 0,7 g Arsenit zu sich nehmen. Daß die Pferde bei Darreichung kleiner Mengen Arsenit ein gutes Aussehen erhalten, ist bekannt.

Als Gegenmittel bei Arsenitvergiftungen wendet man frisch gefälltes Eisenhydroxyd oder Magnesia an, mit denen die Säure unlösliche Verbindungen eingeht.



Von der arsenigen Säure,  $H_3AsO_3$ , sind nur Salze bekannt; man bezeichnet diese als Arsenite.

Man verwendet den Arsenit in der Rattendruckerei, in der Glasfabrikation, zur Bereitung von Farben, z. B. des Schweinfurter Grüns, in der Medizin, als Rattengift, zur Konservierung zoologischer Präparate (Wickersheimer'sche Flüssigkeit).

Arsensäure,  $H_3AsO_4$ , erhält man durch Erhitzen von  $As_4O_6$  mit  $HNO_3$  und Abdampfen der Lösung; aus konzentrierter wässriger Lösung scheidet die Säure sich kristallinisch ab. Sie entspricht der Orthophosphorsäure, ist dreibasisch und bildet drei Reihen von Salzen, die man Arseniate nennt.

Arsensäure-Anhydrid, Arsenpentoxyd,  $As_2O_5$ . Beim Erhitzen gibt die Arsenensäure Wasser ab und geht in das Anhydrid,  $As_2O_5$ , über; dieses zerfällt bei starkem Glühen in Sauerstoff und  $As_4O_6$ .

Bis vor einiger Zeit diente die Arsenensäure bei der Bereitung von Fuchsin als Oxydationsmittel; sie ist jedoch jetzt durch nicht giftige Oxydationsmittel fast ganz verdrängt.

Zweifach Schwefelarsen, Arsendisulfid,  $As_2S_2$ , kommt im Mineralreiche als Realgar in rubinroten Kristallen vor. Künstlich wird es durch Zusammenschmelzen von As und S als eine braunrote Masse erhalten. Man benutzt es als Farbe und in der Feuerwerkerei zur Herstellung des Weißfeuers.

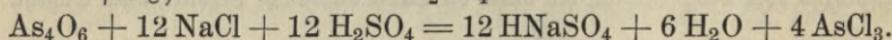
Dreifach Schwefelarsen, Arsentrisulfid,  $As_2S_3$ , findet sich im Mineralreiche und wird wegen seiner schön gelben Farbe als Muripigment, Operment, Kaufgelb bezeichnet. Beim Einleiten von  $H_2S$  in eine Lösung von  $As_4O_6$  (angefäuert mit HCl) entsteht ein zitronen-

gelber Niederschlag von  $As_2S_3$ , der in kausischen Alkalien und Schwefelalkalilien löslich ist\*.  $As_2S_3$  wird als Malerfarbe verwendet.

Wird der getrocknete Niederschlag von  $As_2S_3$  mit Chantalium und Soda innig vermengt und in einem Strome von  $CO_2$  erhitzt, so entsteht ein Arsenpiegel.

**Fünffach Schwefelarsen, Arsenpentasulfid,  $As_2S_5$ .** Leitet man  $H_2S$  in eine Lösung von Kaliumarseniat,  $K_3AsO_4$ , so entsteht  $K_3AsS_4$ , Kaliumsulfarseniat; durch  $HCl$  wird dann das gelbe  $As_2S_5$  unter Entwicklung von  $H_2S$  gefällt.

**Arsenichlorid,  $AsCl_3$ ,** entsteht durch Destillation eines Gemenges von Arsenoxyd mit  $NaCl$  und  $H_2SO_4$ :



Es ist eine wasserhelle, an der Luft stark rauchende, sehr giftige Flüssigkeit, die durch Zusatz von viel  $H_2O$  in  $As_4O_6$  und  $HCl$  zerlegt wird.

Die Schwefelverbindungen des Arsens waren schon in den ältesten Zeiten bekannt und wurden als Heilmittel und als Farbstoffe angewendet. Geber entdeckte im 8. Jahrhundert den weißen Arsenik.

#### $As_4O_6$ .

- Reaktion. 1.  $H_2S$  färbt die Lösung von  $As_4O_6$  gelb; nach Zusatz von  $HCl$  entsteht ein zitronengelber Niederschlag von  $As_2S_3$ , löslich in  $AmSH$  und (im Gegensatz zu  $Sb_2S_3$ ) in Ammoniakwasser und in Ammoniumcarbonat.
2. Die Alkalien lösen  $As_4O_6$  auf.
3.  $AgNO_3$  gibt keinen Niederschlag; bei vorsichtiger Neutralisation mit Ammoniakwasser fällt gelbes  $Ag_3AsO_3$  aus.
4.  $CuSO_4$  gibt in der mit Ammoniakwasser neutralisierten Lösung einen gelbgrünen Niederschlag.
5. Auf glühende Kohle geworfen, gibt  $As_4O_6$  Knoblauchgeruch.
6. Arsenprobe nach Marsh.
7. Mit Kohle erhitzt, gibt  $As_4O_6$  einen Spiegel.

#### $As_2O_5$ .

1.  $H_2S$  gibt anfangs keinen Niederschlag, später eine gelbliche Trübung. ( $H_2S$  reduziert zunächst  $As_2O_5$  zu  $As_4O_6$  und fällt dann  $As_2S_3$  aus.)
2. Die Alkalien lösen  $As_2O_5$  auf.
3.  $AgNO_3$  gibt einen rotbraunen Niederschlag.
4.  $CuSO_4$  fällt blaues arsenfaures Kupfer (Kupferarseniat).
- 5., 6. und 7. wie bei  $As_4O_6$ .

#### Versuche.

1. In dem Marsh'schen Apparate, Fig. 71, ist a die Gasentwicklungsflasche, in der sich Zink und verdünnte  $H_2SO_4$  befinden; c eine mit Baumwolle und

\* Wichtig für die Analyse ist die Löslichkeit der Arsenulfide sowie der Antimon- und der Zinnulfide in Schwefelalkalilien; es entstehen alsdann Salze der im freien Zustande nicht bekannten Sulfoäuren (z. B.  $H_3AsS_3$ , sulfarsenige Säure, und  $H_3AsS_4$ , Sulfarsensäure). Diese Sulfoalze [z. B.  $K_3AsS_3$ ,  $K_3SbS_4$ ,  $(NH_4)_2SnS_3$ ] liefern, mit Salzsäure versetzt, wieder die betreffenden Sulfide.

Chlorcalcium gefüllte Röhre zum Trocknen der Gase; d eine schwer schmelzbare Röhre von bleifreiem Glase, deren Querschnitt 1 cm im Durchmesser hat. Man bringt eine saure oder neutrale Auflösung von Arsenoxyd (oder eines arsenigsauren Salzes) oder von Antimonoxyd in die Gasentwicklungsflasche, um Arfen-

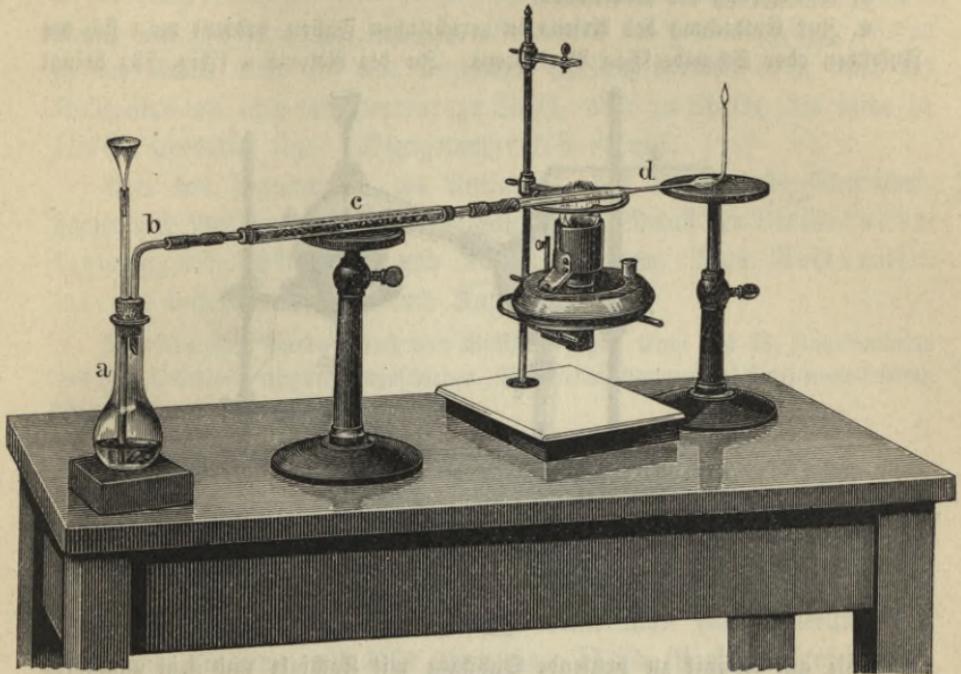


Fig. 71.

oder Antimonwasserstoff (vgl. S. 123) zu entwickeln. Bringt man die Sauerstoffverbindungen beider Elemente gleichzeitig in die Flasche, so verfährt man in folgender Weise:

Man erhitzt die Röhre, durch welche das Gas strömt, an mehreren Stellen zum Glühen, besonders unmittelbar vor den verengten Stellen, wie es in der Fig. 71 angedeutet ist, um sich mehrere möglichst starke Spiegel zu verschaffen. Einen Spiegel trennt man ab, um zu zeigen, daß davon ein Teil im



Fig. 72.

Wasserstoffstrome durch Erhitzen in der Röhre von einer Stelle zur andern fortgetrieben werden kann (Arsenspiegel sind leicht, Antimonspiegel schwer flüchtig). Alsdann leitet man über die übrigen Spiegel einen schwachen Strom von gewaschenem, trockenem  $H_2S$ , während man die Röhre in einer dem Gasstrome entgegengesetzten Richtung mit einer Weingeistlampe erhitzt. War nur Arsen zugegen, so bildet sich gelbes Schwefelarsen; war nur Antimon vorhanden, so entsteht orangerotes oder schwarzes Schwefelantimon; bei Abwesenheit beider Elemente legen sich ihre Sulfide so nebeneinander, daß das Schwefelarsen als das flüchtigere sich immer vor dem minder flüchtigen Schwefelantimon befindet. Bläht man jetzt durch die Röhre trockenes Chlorwasserstoffgas strömen,

so verschwindet das Schwefelantimon, und das gelbe Schwefelarsen bleibt zurück, das in Ammoniakwasser löslich ist.

2. Man erhitzt in einem ausgezogenen Glasröhrchen (Fig. 72) Arsenoxyd zusammen mit einem frisch ausgeglühten Kohlenplitterchen (Arsenspiegel).

3. Ausführung der Reaktionen.

4. Zur Entdeckung des Arsens in gerichtlichen Fällen bedient man sich des Tyfeschens oder Schneiderschen Verfahrens. In die Retorte a (Fig. 73) bringt

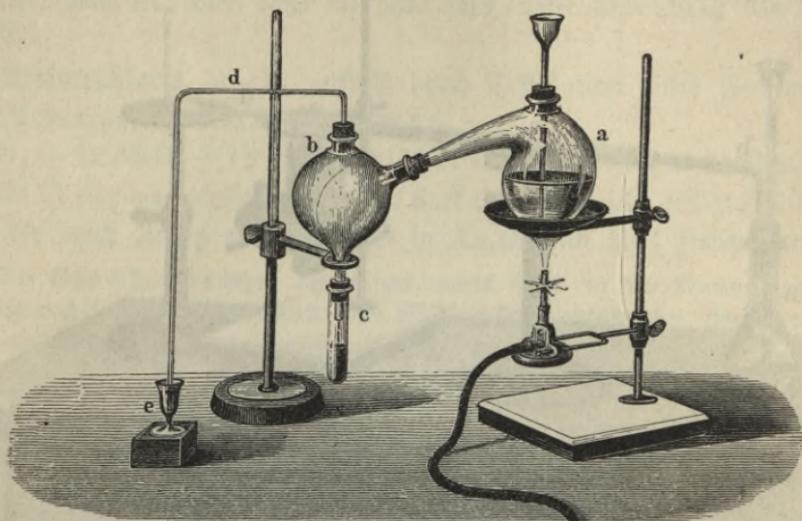


Fig. 73.

man die auf Arsenit zu prüfende Substanz mit Kochsalz und setzt allmählich  $H_2SO_4$  zu. Bei gelindem Erhitzen sammelt sich der größte Teil des entstandenen Chlorarsens in c, der Rest in dem Gefäße e, das mit  $HCl$  gefüllt ist.

#### 4. Antimon, Stibium, $Sb = 119,3$ .

**Vor-** Das Antimon findet sich gediegen in der Natur; häufiger jedoch, **kommen.** mit Schwefel verbunden, im Antimonglanz oder Grauspießglanz,  $Sb_2S_3$ , der schon von Plinius unter dem Namen Stibium erwähnt wird.

**Gewin-** Man trennt das  $Sb_2S_3$  von der Gangart durch den Saigerprozeß. Das **nung.**  $Sb_2S_3$  ist bei einer niedrigeren Temperatur schmelzbar als die Beimengungen. Man erhitzt daher das Erz in vertikal stehenden tönernen Röhren und fängt die absaigernde Schwefelverbindung in Tiegeln auf. Das so erhaltene graphitfarbene  $Sb_2S_3$  kommt in den Handel unter dem Namen Antimonium crudum. Man gewinnt das Antimon aus dem Schwefelantimon, indem man dieses röstet und das so erhaltene Oxyd mit Kohle und Soda reduziert, oder indem man es mit Eisen erhitzt, wobei sich Schwefeleisen bildet.

**Eigen-** Das Antimon ist ein metallähnliches, glänzendes, bläulichweißes, **schaften.** großblättriges Element, das in Rhomboedern kristallisiert und dem Arsen isomorph ist. Die kristallinische Struktur gibt sich auf der Oberfläche der im Handel vorkommenden Brote durch farnkrautähnliche Figuren zu erkennen (regulus Antimonii stellatus, Spießglanzkönig).

Es ist sehr spröde und läßt sich im Mörser leicht zu Pulver zerreiben. Schmelzpunkt:  $425^{\circ}$ . Spezifisches Gewicht = 6,7. In der Weißglüh-  
 hitze ist es flüchtig. Bei gewöhnlicher Temperatur oxydiert es sich nicht  
 an der Luft; dagegen gibt es, an der Luft erhitzt, einen starken weißen  
 Rauch von Antimonoxyd,  $Sb_4O_6$ . Verdünnte  $HCl$  und  $H_2SO_4$  wirken  
 in der Kälte nicht auf das Antimon;  $HNO_3$  oxydiert es je nach der  
 Konzentration und Temperatur zu  $Sb_4O_6$  oder zu  $Sb_2O_5$ , die beide in  
 $HNO_3$  unlöslich sind. Königswasser löst es auf.

Von den Legierungen des Antimons, das die Metalle glänzender,  
 härter und spröder macht, ist die wichtigste das Metall der Buchdrucker-  
 Lettern mit 80% Blei und 20% Antimon. Das Britannia-  
 metall besteht aus Zinn und Antimon.

Legie-  
 rungen.

Das Antimon wurde zuerst von Basilus gegen Ende des 15. Jahrhunderts  
 aus dem Schwefelantimon ausgeschieden. Die Verbindungen des Antimons lehrten  
 Berzelius und Proust kennen.

Ge-  
 schicht-  
 liches.

### Verbindungen.

**Antimonwasserstoff,  $H_3Sb$ .** Übergießt man Zink mit verdünnter  
 Schwefelsäure und setzt die Lösung eines Antimonosalzes (z. B. des  
 Antimonchlorids) hinzu, so entsteht ein Gemenge von H und  $H_3Sb$ .  
 Auch erhält man Antimonwasserstoff, wenn man eine Legierung von  
 Zink und Antimon mit  $HCl$  übergießt.  $H_3Sb$  ist ein farbloses Gas,  
 das mit grünlichweißer Flamme und starkem Rauche zu Antimonoxyd  
 und Wasser verbrennt. Es riecht ekeleregend und schmeckt höchst un-  
 angenehm. Hält man in die Flamme eine Porzellanscherbe, so entstehen  
 darauf sammet-schwarze, nicht glänzende Flecken von Antimon; nur wenn  
 sie sehr dünn sind, haben sie Glanz. Sie werden durch eine Lösung  
 von  $NaClO$  nicht angegriffen.  $AmSH$  färbt die Flecken orangerot.  
 Wenn man  $H_3Sb$  durch eine glühende Glasröhre leitet, so zerfällt es  
 in Wasserstoff und Antimon. Dieses setzt sich als schwarzer oder braun-  
 schwarzer Spiegel an, der viel schwerer flüchtig ist als der Arsen-  
 spiegel. Läßt man über den Antimonspiegel einen langsamen Strom von trockenem  
 $H_2S$  gehen, während man den Anflug erhitzt, so entsteht orangefarbiges  
 oder schwarzes Schwefelantimon, das durch einen überstreichenden Strom  
 von  $HCl$  vollständig entfernt wird.

Leitet man  $H_3Sb$  in eine Lösung von  $AgNO_3$ , so scheidet sich schwarzes  
 Silberantimonid,  $SbAg_3$ , aus.

**Antimonoxyd, Antimonigsäure-Anhydrid,  $Sb_4O_6^*$ .** Wenn Antimon  
 an der Luft verbrannt wird, so entsteht ein weißes, kristallinisches, giftiges

\* Früher: Antimontrioxyd,  $Sb_2O_3$ .

Pulver von der Zusammensetzung  $Sb_4O_6$ . Dasselbe Oxyd kann durch Behandlung des Metalls mit verdünnter Salpetersäure dargestellt werden; es besitzt vorwiegend basischen Charakter.

Man unterscheidet Antimonosalze, die sich vom Antimonhydroxyd,  $Sb(OH)_3$ , ableiten, und Antimonylsalze, die sich vom Antimonylhydroxyd,  $SbO \cdot OH$ , herleiten lassen, und zwar dadurch, daß man die Hydroxylgruppe  $OH$  durch Säurereste ersetzt. So bezeichnet man  $Sb_2(SO_4)_3$  als Antimonsulfat und  $(SbO)_2SO_4$  als Antimonylsulfat.

**Antimon säure-Anhydrid, Antimonpentoxyd,  $Sb_2O_5$ ; Orthoantimon säure,  $H_3SbO_4$ ; Pyroantimon säure,  $H_4Sb_2O_7$ ; Metantimon säure,  $HSbO_3$ .**

Die Metantimon säure entsteht, wenn man metantimon saures Kalium,  $KSbO_3$ , mit  $HNO_3$  digeriert.  $KSbO_3$  wird durch Glühen von Antimon mit  $KNO_3$  erhalten.

Wird das metantimon saure Kalium,  $KSbO_3$ , längere Zeit mit überschüssigem Kaliumhydroxyd erhitzt, so geht es in pyroantimon saures Kalium,  $K_4Sb_2O_7$ , über, das durch Zusatz von viel Wasser in freies  $KOH$  und saures pyroantimon saures Kalium,  $H_2K_2Sb_2O_7$ , zerlegt wird. Letzteres ist ein empfindliches Reagens auf Natriumsalze, indem es aus deren Lösung saures pyroantimon saures Natrium,  $H_2Na_2Sb_2O_7$ , als weißen Niederschlag fällt. Übergießt man Antimonpentachlorid mit Wasser, so bildet sich die weiße Pyroantimon säure (früher Metantimon säure genannt),  $H_4Sb_2O_7$ . Durch Erhitzen der Pyro- und der Metantimon säure erhält man  $Sb_2O_5$  als gelbes Pulver, und durch Glühen von  $Sb_2O_5$  entsteht  $Sb_2O_4$  (=  $SbO_4Sb$ ), antimon saures Antimon oder Antimontetroxyd.

**Dreifach Schwefelantimon, Antimontrisulfid,  $Sb_2S_3$ ,** erhält man als orangefarbenes, amorphes Pulver, wenn man  $H_2S$  in eine saure Lösung von Antimonoxyd leitet; der Niederschlag ist in  $AmSH$  löslich.  $Sb_2S_3$  findet sich in schwarzgrauen, metallisch glänzenden, meist strahlig kristallinischen Massen als Grauspießglanzerz oder Antimonglanz, der durch Schmelzen und rasches Abkühlen in ein amorphes, braunes Pulver verwandelt werden kann.

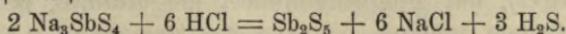
Man benützt  $Sb_2S_3$  zur Darstellung der meisten andern Antimonpräparate und als Zusatz zu den Feuerwerksätzen.

In der Feuerwerkerei benützt man das Schwefelantimon, um weiße Flammen zu erzeugen.

Das Schwefelantimon bildete mit dem Chlor sauren Kalium den Hauptbestandteil der Zündspiegel der Zündnadelgewehr-Patronen.

**Fünffach Schwefelantimon, Antimonpentasulfid,  $Sb_2S_5$**  (Sulfantimon säure-Anhydrid), ist ein hellorangerotes Pulver, das unter dem Namen Goldschwefel (Stibium sulfuratum aurantiacum) als Arzneimittel gebraucht wird. Um es darzustellen, kocht man  $Sb_2S_3$  mit  $S$  und  $NaOH$ . Beim Erkalten der Lösung

setzen sich gelbe Kristalle von Natriumsulfantimonat,  $\text{Na}_3\text{SbS}_4$ , ab, die mit  $\text{HCl}$  den Goldschwefel liefern:



**Antimontrichlorid**,  $\text{SbCl}_3$ , bildet sich, wenn trockenes Chlor auf überschüssiges Antimon einwirkt, oder wenn man  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  oder  $\text{Sb}_2\text{S}_5$  in  $\text{HCl}$  löst, die Lösung eindampft und den Rückstand destilliert. Es ist eine farblose, blättrig kristallinische, weiche Masse (butyrum Antimonii), die bei  $72^\circ$  schmilzt und bei  $223^\circ$  siedet. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt. Durch viel Wasser wird die Lösung zerlegt, indem sich ein weißer Niederschlag abscheidet, das sog. Algarotpulver, ein Oxychlorid des Antimons von der Zusammensetzung  $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$  ( $= 2 \text{SbOCl} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ ).

**Antimonpentachlorid**,  $\text{SbCl}_5$ , ist eine an der Luft rauchende Flüssigkeit, die sich bildet, wenn überschüssiges Chlor auf  $\text{Sb}$  oder  $\text{SbCl}_3$  einwirkt.

**Brechweinstein**, **Antimonkaliumtartrat**,  $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (Tartarus stibiatus). Kocht man eine Weinsteinlösung mit Antimonoxyd, so erhält man den weißen Brechweinstein. Dieser wird in der Medizin angewendet und wirkt schon in sehr kleinen Gaben brechenerregend, in größeren giftig. Überhaupt sind die Verbindungen des Antimons brechenerregend und giftig.

Die nachfolgenden Angaben beziehen sich auf die Lösung von Antimontrichlorid; es ist zu beachten, daß die Lösungen anderer Verbindungen, z. B. des Brechweinsteins, sich nicht ebenso verhalten.

$\text{H}_2\text{O}$  bewirkt eine Trübung (Algarotpulver), wenn nicht zu viel freie Säure vorhanden ist. Der Niederschlag löst sich in  $\text{HCl}$  und  $\text{KOH}$ . Reaktionen.

$\text{KOH}$  gibt einen weißen, voluminösen Niederschlag, der sich im Überschuß löst.

Ammoniakwasser gibt einen weißen Niederschlag, der im Überschuß unlöslich ist.

$\text{K}_2\text{CO}_3$  fällt weißes Antimonhydroxyd, löslich im Überschuß (besonders beim Erwärmen).

$\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{AmSH}$  fällen orangefarbenes  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ , löslich in  $\text{AmSH}$  und in  $\text{HCl}$  beim Erwärmen.

$\text{Zn}$  fällt  $\text{Sb}$  als schwarzes Pulver.

In verdünnten Lösungen von Brechweinstein ruft  $\text{H}_2\text{S}$  nur eine rote Färbung hervor, und erst auf Zusatz von  $\text{HCl}$  entsteht orangefarbenes  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ . Bei Gegenwart eiweißartiger Substanzen entsteht ein gelber Niederschlag.

#### Versuche.

1. Vgl. den Versuch mit dem Marsh'schen Apparate (S. 120 f).
2. Darstellung des  $\text{Sb}_4\text{O}_6$  durch Glühen von  $\text{Sb}$  in einem Porzellantiegel.
3. Darstellung des  $\text{H}_4\text{Sb}_2\text{O}_7$ .
4. Anwendung des  $\text{H}_2\text{K}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$  als Reagens auf ein Natriumsalz.
5. Ausführung der Reaktionen in trockenen Probierröhrchen.

### 5. Bor, Boron, B = 10,9.

Das Bor kommt in der Natur wenig und nur in Verbindung mit Sauerstoff vor. Man unterscheidet zwei allotrope Modifikationen: a) das amorphe und b) das kristallisierte Bor.

a) Das amorphe Bor wird durch Glühen von geschmolzenem Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , mit Magnesiumpulver als braunes, geruch- und geschmackloses Pulver erhalten. Spezifisches Gewicht = 2,45. In Luft oder in Sauerstoff erhitzt, verbrennt es zu Borsäure-Anhydrid,  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Es ist selbst in der Hitze des elektrischen Flammenbogens nicht schmelzbar. Mit Schwefel, Chlor, Brom, Stickstoff sowie mit den Metallen Magnesium, Eisen, Aluminium, Silber und Platin vereinigt sich das amorphe Bor beim Erhitzen. Sauerstoffsäuren und Metalloxyde reduziert es kräftig, bei Gelbglut auch das Wasser unter Bildung von Wasserstoff und Borsäure.

Das amorphe Bor ist erst 1892 von Moissan durch Reduktion von Borsäure mit Magnesium dargestellt worden. Das nach älteren Methoden dargestellte bräunliche Pulver enthält nur 45–70% Bor.

b) Das kristallisierte Bor. In schmelzendem Aluminium löst sich das amorphe Bor auf und scheidet sich daraus beim Erkalten in dunkelbraunen bis honiggelben, sogar farblosen Kristallen des quadratischen Systems aus, die an Glanz, Lichtbrechungsvermögen und Härte dem Diamanten gleichstehen. Spezifisches Gewicht = 2,68. In den Borkristallen hat man Kohlenstoff, der in der Form des Diamanten darin enthalten sein muß, und Aluminium gefunden. Die Borkristalle sind unerschmelzbar, unverbrennlich und unlöslich in Säuren; erhitzt man sie aber mit Natrium, so werden sie unter Entwicklung von Wasserstoff zu borsäurem Natrium gelöst.

Bei der Darstellung des kristallisierten Bors bilden sich graphitartige Blättchen, welche früher für eine dritte Modifikation des Elementes gehalten, aber von Wöhler und Deville als Boraluminium oder Aluminiumborid,  $\text{AlB}_2$ , erkannt wurden.

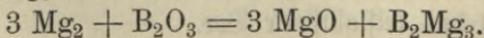
#### Versuche.

1. Erhitzt man geschmolzenen und darauf gepulverten (wasserfreien) Borax mit dem halben Gewicht Magnesiumpulver in einem Probierröhrchen, so wird der Borax unter Erglühen zersetzt, und man erhält eine bräunliche, borhaltige Masse.

2. Um größere Mengen Bor zu gewinnen, bringt man sehr sorgfältig entwässerten Borax mit dem halben Gewicht Magnesiumpulver in einen heftigen Tiegel, bedeckt das Gemenge mit einer Schicht Borax, schließt den Tiegel mit Lehm und erhitzt ihn kurze Zeit im Kohlenofen. Das erhaltene Produkt wird mit heißem Wasser ausgelaugt, mit konzentrierter Salzsäure gekocht, filtriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Das so gewonnene braune Pulver ist größtenteils Bor.

#### Verbindungen.

**Borwasserstoff**,  $\text{H}_3\text{B}$ . Wird Borsäure-Anhydrid,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , mit Magnesiumpulver erhitzt, so entsteht eine Verbindung von Bor mit Magnesium,  $\text{B}_2\text{Mg}_3$ :



Zersetzt man diese mit Salzsäure, so entwickelt sich neben Wasserstoff ein höchst unangenehm riechendes, mit schöner grüner Flamme brennendes Gas, das wahrscheinlich die Zusammensetzung  $H_3B$  hat.

Die Existenz des wahrscheinlich schon von Davy dargestellten Borwasserstoffs wurde von Deville und Wöhler bezweifelt; 1879 gelang es Fr. Jones, ihn in der angegebenen Weise zu erhalten, und 1881 bestätigten Jones und Taylor annähernd seine Zusammensetzung nach der Formel  $H_3B$ .

### Borsäure, $H_3BO_3$ . Borsäure-Anhydrid oder Bortrioxyd, $B_2O_3$ .

Die Borsäure,  $H_3BO_3$ , kommt in der Natur in freiem Zustande und in der Form borsaurer Salze (Borate) vor. Hauptfundort ist Toskana. In den sog. Maremmen Toskanas entströmt die freie Borsäure mit heißen Wasserdämpfen aus Spalten der Erde, namentlich bei Monte Cerboli. Die Ströme von Gasen und Wasserdampf, Fumarolen oder Suffionen genannt, enthalten außer der Borsäure Kohlen säure-Anhydrid, Ammoniak und Schwefelwasserstoff. Von den in der Natur vorkommenden borsaurigen Salzen sind zu nennen der Zinkal,  $Na_2B_4O_7$  (Borax, Natriumphosphorat), in Tibet und Kalifornien, und der Boracit (Magnesiumborat und Chlormagnesium).

Durch Zusatz von überschüssiger Salzsäure zu einer heißen, gesättigten Lösung von Borax wird die Borsäure ausgeschieden, die beim Erkalten kristallisiert. Im großen wird die Borsäure in Toskana gewonnen, indem man die Fumarolendämpfe in gemauerte Behälter (Lagunen) leitet, die mit Wasser gefüllt sind. Die Lagunen sind so angeordnet, daß die Borsäurelösung aus den höher gelegenen in die niedriger angelegten abfließen kann, so daß man in dem letzten Wasserbehälter eine konzentrierte Lösung erhält. Durch Verdampfen dieser Lösung in Bleipfannen, deren Boden von heißen Fumarolendämpfen erwärmt wird, erhält man die rohe Borsäure, aus der durch wiederholtes Umkristallisieren die reine Borsäure,  $H_3BO_3$ , dargestellt wird.

Die Borsäure bildet farblose, glänzende, schuppige Kristalle von schwach bitterlichem Geschmack; sie löst sich bei  $15^\circ$  in 25 Teilen Wasser, bei  $100^\circ$  dagegen in 3 Teilen. Beim Verdampfen der Lösung entweicht mit den Wasserdämpfen auch Borsäure. Die kalt gesättigte Lösung rötet blaues Lackmuspapier nur schwach, dagegen wird Kurkumapapier schon von geringer Menge der Säure braunrot gefärbt und ist daher ein empfindliches Reagens auf Borsäure. Die Lösung von Borsäure in Weingeist brennt mit grüner Flamme.

Beim Erhitzen auf  $100^\circ$  geht die Borsäure unter Wasserdampf in Metabor säure,  $HBO_2$ , über, die bei anhaltendem Erhitzen auf  $100^\circ$  langsam, aber vollständig verdampft. Wird dagegen Borsäure auf  $160^\circ$  erhitzt, so bildet sich Pyroborsäure (Tetrabor säure),  $H_2B_4O_7$  ( $4 H_3BO_3 - 5 H_2O = H_2B_4O_7$ ); diese verwandelt sich bei noch höherer Temperatur unter starkem Aufblähen in zähflüssiges Borsäure-Anhydrid,  $B_2O_3$ , welches sehr feuerbeständig ist.

Geschichtliches.

Vorkommen.

Gewinnung.

Eigenschaften.

Das so erhaltene Borsäure-Anhydrid,  $B_2O_3$ , erstarrt beim Erkalten zu einer spröden, glasartigen, sehr hygroskopischen Masse. Wegen seiner Feuerbeständigkeit zerlegt es in der Glühhitze die Salze der Salpetersäure, Schwefelsäure und anderer Säuren, während die Borsäure,  $H_3BO_3$ , eine sehr schwache Säure ist.

*Probe!*

**Erkennung der Borsäure.** Zum Auffinden der Borsäure eignet sich sowohl die Eigenschaft ihrer alkoholischen Lösung, mit grüner Flamme zu brennen, als auch die Eigenschaft der wässerigen Lösung, Kurkumapapier zu bräunen. Um borsäure Salze nachzuweisen, muß man mit Rücksicht auf die erstere Eigenschaft die Borsäure mit konzentrierter Schwefelsäure anrühren, im zweiten Falle mit Salzsäure versetzen.

**Anwendung.** Die Borsäure dient zur Fabrikation von Borax, von widerstandsfähigen Glasarten (Zener Gerätéglass) und als Antiseptikum. Sie ist der wirksame Bestandteil der konservierenden Mittel: Aseptin, Glacialin, Boroglycerin.

*Separate Bleichmittel!* *Peric. 0!*  
 Versuche.

1. Darstellung der  $H_3BO_3$ .

2. Ausführung der Reaktionen. Will man untersuchen, ob ein Körper (z. B. Borax) Borsäure enthält, so zerreibt man ihn in einem Porzellanmörser und erhitzt die mit konzentrierter Schwefelsäure angefeuchtete Masse in einem Schälchen, um die etwa vorhandenen Chloride zu zerlegen. Den erkalteten Rückstand übergießt man mit Alkohol und zündet an. Die grüne Farbe kommt besonders dann schön zum Vorschein, wenn man mit einem Glasstabe etwas von dem brennenden Alkohol herausnimmt. Bei Anwendung der zweiten Reaktion tritt die braune Färbung des Kurkumapapiers ein, wenn nur Spuren der Säure vorhanden sind, nämlich beim Eintrocknen des Papiers.

**Geistliches.** Gay-Lussac und Thénard beschäftigten sich zuerst mit der Darstellung des Bors 1807, gleichzeitig Davy. Deville und Wöhler stellten im Jahre 1857 das kristallifizierte Bor dar.

*Period. Syst. S. 295* IV. Klasse. Vierwertige.

1. Kohlenstoff, Carbonium,  $Cl = 11,91$ .

**Borkommen.** Der Kohlenstoff gehört zu den Elementen, die in der Natur in größter Menge allgemein verbreitet vorkommen. Im freien Zustande tritt er in drei allotropen Formen auf: 1. als Diamant, 2. als Graphit und 3. als amorpher Kohlenstoff (fast rein als Anthracit, unreiner als Steinkohle, Braunkohle, Torf, Asphalt, Holz- und Tierkohle, Ruß); mit Sauerstoff verbunden in Kohlenensäure-Anhydrid; endlich in den kohlen-sauren Salzen oder Carbonaten, besonders im Calciumcarbonat (Marmor, Kreide, Kalkstein usw.), das ganze Gebirgsformationen bildet. Auch findet er sich in allen organischen Verbindungen, von denen namentlich die natürlich vorkommenden mit wenigen Ausnahmen neben Kohlenstoff nur eins oder mehrere der Elemente Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff enthalten. Die Pflanzen beziehen ihren Bedarf an Kohlenstoff aus

dem Kohlen säure-Anhydrid der Luft (siehe Atnungsprozess, S. 39); der Tierkörper nimmt ihn aus den pflanzlichen Nahrungsmitteln.

Der Kohlenstoff ist ein geschmack- und geruchloser, ~~un-~~schmelzbarer Körper. In Sauerstoff oder Luft verbrennt er zu Kohlen säure-Anhydrid,  $\text{CO}_2$ ; jedoch ist zur Verbrennung des Diamanten und des Graphits eine hohe Temperatur erforderlich. In allen Flüssigkeiten ist er unlöslich, nur in geschmolzenem Eisen löst er sich. Im übrigen zeigen die drei allotropen Formen sehr verschiedene Eigenschaften. B.G. = A.G. = C = 11,91. M.G. =  $\text{C}_2$  = 23,82. Verb.G. = 2,98.

Eigen-  
schaften.

1. Die Hauptfundorte des Diamanten sind in Brasilien, Ostindien, im Kapland, am Ural und auf der Insel Borneo, und zwar findet er sich dort teils eingewachsen in Quarzkonglomeraten und in quarzreichen Glimmerschiefeln, teils in angeschwemmtem Schuttlande, das durch Zerflörung älterer Gebirgsmassen entstanden ist, und im Sande der Flüsse. Neuerdings werden auch in Südafrika (im Gebiete des Baal- und des Dranjesuffes) reichlich verhältnismäßig große, aber gewöhnlich etwas gelbliche und durch Einflüsse verunreinigte Diamanten in einem dem Diabastuff ähnlichen Gesteine gefunden. Man findet den Diamanten in Kristallformen (Oktaedern, gewöhnlich Triakisoktaedern, Rhombendodekaedern und Hexakisoktaedern, und zwar oft mit gekrümmten Flächen), die dem regulären Systeme angehören. Er ist meist farblos, jedoch auch mehr oder weniger gefärbt (gelblich, braun bis schwarz, selten blau, grün oder rosenrot) und besitzt einen starken Glanz und unter allen Körpern die größte Härte und das stärkste Lichtbrechungsvermögen. Der Glanz und das Farbenspiel (Feuer) des Diamanten kommen gewöhnlich erst nach dem Schleifen zur vollen Wirkung. Man schleift ihn mit seinem eigenen Pulver (Diamantbord), das man sich leicht, da er ziemlich spröde ist, durch Zerstoßen wertloser Diamanten im Stahlmörser beschaffen kann. Die beliebteste Gestalt, die ihm durch Schleifen gegeben wird, ist die Brillantform. Die berühmtesten Schleifereien sind in Amsterdam. Zu den Diamanten, die durch ihre Größe berühmt sind (Fig. 74, S. 130), gehören: der Regent, früher in der Krone von Frankreich, jetzt im Louvre zu Paris aufbewahrt (136 Karat, Wert 12—15 Millionen Franken); der Kohinoor (Bichtberg) in der englischen Krone (106 Karat); der Florentiner oder Toskaner (139 Karat) im Schatze des Kaisers von Österreich; der Orlow (194 Karat) im russischen Zepher; der größte und wertvollste Diamant war der 1905 zu Transvaal gefundene und 1907 dem König von England geschenkte Diamant „Gullinan“, der im Naturzustande 3025 Karat schwer war, und aus dem 2 Diamanten von 516½ und 309 Karat sowie 7 größere Brillanten geschliffen wurden, deren Wert insgesamt 80—100 Millionen Mark betragen soll. (1 Karat = 0,2054 g.) Der Diamant ist ein Nichtleiter der Elektrizität; er wird beim Reiben selbst elektrisch. Er wird wegen seiner Härte zum Glasschneiden benutzt. Die Entstehung des Diamanten kennt man noch nicht; doch ist es Moissan (1893) gelungen, durch Erhitzen stark gepreßter Zuckerkohle im elektrischen Lichtbogen kleine Mengen diamantähnlicher Kohle von großer Dichte und Härte zu gewinnen. Bringt man einen Diamanten in die ausgehöhlte Kohlenelektrode des Lichtbogens, so quillt er auf, ohne zu schmelzen, und geht in Graphit über. Der Diamant läßt sich zu Kohlendioxyd,  $\text{CO}_2$ , verbrennen, wenn man ihn im Knallgas-

Dia-  
mant.

gebläse erhitzt und glühend in Sauerstoffgas eintaucht. Spez.G. = 3,5. Der Diamant wurde als reiner Kohlenstoff zuerst von Savoyier und Macquer erkannt. Graphit. 2. Der Graphit (*γράφειν*, schreiben) oder das Reißblei ist ein dunkelgrauer, glänzender, undurchsichtiger Körper, der ebenfalls kristallisiert, und zwar in dünnen, grauen, sechseckigen Blättchen oder auch in amorphen, blättrig-schuppigen Massen. Er kommt besonders in England (Borrowdale und Keswig), Sibirien und bei Passau in Bayern vor. Auf Papier hinterläßt er einen blaugrauen Strich, wird daher Reißblei genannt und zur Fabrikation der Bleistifte benutzt. Zu diesem Zwecke wird der Graphit fein gepulvert und mit einem Bindemittel in Stahlformen unter sehr starkem Drucke zu Stangen geformt,

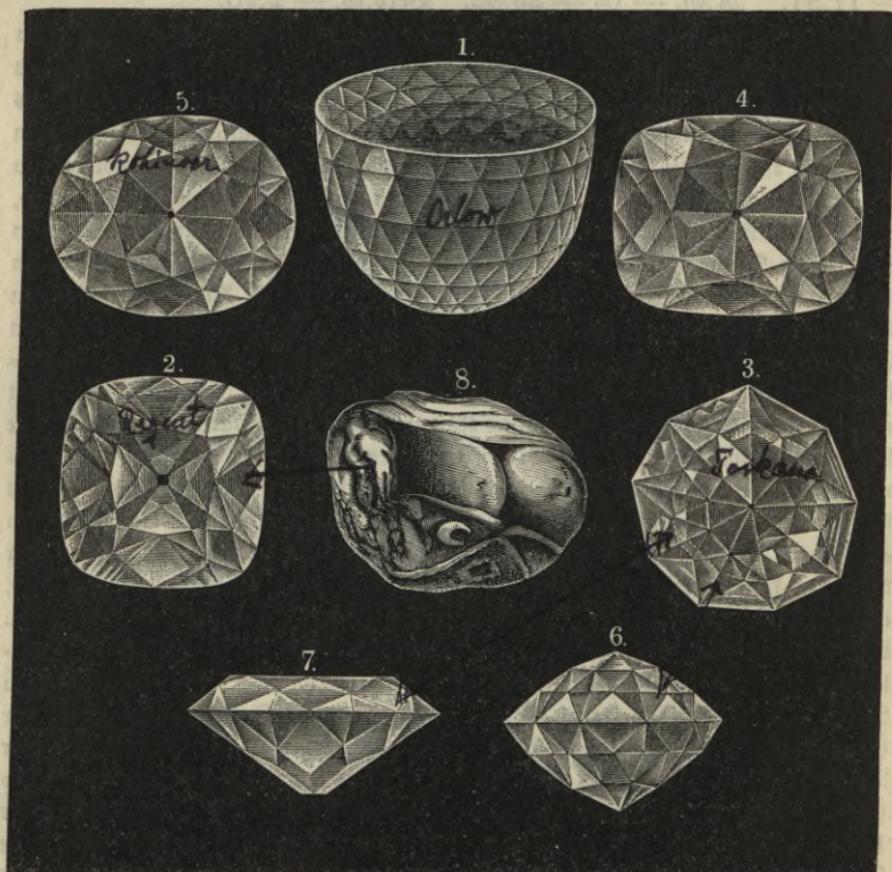


Fig. 74. Berühmte Diamanten.

1. Orlov. 2. Regent. 3. Großherzog von Toskana. 4. Stern des Südens. 5. Kohinoor.  
6. Großherzog von Toskana, von der Seite. 7. Stern des Südens, von der Seite.  
8. Regent im rohen Zustande (ungeschliffen).

oder diese werden aus größeren Stücken mit feinen Sägen ausgeschnitten und in Holz gefaßt (Bleistifte). Ferner wendet man den Graphit an zum Schwärzen der Öfen, als Schmiermittel für Maschinen und, mit Ton gemengt, zur Verfertigung von Schmelztiegeln (Passauer Schmelztiegel). Beim langsamen Erkalten des kohlenstoffreichen Gußeisens scheidet sich der Kohlenstoff oft als Graphit in glänzenden Blättchen aus. Der Graphit leitet die Elektrizität (Galvanoplastik). Spez.G. = 2,25.

3. a) Der in der Natur vorkommende, mehr oder weniger reine **Amorpher Kohlenstoff**: Torf, Braunkohle, Steinkohle und Anthracit (auch Asphalt), ist aus Pflanzen entstanden. Die Holzfaser (Zellstoff, Cellulose) besteht aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Bei ihrer allmählichen Zersetzung unter Luftabzuschluß entweichen hauptsächlich der Wasserstoff und der Sauerstoff, während der Kohlenstoffgehalt verhältnismäßig wächst. In der reinen Holzfaser beträgt dieser etwa 45%, im Torf etwa 60%, in der Braunkohle etwa 65%, in der Steinkohle 75—85% und im Anthracit etwa 95%. Torf ist das jüngste, Anthracit das älteste Zersetzungsprodukt.

Die Steinkohle besteht aus den Überresten einer üppigen Pflanzenwelt, die während der sog. Steinkohlenperiode an verschiedenen Orten auf der Erde vorkam.

Im Deutschen Reiche wurden 1911 im ganzen 160,7 Millionen Tonnen **Statistisches** Steinkohlen im Werte von 1572,8 Millionen Mark gefördert. Dazu kamen 73,8 Millionen Tonnen Braunkohlen im Werte von 183,4 Millionen Mark. Die gesamte Kohlenförderung der Erde betrug 1911 1170 Millionen Tonnen; davon entfallen auf die Vereinigten Staaten fast  $\frac{2}{5}$ , auf England nahezu  $\frac{1}{4}$  und auf Deutschland  $\frac{1}{5}$ . Erst seit 1899 haben die Vereinigten Staaten England in der Kohlenförderung überflügelt.

b) Der künstlich dargestellte **amorphe Kohlenstoff** (Holz- und Tierkohle, Koks und Ruß) wird durch trockene Destillation organischer Stoffe erhalten. Werden kleine Stückchen Holz in einer Retorte mit Vorlage erhitzt, so entweichen gewisse Gasarten und Dämpfe. Das Holz wird braun und zuletzt schwarz, indem nur amorpher Kohlenstoff nebst den mineralischen Bestandteilen, Holzfohle, zurückbleibt. In der Vorlage sammeln sich zwei nicht mischbare Flüssigkeiten an, eine wässerige (Holzessig) und eine dunkle ölige (Holzteer); beide sind Gemenge sehr verschiedenartiger Verbindungen.

Wird das Holz verbrannt, so erhält man die mineralischen Bestandteile, die **Asche**, als Rückstand, da in diesem Falle auch der Kohlenstoff in Verbindung mit Sauerstoff entweicht.

a) Die Holzfohle wird durch Verkohlen des Holzes in Meilern (Fig. 75) erhalten. Man sichtet Holzstücke zu einem halbkugelförmigen Haufen auf, der in der Mitte einen vertikalen Kanal hat und der mit Erde und Rasen bedeckt wird. In dem Kanal wird ein Feuer angelegt, das durch Regelung des Luftzuges gleichmäßig nach allen Seiten des Meilers verbreitet wird.

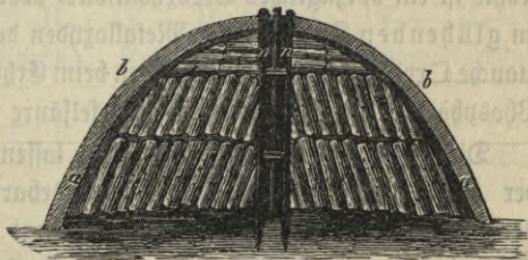


Fig. 75.

β) Die **Tierkohle**. 1. Die **Knochenkohle** (Beinschwarz, Spodium) wird durch Verkohlung von Tierknochen in gußeisernen Retorten oder Töpfen, die man in einem durch **Flammenfeuer** geheizten Ofen zu Säulen übereinander stellt, gewonnen. 100 G. Knochenkohle enthalten durchschnittlich 10 Tle Kohle, 84 Tle phosphorsaurer und 6 Tle kohlen-saurer Kalks. 2. **Glanzkohle**. Durch Verkohlen schmelzender organischer Stoffe, wie Zucker, Stärkemehl und Leim, erhält man eine glänzende, blasige und leicht zerreibliche Kohle. Die aus Leder (alten Sohlen), Hufen, Klauen, Blut dargestellte Kohle diente früher zur Bereitung des Blutlaugensalzes.

**Ruß.** 7) Ruß, Kienruß oder Lampenruß. Verbrennt man Kienholz, Teer oder Harz (überhaupt kohlenstoffreiche, aber sauerstoffarme organische Stoffe) bei gehindertem Luftzutritte, so scheidet sich der amorphe Kohlenstoff fein zerteilt als ein schwarzer Rauch aus, der in langen Kanälen, die mit einer Haube von Zwillisch geschlossen sind, aufgefangen wird (Kienruß). Man benutzt den Ruß zur Bereitung der Buchdruckerschwärze. Besonders rein erhält man ihn durch eine unvollständige Verbrennung von Öl, so in China von Sesamöl (Lampenruß), aus dem die chinesische Tusche verfertigt wird.

Über die Entstehung des Rußes sind die Ansichten noch verschieden. Man glaubt, daß die kohlenstoffreichen Gase und Dämpfe (Kohlenwasserstoffe) durch die Hitze der Flamme in kohlenstoffärmere Gase und Kohlenstoff (Ruß) zerlegt werden.

**Koks.** Durch Verkohlen der Steinkohlen in eigens dazu hergerichteten Öfen werden die Koks gewonnen, die bei der Darstellung von Eisen und andern Metallen gebraucht werden. Auch bei der Leuchtgasbereitung erhält man Koks. Sie sind im Gegensatz zu den übrigen Formen der amorphen Kohle gute Leiter der Wärme und Elektrizität. Spez.G. = 2,35.

**Eigen-  
schaften  
des  
amor-  
phen  
Kohlen-  
stoffs.** Der amorphe Kohlenstoff ist ein schwarzer, undurchsichtiger, unerschmelzbarer, nur in der Hitze des elektrischen Flammenbogens (bei etwa 3500°) flüchtiger und dabei in Graphit übergehender Körper, der in allen Flüssigkeiten, mit Ausnahme des geschmolzenen Eisens, unlöslich ist. Je nach seinem Ursprunge zeigt er verschiedene Eigenschaften. Die Kohle, besonders die Tierkohle, hat die Fähigkeit, gewisse aufgelöste Stoffe, z. B. Farb- und Riechstoffe, Alkaloide, Metalloxyde (besonders aus basischen Salzen), auf sich niederzuschlagen. Die organische Kohle ist mehr oder weniger porös und besitzt die Eigenschaft, Gase unter Wärmeentwicklung zu absorbieren. Die Holzkohle besitzt dieses Absorptionsvermögen in höherem Grade als die Tierkohle. 1 Volumen Kohle vermag 50—60 Volumina Gas in sich aufzunehmen. Die Kohle ist ein vorzügliches Desoxydations- oder Reduktionsmittel, indem sie im glühenden Zustande den Metalloxyden den Sauerstoff entzieht. Selbst manche Oxyde der Metalloide werden beim Erhitzen mit Kohle reduziert, z. B. Phosphorsäure zu Phosphor, Schwefelsäure zu Schwefligsäure-Anhydrid.

**Anwen-  
dung.** Diese verschiedenen Eigenschaften lassen eine vielfache Anwendung der Kohle zu. Wegen ihrer Unzerstörbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur, auch im feuchten Erdboden, pflegt man Holzpfähle, die in die Erde eingerammt werden sollen, an der Oberfläche zu verkohlen. Die Knochenkohle findet eine ausgedehnte Anwendung zum Entfärben von Flüssigkeiten, zur Entsalzung und Entkalkung des Zuckersaftes in den Zuckersabriken (Dumontsches und Taylorsches Filtrum) sowie auch zur Entfufelung des Alkohols. Es tritt hierbei eine Flächenwirkung ein, indem die Stoffe, ohne zerlegt zu werden, sich auf der Oberfläche der Kohle ablagern; daher zeigt die Kohle diese Wirkung am stärksten, wenn sie frisch ausgeglüht worden ist, da sie bei längerem Liegen Dämpfe

und andere Stoffe aus der Luft aufnimmt. Fein gepulvert, wird die Tierkohle als gebranntes Elfenbein, als schwarze Farbe und zur Bereitung der Wicse benutzt. Die Holzkohle dient ferner zum Filtrieren von Wasser, um faulende, übelriechende, organische Stoffe zu entfernen, und als Konservierungsmittel für Fleisch. Die Fässer, in denen man auf Seeschiffen das Trinkwasser aufbewahrt, werden im Innern verkohlt.

Der Kohlenstoff ist ein Bestandteil sämtlicher organischen Verbindungen, daher die organische Chemie auch „die Chemie der Kohlenstoffverbindungen“ genannt wird. Kohlenstoff als Bestandteil der organischen Verbindungen.

Die organischen Verbindungen, die Kohlenstoffverbindungen, unterscheiden sich weder in dem Stoffe noch in den Kräften und ebensowenig in der Anzahl oder in der Art der Anordnung der Atome von den anorganischen. Es besteht mithin kein Gegensatz zwischen anorganischer und organischer Chemie. Letztere, die Lehre von den Kohlenstoffverbindungen, ist vielmehr nur ein spezieller Teil der reinen Chemie und wird nur deshalb als besonderes Ganzes behandelt, weil die große Anzahl und die Wichtigkeit der Kohlenstoffverbindungen dies verlangen.

Die organische Chemie befaßt sich jedoch nicht mit den organischen Gebilden oder organisierten Körpern, mit dem Lebensprozesse und den chemischen Vorgängen, die innerhalb der lebenden Organismen stattfinden. Die Untersuchungen über letztere Gegenstände gehören andern Zweigen der Naturwissenschaft an.

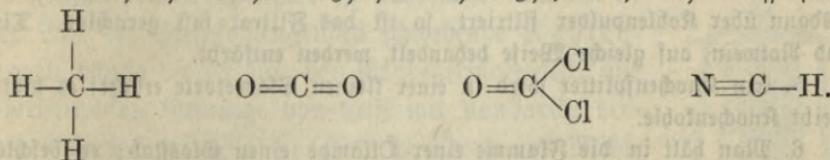
Im Organismus sind anorganische und vitale Kräfte tätig.

Die organischen Verbindungen sind Produkte der im Organismus wirkenden anorganischen Kräfte. Die organischen Gebilde sind Produkte der im Organismus tätigen vitalen Kräfte. Jene können zum Teil künstlich dargestellt werden, diese nicht.

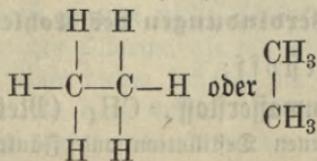
Obgleich nun sämtliche Kohlenstoffverbindungen in das Gebiet der organischen Chemie zu verweisen sind, so werden wir dennoch an dieser Stelle einige von ihnen besprechen.

Der Kohlenstoff ist vierwertig; die einfachsten Verbindungen, die er mit den Gliedern der drei ersten Klassen von Metalliden einzugehen vermag, sind: Wertigkeit des Kohlenstoffes.

IV + 4 · I;    IV + 2 · II;    IV + II + 2 · I;    IV + III + I;  
z. B.: Methan;    Kohlendioxyd;    Kohlenorychlorid;    Cyanwasserstoff.

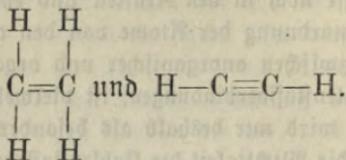


Treten mehrere (n) Kohlenstoffatome untereinander in einfache Bindung, so bleiben 2 (n + 1) ihrer Verwandtschaftseinheiten frei. Die Atomgruppe C<sub>2</sub> ist alsdann sechswertig. Die beiden Atome lagern sich so aneinander, daß von jedem eine Verwandtschaftseinheit zur Bindung benutzt wird, z. B. C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Äthan:



Jedes zu dieser Gruppe  $C_2$  neu hinzutretende Kohlenstoffatom verliert auf ähnliche Weise eine Verwandtschaftseinheit und bindet eine der vorhandenen, so daß sich die Anzahl der freien Verwandtschaftseinheiten nur um zwei vermehrt. Eine Gruppe von 3 einfach gebundenen Kohlenstoffatomen ist somit achtwertig, eine von 4 solchen Atomen zehnwertig usw.

Außer diesen organischen Verbindungen mit einfach gebundenen Kohlenstoffatomen gibt es aber auch noch solche mit doppelt und mit dreifach gebundenen, z. B.  $C_2H_4$ , Äthylen, und  $C_2H_2$ , Acetylen:



Ge-  
sicht-  
liches. Daß der Graphit wesentlich Kohlenstoff ist, wurde 1779 erkannt. Im Jahre 1694 machte man die erste Beobachtung, daß der Diamant wirklich verbrennt; 1773 stellte Lavoisier mit Macquer und andern fest, daß sich bei der Verbrennung des Diamanten Kohlen säure-Anhydrid bildet.

#### Veruche.

1. Trockene Destillation: In einer kleinen Glasretorte mit Vorlage wird eine organische Substanz (kleine Stückchen Holz) erhitzt. Der entstandene Holzessig rötet blaues Lackmuspapier.

2. Kohle, unter Luftzutritt geglüht, hinterläßt einen grauen Rückstand die Asche.

3. In eine mit Ammoniakgas gefüllte, mit Quecksilber abgesperrte Röhre bringt man eine frisch ausgeglühte Kohle (Buchsbaumkohle); diese absorbiert das Gas, und in folgedessen steigt das Quecksilber in der Röhre. Die glühende Kohle wird in der Absperrungslüssigkeit gelöscht und sofort, ohne daß man sie wieder aus dem Quecksilber herausnimmt, in die Röhre gebracht.

4. Wird Eau de Cologne längere Zeit mit Knochenkohle geschüttelt und alsdann über Kohlenpulver filtriert, so ist das Filtrat fast geruchlos. Tinte und Rotwein, auf gleiche Weise behandelt, werden entfärbt.

5. Ein Knochensplitter wird in einer kleinen Glasretorte erhitzt; es hinterbleibt Knochenkohle.

6. Man hält in die Flamme einer Öllampe einen Glasstab; er beschlägt sich mit Ruß.

7. Reiner Zucker wird in einem mit einem Deckel verschlossenen Platintiegel erhitzt; er verkohlt.

8. Verbrennen eines Diamantsplitters in Sauerstoff.

#### Verbindungen des Kohlenstoffs.

##### I. Mit Wasserstoff:

Vor-  
kommen. Leichtere Kohlenwasserstoff,  $CH_4$  (Methylwasserstoff, Methan), entsteht bei der trockenen Destillation und Fäulnis vieler organischer Stoffe.

Er findet sich in Steinkohlengruben, deshalb Grubengas, ferner in stehenden Gewässern und Sümpfen, daher auch Sumpfgas genannt. In manchen Gegenden strömt er in großer Menge aus den Spalten der Erdoberfläche, z. B. bei Baku auf der Halbinsel Apſcheron im Kaspiſchen Meere, wo die „heiligen Feuer“ schon seit den ältesten Zeiten brennen. Das Gas des Schlammvulkans bei Vulganat in der Krim ist fast reiner Methylwasserstoff. Das durch Fäulnis entstandene Sumpfgas enthält, neben  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$  und N, häufig  $\text{H}_2\text{S}$ .

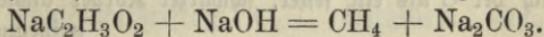
Man kann den leichten Kohlenwasserstoff darstellen:

Darstellung.

1. durch trockene Destillation sehr vieler organischer Stoffe, z. B. des Holzes und der Steinkohle;

2. durch Zersetzung fast aller organischen Stoffe, wenn diese bei mangelndem Sauerstoff stattfinden;

3. durch Erhitzen von essigsaurem Natrium (Natriumacetat),  $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ , mit Natriumhydroxyd,  $\text{NaOH}$ , nach der Gleichung



Natriumkarbonat

Der leichte Kohlenwasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas, das mit wenig leuchtender Flamme brennt. B.G. = 7,95. B.G. L. = 0,558. Sein kritischer Punkt ist von Olszewski (1885) zu  $-81,8^\circ$  und 54,9 Atmosphären bestimmt, sein Siedepunkt unter 1 Atmosphäre Druck zu  $-164^\circ$ ; bei  $-185,8^\circ$  beginnt er unter 80 mm Druck zu erstarren. In Wasser ist er wenig, in Alkohol etwas mehr löslich. Er bildet einen Bestandteil aller Leuchtgase. Mit dem doppelten Volumen Sauerstoff oder dem zehnfachen Volumen Luft gemengt, bildet er ein explosives Gasgemenge, das angezündet mit starkem Knalle verbrennt. Man nennt solche Gemenge in den Steinkohlengruben schlagende Wetter oder feurige Schwaden; sie führen so häufig durch ihre heftige Explosion Unglücksfälle herbei.

Eigenschaften.

Außer dem Grubengase ist allerdings auch der in der Luft der Steinkohlengruben schwebende Kohlenstaub häufig die Ursache von Grubenerplosionen, wie überhaupt die Gemenge von Luft mit staubartig verteilten brennbaren Stoffen (Kohlen-, Kork- und Mehlstaub) zu gefährlichen Explosionen Anlaß geben können (siehe den 4. Versuch auf S. 137).

Um derartigen Unglücksfällen vorzubeugen, hat Davy eine Sicherheitslampe für Bergleute angegeben, die nach ihm Davy'sche Sicherheitslampe genannt wird. Sie besteht (Fig. 76) aus einer gewöhnlichen Öllampe, die mit einem Glaszylinder umgeben ist. Über diesem befindet sich ein Zylinder von Drahtnetz, das noch einen Kamin von Eisenblech umschließt. Die Lampe kann von dem Arbeiter nicht

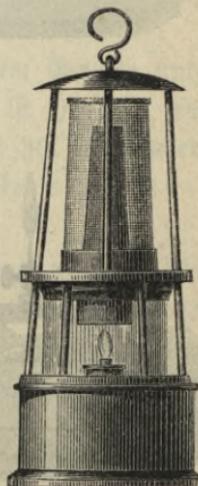
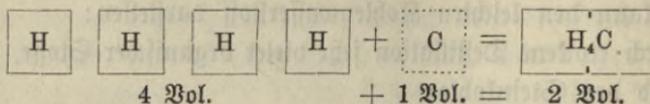


Fig. 76.

geöffnet werden. Der Docht wird durch einen Draht von außen geregelt. Der Versuch zeigt, daß, wenn man ein Drahtnetz, das auf dem Quadratcentimeter 200 Maschen hat, über eine Flamme hält, das Gas so stark abgekühlt wird, daß es über dem Netze nicht mehr brennt. Wenn daher die Flamme der Lampe auch von schlagendem Wetter umgeben ist, so kann eine Entzündung außerhalb des Drahtnetzes nicht erfolgen.

Volumetrische Zusammensetzung des Methans:



Da der Kohlenstoff nicht flüchtig ist und darum sein Volumen nicht bestimmt werden kann, so ist das den Kohlenstoff umgebende Quadrat aus punktierten Linien gebildet, um die hypothetische Natur dieser Darstellung anzudeuten. Der Versuch zeigt nur, daß ein Funkenstrom der Induktionsmaschine den  $\text{CH}_4$  zerlegt, indem sich der C als ein fester, schwarzer Körper ausscheidet und das

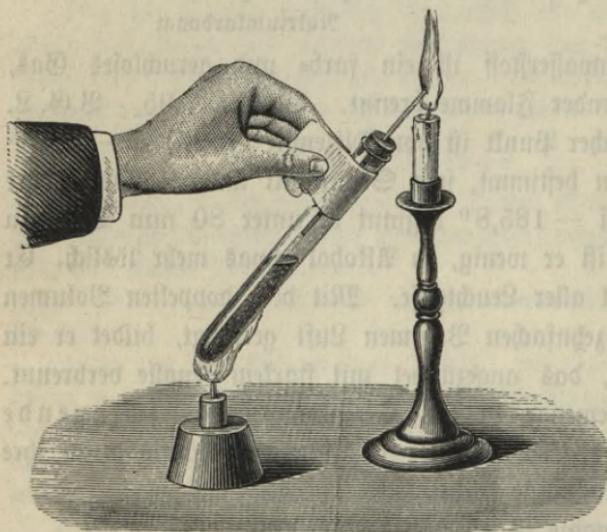


Fig. 77.

ursprüngliche Gasvolumen verdoppelt wird. Es enthalten also 2 Vol. Grubengas 4 Vol. Wasserstoff. Die Beobachtung lehrt ferner, daß das Volumgewicht des Grubengases 8 ist; also stellen 2 Vol.  $\text{CH}_4$  16 G.Me dar. Da nun 4 Vol. H 4 G.Me darstellen, so sind diese mit  $16 - 4 = 12$  G.Mn C verbunden.

Das Gas ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Seine Zusammensetzung wurde 1778 von Volta festgestellt.

#### Versuche.

1. Ein inniges Gemenge von (1 G.M) trockenem essigsaurem Natrium und (2 G.Mn) Natronkalk (Gemisch von  $\text{K}_2\text{CO}_3$

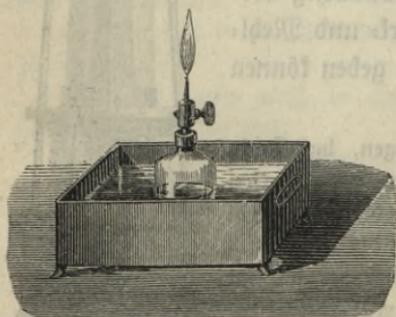


Fig. 78.

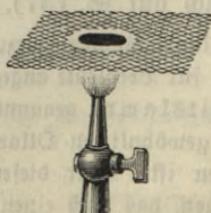


Fig. 79.



Fig. 80.

natron und Ätzkalk) wird in einer kleinen gußeisernen Retorte, oder wie Fig. 77 zeigt, in einem Probierröhrchen erhitzt.

2. Um die Brennbarkeit des Gases zu zeigen, füllt man es in einen Glaszylinder (Fig. 78), der mit einem Hahne versehen ist. Drückt man den Zylinder in das Wasser der pneumatischen Wanne und öffnet den Hahn, so kann man das ausströmende Gas anzünden. Um einen passenden Glaszylinder herzustellen, sprengt man von einer zylinderförmigen Flasche den Boden ab und läßt ihren Hals mit einer Metallfassung und einem Hahne versehen.

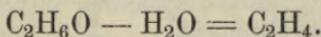
3. Abkühlung der Flamme durch ein Drahtnetz (Fig. 79). Anzünden des durchströmenden Gases oberhalb des Drahtnetzes (Fig. 80).

4. Den Boden eines weiten Glaszylinders bedeckt man mit einer Schicht Lycopodiumpulvers und leitet durch eine Glasröhre einen kräftigen Sauerstoffstrom ein, der das Pulver zu Staub aufwirbelt. Hält man dann oben an den Rand des Zylinders eine Flamme, so flammt der Staub mit explosionsartigem Knalle auf.

**Schwerer Kohlenwasserstoff,  $C_2H_4$  (Äthylen, Ethen).** Auch das schwere Kohlenwasserstoffgas entsteht bei der trockenen Destillation organischer Stoffe und besonders solcher, die reich an Kohlenstoff sind, z. B. der Fette, Harze, fetter Steinkohlen usw., ebenso beim Verbrennen der Wachs- und Stearinkerzen, des Öles usw. Um es rein darzustellen, erhitzt man 1 G. Äthylalkohol,  $C_2H_5(OH)$ , mit 4 G. Schwefelsäure (unter Zusatz von Sand). Die Schwefelsäure entzieht dem Alkohol,  $C_2H_6O$ , Wasserstoff und Sauerstoff als Wasser, und man erhält  $C_2H_4$ .

Darstellung.

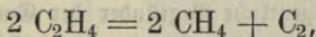
Wahrscheinlich bildet sich anfangs eine Verbindung, welche die Elemente des Alkohols und der Schwefelsäure enthält. Die Endreaktion besteht darin, daß dem Alkohol Wasser entzogen wird:



Das Radikal  $C_2H_5$  heißt Äthyl,  $C_2H_5 \cdot OH$  Äthylhydroxyd, Alkohol, Weingeist.

Das Äthylen ist ein farbloses Gas von ätherischem Geruche und schädlicher Wirkung beim Einatmen. Sein B. G. L. ist 0,978. Es ist löslich in Wasser und Weingeist und verbrennt mit hell leuchtender Flamme, wobei es sich erst in Methylwasserstoff und Kohle zersetzt:

Eigenschaften.

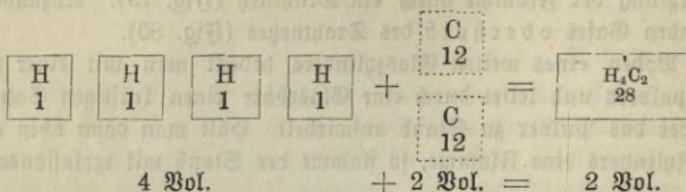


so daß eigentlich der entstandene Methylwasserstoff brennt, während die ausgeschiedene Kohle glüht und dadurch die Leuchtkraft der Flamme erhöht. Läßt man  $C_2H_4$  durch eine schwach glühende Röhre strömen, so zerfällt es in Sumpfgas und Kohle, die sich an den Wänden der Röhre absetzt. Mit 3 Vol. Sauerstoff oder 15 Vol. Luft vermischt, verbrennt  $C_2H_4$  mit heftiger Explosion. Es wird von Schwefelsäure absorbiert, Sumpfgas dagegen nicht, wodurch die Trennung der beiden Gase ermöglicht

wird. Läßt man Chlorgas auf Äthlen einwirken, so bildet sich eine öltartige Flüssigkeit von angenehmem, ätherischem Geruche, Chlorelahl oder Äthlenchlorid,  $C_2H_4Cl_2$ ; daher der Name ölbildendes Gas für  $C_2H_4$ .

Zusammensetzungsformel für Äthlen:  $\begin{array}{c} CH_2 \\ || \\ CH_2 \end{array}$ , für Äthlenchlorid:  $\begin{array}{c} CH_2Cl \\ | \\ CH_2Cl \end{array}$ .

Volumetrische Zusammensetzung des Äthlens:



Die Bedingungen, unter denen sich das Äthlen verflüssigt, wurden zuerst von Faraday (1845) untersucht, welcher fand, daß bei  $-76^\circ$  4,6 Atm. und bei  $-32^\circ$  26,9 Atm. Druck zur Verflüssigung erforderlich sind. Neuerdings benutzt man flüssiges Äthlen zur Kondensation der schwer verdichtbaren Gase (Sauerstoff, Stickstoff), indem man durch seine Verdampfung unter vermindertem Druck die Temperatur erniedrigt. Olfzewski hat (1884) die Beziehung zwischen der Temperatur des Äthlens und dem Druck, unter welchem es verdampft, untersucht und unter andern folgende Zahlen gefunden: 1 Atm.,  $-103^\circ$ ; 146 mm,  $-122^\circ$ ; 10 mm,  $-150^\circ$ . Kritischer Punkt (Dewar, 1884):  $10,1^\circ$  und 51 Atm. Erstarrungspunkt (Dewar):  $-169^\circ$ .

Das Gas wurde zuerst von Becher beobachtet und 1795 von vier holländischen Chemikern als Kohlenwasserstoff erkannt.

Das Äthlen ist ein Hauptbestandteil des Leuchtgases und erteilt zusammen mit noch kohlenstoffreicheren Verbindungen diesem die Leuchtkraft.

### Leuchtgas.

Ungefähr um das Jahr 1786 hatte der Earl of Dundonald auf seinem Landsitz Culroß Abbey eine Fabrik zur Gewinnung des Steinkohlenteers bei der Koksbereitung angelegt. Die Arbeiter hatten in die Kühlvorlage, in der sich der Teer absetzte, enge eiserne Röhren eingefittet und pflegten das aus diesen Röhren entweichende Gas des Nachts anzuzünden, um die Arbeitsräume zu beleuchten. Als der Besitzer hiervon Kenntnis erhielt, ließ er das Gas in sein Landhaus leiten. Der eigentliche Begründer der Gasfabrikation ist der Engländer William Murdoch, der 1792 sein Haus und seine Werkstätte zu Redruth in Cornwall mit Steinkohlengas beleuchtete. 1814 wurde das Gas in London zur Straßenbeleuchtung verwendet. 1815 wurde die Gasbeleuchtung in Paris, 1825 in Hannover und 1826 in Berlin eingeführt.

Als Rohstoffe zur Gasfabrikation dienen Steinkohlen, Holz, Fett und Öl.

Die trockene Destillation der Steinkohle geschieht in tönernen Zylindern (Fig. 81, a), die man Retorten nennt, deren Querschnitt gleich einem  $\cap$  oder  $\circ$  ist. Der Verschuß wird durch eine Scheibe hergestellt, die durch Flanschen und Schrauben angedrückt wird. In der Regel liegen fünf oder

fieben von diesen Retorten in einem gewölbten Ofen, und zwar so, daß die Flamme sie von allen Seiten umgeben kann. Von dieser Retorte führt ein Rohr b in die

horizontale, zylindrische Vorlage c, in der sich Teer und Teerwasser absetzen, die in die Teerzisterne abgeleitet werden. Aus der Vorlage c werden die übrigen Produkte der Destillation durch eine gemeinschaftliche Röhre d weitergeführt.

Die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen sind:

1. Koks,
2. Teer,
3. Ammoniakwasser

und 4. Leuchtgas mit verunreinigenden, gasförmigen Bestandteilen.

Die Koks bleiben in den Retorten zurück; der Teer sammelt sich zum größten Teil in der Vorlage an. Das Ammoniak(wasser), die mitübergerissenen Teerdämpfe und jene gasförmigen Beimengungen, die von dem Wasser absorbiert werden, fängt man in einem Apparate e auf, dem sog. Kondensator, in welchem das Gas mehrmals durch Wasser strömen muß. Zur besseren Kondensation wendet man neben der genannten Vorrichtung den Skrubber f (Wascher) an, in welchem Wasser über Koksstückchen herabträufelt und so dem durchströmenden Gase eine möglichst große Oberfläche darbietet. Gleichzeitig wird das Gas in diesen Apparaten abgekühlt.

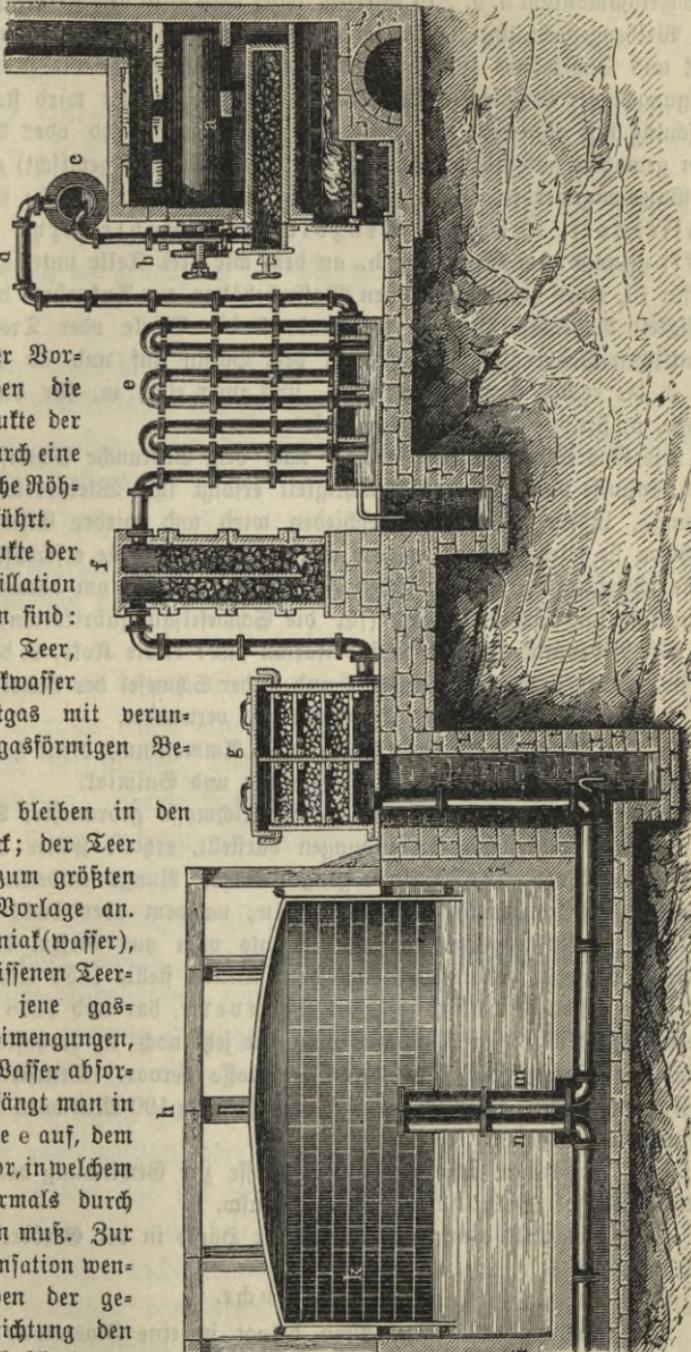


Fig. 81.

Um das Leuchtgas von den beigemengten gasförmigen Verunreinigungen, wie Schwefelkohlenstoff, Kohlenäure, Ammoniumcarbonat, Cyanammonium, Schwefelammonium u. a., zu befreien, leitet man es in den Reinigungsapparat g. Auf Weibengesecht liegt in diesem ein Gemenge von Eisenvitriol mit gelöstem Kalk und Sägespänen (Samingsches Mittel), welche Stoffe die gasförmigen Beimengungen des Leuchtgases aufnehmen. Seit einiger Zeit wird statt der obigen Mischung fast allgemein nur Eisenoxyd oder Manganoxyd oder Raseneisenstein (fein gemahlen und mit dem gleichen Volumen Sägemehl gemischt) zur Reinigung des Gases angewendet. Das gereinigte Gas (wesentlich: Grubengas, Wasserstoff, Äthylen, Benzoldampf, Kohlenoxyd und Stickstoff) gelangt zum Gasometer h, an dem wir drei Teile unterscheiden: 1. das Bassin i, einen zylinderförmigen Wasserbehälter, zur Aufnahme des als Sperrflüssigkeit dienenden Wassers bestimmt, 2. die Glocke oder Trommel k, den eigentlichen Gasbehälter, der sich in dem Bassin auf und ab bewegen kann, und 3. die beiden Gasleitungsröhren, und zwar eine, m, für die Zufuhr, die andere, n, für die Ableitung des Gases.

Die Gasreinigungsmasse enthält nach dem Gebrauche Schwefeleisen; unter dem Einflusse von Luft und Feuchtigkeit erfolgt ihre Wiederbelebung (Regenerierung), indem Schwefel abgeschieden wird und wieder Eisenoxyd entsteht. Nachdem sie wiederholt regeneriert worden war, wird die erschöpfte Reinigungsmasse schließlich an die chemischen Fabriken abgegeben, um daraus gelbes Blutlaugensalz und Schwefeldioxyd (für die Schwefelsäurefabrikation) zu gewinnen.

Die Nebenprodukte der Gasfabrikation sind: 1. die Koks, 2. das Ammoniakwasser, 3. der Teer, 4. der Gaskalk und 5. der Schwefel der Gasreinigungsmasse.

1. Die Koks werden als Brennmaterial verwendet.

2. Das Ammoniakwasser (kohlenäures Ammonium) dient hauptsächlich zur Darstellung von schwefelsaurem Ammonium und Salmiak.

3. Der Teer, ein früher nur als Anstrichmasse gebrauchter Abfallstoff, der ein Gemenge zahlreicher Verbindungen darstellt, erhielt später durch die Entdeckung der Teerfarben einen großen Wert. Runge entdeckte 1835 das im Teer nur spärlich vorkommende Anilin; nachdem aber 1845 Hofmann das Benzol darin aufgefunden hatte, konnte man aus diesem das Anilin in größeren Mengen gewinnen. Aus dem Anilin stellte 1856 Perkins (in England) den ersten Anilinfarbstoff, das Mauveïn, dar und 1858 Hofmann das Fuchsin. Aus diesen Anfängen ging die jetzt noch in lebhafter Entwicklung befindliche Chemie der künstlichen Farbstoffe hervor. Deutschland hat über 20 Farbenfabriken, deren Erzeugnisse, auf jährlich 190 Millionen Mark geschätzt, größtenteils ausgeführt werden.

Der Teer liefert außerdem die Rohstoffe zur Gewinnung von Karbolsäure, Kreolin, Kresol, Salicylsäure, Saccharin usw.

4. Der Gaskalk dient zum Kalken der Häute in der Gerberei.

### Verseuche.

1. Darstellung des  $C_2H_4$ . Man bringt in eine Glasretorte weißen Sand und ein Gemenge von 4 G. Lu  $H_2SO_4$  und 1 G. L. Weingeist, so daß eine halbflüssige Masse entsteht. Bei dem Mischen der beiden Flüssigkeiten muß Vorsicht beobachtet werden, da eine bedeutende Temperaturerhöhung dabei stattfindet. Man gießt zuerst die Säure in die Retorte mittels einer Trichteröhre

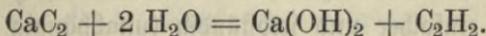
und setzt nach und nach in kleinen Mengen den Alkohol unter Umschütteln zu, indem man die Retorte in kaltes Wasser hält. Das sich entwickelnde Schwefeldioxyd und das Schwefelsäure-Anhydrid können durch Kalkmilch, die sich in einer Waschflasche befindet oder dem Wasser der pneumatischen Wanne zugesetzt ist, beseitigt werden.

2. Um die Brennbarkeit des Äthylens zu zeigen, füllt man es in eine Glasglocke (Fig. 78, S. 136). Die Luft muß vollständig aus dem Entwicklungsgefäße entfernt sein, ehe man mit dem Füllen der Glasglocke beginnt.

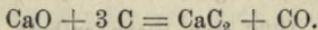
3. Zur Darstellung des Äthylenchlorids läßt man Chlor und Äthylen in einen Glasballon strömen.

4. Darstellung des Leuchtgases aus Steinkohlen (Fig. 77, S. 136).

**Acetylen,  $C_2H_2$ .** Das Acetylen findet sich in geringen Mengen im Leuchtgase. Es bildet sich bei der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgases (Zurückschlagen der Flamme beim Bunsenbrenner) und wird neuerdings im großen dargestellt durch Zersetzung des Calciumcarbids,  $CaC_2$ , mittels Wassers:



Das Calciumcarbid erhält man als eine harte, schwarze Masse durch Zusammenschmelzen von Ätzkalk und Kohle im elektrischen Flammenbogen:

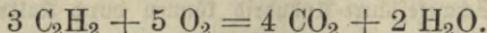


Das Acetylen ist ein farbloses, nicht atembares Gas von starkem, eigenartigem Geruche (nach Knoblauch). Sein B.G. L. ist 0,91. Es läßt sich leicht verflüssigen, und zwar bei  $0^\circ$  durch einen Druck von 21,5 Atmosphären. Seine kritische Temperatur liegt bei  $+37^\circ$ , und sein kritischer Druck beträgt 68 Atmosphären. Sein Siedepunkt liegt bei etwa  $-83^\circ$ . Wasser nimmt bei gewöhnlicher Temperatur das gleiche Volumen Acetylgas auf; in Alkohol und in Äther ist das Gas noch leichter löslich, weniger dagegen in Kochsalzlösung. — Es verbrennt unter Entwicklung einer hohen Lichtintensität. In gewöhnlichen Brennern brennt es wegen seines hohen Kohlenstoffgehaltes mit stark rußender Flamme. Sorgt man aber durch besondere Einrichtung der Brenner oder durch geeignete Verdünnung des Gases mit Luft oder Leuchtgas für eine vollständigere Verbrennung, so liefert es ein blendend weißes Licht, welches das des Leuchtgases an Intensität mehrfach übertrifft; dabei erhitzt es den beleuchteten Raum erheblich weniger und entwickelt bei gleicher Lichtwirkung weniger Kohlendioxyd und Wasserdampf. Die Gemische von Acetylen und Luft sind jedoch zum Teil explosiv. Die Explosivität eines solchen Gemenges beginnt, wenn man 1 Vol.  $C_2H_2$  mit mindestens  $1\frac{1}{4}$  Vol. Luft gemischt hat, erreicht ihr Maximum bei dem Mischungsverhältnisse 1 : 12 und hört wieder auf bei dem Verhältnisse 1 : 20.

Vor-  
kommen  
und  
Dar-  
stellung.

Eigen-  
schaften.

Die vollständige Verbrennung des Acetylen<sup>s</sup> geht vor sich nach der Gleichung:



Chlor zerlegt das Acetylen<sup>gas</sup>; dabei entzündet sich dieses unter Verpuffung und mit starker Rußbildung.

Das Acetylen verhält sich wie eine schwache Säure; seine Wasserstoffatome sind durch Metallatome ersetzbar. Leitet man nämlich  $\text{C}_2\text{H}_2$  in ammoniakalische Lösungen von Silbernitrat und von Kupferchlorür, so werden die Metalle gefällt, und zwar das Silber als weißer, das Kupfer als rotbrauner Niederschlag. Erhitzt man diese Niederschläge, so explodieren sie sehr heftig. Man vermeide die Verwendung von Kupfer an Acetylenapparaten und -Lampen.

Zusammensetzungsformel: Acetylen:  $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$ .

**Anwendung.** Die Hauptbedeutung des Acetylen<sup>s</sup> beruht auf der hohen Lichtstärke, die es beim Verbrennen entwickelt. Das Acetylenlicht ist bedeutend billiger als das elektrische Glühl<sup>icht</sup>, jedoch vorläufig noch teurer als das Auerlicht (S. 144). Vor diesem hat es aber den nicht zu unterschätzenden Vorteil, daß es einfacher und selbständig (unabhängig von einer Gasanstalt) erzeugt werden kann, sich also zur Beleuchtung von alleinstehenden Landhäusern, der Eisenbahnwagen, der Leuchtbojen usw. besonders eignet.

**Sehsichth.** Das Acetylen wurde 1836 von Davy entdeckt, der beobachtete, daß der bei der Gewinnung von Kalium erhaltene Rückstand mit Wasser ein übelriechendes, brennbares Gas liefert.

1859 stellte Berthelot das Acetylen unmittelbar aus seinen Bestandteilen dar, indem er zwischen zwei Kohlenspitzen in einer Wasserstoffatmosphäre den elektrischen Flammenbogen erzeugte (Synthese des Acetylen<sup>s</sup>).

1862 gewann Wöhler das Calciumkarbid und stellte als erster durch Einwirkung von Wasser auf Karbid Acetylen<sup>gas</sup> dar. Sein Verfahren war jedoch zur technischen Bereitung des Karbids im großen nicht geeignet.

1894 gelang es Moissan, das Calciumkarbid durch Erhitzen von Kalk und Kohle im elektrischen Flammenbogen zu gewinnen; doch nutzte er sein Verfahren nicht zur technischen Darstellung von Acetylen aus.

Erst als in demselben Jahre auch Willson in Amerika durch einen glücklichen Zufall auf gleiche Weise wie Moissan Calciumkarbid erhielt und dessen Eigenschaft, mit Wasser Acetylen zu liefern, entdeckte, begann die technische Ausbeutung dieser Acetylen<sup>gewinnung</sup>.

#### Versuche.

1. Man lasse einen Bunsenbrenner mit zurückgeschlagener Flamme (d. h. an den unteren Luftzuführungsöffnungen) brennen (Knoblauchgeruch) und fange die Produkte der unvollständigen Verbrennung des Leuchtgas<sup>es</sup> mittels eines Aspirators durch einen über den Brenner gestülpten Trichter hindurch in einen mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefüllten Glaszylinder auf. Es entsteht alsdann Acetylen<sup>kupfer</sup> als braunroter Niederschlag, und durch Zersetzung dieses Niederschlags mittels  $\text{HCl}$  gewinnt man reines  $\text{C}_2\text{H}_2$ .

2. Man fällt in die betreffenden Abteile des Ripp<sup>schen</sup> Apparates  $\text{CaC}_2$  und Salzwasser. Das Karbid läßt man jedoch nicht unmittelbar auf der Glas-

wandung, sondern auf einer Gummiplatte aufliegen, um ein Zersprengen des Apparates infolge der beträchtlichen Reaktionswärme zu vermeiden. Das Salzwasser wirkt auf  $\text{CaC}_2$  weniger heftig als reines Wasser.

Statt des Kippischen Apparates kann man sich auch eines Glaskolbens bedienen, in dessen Öffnung man mittels eines doppelt durchbohrten Stöpsels einen Scheidetrichter und ein Gasleitungsrohr einfügt. Auf den Boden des Kolbens bringt man Sand und darauf grobe Karbidstücke. Auf diese läßt man aus dem Scheidetrichter tropfenweise Salzwasser fließen.

Man fängt das Acetylgas über Salzwasser auf.

3. Bringt man in ein Rechglas Chloralkfözung, Salzsäure und ein Körnchen Calciumkarbid, so zerfetzt das Chlor das Acetylen unter schwacher Verpuffung und blendender Lichterscheinung.

4. Man fällt Silbernitratlöfung und Kupferchlorürlöfung mittels eingeleiteten Acetylens. (Vorsicht!)

### Die Flamme.

Die Erscheinung, die wir als Flamme bezeichnen, entsteht, wenn zwei Gase (das eine in der Regel O) an ihrer Berührungsschicht sich unter Wärme- und Lichtentwicklung vereinigen.

In den Lampenzylinder A (Fig. 82) führt man durch das 2—3 mm weite Glasrohr B, das zu einer etwas gebogenen, nicht zu engen Spitze ausgezogen ist, Leuchtgas ein, während die atmosphärische Luft durch einen Korkbohrer C oder ein Glasrohr von 10—12 mm Öffnung einströmt. Man reguliert die Gasflamme auf 50—60 mm Höhe und setzt alsdann den Zylinder auf. Wird nun der Gashahn vollständig geöffnet, so springt die Flamme zu C über, und es brennt nun scheinbar die Luft mit wenig leuchtender Flamme in dem Gase. Bringt man durch das Rohr C in die Luftflamme eine kleine Gasflamme, die an der Spitze von D brennt, so hat man die überraschende Erscheinung, daß diese Flamme erlischt, sobald D gehoben, die Spitze also aus dem Luftmantel in das Leuchtgas kommt, daß sie sich aber beim Zurückziehen wieder entzündet.

Man unterscheidet an der Flamme: 1. die Leuchtkraft, 2. die Heizkraft, 3. die Farbe und 4. die Gestalt.

1. Die Leuchtkraft der Flamme hängt ab: a) von der Menge der festen Körper oder Dämpfe von großer Dichte (nach Frankland), die darin glühen; b) von der Temperatur.

Ein Volumen eines festen Körpers enthält mehr Masse als ein gleiches Volumen Gas, z. B. Kohlenstoff 22 000mal so viel Masse in demselben Volumen als Wasserstoff. Je dichter das Gas ist, desto größer ist die Lichtentwicklung,



Fig. 82.

weshalb manche Körper, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd und Weingeist, die bei gewöhnlichem Druck mit wenig leuchtender Flamme verbrennen, unter größerem Drucke viel Licht entwickeln.

Man kann zwei Arten von leuchtenden Flammen unterscheiden: 1. solche, in die man einen festen Körper von außen hineinbringt, um ihn darin glühen zu lassen, und 2. solche, in denen sich beim Verbrennen des Leuchtstoffes ein fester Körper, z. B. Kohlenstoff, von selbst ausscheidet. Flammen der ersteren Art sind das Drummondsche Kalklicht und das Gasglühlicht. Eine Flamme der zweiten Art liefern: Talg, Stearin und Palmitin, Wachs, Paraffin, Rüböl, Petroleum, Leuchtgas, Acetylen usw., die hauptsächlich aus Verbindungen des Kohlenstoffes mit Wasserstoff bestehen. Man nimmt an, daß eine Mischung von 6 G. C. in Kohlenstoff auf 1 G. H. Wasserstoff die geeignetste sei.

Die Knallgasflamme hat eine so hohe Temperatur, daß man Platin darin schmelzen kann, dagegen ein so geringes Leuchtvermögen, daß sie im Tageslichte kaum sichtbar ist. Leitet man, wie früher schon angegeben, die Flamme auf einen Kreidesteg, so entsteht das Drummondsche Kalklicht.

Das Kalklicht ist in neuerer Zeit durch das elektrische Bogenlicht fast ganz verdrängt worden, dagegen haben das Glühlicht von Fahnehjelm und besonders das von Auer v. Welsbach vielfach Eingang gefunden. Fahnehjelm läßt zwei Reihen von dünnen Stäbchen aus gebrannter Magnesia (mit einem Bindemittel) durch die zwischen den beiden Reihen angebrachte, nicht leuchtende Wassergasflamme zum Glühen erhitzen. Beim Auer'schen Glühlicht hängt in der ebenfalls nicht leuchtenden Flamme eines Bunsen'schen Gasbrenners ein kleiner Mantel („Strumpf“) aus einem mit Metalloxyden bedeckten Gewebe. Der zunächst aus Wolle oder Baumwolle hergestellte Mantel wird mit den Lösungen der Nitrate von Cer, Thor, Lanthan, Zirkon, Yttrium oder Didym getränkt, getrocknet und verbrannt, wobei der sehr zarte Glühkörper zurückbleibt. Neuerdings stellt man besonders brauchbare Glühstrümpfe aus einer Mischung von 99% Thorerde und 1% Cererde her.

Das Entleuchten einer leuchtenden Flamme kann eintreten: a) durch Abkühlung; b) durch Verdünnung des leuchtend brennbaren Gases mit indifferenten Gasen; c) durch energische Oxydation. Die Wiederherstellung der Leuchtkraft wird erreicht: a) durch Wärmezufuhr; b) durch Erhöhung der Flammentemperatur; c) durch Verdünnung des Sauerstoffes mit indifferenten Gasen.

**Ruß.** Ist die Luftzufuhr zu einer Flamme zu gering, so bleibt der Kohlenstoff zum Teil unverbrannt, und die Flamme rußt.

**Lampe.** Um bei der Ölflamme eine gleichmäßige Luftzufuhr zu erzielen, bedient man sich der Lampen mit rundem Dochte und Zugglase. Der Docht führt den flüssigen Brennstoff durch seine Kapillarität der Flamme zu, in deren Nähe er in gas- oder dampfförmige Produkte zerlegt wird, die in ihrer Zusammensetzung große Ähnlichkeit mit dem Leuchtgase besitzen.

2. Die Heizkraft ist abhängig a) von der Beschaffenheit des Brennstoffes und b) von dem richtigen Verhältnis zwischen Brennstoff und zuströmendem Sauerstoff. Im allgemeinen geben die wasserstoffreichen Flammen mehr Wärme als die kohlenstoffreichen.

Damit das Äthylen die größte Heizkraft entwickle, muß ihm beim Verbrennen so viel Sauerstoff oder Luft zugeführt werden, daß keine Ausscheidung

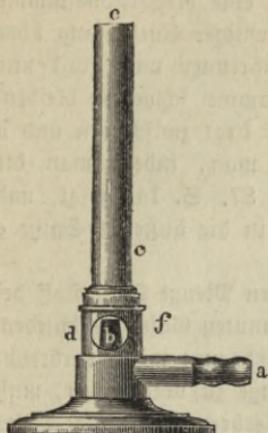


Fig. 83.

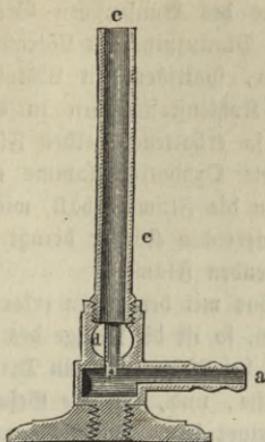


Fig. 84.

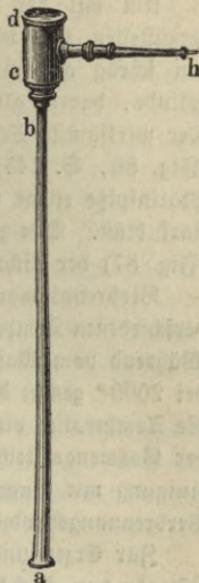


Fig. 85.

von Kohlenstoff stattfindet. Man erreicht dies bei dem Leuchtgas mit dem Bunsenschen Gasbrenner (Fig. 83 u. 84). Durch das Rohr a dringt das Leuchtgas in den Brenner b, um den eine weitere Röhre c angebracht ist. In dieser mengt sich das Gas mit der durch die Öffnung d einströmenden Luft, welches Gemenge bei e angezündet wird. Den Zufluß der Luft regelt man durch den Schieber f. Werden die Öffnungen dd geschlossen, so erhält man eine Leuchtflamme, im andern Falle eine Heizflamme. Bei Gemischen unterscheidet man sich häufig des Lötrohres, um die Heizkraft einer Flamme durch Luftzufuhr zu verstärken. Es

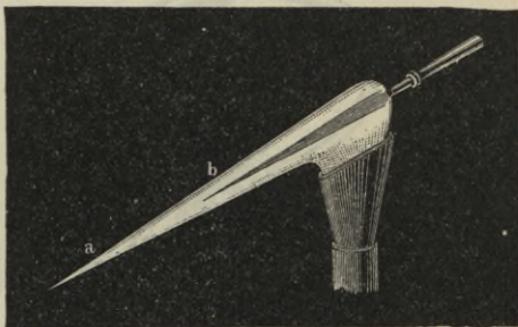


Fig. 86.

Lötrohr.

besteht (Fig. 85) aus einem metallenen Rohr a b, das am oberen Ende a mit einem Mundstück von Horn versehen ist; c d ist die Windlade, h die Platinspiße. Bläst man mit dem Lötrohr in eine Alkoholflamme oder in eine leuchtende Gasflamme, so erhält man die Lötrohrflamme, an der man zwei Teile unterscheidet: einen inneren, bläulichen Kern, in welchem eine unvollständige Verbrennung stattfindet, also Kohlenstoff im Überschusse vorhanden ist — die Reduktionsflamme, und einen gelblichen Mantel, in dem Überschuß an Sauerstoff vorhanden ist — die Oxydationsflamme.

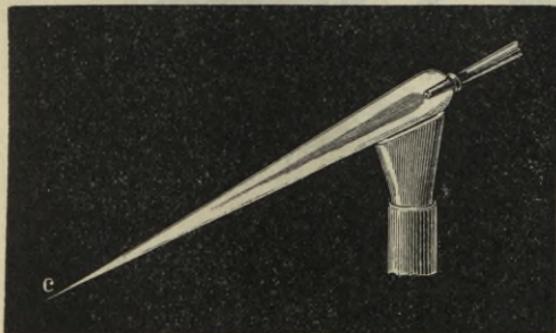


Fig. 87.

Um mit der Flamme des Bunsjenschen Brenners eine Reduktionsflamme herzustellen, hält man die Platinspitze des Bötrohrs in einiger Entfernung über den schräg abgechnittenen, spaltförmigen Bötrohr-Gasbrenner und bläst nur gelinde, damit glühende Kohlenstoffteilchen in der Flamme schweben bleiben. Der wirksamste Teil der so erhaltenen gelben Flamme liegt zwischen a und b (Fig. 86, S. 145). Eine Oxydationsflamme erhält man, indem man die Platinspitze etwas tiefer in die Flamme hält, wie Fig. 87, S. 145 zeigt, und stark bläst. Den zu oxydierenden Körper bringt man in die äußerste Spitze c (Fig. 87) der nicht leuchtenden Flamme.

Verbrennt man ein Gas mit der genau erforderlichen Menge Sauerstoff bei verschiedenen Temperaturen, so ist die Menge des verbrannten Gases verschieden. Während vom Wasserstoff bei 3000° nur ein Drittel verbrannt wird, verbrennt bei 2000° genau die Hälfte, und, um die Gesamtmenge zu verbrennen, muß die Temperatur viel niedriger sein. Durch die rasche Verbrennung eines Theiles der Gasmenge steigt die Temperatur so hoch, daß der übrige Teil keine Vereinigung mit Sauerstoff mehr eingehen kann, da die Zersetzungstemperatur des Verbrennungsproduktes erreicht ist.

Zur Erzeugung von sehr hohen Temperaturen dient der Ofen oder das Bötrohr von Schlösing (Fig. 88), bei dem die Menge des in den Apparat

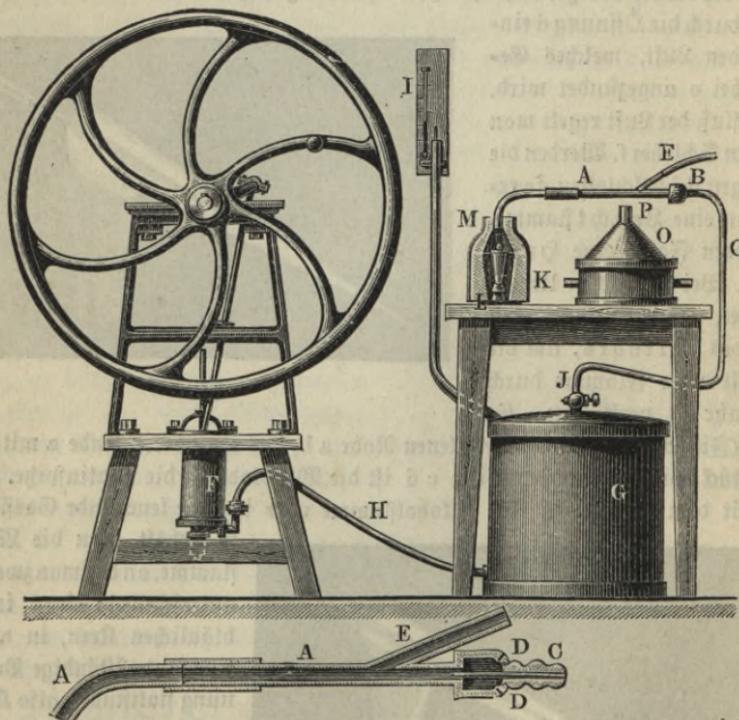


Fig. 88.

dringenden Brennstoffs dadurch vermehrt wird, daß man ein Gemisch von Leuchtgas und Luft mittels eines Enferschen Gebläses einpreßt. Man kann in diesem Ofen bei Anwendung von Sauerstoff statt Luft Stabeisen, ja sogar Platin schmelzen. Dieses Bötrohr (Fig. 88) besteht aus einem gekrümmten kupfernen

Rohre A, das an einer Seite offen und an der andern Seite durch einen kugelförmigen Teil (Muff) B geschlossen ist; in diesen tritt eine Röhre von kleinerem Durchmesser C, die in eine Düse endigt und in die Achse des Apparates auf  $1\frac{1}{2}$  Atmosphären zusammengedrückte Luft einführt. Um diese Röhre herum ist der kugelförmige Teil mit kleinen Öffnungen D versehen, durch welche die äußere Luft (infolge des im Rohre durch die komprimierte Luft hervorgebrachten Saugens) einzieht; seitlich ist das Rohr mit einem Tubulus E versehen, durch den das Leuchtgas unter gewöhnlichem Drucke zuströmt. Dieses Gas mischt sich mit der Luft, und das Gemisch ist beim Austritt aus dem Rohre (infolge der Bewegungen, die im Rohre durch die Expansion der komprimierten Luft hervorgebracht werden) so homogen als möglich. Wird dieses entzündliche Gemisch in den Ofen K durch dessen oberen Teil M eingeführt, so kann man in höchstens 20 Minuten Schmiedeeisen zum Schmelzen bringen.

F (Fig. 88) ist eine Druckpumpe, die man durch eine mit Schwungrad versehene Kurbel in Bewegung setzt; G ein Behälter mit Druckluft, der mit der Pumpe durch ein Rohr H in Verbindung steht; I ein Manometer für die komprimierte Luft; O ein Ofen mit trichterförmigem Rohre P zum Glühen von Röhren.

3. Die Farbe der Flamme hängt ab von den in Dampfform in der Flamme enthaltenen Stoffen. Verbindungen der Alkalimetalle, der Erdalkalimetalle und einiger schweren Metalle färben die Flamme besonders charakteristisch, z. B. färbt Chlornatrium die Flamme gelb, Chlorlithium rot. Wird die Flammenfarbe mit dem Prisma zerlegt (Spektralapparat), so zeigen sich im Spektrum sehr charakteristisch gefärbte Linien unabänderlich an gewissen Stellen. Aus der Beschaffenheit des Spektrums kann man daher einen Schluß ziehen auf die Gegenwart der in der Flamme glühenden gasförmigen Stoffe. Die Begründung dieser sog. Spektralanalyse verdankt man Kirchhoff und Bunsen (1860).

4. Gestalt der Flamme. Die Flamme erlangt ihre bekannte Form durch den Druck der sie umgebenden Luft; bei der Gasflamme ist noch die Form der Brenner in Betracht zu ziehen, von denen wir hauptsächlich unterscheiden: a) den Schnitt- oder Schlitzbrenner (Fledermausflügelbrenner), b) den Manchester- oder Zweilochbrenner (Fischschwanzbrenner) und c) den Argand- oder Rundbrenner.

Zum Anzünden der Gasflammen finden jetzt vielfach Gas selbstzündler Verwendung, deren Wirkung auf der katalytischen Kraft des Platinmohrs (vgl. S. 35, 52 und beim Platin) beruht.

#### Ver such e.

Mit einem einfachen, etwa 5 cm weiten Dampfzylinder (Fig. 89, S. 148) lassen sich einige recht lehrreiche Versuche anstellen:

1. Um zu beweisen, daß das Innere der Flamme kalt ist, bedeckt man den vertikal befestigten Zylinder mit einer Kappe aus feinem Drahtnetz

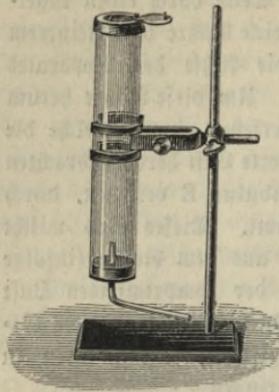


Fig. 89.

(Fig. 90), auf deren Mitte ein kleines Häufchen geförntes Schießpulvers liegt. Auch kann man Phosphorzündhölzchen mit ihren Köpfchen nach innen auf das Schießpulver legen, ohne daß bei einiger Vorsicht eine Entzündung eintritt. (Brille ratsam.)

2. Um die Luft in Leuchtgas zu verbrennen (Umkehr der Flamme), bedient man sich des Glaszylinders (Fig. 91 u. 92), der mit einer Messingkappe b und mit einem verschiebbaren Messingplättchen d versehen ist. Man läßt bei geöffnetem Schieber d zuerst Leuchtgas durch c so lange einströmen, bis die Luft ausgetrieben ist, schließt dann die Öffnung b und zündet das bei a austretende Gas an. Wird nun b geöffnet, so erhält man im Innern des Zylinders die Flamme des im Leuchtgas brennenden Sauerstoffs und darüber bei b nach dem Anzünden die Flamme des im Sauerstoff der Luft brennenden Leuchtgases.

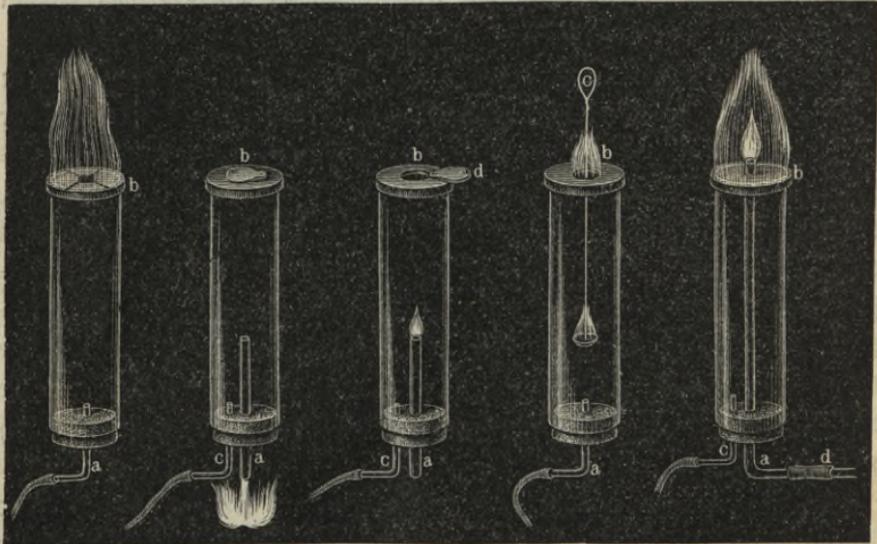


Fig. 90.

Fig. 91.

Fig. 92.

Fig. 93.

Fig. 94.

3. Die Färbung der Flamme zeigt man mit der Vorrichtung Fig. 93. Chlorsaures Kalium gibt eine violette, chlorsaures Barium eine grüne, chlorsaures Strontium eine rote und chlorsaures Natrium eine gelbe Flamme.

4. Die umgekehrte Flamme im Innern liefert Apparat Fig. 94. Durch die Röhre a strömt Luft aus einem Gasometer oder aus einem Gebläse. Bringt man in die Summiröhre d etwas gefälltes oder getrocknetes Strontiumcarbonat, so färbt sich die innere Flamme beim Anklopfen mit dem Finger schön rot.

Bei allen diesen Versuchen zündet man das Gas erst dann an, wenn die Luft aus dem Zylinder ausgetrieben ist.

### Die Kerzenflamme.

Bei den Kerzen ist der Brennstoff Wachs, Stearin, Talg oder Paraffin. Der Docht der Kerze erhebt sich aus der Mitte eines halbkugelförmigen Napfes,

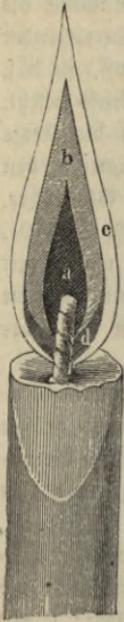


Fig. 95.

der mit dem bereits geschmolzenen Brennstoff gefüllt ist. Durch kapillare (Haarröhrchen-) Anziehung wird der flüssige Brennstoff von dem Dochte aufgesogen und in die Mitte der Flamme geleitet, wo er in brennbare Dämpfe übergeführt wird. Bläst man eine Kerzenflamme vorsichtig aus, so steigen Dämpfe auf, die mit einem brennenden Span in einer Entfernung von 6 bis 7 cm vom Dochte angezündet werden können.

Bei der gewöhnlichen Kerzenflamme unterscheidet man vier Teile (Fig. 95): 1. einen dunkeln Kern a, der den Docht umgibt; 2. einen gelben Mantel b; 3. eine dünne, farblose Hülle (Schleier) c und 4. einen blauen Teil d am unteren Saum der Flamme. Der dunkle Kern a besteht aus den durch Zersetzung

des Stearins, des Wachses oder des Talges entstandenen Kohlenwasserstoffen, zu denen der atmosphärische Sauerstoff nicht hinzutreten kann, während in dem Mantel b eine teilweise Verbrennung stattfindet, indem der Sauerstoff von außen in die Flamme eintritt und sich hauptsächlich mit dem Wasserstoff verbindet, so daß ein Teil des Kohlenstoffs in fein zerteiltem Zustande aus-

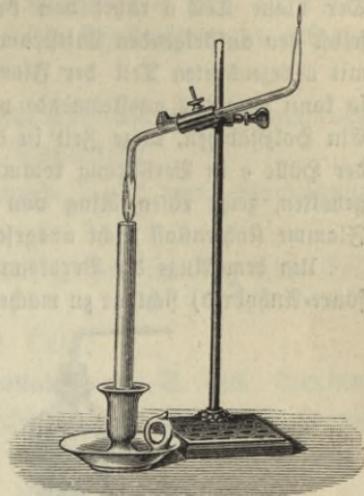


Fig. 96.

Leite der  
Kerzen-  
flamme.

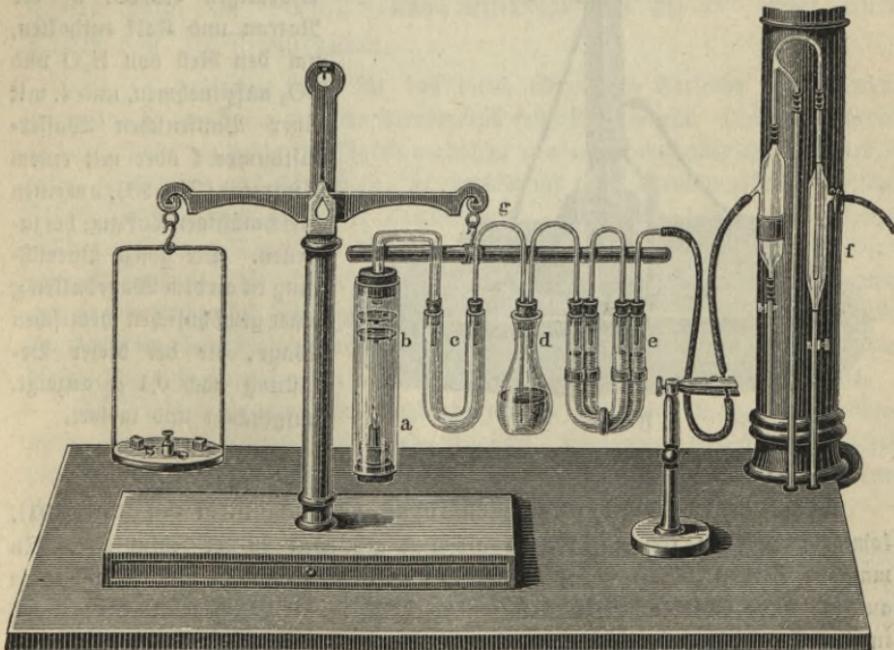


Fig. 97.

geschieden wird. Die glühende Kohle verleiht diesem Teile der Flamme die größte Lichtstärke. In der äußeren Hülle c kann der Sauerstoff in hinreichender Menge Zutreten, und hier verbrennt auch vollständig der Kohlenstoff, so daß dieser Teil eine geringe Leuchtstärke, dagegen eine desto größere Heizkraft besitzt. Der blaue Teil d rührt von brennendem Kohlenoxydgase her, da die Kerze selbst den aufsteigenden Luftstrom zum Teil von d abhält. Hält man in den mit a bezeichneten Teil der Flamme eine an beiden Enden offene Glasröhre, so kann man das ausströmende unverbrannte Gas anzünden (Fig. 96, S. 149). Ein Holzstäbchen, kurze Zeit in die Flamme gehalten, verkohlt nur, wo es mit der Hülle c in Berührung kommt. Eine Glasplatte, horizontal in die Flamme gehalten, zeigt einen Ring von Kohlenstoff, weil in dem inneren Teil der Flamme Kohlenstoff nicht ausgeschieden wird.

Ver-  
bren-  
nungs-  
produkte  
der  
Kerze.

Um dem Auge die Verbrennungsprodukte einer Kerze (Wasser und Kohlen-

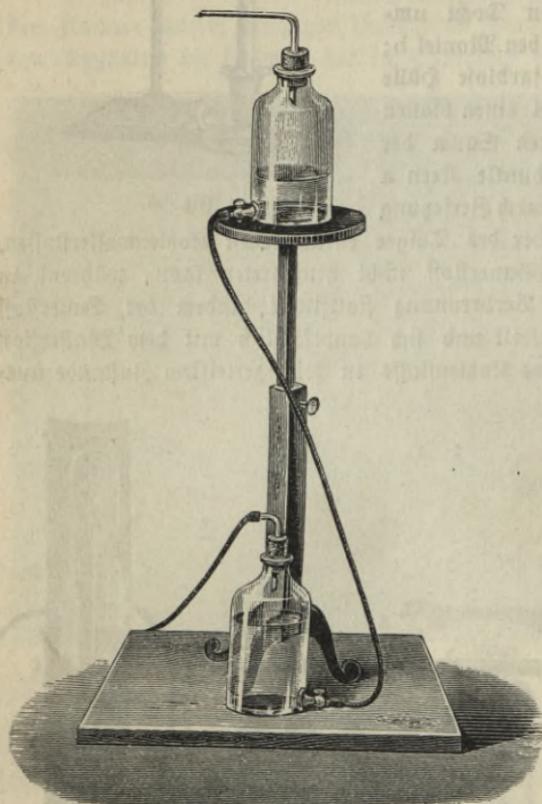


Fig. 98.

säure-Anhydrid) sichtbar zu machen, und um zu zeigen, daß deren Gewicht größer ist als das Gewicht des Brennmaterials, bringt man eine brennende Kerze a (Fig. 97, S. 149) in einen weiten, dünnwandigen Glaszylinder b, der in Verbindung steht: 1. mit einer Uförmigen leeren Röhre c, die das sich bildende Wasser zum größten Teile aufnimmt; 2. mit einem Kölbchen d, gefüllt mit Kalkwasser, um das  $\text{CO}_2$  zu binden; 3. mit zwei Uförmigen Röhren e, die Natron und Kalk enthalten, um den Rest von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  aufzunehmen, und 4. mit einer Bunsenschen Wasserluftpumpe f oder mit einem Aspirator (Fig. 98), um einen gleichmäßigen Luftzug herzustellen. Die ganze Vorrichtung ist an dem Wagebalken g einer gewöhnlichen chemischen Wage, die bei dieser Belastung noch 0,1 g anzeigt, aufgehängt und tariert.

## II. Mit Sauerstoff:

**Kohlensäure-Anhydrid, Kohlendioxyd,  $\text{CO}_2$  (Acidum carbonicum),**

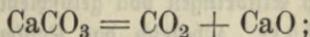
**Vor-** kommt. kommt sowohl in freiem Zustande als auch gebunden in der Natur vor. An manchen Stellen, in der Nähe vulkanischer Gebirge, strömt es in großer Menge aus der Erde (Kohlensäure-Exhalationen), z. B. in der Hundsgrotte bei Neapel, in der Dunssthöhle bei Pyrmont, im Brohltale in der Rheinprovinz und an andern Orten. Auch in der Luft kommt es bis zu 0,04 % dem Volumen nach

vor infolge der Atmungs-, Verbrennungs-, Gärungs- und Fäulnisprozesse; ferner in geringer Menge in jedem Quell-, Fluß- und Brunnenwasser, in größerer Menge im Mineral- oder Sauerwasser. Gebunden tritt es in größerer Menge im Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , auf; dieses bildet als Kalkstein, Kreide und Marmor ganze Gebirge. (Auch die Eier-, Mustern- und Muschelschalen sowie die Knochen enthalten dieselbe Verbindung.) Außerdem findet sich Kohlendioxyd gebunden noch in vielen andern Gesteinen und Mineralien.

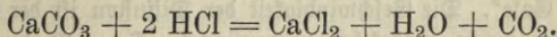
Das Kohlendioxyd bildet sich: 1. beim Verbrennen von Kohle oder kohlenstoffhaltigen Körpern in Luft oder Sauerstoff;

2. bei dem Atmungs-, dem Gärungs- und dem Verwesungsprozesse;

3. beim Brennen von Kalkstein,  $\text{CaCO}_3$ , der in  $\text{CO}_2$  und Kalk,  $\text{CaO}$ , zerfällt:



4. bei der Zersetzung eines Carbonates, z. B. des Calciumcarbonates (Kreide, Marmor, Muschelschalen), mittels einer Säure, z. B. Salzsäure:



Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von prickelndem, schwach säuerlichem Geruch und Geschmack. Es kann den Verbrennungs- und den Atmungsprozeß nicht unterhalten, ist jedoch nicht giftig. Ungefeuchtetes Lackmuspapier wird nur schwach von ihm geröthet. Das Gas erreicht bei  $31^\circ$  und 75 Atmosphären seinen kritischen Punkt, siedet unter 1 Atmosphäre Druck bei  $-78,2^\circ$  und verflüssigt sich bei  $0^\circ$  unter einem Drucke von 36 Atmosphären.

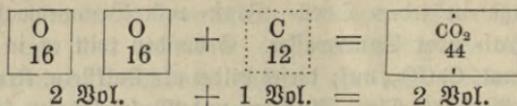
$\text{CO}_2$  ist dasjenige Gas, für das durch eingehende Versuche von Andrews (vgl. S. 46) zuerst die kritische Temperatur festgestellt wurde. Unter  $31^\circ$  konnte es durch Druck zu einer Flüssigkeit verdichtet werden; wenn aber die Temperatur dann allmählich auf  $31^\circ$  stieg, so verschwand die Trennungsfäche zwischen Flüssigkeit und Gas, und bei Temperaturen, die wenig höher lagen, konnte selbst durch einen Druck von 300 bis 400 Atm. keine Flüssigkeit zum Vorschein gebracht werden. Die Erscheinung erklärt sich so: mit steigender Temperatur nimmt die Dichte der Flüssigkeit ab, die ihres gesättigten Dampfes zu, und bei der kritischen Temperatur erreichen beide die selbe Dichte. Amagat, der später diesen Verlauf genauer untersuchte, fand das gemeinsame V.G.W. = 0,464.

Früher benutzte man, um Kohlendioxyd in größeren Mengen zu kondensieren, einen von Natterer erfundenen Apparat. Heutzutage liefert die Industrie beträchtliche Mengen flüssigen Kohlendioxyds in nahtlosen schmiedeeisernen Zylindern.

Der Erstarrungspunkt des flüssigen Kohlendioxyds ist bis jetzt nicht mit Sicherheit bestimmt worden; der Schmelzpunkt des festen aber ist  $-65^\circ$ , liegt also weit über dem Siedepunkte.

M.G. =  $\text{CO}_2$  = 43,67. V.G. = 21,835. V.G. L. = 1,524.

## Volumetrische Zusammensetzung.



Infolge seines hohen Volumengewichtes lagert sich das Kohlendioxyd in Räumen, in denen es sich entwickelt, auf dem Boden; so in der Hundsgrotte bei Neapel, in der kleinere Tiere, Hunde usw., nicht atmen können und ersticken. In Räumen (Kellern), in denen sich gärende Flüssigkeiten befinden, erhält es sich in Folge seiner Schwere längere Zeit, ebenso in manchen Bergwerken, Höhlen, Kloaken und Brunnen, weshalb das Betreten solcher Räume sehr gefährlich ist, da leicht Erstickung eintreten kann. Um sich von der Gegenwart des Gases an solchen Orten zu überzeugen, bedient man sich einer brennenden Kerze; erlischt sie, so ist die Luft nicht atembar. Man kann das Gas entweder durch einen starken Luftzug oder durch Einbringen von gelöschtem Kalk entfernen.

**Diffusion der Gase.** Obgleich das Kohlendioxyd 1,5mal so schwer ist wie die Luft, so wird doch, wenn man es auf den Boden eines Zylinders, der mit Luft gefüllt ist, geleitet hat, nach längerer Zeit ein gleichmäßiges Gemenge der beiden Gase entstanden sein. Diese Durchbringung nennt man „Diffusion der Gase“. Die Geschwindigkeit der Diffusion ist der Quadratwurzel aus dem Volumengewicht umgekehrt proportional. So z. B. durchdringen eine poröse Scheidewand 4 Raumteile H in derselben Zeit wie 1 Raumteil O, da O 16mal so schwer ist wie H.

**Atmosphäre.** Die Trennung zweier Gase durch Diffusion wird *Atmolyse* (*ἀτμός*, Luft und *λύω*, löse) genannt.

Bei der Verbrennung des Kohlenstoffs in reinem Sauerstoff tritt keine Volumveränderung ein. Es enthält mithin 1 Vol. des entstandenen Kohlendioxyds 1 Vol. Sauerstoff.

Das Kohlendioxyd wird vom Wasser absorbiert, und zwar vermag bei gewöhnlicher Temperatur 1 Vol. Wasser 1 Vol. CO<sub>2</sub> aufzunehmen. Die Lösung hat einen schwach säuerlichen, prickelnden Geschmack, rötet Lackmuspapier und verliert beim Stehen an der Luft oder beim Kochen alles Gas. Quellwasser, das mit dem Gase in der Erde in Berührung kommt, nimmt es auf und hat den Namen Mineral- oder Sauerwasser; die Quellen heißen Mineralquellen oder Säuerlinge. Bei erhöhtem Drucke vergrößert sich in demselben Verhältnisse das Absorptionsvermögen des Wassers, so daß bei einem Drucke von 2, 3 usw. Atmosphären auch 1 Vol. Wasser dem Gewichte nach etwa 2, 3 usw. mal soviel CO<sub>2</sub> wie 1 Vol. bei 1 Atmosphäre aufnimmt. Wird der Druck aufgehoben, so entweicht ein Teil des CO<sub>2</sub> unter Aufbrausen, Schäumen und Perlen der Flüssigkeit, welches man das Moussieren nennt. Zu den bekanntesten moussierenden Getränken gehören: Mineralwasser, Champagner, Bier und Limonade. Durch Einpressen von CO<sub>2</sub> in Wasser oder Wein kann man Mineralwasser

und Champagner künstlich darstellen. Im kleinen bedient man sich zu diesem Zwecke des Liebig'schen Gasstruges.

Das Kohlendioxyd trübt Kalkwasser unter Bildung von Calciumcarbonat; darum ist Kalkwasser ein Reagens auf  $\text{CO}_2$ .

**Kohlensäure**,  $\text{H}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{O} = \text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ , ist in der wässerigen Lösung ihres Anhydrids,  $\text{CO}_2$ , enthalten, kann aber nicht für sich dargestellt werden. Sie ist eine der schwächsten Säuren; ihre Salze, die Carbonate, werden durch die meisten Säuren zersetzt, wobei unter Aufbrausen Kohlendioxyd entweicht.

Das Gas wurde zuerst von Black untersucht und fixe Luft genannt; seine Zusammensetzung hat Lavoisier festgestellt.

Ge-  
schicht-  
liches.

#### Versuche.

1. Man stellt  $\text{CO}_2$  dar durch Verbrennen von Holz unter einer mit O oder Luft gefüllten Glasglocke und zeigt seine Gegenwart mit Kalkwasser.
2. Darstellung des  $\text{CO}_2$ : Man bringt in eine Gasentwicklungsflasche Kreide und Wasser und gießt nach und nach  $\text{HCl}$  zu; das entweichende  $\text{CO}_2$  wird über

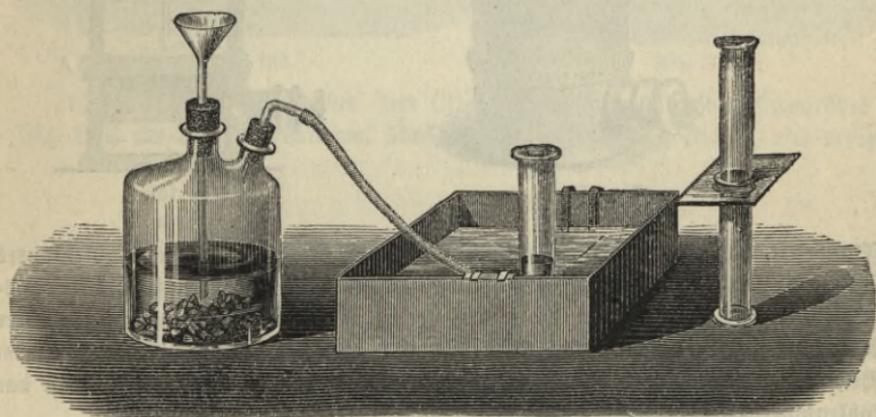


Fig. 99.

Wasser in einer pneumatischen Wanne in einen Glaszylinder aufgefangen (Fig. 99) oder durch Lachmus- und alsdann durch Kalklösung geleitet.

3. Man taucht eine an einem unten umgebogenen Eisendraht befestigte brennende Kerze in einen mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Zylinder: sie erlischt.

4. Von zwei gleich großen Zylindern wird der eine mit  $\text{CO}_2$  gefüllt. Eine brennende Kerze, in den andern gehalten, erlischt nicht; wird sie aber in den mit  $\text{CO}_2$  gefüllten getaucht, so erlischt sie. Man bedeckt letzteren mit einer Glasplatte (Fig. 99) und setzt ihn umgekehrt auf ersteren. Beim Wegziehen der Glasplatte fällt das  $\text{CO}_2$  in den ersteren, in welchem man es nachweisen kann.

5. Bläst man durch ein Glasrohr in eine Kalklösung, so trübt sich diese; also enthält die ausgeatmete Luft  $\text{CO}_2$ .

6. Ausgießen des  $\text{CO}_2$  aus einem Gefäß in ein anderes. Nachweis von  $\text{CO}_2$  (wie unter 4).

7. Ausgießen des  $\text{CO}_2$  in ein Gefäß, das auf der Schale einer tarierten Wage steht; daß Gefäß sinkt herunter.

8. Darstellung von  $\text{CO}_2$ -haltigem Wasser mit dem Liebig'schen Gasfruge. Der Gasfrug (Fig. 100 u. 101) ist durch die Scheidewand A, die mit feinen Öffnungen, a, versehen ist, in zwei Abteilungen geteilt. In die untere, kleine, B, bringt man durch die Öffnung b, die mit einer Schraube geschlossen werden kann, zweifach kohlensaures Natrium und Weinsteinäure. (Für jedes Liter



Fig. 100.



Fig. 101.

Flüssigkeit, das sich in der Abteilung C befindet, 8—12 g zweifach kohlensaures Natrium und 7—10 g Weinsteinäure.) Das von der Weinsteinäure ausgetriebene  $\text{CO}_2$  bringt durch die feinen Löcher in der Scheidewand in die obere Abteilung C, welche mit Wasser gefüllt ist; dieses absorbiert unter häufigem Bewegen des Apparates das  $\text{CO}_2$ . Durch ein Rohr mit Ventil kann man das kohlensäurehaltige Wasser entnehmen.

9. Man läßt ein mit Kalklösung gefülltes Glas einige Zeit an der Luft stehen — es bildet sich eine weiße Decke von Calciumkarbonat.

10. Glasröhren mit flüssigem Kohlendioxyd sind im Handel zu haben. Erwärmt man eine solche Röhre, die fast zur Hälfte mit Flüssigkeit gefüllt ist, nach und nach vorsichtig auf etwa  $31-32^\circ$ , so kann man das Eintreten des kritischen Punktes leicht beobachten, indem der Meniskus immer undeutlicher wird und endlich ganz verschwindet. Die Röhre steht in einem starken Glaszylinder mit warmem Wasser.

11. Um die Diffusion durch poröse Scheidewände anschaulich zu machen, nimmt man eine Tonzelle (Fig. 102, a; Diaphragma eines Bunsen'schen Elementes) und befestigt an ihrem offenen Ende mittels Kork und Gips eine 1 m lange Glasröhre b, die man in mit Fuchsin rot gefärbten Alkohol eben eintaucht. Stülpt man über die Tonzelle eine mit Leuchtgas gefüllte Glasglocke c, so bringt das Leuchtgas in die Zelle ein, und es entweichen aus der

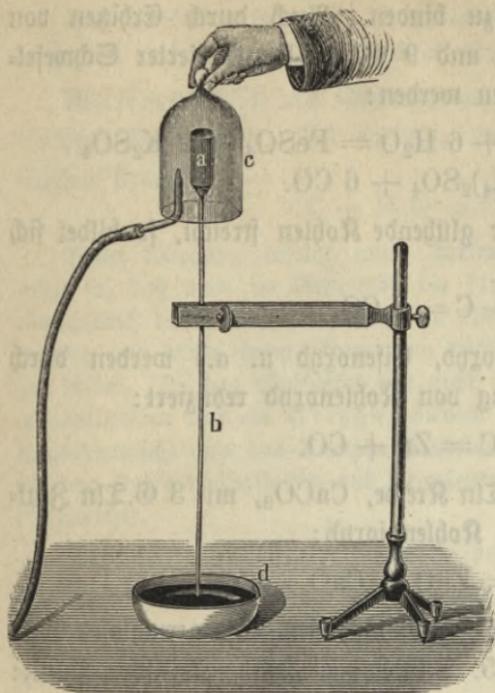


Fig. 102.

Flüssigkeit d Gasbläschen. Nimmt man die Glasglocke fort, so diffundiert das Leuchtgas in die Luft, und die Flüssigkeit steigt in die Glasröhre.

12. Absorption des  $\text{CO}_2$  durch Kalilauge und Austreiben des  $\text{CO}_2$  aus der Lösung durch  $\text{HCl}$  (Fig. 103).

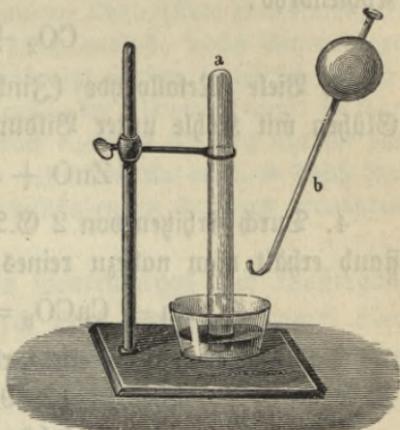


Fig. 103.

13. Ausscheiden des C aus dem  $\text{CO}_2$ . Man bringt in die Kugelhöhre c (Fig. 104) ein Stückchen Kalium, über welches trockenes  $\text{CO}_2$  strömt, und erhitzt.

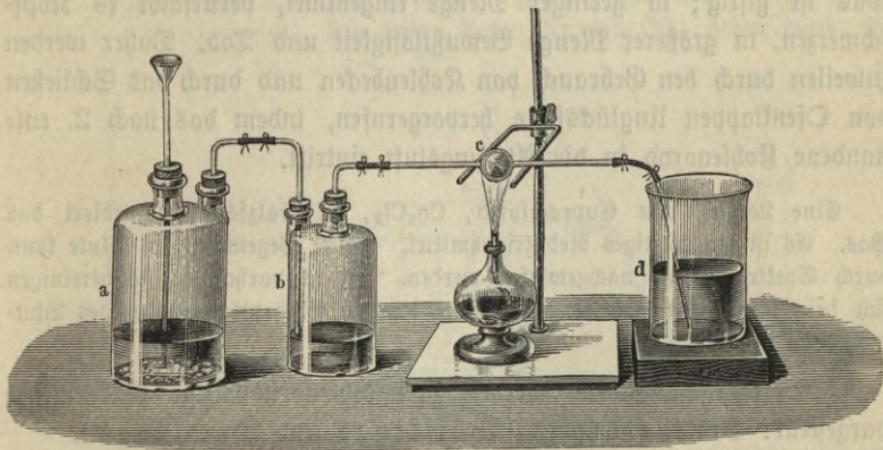


Fig. 104.

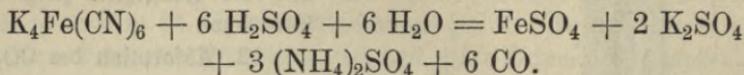
Man kann auch ein zusammengewickelttes Magnesiumband im Kohlendioxydgasstrome erhitzen oder brennendes Magnesiumband in einen mit  $\text{CO}_2$  gefüllten Glaszylinder tauchen, wo es unter Abcheidung von Kohle weiterbrennt.

### Kohlenoxyd, Kohlenstoffmonoxyd, $\text{CO}$ .

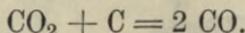
1. Wird Oxalsäure,  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ , mit Schwefelsäure erhitzt, so entsteht Kohlenoxyd und Kohlendioxyd; man läßt die beiden Gase durch Kali-

Darstellung.

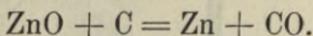
lauge strömen, um das  $\text{CO}_2$  zu binden. Auch durch Erhitzen von 1 G.Th gelben Blutlaugensalzes und 9 G.Th konzentrierter Schwefelsäure kann Kohlenoxyd gewonnen werden:



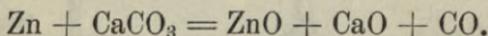
2. Wenn Kohlendioxyd über glühende Kohlen streicht, so bildet sich Kohlenoxyd:



3. Viele Metalloxyde (Zinkoxyd, Eisenoxyd u. a.) werden durch Glühen mit Kohle unter Bildung von Kohlenoxyd reduziert:



4. Durch Erhitzen von 2 G.Th Kreide,  $\text{CaCO}_3$ , mit 3 G.Th Zinkstaub erhält man nahezu reines Kohlendioxyd:



Eigen-  
schaften.

Das Kohlenoxyd ist ein farb-, geschmack- und fast geruchloses Gas. M.G. = 27,79. B.G. = 13,895. B.G.V. = 0,968. Kritischer Punkt:  $-139,5^\circ$  und 35,5 Atmosphären (Olszewski), Siedepunkt unter 1 Atmosphäre Druck:  $-190^\circ$ , Erstarrungspunkt unter 100 mm Druck:  $-207^\circ$  (Wroblewski). Es verbrennt mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd. Das Gas ist giftig; in geringer Menge eingeatmet, verursacht es Kopfschmerzen, in größerer Menge Bewußtlosigkeit und Tod. Daher werden zuweilen durch den Gebrauch von Kohlenbecken und durch das Schließen von Ofenklappen Unglücksfälle hervorgerufen, indem das nach 2. entstandene Kohlenoxyd in die Atmungsluft eintritt.

Eine Lösung von Cuprochlorid,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , in Salzsäure absorbiert das Gas. Es ist ein kräftiges Reduktionsmittel. Seine Gegenwart im Blute kann durch Spektralanalyse nachgewiesen werden. Ist es vorhanden, so vereinigen sich bei Zusatz von  $\text{AmSH}$  die beiden dunkeln Absorptionsbänder des Blutpektrums nicht.

Anwen-  
dung  
Kohlen-  
oxyd-  
haltiger  
Gas-  
gemische.

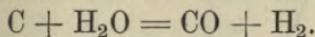
Für technische Zwecke werden drei kohlenoxydhaltige Gasgemische dargestellt: Generatorgas, Wassergas und Dowsongas.

Generatorgas wird durch unvollständige Verbrennung von Koks, Steinkohle, Braunkohle oder Torf in besondern Feuerungsanlagen, den sog. Generatoren, erhalten. Es ist also wesentlich ein Gemenge von Kohlenoxyd und Stickstoff.

Die unvollständige Verbrennung zu  $\text{CO}$ , statt zu  $\text{CO}_2$ , wird im Generator durch beschränkte Zufuhr von Luft zu dem hoch aufgeschichteten Brennstoff erreicht. Um die Bildung von  $\text{CO}_2$  ganz zu verhindern, ist außerdem eine Temperatur

von etwa 1000° einzuhalten. Das Generatorgas dient zur Gasfeuerung, namentlich in der Glas- und Metallindustrie.

Wassergas ist ein Gemenge von Kohlenoxyd und Wasserstoff zu gleichen Raumteilen. Es entsteht, wenn Wasserdampf über glühende Kohlen streicht:



Dieser Vorgang erfolgt unter starkem Wärmeverbrauch. Man verfährt daher so, daß man im Generator die brennende Kohle (Koks oder Anthracit) abwechselnd durch einen Luftstrom zu Weißglut anbläst, wobei Generatorgas entsteht, und dann einem Ströme von Wasserdampf aussetzt, wobei sich Wassergas bildet. Da das Wassergas mit nicht leuchtender Flamme brennt, so kann es unmittelbar nur als Heizgas dienen, doch eignet es sich auch sehr für das Fahnehjelmsche und das Auer'sche Glühlicht. In Amerika wird es durch Zusatz von Kohlenwasserstoffen aus Petroleumrückständen in Leuchtgas verwandelt (tarburirt).

Dowsongas ist ein Gemenge von Generatorgas und Wassergas. Es wird erhalten, indem man zugleich Luft und Wasserdampf über glühende Kohlen streichen läßt, und findet hauptsächlich Anwendung zum Betriebe von Gaskraftmaschinen.

Das Kohlenoxyd wurde 1799 von Priestley entdeckt.

Ge-  
schicht-  
liches.

### Versuche.

1.  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$  wird in einem Kolben (Fig. 105) mit dem fünffachen Gewichte von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erhitzt. Die beiden Gase, CO und  $\text{CO}_2$ , gehen durch eine

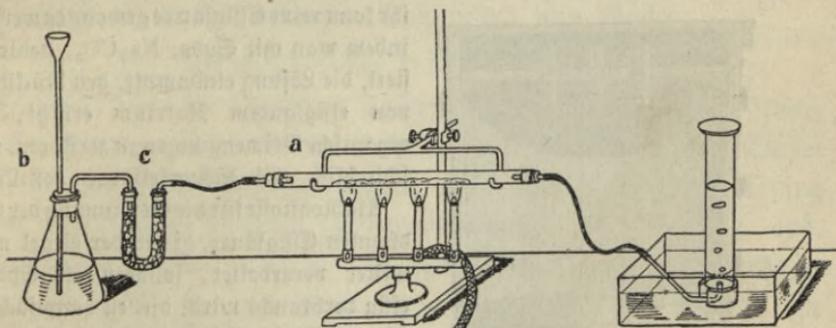


Fig. 105.

Woulff'sche Flasche b, die Kalilauge enthält. Das  $\text{CO}_2$  wird gebunden; CO entweicht und wird über Wasser aufgefangen.

2. In dem Porzellanrohre a (Fig. 106, S. 158) werden Holzkohlen ge-  
glüht, über die ein Strom von Kohlendioxyd geht, das in der Gasentwicklungs-  
flasche b dargestellt wird. Das CO wird in einer pneumatischen Wanne unter  
einer Flasche oder unter einem Zylinder mit Spitzrohr und Hahn aufgefangen.  
Das Rohr c enthält Chlorcalcium.

3. Schickt man durch das Porzellanrohr a (Fig. 106) Wasserdampf, so  
entweicht bei genügend hoher Temperatur ein Gemenge von CO und H, das

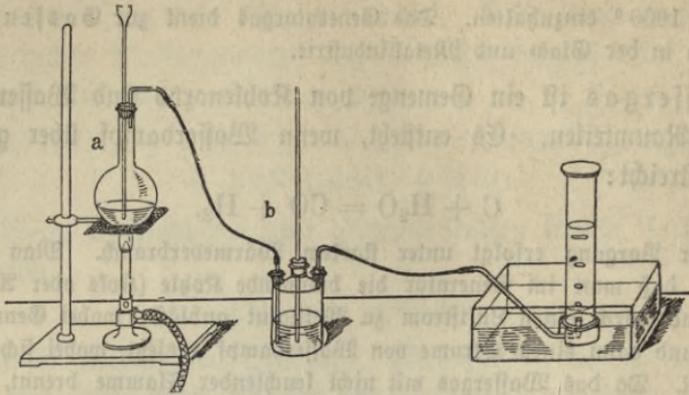
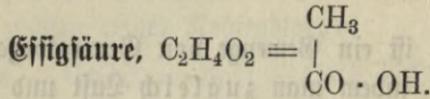


Fig. 106.

mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme brennt. Bei niedrigerer Temperatur entsteht  $\text{CO}_2$  statt  $\text{CO}$ ; man entfernt dann ersteres durch Kalkwasser.



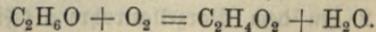
**Vorkommen.** In einigen Pflanzensäften, namentlich im Saft mancher Bäume, finden sich essigsaure Salze.

**Darstellung.** Die Essigsäure wird vorzugsweise durch Destillation von Holz dargestellt; eine sehr verdünnte Säure gewinnt man auch durch Oxydation alkoholischer Flüssigkeiten.

Durch Destillation von Holz in eisernen Retorten erhält man den rohen Holzessig, eine wässrige braune Flüssigkeit mit wechselndem Gehalt an Essigsäure. Aus

ihr kann reine Essigsäure gewonnen werden, indem man mit Soda,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , neutralisiert, die Lösung eindampft, den Rückstand von essigsaurem Natrium erhitzt, um organische Beimengungen zu zerstören, und schließlich mit Schwefelsäure destilliert.

Als Rohstoffe für die Gewinnung der verdünnten Essigsäure, die in der Regel nicht weiter verarbeitet, sondern als Speiseessig verbraucht wird, dienen hauptsächlich schwache Weine, Branntwein und Bier. Die Oxydation wird durch den Essigpilz (*Mycoderma aceti*) vermittelt, der den Sauerstoff der Luft auf den Alkohol überträgt:



In Deutschland wird zur Essigbereitung aus verdünntem Branntwein die sog. Schnelleessigfabrikation angewandt. Man läßt die zu oxydierende Flüssigkeit durch

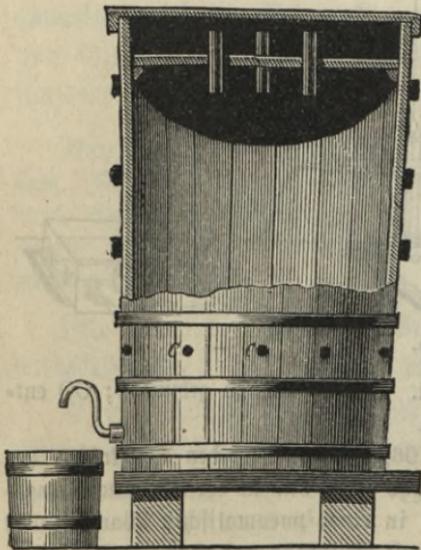


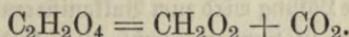
Fig. 107.

Fässer tropfen, die mit Spänen aus Buchenholz gefüllt sind und der Luft durch besondere Öffnungen CC (Fig. 107) Zutritt gestatten.

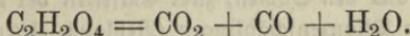
Die Essigsäure ist eine farblose Flüssigkeit von durchdringendem, angenehmem saurem Geruche und scharf saurem Geschmache. Sie siedet bei  $118^{\circ}$  und erstarrt beim Abkühlen zu einer blättrig kristallinischen Masse (Eisessig), die bei  $17^{\circ}$  schmilzt. Von den vier Wasserstoffatomen, die sie enthält, erteilt ihr nur das an Sauerstoff gebundene die Eigenschaften einer Säure; sie ist also einbasisch.

CO · OH  
 Oxalsäure,  $C_2H_2O_4 = \begin{array}{|c} \text{CO} \cdot \text{OH} \\ \text{CO} \cdot \text{OH} \end{array}$  (Acidum oxalicum), findet sich Vorkommen.

im Pflanzenreiche sehr verbreitet vor; insbesondere enthalten die Blätter des Sauerklees, *Oxalis acetosella*, saures oxalsaures Kalium,  $HKC_2O_4 + aq.$ , Klee Salz (saures Kaliumoxalat). Die Blätter werden ausgepreßt, und die Oxalsäure wird aus dem Saft mit essigsauerm Blei gefällt. Aus dem entstandenen oxalsauren Blei wird die Säure mit Schwefelsäure ausgeschieden, abfiltriert und eingedampft, wobei sich Kristalle von der Zusammensetzung  $C_2H_2O_4 + 2 aq.$  bilden. Bei  $100^{\circ} C$  entweicht das Kristallwasser, und die Säure zerfällt in ein weißes Pulver. Über  $100^{\circ}$  erhitzt, zerfällt sie in Kohlendioxyd und Ameisensäure,  $CH_2O_2 = H - CO \cdot OH$ :



Sie hinterläßt nicht, wie die meisten andern organischen Säuren, beim Erhitzen einen kohligen Rückstand. Beim Erhitzen mit Schwefelsäure zerfällt sie in Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Wasser:



Künstlich wird die Oxalsäure dargestellt, indem man 1 G. Th Zucker oder Stärkemehl mit 5 G. Th Salpetersäure und 10 G. Th Wasser erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhört. Nach dem Einengen der Lösung scheiden sich Kristalle von der Zusammensetzung  $C_2H_2O_4 + 2 aq.$  aus. Darstellung.

Fabrikmäßig stellt man sie jetzt dar durch Schmelzen von Sägespänen (Cellulose) mit einem Gemenge von KOH und NaOH (zu gleichen Teilen). Die braune Schmelze wird mit Wasser ausgezogen, die Lauge mit Kalk gekocht und das ausgeschiedene oxalsaure Calcium dann mit  $H_2SO_4$  zerlegt.

Seit kurzem kennt man ein Verfahren, um Oxalsäure aus den durch Verbrennung von Koks bei beschränkter Luftzufuhr entstehenden Generatorgasen zu gewinnen. Dieses Verfahren wird vielleicht das soeben genannte verdrängen.

Die Oxalsäure schmeckt und reagiert stark sauer und ist giftig. Sie ist in Wasser löslich, ebenso ihre Alkalisalze. Mit einer Kalklösung Eigenschaften.

gibt sie einem weißen Niederschlag von Calciumoxalat, der in Essigsäure nicht löslich ist.

Sie wird benutzt in der Rattendruckerei. Sie löst eisenoxydhaltige Farben auf und ist daher auch zum Entfernen von Tintenflecken anwendbar.

#### Ver such e.

1. Erhitzen von Oxalsäure auf einem Platinblech.
2. Entfernung von Tintenflecken (von gerbsaurem Eisenoxyd) auf Papier mit Oxalsäurelösung.
3. Reaktion mit Kalklösung.

#### III. Mit Schwefel:

**Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid, CS<sub>2</sub>** (Alcohol sulfuris, Carbonium sulfuratum), wird dargestellt, indem man Schwefel in Dampf- form über glühende Kohlen leitet.

Er ist eine farblose, giftige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von unangenehmem Geruche; eingeatmet, ruft er Betäubung hervor. M.G. = 75,57. B.G. = 37,785. B.G.W. = 1,29. Er siedet bei 76° C, verdunstet bei gewöhnlicher Temperatur sehr rasch, ist in Wasser nur sehr wenig löslich, mit Alkohol und Äther aber in jedem Verhältnisse mischbar. Er entzündet sich leicht schon an glimmenden Körpern (Vorsicht beim Rauchen!) und verbrennt mit blauer Flamme zu CO<sub>2</sub> und SO<sub>2</sub>. Er löst manche organische Verbindungen, z. B. Fette, auch Phosphor, Brom, Jod und Schwefel; letztere Lösung wird zum Vulkanisieren des Kautschuks gebraucht.

Um ihn vom Wasser zu trennen, gießt man beide Flüssigkeiten in einen Trichter mit Hahn (Scheidetrichter). Der Schwefelkohlenstoff sammelt sich unten an und kann rein abgelassen werden.

Schwefelkohlenstoff wird angewendet zum Ausziehen des Fettes aus den Knochen und der Öle aus den Samen, zum Entfetten der Wolle sowie zur Vernichtung von tierischen Pflanzenschädlingen (Reblaus, Kornmotte usw). Wegen seiner großen Feuergefährlichkeit wird er aber neuerdings zum Teil durch flüssiges Schwefeldioxyd ersetzt.

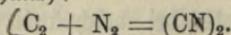
#### Ver such e.

1. Verbrennen von Schwefelkohlenstoff.
2. Lösen von P, Br, J und S in CS<sub>2</sub>.

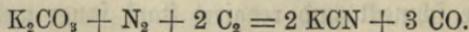
#### IV. Mit Stickstoff:

**Cyan, CN = Cy = 25,84.**

Der Kohlenstoff verbindet sich unter gewöhnlichen Umständen nicht mit dem Stickstoff. Erzeugt man aber in einer Stickstoffatmosphäre zwischen zwei Kohlenstäben den elektrischen Flammenbogen, so findet bei der sehr hohen Temperatur eine unmittelbare Vereinigung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff zu Cyan statt (Synthese des Cyans):



Der Kohlenstoff verbindet sich auch dann direkt mit dem Stickstoff, wenn man letzteren oder Luft über ein glühendes Gemenge von Kohle und Pottasche, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, leitet.



Es bildet sich KCN, Cyankalium.

Phosphat Apatit.  
Koprolit.

- 1) 440 auzgioner
- 2) 6 Flasche 
- 3) in bei Porzellan Stricher.
- 4) + CS<sub>2</sub> ??
- 5) in Scheidlich.

Handwritten text, possibly a date or name, at the top of the fragment.



Handwritten text, possibly a name or address, located below the drawing.

Handwritten text, possibly a name or address, located below the drawing.

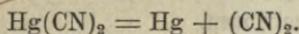
Handwritten text, possibly a name or address, located below the drawing.

Handwritten text, possibly a name or address, located below the drawing.

Handwritten text, possibly a name or address, located below the drawing.

Im großen wurde diese Cyanverbindung dargestellt, indem man stickstoffhaltige Kohle (verkohlte Haare, Hufe, Lederabfälle) mit Kaliumhydroxyd oder kohlensaurem Kalium glühte. Das so gebildete Cyankalium wurde dann zur Fabrikation des gelben und des roten Blutlaugensalzes, des Berlinerblaus und der Blausäure benutzt. — In Deutschland ist diese Gewinnung des gelben Blutlaugensalzes mittels tierischer Abfälle vollständig verdrängt worden durch die aus der Reinigungsmasse des Leuchtgases (vgl. S. 140). Die erschöpfte Reinigungsmasse enthält neben Schwefel den größten Teil der im Leuchtgase vorhanden gewesenen Cyanverbindungen und wird auf gelbes Blutlaugensalz verarbeitet. Cyankalium wird jetzt durch Erhitzen des gelben Blutlaugensalzes gewonnen.

In freiem Zustande erhält man das Cyan außer durch Synthese auch noch durch Erhitzen von Cyanquecksilber, das in Cyan und Quecksilber zerfällt:

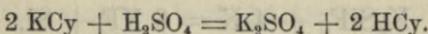


Das Cyan ist ein farbloses Gas vom B.G. 26. Es verdichtet sich bei 20° unter einem Drucke von 4 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit, hat einen eigentümlichen Geruch (nach bitteren Mandeln), ist giftig und verbrennt mit violett-roter Flamme zu  $\text{CO}_2$  und N.

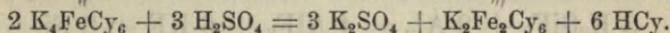
Das Cyan ist eine einwertige Atomgruppe (Radikal); es besteht aus einem Atom des dreiwertigen Elementes N und einem Atom des vierwertigen C, so daß also noch eine Verwandtschaftseinheit frei ist, —  $\text{C}\equiv\text{N}$ . Man bezeichnet es auch mit Cy.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Cyan zu Cyanwasserstoffsäure oder Blausäure,  $\text{HCy}$ . Diese wird folgendermaßen dargestellt:

1. Man läßt eine kalte Mischung von Schwefelsäure und Wasser (zu gleichen Vol.) auf gepulvertes Cyankalium austropfen:

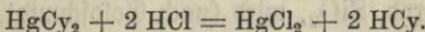


2. Durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure:



$\text{HCy}$  wird in eine Vorlage mit Wasser geleitet, und man erhält so eine wässerige Lösung von Blausäure.

3. Durch Erhitzen von Cyanquecksilber,  $\text{HgCy}_2$ , mit Salzsäure:



Die so erhaltene wasserfreie Blausäure ist eine farblose, flüchtige Flüssigkeit, die bei 26,5° siedet und bei — 15° zu einer kristallinischen Masse erstarrt. Die Blausäure riecht und schmeckt nach bitteren Mandeln. Sie ist eines der heftigsten Gifte; schon eine geringe Menge (1 Tropfen der wasserfreien Säure) kann den Tod zur Folge haben. Auch die Dämpfe wirken sehr stark und schnell. Als Gegenmittel bei Blausäurevergiftung wendet man verdünntes Ammoniakwasser an.

Die Blausäure wird auch als Arzneimittel angewandt.

Reaktionen der Blausäure:

1. Der stechende Geruch nach Bittermandeln.
2. Salpetersaures Silber fällt weißes Cyan Silber.
3. Nach dem Sättigen der Säure mit Kalilauge entsteht durch Ferrosulfat zuerst ein schmutzgrüner Niederschlag, der nach Verdünnung mit Wasser auf Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sich dunkelblau färbt.

4. Gelbes Schwefelammonium, mit einer blausäurehaltigen Flüssigkeit versetzt und vorsichtig bis zur Entfärbung erwärmt, zeigt mit einigen Tropfen einer Eisenoxydlösung eine dunkelblutrote Färbung.

### Versuche.

1. Darstellung des Cyans aus Cyanquecksilber: Man erhitzt letzteres in einem Probireröhrchen mit Spitzrohr und zündet das ausströmende Gas an.

2. Darstellung der Blausäure: Man nimmt 3 G.The grob gepulvertes Blutlaugensalz, 2 G.The  $H_2SO_4$  und 4 G.The  $H_2O$ , erhitzt das Gemenge in einer Retorte und fängt die Säure in einer Vorlage auf, die mit  $4\frac{1}{2}$  G.The Wasser gefüllt ist. Unzuraten ist, diese Darstellung nur unter einem gut ziehenden Kamin vorzunehmen. Vorsicht!

3. Ausführung der Reaktionen.

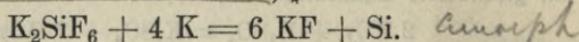
## 2. Kiesel, Silicium, Si = 28,09.

Vor-  
kommen.

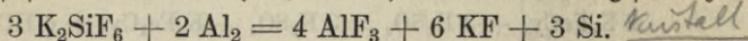
Wie der Kohlenstoff der charakteristische Grundstoff der belebten Natur ist, so ist das Silicium das wichtigste Element der leblosen Natur. Es ist nach dem Sauerstoff das verbreitetste Element, findet sich jedoch nie im freien Zustande vor, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff in der Kieselerde sowie in den Silikaten oder kiesel-sauren Salzen.

Dar-  
stellung.

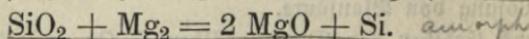
1. Kieselfluorkalium (Kaliumsiliciumfluorid),  $K_2SiF_6$ , wird (nach Berzelius) mit Kalium oder Natrium erhitzt:



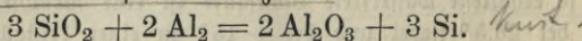
2. Kieselfluorkalium wird (nach Deville) mit Aluminium geschmolzen:



3. Siliciumdiorhd (Sand),  $SiO_2$ , wird mit Magnesiumpulver erhitzt:



4. Siliciumdiorhd,  $SiO_2$ , wird (nach Goldschmidt, vgl. die Aluminothermie) durch Aluminiumpulver reduziert:



Eigen-  
schaften.

Wenn man die nach 1. erhaltene Masse mit Wasser oder die nach 3. erhaltene mit verdünnter Salzsäure auszieht, so hinterbleibt das Silicium als amorphes, schwarzbraunes Pulver; nach 2. und 4. erhält man kristallisiertes, dunkelgraues, metallglänzendes Silicium. Am leichtesten gewinnt man die kristallisierte Form, indem man die nach 3. erhaltene Masse mit Zink erhitzt und nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure behandelt, wobei das kristallisierte Silicium in schönen stahl-farbenen Oktaedern zurückbleibt.

Ge-  
schicht-  
liches.

Das amorphe Silicium wurde 1823 von Berzelius, das kristallisierte 1856 von Saint-Claire-Deville entdeckt.

## Versuche.

1. Man mischt 40 g gut getrockneten und fein zerriebenen Sand mit 10 g Magnesiumpulver und füllt das Gemenge in ein gewöhnliches Reagenströhrchen. Letzteres wird zuerst seiner ganzen Länge nach vorgewärmt und dann am unteren Ende mit der Gebläseflamme kräftig erhitzt. Unter lebhaftem Erglühen vollzieht sich die Reduktion des Sandes in wenigen Minuten.

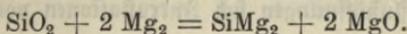
2. Man bringt die so erhaltene, von den Reagensglastrümmern befreite Masse in einen Tiegel, drückt einige Stücke Zink hinein, verschließt mit Lehm und erhitzt in einem mäßigen Kohlenfeuer nicht über den Siedepunkt des Zinks. Nach dem Erkalten löst man das Zink in verdünnter Salzsäure, um das kristallisierte Silicium zu erhalten.

## Verbindungen.

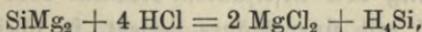
Vergleiche  $\text{CH}_4$   $\text{CCl}_4$

**Kieselwasserstoff, Siliciumwasserstoff,  $\text{H}_4\text{Si}$ ,** ist ein farb- und geruchloses Gas, das sich an der Luft von selbst entzündet und unter Bildung eines weißen Nebels von Kieselerde verbrennt.

Erhitzt man 10 g Sand mit 15 g Magnesiumpulver, so bildet sich Siliciummagnesium:



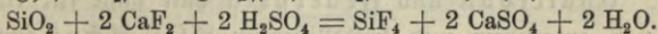
Wird die Masse in konzentrierte Salzsäure eingetragen, so entwickelt sich Siliciumwasserstoff:



der sich an der Luft unter schwachen Explosionen von selbst entzündet.

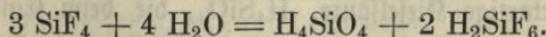
**Chlorsilicium, Siliciumtetrachlorid,  $\text{Cl}_4\text{Si}$ ,** eine farblose, bei  $59^\circ$  siedende Flüssigkeit, entsteht, wenn man über erhitztes Silicium einen Strom trockenen Chlors leitet. Man kann dazu die durch Erhitzen von 40 g Sand und 10 g Magnesiumpulver gewonnene Masse benutzen, die man in einer Glasröhre mäßig erhitzt. Die Dämpfe des sich bildenden Chlorsiliciums werden durch eine Kältemischung aus Eis und Kochsalz abgeköhlt.

**Fluorsilicium, Siliciumtetrafluorid,  $\text{F}_4\text{Si}$ ,** entwickelt sich beim Erhitzen von Siliciumdioxid,  $\text{SiO}_2$ , und Flußspat,  $\text{CaF}_2$ , mit Schwefelsäure:



Es ist ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas von erstickendem, saurem Geruche; sein V.G. ist 51,9.

**Kieselfluorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ .** Leitet man Fluorsilicium in Wasser, so scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, während gleichzeitig Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht, eine schwach rauchende, sehr saure Flüssigkeit, die Glas nicht angreift:



Von ihren Salzen entsteht das Kieselfluorkalium,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ , bei der Darstellung der Chloräure (S. 56).

## Versuche.

Man bringt in den Stehtolben (Fig. 108, S. 164) ein Gemenge von je 1 G.L. Sand oder auch Glaspulver und Flußspatpulver mit 6 G.L. konzentrierter Schwefelsäure. Das Fluorsilicium wird in einen Zylinder mit

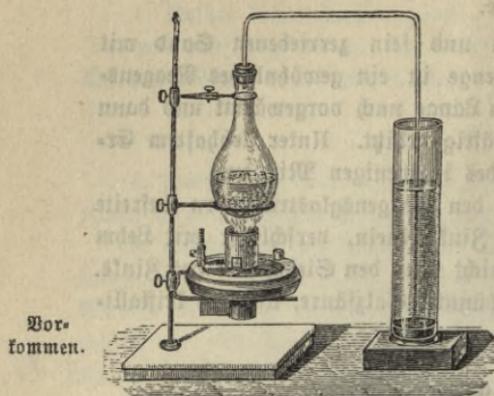


Fig. 108.

Vorkommen.

*Werkstoffe*  
 Infusorien, in den Gräsern, den Schachtelhalmen usw., findet es sich. Viele Quell- und Brunnenwasser enthalten kleine, gewisse Thermen größere Mengen von Kieselsäure, wie die heißen Springquellen oder Geiser auf Island und Neuseeland, an deren Ausflußöffnungen sich Inkrustationen von amorpher Kieselerde (Kieselsinter) bilden.

Darstellung.

Wird eine Lösung von kieselurem Kalium oder Natrium (Kalium- oder Natriumsilikat) mit einer Säure versetzt, so scheidet sich die Kieselsäure,  $H_4SiO_4$ , als Gallerte aus, die beim Trocknen und Glühen ein weißes, sich rauh anfühlendes, geschmackloses Pulver von amorphem  $SiO_2$  liefert.

Eigenschaften.

Man unterscheidet kristallisierte und amorphe, ferner unlösliche und lösliche Kieselerde. Die Kieselerde kristallisiert in den Formen des hexagonalen Systems, besonders häufig in sechsseitigen Säulen mit der sechsseitigen Doppelpyramide. Opal ist wasserhaltige amorphe Kieselerde. Chalcedon und Feuerstein hält man für ein inniges Gemenge von amorphem und kristallisiertem  $SiO_2$ , Achat für ein Gemenge der verschiedensten Quarzarten, meist in regelmäßigen, zum Teil sehr dünnen Schichten abwechselnd. Die amorphe Kieselerde wird von wässerigen Lösungen der kauftischen und kohlenurenen Alkalien gelöst, die kristallisierte nur sehr wenig. In Wasser und Säuren, ausgenommen Fluorwasserstoffsäure, ist die Kieselerde nicht löslich.

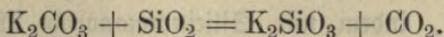
Die gallertartige Kieselsäure,  $H_4SiO_4$ , die beim Eindampfen eine opalartige, amorphe Masse liefert, ist in Wasser und Säuren löslich; sie findet sich auch in manchen Quellen, besonders in großer Menge in den heißen Quellen auf Island. Wird sie gelinde erwärmt, so verwandelt sie sich in  $H_2SiO_3$  und bei starkem Glühen in  $SiO_2$ . Um Kieselerde und unlösliche Silikate aufzuschließen, d. h. in den löslichen Zustand überzuführen, glüht man sie mit kohlenurenem Natrium

Wasser geleitet, der am Boden eine Schicht Quecksilber enthält. Die Mündung des Rohres liegt unter dem Quecksilber, sonst würde die Kieselsäure sich schon in dem Rohre ausscheiden und es verstopfen.

**Kieselsäure-Anhydrid,**  
**Siliciumdioxid, Kieselerde,  $SiO_2$ ;**  
**Kieselsäure,  $H_4SiO_4$ .**

Das Kieselsäure-Anhydrid,  $SiO_2$ , kommt im freien Zustande kristallisiert vor als Quarz, Bergkristall, Sand und amorph als Opal. Auch in manchen organischen Gebilden, z. B. in den Schalen mancher

oder Kalium, wobei sich unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  kieselensaures Natrium oder Kalium bildet:



Ein Kieselensäurehydrat von konstanter Zusammensetzung ist schwierig darzustellen. Man unterscheidet Orthosilikate,  $\text{M}_2\text{SiO}_4$ , Metasilikate,  $\text{M}_2\text{SiO}_3$ , und Polysilikate, denen die Polysiliciumsäuren zu Grunde liegen. Von den letzteren sind bekannt:  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_7 = 3 \text{H}_4\text{SiO}_4 - 4 \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7 = 3 \text{H}_4\text{SiO}_4 - 5 \text{H}_2\text{O}$  und  $\text{H}_4\text{Si}_2\text{O}_6 = 2 \text{H}_4\text{SiO}_4 - 2 \text{H}_2\text{O}$ .

Kieselerde und Silikate werden bei der Glas-, Tonwaren- und Zementfabrikation angewendet. Neuerdings dient Quarzsand auch als Rohmaterial bei der Bereitung des Quarzglasess (S. 185). Verwendung.

Die in der Ackerkrume befindliche, lösliche Kieselerde oder die löslichen Silikate werden von den Pflanzen aufgenommen; daher findet sich in der Asche aller Pflanzen Kieselerde, am meisten bei den Schachtelhalmen und den Gräsern.

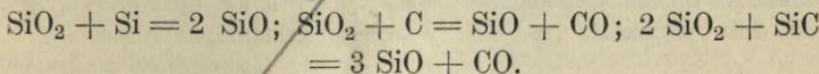
#### Veruche.

1. Setzt man zu einer Auflösung von Wasserglas Salzsäure, so scheidet sich  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  aus.
2. Aufschließen eines Silikats.

#### Siliciummonoxyd, $\text{SiO}$ .

Nach vergeblichen Bemühungen Klemens Winklers und anderer, das dem Kohlenstoffmonoxyd,  $\text{CO}$ , entsprechende Siliciummonoxyd,  $\text{SiO}$ , durch Glühen von Siliciumdioxyd mit Silicium darzustellen, ist dies 1907 dem amerikanischen Chemiker Potter durch Anwendung der hohen Temperatur des elektrischen Flammenbogens gelungen. Darstellung.

Erhitzt man nämlich im elektrischen Ofen unter Luftabschluß ein Gemisch von Siliciumdioxyd mit Silicium oder Kohlenstoff oder Siliciumkohlenstoff auf  $1700-1800^\circ$ , so bildet sich unter lebhafter Reaktion Siliciummonoxyd,  $\text{SiO}$ , als ein brauner Rauch, der sich in einer gasdichten, von außen durch Wasserberieselung gekühlten Kammer zu einem lockern braunen Niederschlag verdichten läßt:



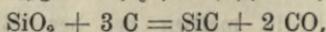
Im großen wird es durch Erhitzen eines Gemisches von Sand und Koks im elektrischen Ofen hergestellt und unter dem Namen „Monox“ in den Handel gebracht.

Das Siliciummonoxyd ist von gelblichbrauner Farbe und hat das spez. G. 2,19; bei der geringsten Berührung wird es stark elektromagnetisch negativ und bildet in diesem Zustande an nicht leitenden Stoffen einen festhaftenden Überzug. Eigenschaften.

Verwen-  
dung.

Es läßt mannigfache Verwendung zu, so als Anstrichfarbe bei Ziegel- und Eisenbau, als feuerfestes Material, als Putzmittel und zum Sterilisieren von Luft, indem mit Siliciummonoxyd überzogene Gewebe Krankheitskeime aus der durchgelassenen Luft zurückhalten.

**Siliciumkohlenstoff, Siliciumkarbid, Karborundum, SiC**, wird dargestellt, indem man ein Gemenge von gleichen Gewichtsteilen Kieselerde (Sand) und Kohle (Koks) mit einem Zusatz von Kochsalz im elektrischen Ofen (vgl. unter Aluminium, S. 199) auf Weißglut erhitzt; wahrscheinlich erfolgt die Reaktion:



wobei das geschmolzene Kochsalz eine schützende Oberflächenschicht bildet.

Der so dargestellte Siliciumkohlenstoff bildet glänzende, grün, gelb oder blau gefärbte Kristalle. Seine Härte übertrifft die des Korunds, weshalb er nach dem Diamanten das beste Schleifmittel ist.

Der Amerikaner Acheson, der den Körper entdeckte, hielt ihn anfangs für eine Verbindung von Kohle mit Korund und nannte ihn daher Karborundum (vgl. engl. carbon, Kohlenstoff, und corundum, Korund).

## Zweiter Teil.

# Die Metalle.

Die Metalle besitzen starken Glanz (Metallglanz) und sind gute Leiter der Elektrizität und der Wärme. Diese Eigenschaften unterscheiden sie jedoch nicht scharf von den Metalloiden. So sind z. B. Jod und Graphit auch glänzend, und der Graphit leitet auch die Elektrizität.

Alle Metalle, nur das Quecksilber ausgenommen, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest.

Sämtliche Metalle lassen sich schmelzen; ihre Schmelzpunkte sind jedoch sehr verschieden. Die festen Metalle kann man in jedem Verhältnisse zusammenschmelzen; man nennt solche Gemische Legierungen. Die Gemische des Quecksilbers mit den festen Metallen heißen Amalgame. (*Amalgama corruptum vocabulum esse ex graeco μάλαγμα* — erweichender oder weicher Körper — non dubitant, sagt Libavius.)

Bei hinreichend hoher Temperatur lassen sich alle Metalle in Dampfform überführen.

Die Metalle sind undurchsichtig, einige in sehr dünnen Schichten durchscheinend: Gold, Silber.

Man hat die Metalle eingeteilt, je nachdem ihr spezifisches Gewicht unter 5 oder über 5 liegt, in leichte (23) und schwere (30) Metalle. Die Oxyde der ersteren sind spezifisch schwerer als die Metalle selbst, bei den letzteren ist das Umgekehrte der Fall. Die leichten Metalle zerfallen in Metalle der Alkalien, der alkalischen Erden und der eigentlichen Erden.

Zu den Alkalimetallen gehören 5: Kalium, Cäsium, Rubidium, Natrium und Lithium (einwertig). An diese reiht man das metallähnliche Radikal Ammonium an.

Zu den Erdbalkimetallen gehören 4: Barium, Strontium, Calcium und Magnesium (zweiwertig).

Zu den Erdmetallen gehören 14, von denen das Aluminium (dreiwertig) das wichtigste ist.

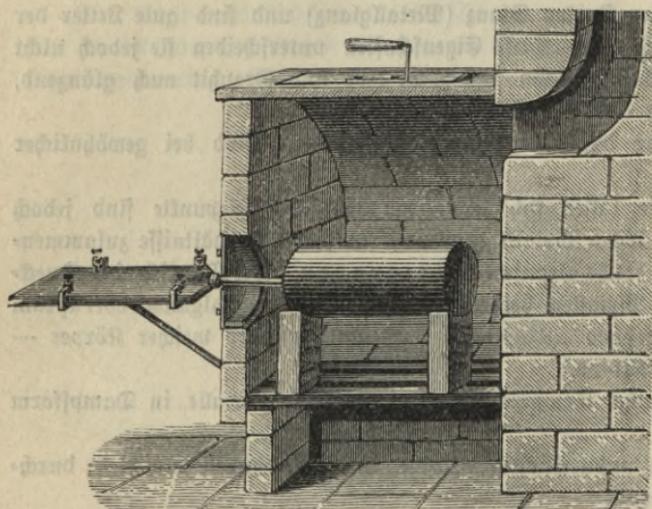
Von den schweren Metallen sind die wichtigeren: 1. (einwertig) Silber. 2. (zweiwertig) Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel, Zink, Cadmium, Blei, Kupfer, Quecksilber. 3. (dreiwertig) Wismut, Gold. 4. (vierwertig) Zinn, Platin.

## I. Leichte Metalle.

### a) Metalle der Alkalien (Einwertige).

#### 1. Kalium, Kalium, K = 38,81.

Das Kalium findet sich infolge seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht frei in der Natur vor, ist aber in Verbindungen sehr verbreitet, so besonders im Kalifeldspate, im Kaliglimmer und in ähnlichen gesteinsbildenden Silikaten. Die durch Verwitterung dieser Gesteine aufgeschlossenen Kaliumsalze gelangen in die Ackerkrume und werden aus ihr von den Pflanzen entnommen, in deren Asche man sie wiederfindet. Durch die Futterpflanzen gelangen sie auch in den Tierkörper. An



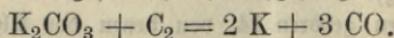
Darstellung.

Fig. 109.

einzelnen Stellen der Erde kommen die Kaliumsalze in großer Menge vor, namentlich in Ostindien, als Auswitterung des Bodens, und in dem Steinsalzlager von Staßfurt. Auch das Meerwasser enthält Kaliumsalze.

Wird Kaliumhydroxyd, KOH,

der Einwirkung eines kräftigen galvanischen Stromes ausgesetzt, so scheidet sich an der Kathode Kalium aus. Im großen wird das Metall dargestellt durch Glühen von Kaliumkarbonat,  $K_2CO_3$ , mit Kohle in schmiedeeisernen Retorten (Fig. 109), wobei sich neben Kohlenoxydgas metallisches Kalium bildet, das in Dampfform übergeht und in Vorlagen, die mit Steinöl gefüllt sind, aufgefangen und verdichtet wird:



Da sich bei dieser Gewinnung des Kaliums leicht das sehr explosive Kohlenoxydkalium bildet, so wendet man neuerdings auch das Castnersche Verfahren (vgl. S. 176) zur Darstellung des Kaliums an, indem man Ätzkali, KOH, durch Eisenkarbid,  $FeC_2$ , reduziert.

Ferner stellt man Kalium jetzt auch im großen durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorkalium dar.

Das Kalium ist ein glänzend silberweißes Metall, das, der Luft ausgesetzt, sehr schnell seinen Glanz verliert, indem es sich mit einer weißen Oxidschicht überzieht. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es so weich wie Wachs, bei 0° wird es spröde; es kristallisiert regulär, schmilzt bei 62,5° und verwandelt sich bei etwa 667° in ein grünes Gas. M.G. = A.G. = Verb.G. = 38,81. B.G. = 19,405. B.G.W. = 0,875 (bei 13°). Das Kalium hat sehr große Verwandtschaft zum Sauerstoff; beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit violetter Flamme. Es zersetzt das Wasser schon in der Kälte unter Bildung von Wasserstoff und Kaliumhydroxyd, wobei der Wasserstoff sich entzündet.

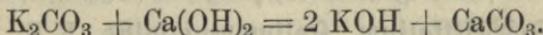
Eigen-  
schaften.

1807 stellte Davy zuerst durch Elektrolyse von festem KOH das Kalium dar. Die Kathode bildete eine „Platinscheibe“, auf die „ein Stückchen reines Kali“ gelegt wurde, „welches einige Sekunden der Atmosphäre ausgesetzt war, um seine Oberfläche leitend zu machen“; als Anode diente ein das Alkali berührender Platindraht. An der Platinscheibe erschienen „kleine Kügelchen mit lebhaftem, starkem Metallglanz, von denen einige mit Explosion und heller Flamme verbrannten“, andere aber blieben und sich „mit einem weißen Überzug“ bedeckten.

Ge-  
sicht-  
liches.

#### Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel.

**Kaliumhydroxyd, KOH** (Kalihydrat, Alkali). Um es darzustellen, setzt man zu der Lösung von kohlen-saurem Kalium Calciumhydroxyd (gelöschten Kalk); es fällt dann unlösliches Calciumcarbonat aus, während Kaliumhydroxyd in Lösung bleibt:

Dar-  
stellung.

Die Lösung wird in einer Silberschale zur Trockne verdampft, der Rückstand geschmolzen und in Formen gegossen, in denen das Alkali zu einer weißen, harten Masse (Kali causticum fusum) erstarrt.

Im großen wird Kaliumhydroxyd fast nur noch durch Elektrolyse von Chlorkalium in wässriger Lösung dargestellt.

Das Kaliumhydroxyd ist in Wasser leicht löslich; der Luft ausgesetzt, zieht es begierig Feuchtigkeit an und nimmt Kohlendioxyd auf, mit dem es sich zu kohlen-saurem Kalium verbindet. Seine Lösung, die Kalilauge, bläut gerötetes Lackmuspapier, hat einen äzenden Geschmack und zerstört Pflanzen- und Tierstoffe (z. B. die Haut). Es ist die stärkste Basis. Von Verbindungen, die ähnliche Eigenschaften besitzen, sagt man, sie reagieren alkalisch. Beim Glühen verliert es den Wasserstoff nicht, bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt es sich unzerlegt.

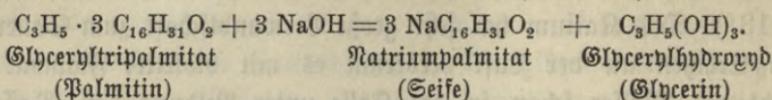
Eigen-  
schaften.

Das Kaliumhydroxyd findet Anwendung in der Chirurgie als Ätzmittel unter dem Namen Lapis causticus, in der Seifensiederei, zur Darstellung von Pottasche, von Oxalsäure und von Kaliumpermanganat, in der Farbertechnik und in dem Laboratorium.

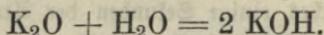
Anwen-  
dung.

Seifen-  
faberei.

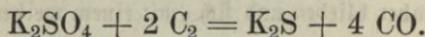
Die Fette, wie sie in der Natur vorkommen, sind Gemenge verschiedener Glyceride gewisser Fettsäuren; so enthält z. B. das Palmöl, das vorzüglich zur Seifenfabrikation benutzt wird, Palmitinsäure- und Ölsäureglycerid. Werden die Glyceride mit Alkalien in der Wärme behandelt, so zerfallen sie in Salze der in den Glyceriden enthaltenen Säuren und Glycerin. Die Salze nennt man Seifen; so gibt z. B. Palmitin (palmitinsaures Glycerin) und Natriumhydroxyd palmitinsaures Natrium (Natriumpalmitat) und Glycerin:



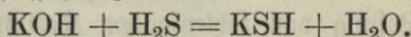
Wenn Kalium bei gewöhnlicher Temperatur in vollkommen trockener Luft oxydiert wird, so entsteht Kaliumoxyd,  $\text{K}_2\text{O}$ , ein weißes Pulver; bei erhöhter Temperatur bildet sich daneben  $\text{KO}_2$  oder  $\text{K}_2\text{O}_4$ , Kaliumsuperoxyd. Kaliumoxyd und Wasser geben unter starker Erhitzung Kaliumhydroxyd:



**Einfach-Schwefelkalium, Kaliummonosulfid,  $\text{K}_2\text{S}$ ,** erhält man durch Glühen von Kaliumsulfat,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , mit Kohle:



**Kaliumhydroxyd, KSH,** wird erhalten, indem man Kalilauge mit Schwefelwasserstoff sättigt:



Das Kaliumhydroxyd, KSH, ist die Sulfobasis des Kaliums und entspricht in seiner Zusammensetzung der Oxybasis, KOH.

**Fünffach-Schwefelkalium, Kaliumpentasulfid,  $\text{K}_2\text{S}_5$ .** Wenn man die Lösung von Kaliummonosulfid in Wasser mit Schwefel kocht, so entstehen die Verbindungen  $\text{K}_2\text{S}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$ ,  $\text{K}_2\text{S}_5$ , die als Polysulfide des Kaliums bezeichnet werden. Die farblose Lösung von Kaliumhydroxyd, KSH, färbt sich an der Luft rasch gelb, wobei sich ebenfalls Polysulfide bilden. Wird irgend eines der Sulfide mit Schwefel vollständig gesättigt, so entsteht immer Fünffach-Schwefelkalium,  $\text{K}_2\text{S}_5$ .

**Schwefelleber.** Die Schwefelleber (Hepar sulfuris), eine lederbraune Masse, die durch Zusammenschmelzen von 2 G. Th. Kaliumcarbonat mit 1 G. Th. Schwefel erhalten wird, ist ein Gemisch der Kalium-Polysulfide mit  $\text{K}_2\text{SO}_4$ . Sie findet Anwendung in der Medizin zur Bereitung von Schwefelbädern.

## Salze.

### a) Haloidsalze.

**Vorkommen und Gewinnung.** **Chlorkalium, Kaliumchlorid, KCl** (Kalium chloratum), ist ein Hauptbestandteil der sog. Abraumalze des Staßfurter Salzlagers. Der Karnallit ( $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6 \text{aq.}$ ) bildet in einer Mächtigkeit von 25 m das Hangende des ganzen Lagers; er ist aber mit Stein-

salz (NaCl) und Kieserit  $MgSO_4 + aq.$ ) derart durchwachsen, daß die Schicht aus durchschnittlich 55% Karnallit, 26% Steinsalz, 17% Kieserit und 2% Anhydrit mit Ton besteht.

Das Staßfurter Salzlager ist durch Verdunstung eines geschlossenen Meeresbeckens entstanden, und die Abraumsalze sind als die leichter löslichen Mutterlaugen salze zu betrachten. Durch spätere Veränderungen sind dann zu den oben angeführten ursprünglichen noch nachträglich andere Salze hinzugekommen, insbesondere Sylvit (KCl), kainit ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 \cdot MgCl_2 + 6 aq.$ ) und Schönit ( $K_2SO_4 \cdot MgSO_4 + 6 aq.$ ).

Die Gewinnung von Chlorkalium aus Karnallit beruht darauf, daß aus einer heiß gesättigten Karnallitlösung beim Erkalten KCl auskristallisiert, während  $MgCl_2$  in Lösung bleibt.

In den sog. Salzgärten, in denen man aus dem Meerwasser Kochsalz gewinnt, wird die zurückbleibende Mutterlauge ebenfalls zur Gewinnung von Chlorkalium benutzt.

Große Mengen von Chlorkalium dienen zur Darstellung anderer Kaliumsalze, namentlich von Chlor-sauerem, salpetersauerem, kohlen-sauerem und doppelt-chrom-sauerem Kalium und Kaliumalaun. Außerdem werden die Staßfurter Rohsalze in beträchtlichen Mengen zur Kunstdüngung verbraucht. Anwendung.

Die gesamte Jahresförderung an Abraumsalzen erreichte in Deutschland 1911 9,6 Mill. t im Werte von 107,4 Mill. Mark. Etwa drei Viertel dieser Förderung werden Gemisch weiter verarbeitet; insbesondere an Chlorkalium wurden daraus 1911 rund 838 000 t im Werte von 83,4 Mill. Mark gewonnen. Statistik.

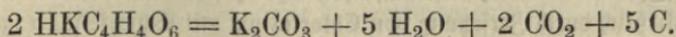
**Bromkalium, Kaliumbromid, KBr** (Kalium bromatum). Wenn man Brom in Kalilauge auflöst, so entsteht ein Gemisch von Bromid und Bromat, das nach dem Eindampfen schwach gekühlt wird. Das so erhaltene Bromid kristallisiert in Würfeln, schmeckt stechend salzig und findet Anwendung in der Medizin und in der Photographie.

**Jodkalium, Kaliumjodid, KI** (Kalium jodatum), wird aus Jod auf ähnliche Weise erhalten wie das Bromid aus Brom; es kristallisiert in weißen, undurchsichtigen Würfeln, dient zur Herstellung der Ojonometer, als Arzneimittel und zu photographischen Zwecken.

**Cyankalium, Kaliumcyanid, KCN**, erhält man durch Glühen von gelbem Blutlaugensalz als eine weiße, kristallinische, giftige Verbindung, die in der Photographie und Galvanoplastik Anwendung findet.

#### b) Sauerstoffsalze.

**Kohlen-saueres Kalium, Kaliumkarbonat,  $K_2CO_3$**  (Pottasche, Kalium carbonicum), wird im kleinen durch Glühen von reinem Weinstein dargestellt:



Gewinnung.

Im großen wird es gewonnen:

I. aus anorganischen Stoffen:

Chlorkalium, das aus dem Staßfurter Lager gewonnen ist, wird zunächst in schwefelsaures Kalium,  $K_2SO_4$ , übergeführt, welches Salz man nach dem Leblanc'schen Verfahren zur Sodagewinnung (S. 179) behandelt, um  $K_2CO_3$  zu erhalten (Mineralpottasche).

Dieses Verfahren wird immer mehr verdrängt durch das elektrolytische: in das durch Elektrolyse einer wässerigen Lösung von Chlorkalium erhaltene Kaliumhydroxyd (vgl. S. 169) wird Kohlendioxyd geleitet.

Versuche, den Ammoniakfodaprozeß (S. 179) auf KCl anzuwenden, sind bis jetzt von geringem Erfolge gewesen, weil das Kaliumbikarbonat zu leicht löslich ist.

II. aus organischen Stoffen:

1. Aus der Asche der Landpflanzen, besonders der Hölzer. Die Asche wird in Bottichen (Äschern) ausgelaugt, wodurch die unlöslichen Salze der Asche von den löslichen getrennt werden. Durch Abdampfen oder Versieden der Lauge erhält man eine dunkelbraun gefärbte Masse, die rohe Pottasche. Diese wird ausgeglüht (calciniert), um sie zu entwässern und die färbenden organischen Stoffe zu zerstören.

2. Aus Schlempekohle, dem Rückstande der Zuckerrübenmelasse.

Die Alkalisalze der Rübe gelangen in den Saft und finden sich, nachdem aus diesem der größte Teil des Zuckers abgeschieden ist, in der übrig bleibenden Melasse. Der in der Melasse noch enthaltene Zucker kann durch Gärung in Weingeist übergeführt werden, den man abdestilliert. Dabei hinterbleibt die Schlempe, die man eindampft und glüht, wodurch sie in eine schwarze Masse, die Schlempekohle, verwandelt wird, die bis zu 50% Pottasche enthält.

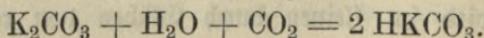
3. Aus den Seealgen oder Tangen wird nur noch wenig Pottasche gewonnen.

4. Aus Wollschweiß. Die Schafe sondern mit dem Schweiß größere Mengen von Kalisalzen ab, die bei der Wollwäsche in Lösung gehen. Aus der Lösung wird durch Eindampfen und Calcinieren die Rohpottasche gewonnen, die neben 80%  $K_2CO_3$ , etwa 6% KCl und 3%  $K_2SO_4$  enthält und zur Darstellung dieser drei Salze dient.

$K_2CO_3$  ist ein weißes Salz, das in Wasser leicht löslich ist und an der Luft zerfließt; seine Lösung reagiert alkalisch; es wird benutzt bei der Glas- und bei der Seifenfabrikation.

Der Wert der Pottasche hängt ab von dem Gehalt an kohlenstoffsaurem Kalium (und Ätkali). Über die Bestimmung des letzteren siehe die Alkalimetrie.

Zweifach kohlenstoffsaures Kalium, Kaliumbikarbonat,  $HKCO_3$  (Kalium bicarbonicum), entsteht beim Einleiten von Kohlenstoffsäure-Anhydrid in eine Lösung von  $K_2CO_3$  unter Neutralisation der Lösung:



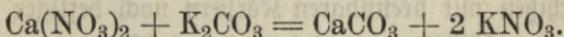
Schwefelsaures Kalium, Kaliumsulfat,  $K_2SO_4$  (Kalium sulfuricum), wird fast ausschließlich durch Zersetzung von Chlorkalium mit Schwefelsäure gewonnen.

**Salpetersaures Kalium, Kaliumnitrat,  $KNO_3$**  (Kalium nitricum, Bildung. Kalisalpeter, Salpeter, Sal petrae). Bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Stoffe bildet sich Ammoniak, das bei Gegenwart von Basen durch Aufnahme von Sauerstoff zunächst salpetrigsaure und dann salpetersaure Salze liefert. Der so entstandene natürliche Salpeter bildet in gewissen Ländern (Spanien, Ungarn, Ägypten, Ostindien) Auswitterungen auf der Oberfläche des Bodens. Die oberste Bodenschicht wird mit Wasser ausgelaugt, die Lauge eingedampft und zur Kristallisation gebracht.

Der sog. Mauersalpeter an Stallmauern besteht aus salpetersauren Salzen, die in derselben Weise entstanden sind.

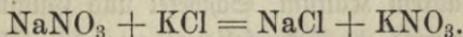
Das Brunnenwasser enthält zuweilen Nitrate, deren Gegenwart anzeigt, daß die oberen Bodenschichten, durch die das Wasser sickert, stickstoffhaltige, in Zersetzung begriffene, organische Stoffe enthalten. Ein solches Wasser eignet sich nicht als Trinkwasser und kann bei Epidemien sehr nachteilig wirken.

Künstlich stellt man den Salpeter in den sog. Salpeterplantagen dar, indem man den oben beschriebenen Prozeß absichtlich einleitet. Man sichtet ein Gemenge von kalkreicher Erde (Mergel, Bauschutt usw.) und organischen Stoffen im Freien auf und übergießt es von Zeit zu Zeit mit Jauche. Die Nitrate werden ausgelaugt und durch Zusatz von Pottasche (Brechen der Rohlauge) in Kaliumsalpeter umgewandelt: Gewinnung.



Der so gewonnene Rohsalpeter wird dann noch raffiniert oder geläutert, um die Beimengungen zu entfernen. Der Plantagenprozeß liefert nur noch einen geringen Teil des in den Handel kommenden Salpeters (Ägypten, Ungarn, Schweden).

Gegenwärtig werden sehr bedeutende Mengen von Kalisalpeter aus Natronsalpeter,  $NaNO_3$ , gewonnen; die Umwandlung wird durch Chlorkalium vermittelt:

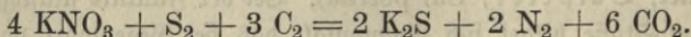


Zu einer heiß gesättigten Lösung von KCl setzt man die äquivalente Menge  $NaNO_3$ . Die Lösung enthält dann die vier Salze  $NaNO_3$ , KCl,  $KNO_3$ , NaCl; beim Eindampfen scheidet sich fortwährend NaCl aus, das man, sowie es sich bildet, beseitigt. Bei der nachfolgenden Abkühlung der Lösung kristallisiert dann  $KNO_3$  aus. Man nennt diesen Salpeter nach der Gewinnungsweise Konversionsalpeter.

Die wichtigste Eigenschaft des Salpeters ist die, daß er beim Erhitzen mit oxydationsfähigen Körpern leicht Sauerstoff abgibt.

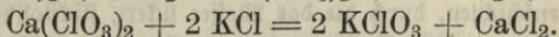
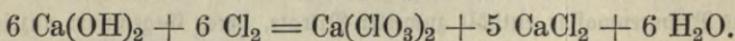
Er wird namentlich zur Fabrikation von Schieß- und Sprengpulver angewendet. Schießpulver (Schwarzpulver) ist ein Gemenge von Salpeter, Holzkohle (besonders geeignet ist die Kohle vom Faulbaum, Rhamnus frangula) und Schwefel. Bei seiner Verbrennung entwickeln sich Gase, die das mehrtausendfache Volumen des Pulvers besetzen. Der Theorie nach entstehen Schießpulver.

Schwefelkalium, das den Pulverrauch und den Pulverschleim bewirkt, ferner Stickstoff und Kohlen säure-Anhydrid:



Das Schwarzpulver wird nicht mehr als Militärpulver gebraucht; es ist hier durch das rauchschwache Pulver verdrängt (vgl. S. 95).

**Chlorsaures Kalium, Kaliumchlorat,  $\text{KClO}_3$**  (Kalium chloricum). Die Bildung dieses Salzes wurde schon bei der Beschreibung der Chlor säure angegeben (S. 56). Im großen wird es dargestellt, indem man Chlorgas in Kalkmilch leitet und zu dem entstandenen chlor sauren Calcium,  $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ , Chlor kalium zusetzt:



Seit einiger Zeit wird chlor saures Kalium auch durch Elektrolyse von heißer Chlor kaliumlösung dargestellt. An der Anode wird zunächst Chlor ausgeschieden, und an der Kathode entsteht, unter Entweichen von Wasserstoff, Kaliumhydroxyd; durch Einwirkung des Chlors auf das Kaliumhydroxyd entsteht dann das Kaliumchlorat, indem sich vielleicht zuvor noch das Hypochlorid,  $\text{KClO}$ , bildet. Jedenfalls wird das Endergebnis durch die Gleichung  $\text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2$  dargestellt.

Auch das Kaliumchlorat gibt leicht seinen Sauerstoff ab und verpufft beim Erhitzen mit brennbaren Körpern noch heftiger als Salpeter. Ein Gemenge von  $\text{KClO}_3$  und S detoniert heftig, wenn man mit dem Hammer darausschlägt.  $\text{KClO}_3$  dient zur Darstellung von Sauerstoff, findet Anwendung in der Feuerwerkerei und in der Medizin, war ein Bestandteil des Zündspiegels der Patronen, wird als Oxydationsmittel in der Rattendruckerei benutzt und dient zur Herstellung von Zündhölzern. (Früher wurden Holzstäbchen an einem Ende mit einem Gemenge von chlor saurem Kalium, Schwefel und Gummiarabikum überzogen, welches Gemenge, in Schwefelsäure getaucht, sich entzündet. Jetzt stellt man die „Köpfe“ der „schwedischen“ Streichhölzer aus Kaliumchlorat und Schwefelantimon her.)

**Oxalsaures Kalium, Kaliumoxalat,  $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$**  + aq., normales oxalsaures Kalium, wird durch Neutralisation der Oxalsäure mit kohlen saurem Kalium erhalten. Das saure Salz  $\text{HKC}_2\text{O}_4$  + aq., Klee salz, findet sich in dem Saft des Sauerklees, *Oxalis acetosella*. Man wendet es zum Entfernen von Tinten- und Obstflecken auf Leinen an.

**Kieselsaures Kalium, Kaliumsilikat**, ist ein Bestandteil der wichtigsten Mineralien, z. B. des Kalifeldspates (Orthoklas,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ).

Kaliwasserglas, ein in Wasser lösliches Silikat, dessen Zusammensetzung meist der Formel  $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$  entspricht, wird bereitet, indem man 45 G. Kle

Quarzpulver oder Sand, 30 G. The Pottasche und 3 G. The Holzkohlenpulver zusammenschmilzt und die gepulverte Schmelze mit Wasser kocht. Man erhält eine dickflüssige Lösung des Silikats, die vielfache Anwendung findet: als feuerfester Überzug für Holz, Leinwand und Papier; als wetterfeste Anstrichmasse für Mauerwerk; als Bindemittel für Wandmalerei (Stereochromie, von *στερεός*, fest, dauerhaft, und *χρώμα*, Farbe) usw.

**Saures weinsaures Kalium**,  $\text{HKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$  (saures Kaliumtartrat), hat auch den Namen Weinstein oder Weinsteinrahm, Cremor tartari, weil es sich aus dem Weine absetzt. Man stellt aus dem Weinstein die Weinsäure,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ , dar.

Kalium tartaricum ist normales weinsaures Kalium,  $\text{K}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 + \text{aq}$ .

Das Wasserglas wurde 1818 von Fuchs entdeckt. Alkali, Salpeter und Pottasche sind seit den ältesten Zeiten bekannt.

Die Kaliumverbindungen färben die Flamme violett; das Spektrum des Kaliums besteht aus zwei hellen Linien, einer roten und einer violetten (siehe Spektrotafel, 4). Platinchlorid gibt mit KCl einen gelben Niederschlag von Kalium-Platinchlorid,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , welche Verbindung in Weingeist unlöslich ist. Die Kaliumsalze sind fast sämtlich in Wasser löslich.

Eine konzentrierte Lösung von Weinsäure fällt saures weinsaures Kalium (Weinstein). (Umrühren befördert die Ausscheidung des kristallinischen Niederschlages.)

Kieselfluorwasserstoffsäure fällt Kieselfluorkalium, Überchlorsäure weißes, kristallinisches, überchlorsaures Kalium.

#### Verseuche.

1. Schmelzen des Kaliums in einem trockenen Probierröhrchen unter Steinöl. Sein Verhalten gegen Sauerstoff und Sauerstoffverbindungen ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ).
2. Verdampfen des Kaliums in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, durch die trockener Wasserstoff geleitet wird.
3. Verbrennen von Holz; Auslaugen von Asche; Prüfung mit rotem Lackmuspapier.
4. Glühen von Weinstein. Zusatz von HCl zum Rückstand gibt  $\text{CO}_2$ .
5. Darstellung der Zündhölzer (3 G. The  $\text{KClO}_3$  und 1 G. The S, mit Summivasser angerührt).
6. Man reibt in einer Reibschale eine Federmesserspitze voll Kaliumchlorat mit Schwefel zusammen; es entstehen Detonationen. Vorsicht!
7. Kleeisalzlösung, zu Linte (von gerbsaurem Eisenoxyd) gegossen, entfärbt diese.
8. Kreide, in Wasserglaslösung gelegt, wird nach einiger Zeit hart.
9. Ausführung der Reaktionen.

## 2. Cäsium, Caesium, Cs = 131,81

und 3. Rubidium, Rubidium, Rb = 84,81.

Die beiden Metalle Cäsium und Rubidium wurden 1860 von Kirchhoff und Bunsen mittels der Spektralanalyse (siehe Spektrotafel, 2 u. 3) entdeckt.

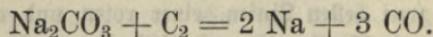
## 4. Natrium, Natrium, Na = 22,83.

Vor-  
kommen.

Das Natrium ist wie das Kalium in Verbindungen vielfach verbreitet. Die durch Verwitterung der natriumhaltigen Gesteine aufgeschlossenen Natriumsalze werden nicht wie die ebenso entstandenen löslichen Kaliumsalze von der Ackerkrume absorbiert, sondern durch die Flüsse dem Meere zugeführt, das sich so im Laufe der Jahrtausende mehr und mehr mit Chlornatrium angereichert hat. Chlornatrium findet sich überdies auch in fester Form an einzelnen Stellen der Erde in großer Menge. Auch die Pflanzen und die Tiere enthalten dieses Salz, besonders die Seepflanzen infolge des Chlornatriumgehaltes des Meerwassers, während in den Landpflanzen mehr Kaliumverbindungen vorkommen.

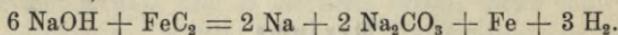
Dar-  
stellung.

Das Natrium kann durch Glühen von kohlensaurem Natrium mit Kohle dargestellt werden:



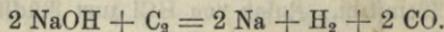
Dieses Verfahren ist jedoch in der Technik verlassen worden. Im großen gewinnt man das Metall vielmehr durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlornatriums oder durch Reduktion des Natriums nach den Verfahren von Castner und von Netto.

Castner reduziert Natrium, NaOH, durch Erhitzen mit Eisenkarbid, FeC<sub>2</sub>, das er als eine koksartige Masse durch Zusammenschmelzen von Pech und Eisenspänen erhält:



Das Natrium sammelt sich in mit den Schmelztiegeln verbundenen Vorlagen. Der Schmelzrückstand, der aus 80% Soda und 20% Eisen besteht, wird ausgelaugt, und es wird so Soda zurückgewonnen, die wieder zur Darstellung von Natrium Verwendung finden kann.

Nach Netto stellt man das Natrium durch Reduktion des Natriums mittels Kohle dar, indem man geschmolzenes Natrium auf glühende Holzkohle auftropfen läßt:



Eigenschaft.

In seinen Eigenschaften gleicht das Natrium dem Kalium. Es ist ein silberweißes, bei gewöhnlicher Temperatur weiches Metall, das bei 95,6° schmilzt und bei etwa 742° sich in farblosen Dampf verwandelt. Es zersetzt das Wasser in der Kälte unter Bildung von Natriumhydroxyd, NaOH. An der Luft erhitzt, entzündet es sich und verbrennt mit gelber Flamme. M.G. = A.G. = Verb.G. = 22,83; B.G. = 11,415; B.G.W. = 0,97.

Ge-  
sicht-  
liches.

Das Natrium wurde 1807 zuerst von Davy durch Elektrolyse von Natriumhydroxyd dargestellt. 1 kg Natrium kostete 1854 noch 1600 Mark; heute kostet es nur noch etwa 3 Mark.

Anwen-  
dung.

Segegenwärtig dient es als Reduktionsmittel bei der Darstellung des Aluminiums, des Magnesiums, des Siliciums und verschiedener organischen Verbindungen.

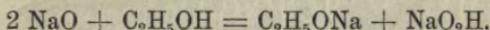
### Verbindungen.

Die Verbindungen  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$  und  $\text{NaSH}$  werden gewonnen wie die entsprechenden Kaliumverbindungen, denen sie auch in ihren Eigenschaften völlig gleichen. In neuerer Zeit ist als technisch wichtige Verbindung hinzugekommen das

**Natriumsuperoxyd**,  $\text{NaO}$ . Diese Verbindung wird in Form eines schwach gelb gefärbten Pulvers erhalten, wenn man metallisches Natrium in einem Strome gut getrockneter und von Kohlendioxyd befreiter Luft auf etwa  $300^\circ$  erhitzt.

Das Natriumsuperoxyd gibt mit Wasser und verdünnten Säuren in der Kälte Lösungen von Wasserstoffsperoxyd, worauf seine Anwendung als Bleichmittel beruht (vgl. S. 55). Trägt man es ohne weitere Vorsicht in warmes Wasser ein, so erfolgt stürmische Entwicklung von Sauerstoff. Auf viele organische Körper wirkt es heftig oxydierend, oft unter Feuererscheinung.

**Natriumhydroxyd**,  $\text{NaO}_2\text{H}$ . Wird Natriumsuperoxyd mit Weingeist übergossen, so entsteht das dem Wasserstoffsperoxyd entsprechende Hydroxyd  $\text{NaO}_2\text{H}$  nach der Gleichung:



Das rein weiße Pulver gibt schon bei ganz gelindem Erwärmen reichliche Mengen von Sauerstoff ab und zersetzt sich bei raschem Erhitzen unter Explosion.

**Chlornatrium, Natriumchlorid**,  $\text{NaCl}$  (Salz, Kochsalz, Natrium chloratum), kommt in fester Form in mächtigen Lagern vor, z. B. bei Wieliczka in Galizien (4 km lang, 1,2 km breit und annähernd 300 m tief), bei Cardona in Spanien, bei Staßfurt in der Provinz Sachsen, bei Spereberg, etwa 42 km südlich von Berlin, bei Segeberg im Holsteinischen, bei Hohensalza (früher Inowrazlaw, Provinz Posen) usw., ferner in feiner Verteilung in manchen Tonsschichten und gelöst in den Salzsolen (Salzquellen) sowie im Meerwasser (zu 2,7%). Es wird gewonnen:

1. als Steinsalz durch Bergbau (Glockenbau und Kammerbau);
2. aus den Solquellen. Man unterscheidet künstliche und natürliche Solquellen. Ist das Salz durch eingemengten Ton verunreinigt, so treibt man Bohrlöcher in den salzhaltigen Boden und leitet Wasser in diese. Das Wasser löst das Salz auf, und es entsteht eine Salzsole. Auf ähnliche Weise entstehen die natürlichen Salzsolen.

Ist die Sole nicht prozenthaltig oder lötlig genug, so wird sie auf Gradierwerken konzentriert (Fig. 110, S. 178). Diese bestehen aus Balkengerüsten, deren Zwischenräume mit Dornreisig (Schwarzdorn) ausgefüllt sind. Die Sole wird in Rinnen (Tropfkasten), die sich über die ganze Dornenwand hinziehen, eingepumpt, aus denen sie durch viele kleine Einschnitte auf die Dornen und dann in einen großen Behälter (Sumpf, Bassin) herabträufelt. Der größte Teil des Wassers verdunstet, und man erhält eine konzentrierte Salzlösung. Die Dornen

Vor-  
kommen.

Gewin-  
nung.

überziehen sich mit dem Dornsteine, der hauptsächlich aus Calciumsulfat und Calciumcarbonat besteht.

Zuletzt wird die konzentrierte Sole in flachen eisernen Pfannen in Siedhäusern so weit eingedampft, bis sich Kristalle ausscheiden, die herausgenommen werden. Der Rückstand, die Mutterlauge, enthält die übrigen Bestandteile der Sole in konzentrierter Lösung, während die erdigen Beimengungen als Pfannenstein auf dem Boden der Pfanne sich absetzen.

3. Aus dem Meerwasser. In wärmeren Gegenden gewinnt man das Salz durch Verdunstung des Meerwassers in Teichen, Salzgärten, unter dem Einfluß der Sonnenwärme, in kälteren durch Gefrierenlassen des Meerwassers, wobei das Eis das Salz nicht aufnimmt. Entfernt man das Eis, so erhält man eine konzentrierte Salzlösung, die abgedampft wird.

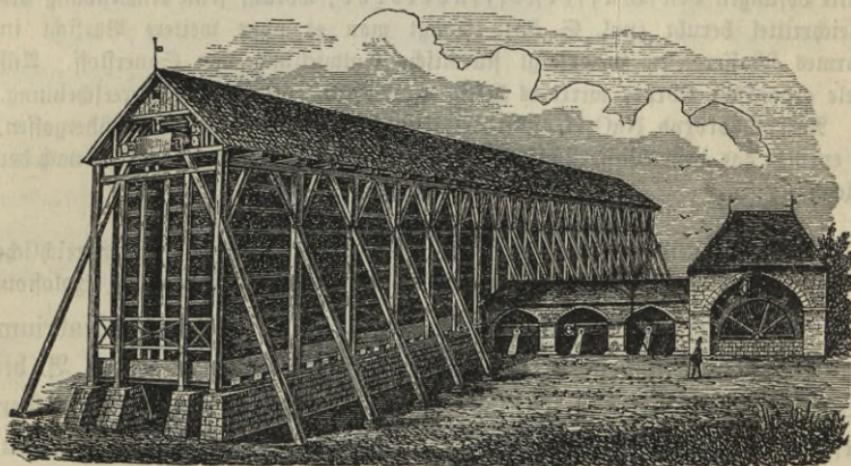


Fig. 110.

Durch das Wasserrad *d* wird der Balken *e* in Bewegung gesetzt, der die Pumpen treibt. Die Sole wird durch die Pumpen zunächst in die Röhren *c* gehoben und aus diesen durch Hähne in die Rinnkästen *a* abgelassen. Die konzentrierte Sole wird zuletzt wieder in den Behälter *b* gehoben, aus dem sie vermöge ihres eigenen Druckes durch Röhren nach den Siedhäusern geleitet wird.

Eigen-  
schaften.

Das Chlornatrium kristallisiert in Würfeln, die sich zu hohlen vierseitigen Pyramiden zusammenlagern. Es ist in warmem Wasser nicht viel löslicher als in kaltem; bei  $4^{\circ}$  lösen 100 Gewichtsteile Wasser 35,87 Gewichtsteile. Bei  $851^{\circ}$  schmilzt es. Beim Kristallisieren schließt es Wasser ein, das sich beim Erwärmen der Kristalle ausdehnt und diese sprengt (verknistern, dekrepitieren). Reines Kochsalz ist an der Luft nicht zerfließlich. Das Feuchtwerden des Küchensalzes rührt von der Verunreinigung durch zerfließliche Magnesiumsalze her.

Anwen-  
dung.

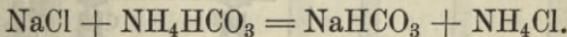
Das Salz, eine der wichtigsten chemischen Verbindungen, findet Anwendung in der Küche, bei der Darstellung der Soda, des Natriumhydroxyds, des Chlors, in der Metallurgie, in der Gerberei und in der Landwirtschaft (Becksteine).

Im Deutschen Reiche wurden 1911 1 436 492 t Steinsalz im Werte von 6 570 000 Mark und 645 991 t Salz aus wässriger Lösung im Werte von 17 825 000 Mark gewonnen. Statistisches.

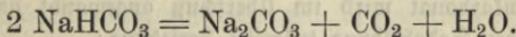
**Bromnatrium, NaBr, und Jodnatrium, NaJ,** werden wie die entsprechenden Kaliumsalze dargestellt; sie kristallisieren wie diese, wenn ihre Lösungen durch Erwärmen verdampft werden, in wasserfreien Würfeln.

**Normales Natriumcarbonat, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Soda, Natrium carbonicum).** Der weitaus größte Teil der Soda wird gegenwärtig auf chemischem Wege dargestellt, wobei verschiedene Prozesse zur Anwendung kommen: Gewinnungsmethoden.

1. Der Ammoniakjodaprozeß oder das Solvayverfahren beruht auf der Wechselzerlegung zwischen Kochsalz und saurem Ammoniumcarbonat, NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>: Ammoniakjodaprozeß.



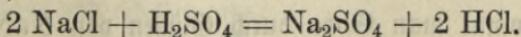
Mischt man die gesättigten Lösungen beider Salze, so wird nach einiger Zeit das schwer lösliche saure Natriumcarbonat als kristallinisches Pulver ausgeschieden, während der Salmiak, NH<sub>4</sub>Cl, in Lösung bleibt. Das erhaltene NaHCO<sub>3</sub> geht schon bei schwacher Rotglut in Soda über:



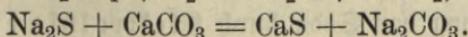
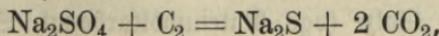
Die Umwandlung des Kochsalzes in das saure Carbonat wird in drei zusammenhängenden Behältern vorgenommen, von denen der erste zur Bereitung der konzentrierten Kochsalzlösung, der zweite zum Sättigen dieser Lösung mit Ammoniak, der dritte zur Zerlegung der ammoniakalischen Lösung durch Kohlendioxyd dient. Das beim Zerlegen des sauren Carbonats ausgetriebene Kohlendioxyd wird wieder in den Prozeß eingeführt, und aus dem Salmiak wird durch Destillation mit Kalk das Ammoniak wiedergewonnen, so daß nur Chlorkalzium, CaCl<sub>2</sub>, als Rückstand verbleibt.

Der Ammoniakjodaprozeß läßt sich ohne weiteres auf die natürlichen Solen, in denen wir ein überaus billiges Kochsalz haben, anwenden, während der folgende Leblancprozeß festes Stein- oder Siedesalz erfordert, das viel teurer ist.

2. Der Leblancprozeß, früher der wichtigste, zerfällt in zwei Teile. Zunächst wird aus Kochsalz und Schwefelsäure schwefelsaures Natrium dargestellt: Leblancprozeß.



Darauf wird das schwefelsaure Natrium mit Kohle und kohlen-saurem Calcium (CaCO<sub>3</sub>, Kreide, Kalkstein) geglüht, wobei folgende zwei Reaktionen stattfinden:



Die so gewonnene Rohsoda wird durch Auslaugen mit Wasser in eine Lösung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und den unlöslichen Sodarückstand

zerlegt. Aus der Lösung scheidet sich beim Abdampfen kristallisierte Soda aus.

Die Umwandlung des Kochsalzes in Natriumsulfat wird in den Sulfatöfen, die Verwandlung des Sulfats in Rohsoda in den Sodaöfen vorgenommen. In neuerer Zeit finden in fast allen englischen Sodafabriken rotierende Sodaöfen (Fig. 111) Anwendung.

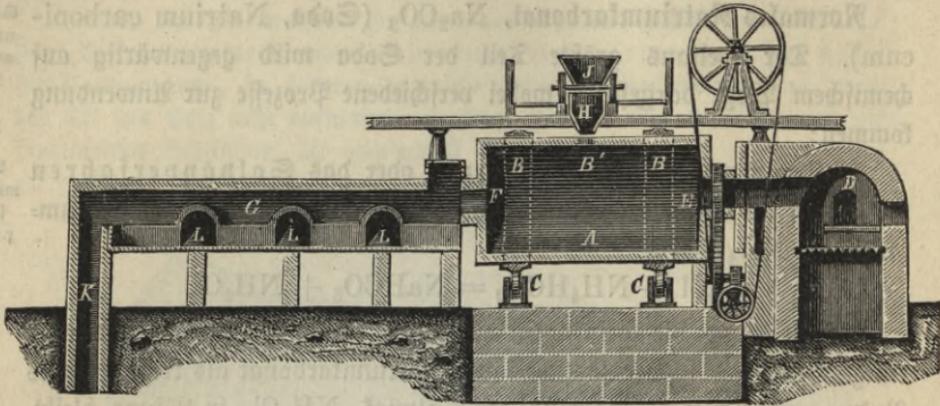
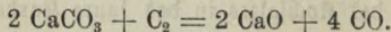


Fig. 111.

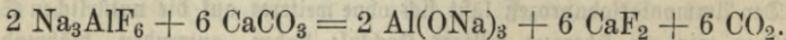
Das Calciumcarbonat wird im Überschuß angewandt und erleidet nach Beendigung der Sodabildung teilweise Zersetzung:



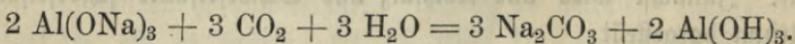
Schwefelregeneration: Die Sodarückstände enthalten 40–50 % CaS; zur Wiedergewinnung des Schwefels aus ihnen sind zahlreiche Methoden vorgeschlagen und teilweise mit Erfolg ausgeführt worden. Ein Teil der Sodarückstände wird auch auf Natriumthiosulfat verarbeitet.

Andere Gewinnungsmethoden.

3. Auch aus Kryolith,  $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$ , wird Soda gewonnen (vgl. S. 205). Man glüht zunächst gepulverten Kryolith mit Calciumcarbonat:



In die durch Auslaugen erhaltene Lösung von Natriumaluminat leitet man Kohlendioxyd ein. Es fällt dann Tonerdehydrat aus, und Soda geht in Lösung über:



Ferner gewinnt man Soda durch Glühen von  $\text{NaNO}_3$  mit Kohle (in Chile). Die Asche von Seepflanzen, die eine geringe Menge  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  enthält, war vor Leblancs Entdeckung die einzige Quelle für Sodagewinnung. Endlich ist natürliche Soda in dem als Trona oder Urao bezeichneten Salze (vgl. Natriumbicarbonat, S. 181) enthalten.

Die Gewinnung von Soda durch Elektrolyse einer Kochsalzlösung hat sich in letzter Zeit günstig entwickelt. Man teilt die Lösung durch ein Diaphragma; im Anodenraum entwickelt sich Chlor, im Kathoden-

raum, wo Natriumhydroxyd entsteht, wird durch Zufuhr von Kohlendioxyd Soda gewonnen.

Die wasserfreie oder calcinierte Soda ist eine weiße, undurchsichtige Masse; aus ihrer wässerigen Lösung, die alkalisch reagiert, scheiden sich beim Erkalten durchsichtige, monokline Kristalle (Fig. 112) von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{ aq.}$  aus. An der Luft verwittern die Kristalle, indem sich ein Hydrat von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{aq.}$  bildet.

Die Soda findet Anwendung im chemischen Laboratorium, bei der Glasfabrikation, in den Farbenfabriken und Färbereien, in der Seifensiederei usw.

Die künstliche Darstellung von Soda aus Kochsalz war die erste große Erfindung der synthetischen Chemie auf gewerblichem Gebiete. Napoleon I. stellte das Problem, und Leblanc löste es 1789. 1791 wurde die erste Sodafabrik eröffnet, die täglich 300 kg lieferte. Die Anfänge des Ammoniak-soda-prozesses gehen bis zum Jahre 1838 zurück; infolge der von dem Belgier E. Solvay eingeführten Verbesserungen nahm der Prozeß einen lebhaften Aufschwung und hat in allen Ländern mit Ausnahme von England den Leblancprozeß verdrängt. In Deutschland werden nur noch etwa 13% der Soda-Produktion nach dem Leblancprozeß gewonnen, in Frankreich 16%, in Osterreich 36% und in England noch 50%.

In England hat sich der Leblancprozeß frühzeitig eingebürgert und seine Stellung behauptet. In Deutschland werden jetzt jährlich mehr als 300 000 t Soda hergestellt. In den letzten Jahren hat die deutsche Ausfuhr an Soda die Einfuhr beträchtlich überholt.

**Saures Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat,  $\text{HNaCO}_3$**  (doppeltkohlensaures Natrium, Natrium bicarbonicum), erhält man durch Einwirkung von Kohlendioxyd auf eine Lösung des normalen Karbonats oder besser auf teilweise verwitterte Sodakristalle. Es findet sich in fast allen Mineralwässern (Pyrmont, Selters) und wird benutzt zur Darstellung von künstlichem Mineralwasser sowie zur Bereitung von Brausepulver (mit Weinsäure).

Das normale Natriumkarbonat bildet mit dem sauren eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{ HNaCO}_3 + 2 \text{ aq.}$ , die als Mineral unter dem Namen Trona oder Urao (in Ungarn, Ägypten, Ostindien, Amerika) vorkommt. Sie kann künstlich erhalten werden, indem man eine Lösung des Bikarbonats einkocht und erkalten läßt.

**Salpetersaures Natrium, Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$**  (Natronsalpeter, Ghilialsalpeter, Natrium nitricum). Natronsalpeter findet sich in Peru und Chile in bedeutenden Ablagerungen von wechselnder Dicke (0,25 bis 4 m) in einer Ausdehnung von mehr als 240 km. Er nimmt Feuchtigkeit aus der Luft auf und ist deshalb zur Herstellung von Schießpulver nicht zu gebrauchen. Er wird angewendet zur Darstellung der Salpetersäure und des Kalisalpers, als Düngemittel und bei der Glas-

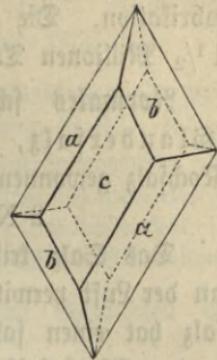


Fig. 112.

Eigen-  
schaften.Anwen-  
dung.Ge-  
schicht-  
liches  
und Sta-  
tistisches.

fabrikation. Die jährliche Ausfuhr aus Südamerika übersteigt bereits  $1\frac{1}{2}$  Millionen Tonnen und ihr Wert 300 Millionen Mark.

**Normales schwefelsaures Natrium, Natriumsulfat,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$**  (Glaubersalz, Natrium sulfuricum), wird aus Schwefelsäure und Kochsalz gewonnen:



Das Salz kristallisiert mit 10 Mol. Wasser,  $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{aq.}$ ; an der Luft verwittern die Kristalle zu einem weißen Pulver. Glaubersalz hat einen salzig-bittern Geschmack und wird in der Medizin und in der Glasfabrikation angewandt.

Wasser von  $33^\circ$  löst die größte Menge von Glaubersalz auf.

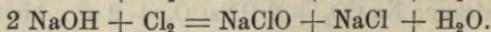
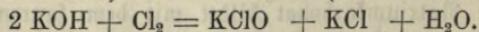
Dies erklärt sich daraus, daß oberhalb  $33^\circ$  selbst in wässriger Lösung das wasserhaltige Sulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10 \text{aq.}$ ) in wasserfreies ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) übergeht, daß dieser Übergang allmählich stattfindet, und daß das wasserfreie Salz bei weitem weniger löslich ist als das wasserhaltige.

Läßt man eine bei  $33^\circ$  gesättigte Lösung unter Abschluß der Luft ruhig erkalten, so kristallisiert sie nicht, sie bleibt „übersättigt“. Die Kristallisation tritt erst dann ein, wenn man einen festen Körper in die Lösung hineinwirft.

**Dithionigsaures Natrium\*, Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$** , bildet sich beim Kochen von Schwefel mit einer Lösung von schwefligsaurem Natrium (Natriumsulfit).

Es ist ein Nebenprodukt der Leblanc-Sodaindustrie und findet Anwendung in der Photographie zum Lösen des Chlor Silberes („Fixieren“ des Bildes) sowie in der Bleicherei, um den mit Chlor gebleichten Stoffen das Chlor zu entziehen (Antichlor).

**Unterchlorigsaures Natrium, Natriumhypochlorit,  $\text{NaClO}$** . Wenn man Chlor in der Kälte in Kali- oder Natronlauge einleitet, so erhält man eine Lösung von  $\text{KClO}$  (Eau de Javelle) oder von  $\text{NaClO}$  (Eau de Labarraque):



Diese Lösungen dienen als Bleichstüffigkeiten (Flechwasser).

**Borsaures Natrium, Borax, Natriumpyroborat,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$** . Der Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{aq.}$ , kommt in einigen Seen Asiens und Amerikas vor und wird unter dem Namen Tinkal in den Handel gebracht. Man stellt ihn auch dar durch Neutralisation des kohlensauren Natriums mit Bor säure. Beim Erhitzen schmilzt das Salz unter starkem Aufblähen zu einem klaren Glase, das durch Zusatz von Metalloxyden gefärbt

\* Besser bekannt unter dem früheren Namen: unterschwefligsaures Natrium (vgl. S. 73).

werden kann, weshalb man es zu Lötrohrversuchen benützt. Auch dient es zum Löten und zur Darstellung von Emailen und Glasuren.

Man unterscheidet 1. den gewöhnlichen (natürlichen oder künstlichen) oder prismatischen Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{ aq.}$ , 2. den oktaedrischen Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 5 \text{ aq.}$

**Phosphorsaures Natrium**,  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$  (einfachsaures Natriumphosphat oder Dinatriumphosphat), das gewöhnliche phosphorsaure Natrium des Handels, gewinnt man, indem man Phosphorsäure in der Siedehitze mit Soda versetzt, solange als noch  $\text{CO}_2$  entweicht. Es findet in der analytischen Chemie Verwendung.

**Kieselsaures Natrium, Natriumsilikat**, ist ein Bestandteil des Natronfeldspates (Albit,  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ).

Natronwasserglas, ein in Wasser lösliches Silikat, dessen Zusammensetzung meist der Formel  $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$  entspricht, wird (aus 45 G.Thn Quarzpulver, 23 G.Thn calcinierter Soda, 3 G.Thn Holzkohlenpulver oder aus 100 G.Thn Quarz, 60 G.Thn Glaubersalz, 15–20 G.Thn Kohle) dargestellt und gebraucht wie Kaliwasserglas (S. 174).

**Glas** ist in der Regel ein durch Schmelzung hergestelltes, in Wasser unlösliches, amorphes Gemenge von kiesel-sauren Salzen verschiedener Metalle; in den meisten Fällen enthält es Natrium- oder Kaliumsilikat oder beide zugleich und daneben Calcium- oder auch Bleisilikat. Die kiesel-sauren Salze können zum Teil durch borsaure ersetzt werden. Glas.

Das Glas ist bei gewöhnlicher Temperatur ein harter, ziemlich spröder und äußerst dichter Körper von eigentümlichem Glanze („Glasglanz“). Bei hoher Temperatur dünnflüssig, wird es beim Erkalten erst zähflüssig und erstarrt dann allmählich zu einer amorphen, gewöhnlich durchsichtigen Masse. Es ist ein schlechter Leiter der Wärme und der Elektrizität. — Gegenüber chemischen Eingriffen zeigt es sich im allgemeinen sehr widerstandsfähig. Starke Basen greifen es jedoch im Laufe der Zeit an, und von Flußsäure wird es sogar leicht geätzt und gelöst. Eigen-schaften.

**Glasbereitung.** Die wichtigsten Rohstoffe zur Glasbereitung sind: Kiesel-erde (Quarzsand); Soda oder Glaubersalz; Pottasche; Marmor oder Kreide; Bleioxyd (Mennige); als Entfärbungsmittel Braunstein, Arsenik, Natriumsalpeter. (Auch Mennige dient als Entfärbungsmittel.)

Die Rohstoffe werden in tönernen Schmelztiegeln, Häfen genannt, in einem besondern Ofen (jetzt zumeist mit Regenerativgasfeuerung, vgl. S. 156 u. 223) zusammengeschmolzen. Aus der zähen, geschmolzenen Glasmasse lassen sich mit Hilfe der Pfeife, eines eisernen Rohres mit hölzernem Mundstück, die verschiedenen Gegenstände blasen. Fig. 113 u. 114 (S. 184) veranschaulichen die allmähliche Herstellung eines Reliquias. Die Spiegeltafeln sowie die großen Fensterscheiben werden entweder gegossen oder aus erblasenen Hohlzylindern hergestellt, indem man diese der Länge nach aufschneidet oder aufsprengt, wieder erwärmt und auf Tonplatten streckt.

Einteilung der Gläser. Unter den zahlreichen Gläsern, die hergestellt werden, kann man zunächst zwei Hauptgruppen unterscheiden: Kalkglas und Bleiglas.

Kalkglas, benannt nach seinem Gehalt an Calciumsilikat, ist das weit- aus gebräuchlichste Glas; es dient zu Flaschen, Fensterscheiben, Spiegeln und den meisten sonstigen Glasgeräten. Es kann Kalium- und Natriumsilikat ent-

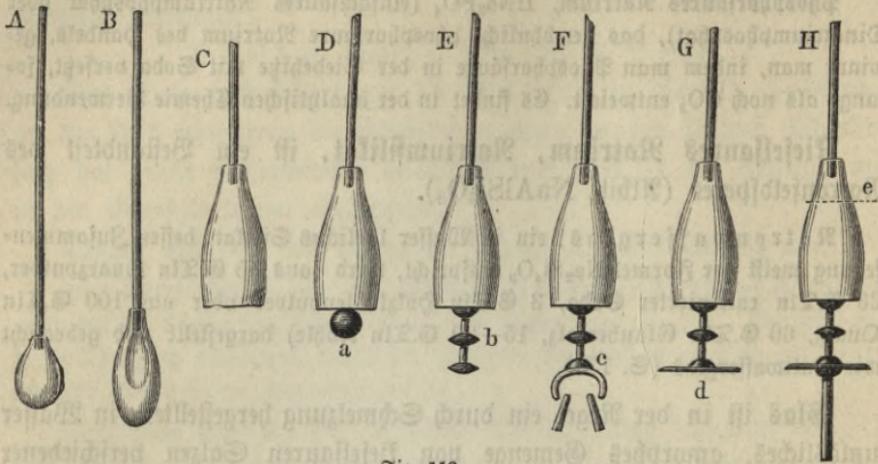


Fig. 113.

halten, ist aber bleifrei. Das Kalikalkglas ist härter und schwerer schmelzbar als das Natronkalkglas; zu ersterem gehört das böhmische Glas, zu letzterem das Kronglas (Crown Glas).

Bleiglas enthält Blei statt des Calciums, ist weniger widerstandsfähig als Kalkglas, zeichnet sich aber durch stärkeren Glanz und stärkeres Lichtbrechungsvermögen aus und eignet sich daher für Schmuckgegenstände (Kristall- oder Klingglas) und optische Zwecke (Flintglas).

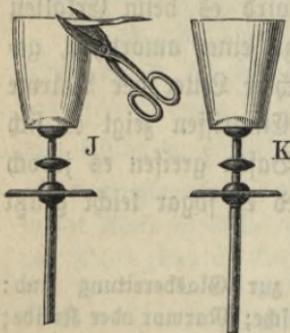


Fig. 114.

Von weiteren besondern Glasarten seien außerdem erwähnt:

Hartglas. Das Glas wird bis zum Erweichen erhitzt und dann in Fettbädern oder zwischen Platten rasch und gleichmäßig gekühlt, wodurch es in einen Spannungszustand gerät, indem infolge der schlechten Wärmeleitung die äußeren Schichten bereits erstarren, wenn die innere Glasmasse noch glühend und weich ist. Hierher gehören die batavischen Glasstränen und die Bologneser Flaschen.

Jenaer Geräteglas. Seit einiger Zeit hat Schott in Jena, gestützt auf Untersuchungen über den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung und den Eigenschaften des Glases, Geräte für chemische Laboratorien hergestellt, die gegen Temperaturwechsel und chemischen Angriff sehr widerstandsfähig sind.

Milchglas wird durch Zusatz weißgebrannter Knochenasche zur Glasmasse erhalten und heißt daher auch Weinglas; statt der Knochenasche findet jetzt Kryolith als Trübungsmittel vielfach Verwendung.

Buntglas. Die Silikate gewisser Schwermetalle erteilen dem Glase bestimmte Farben; man setzt daher, um Buntglas zu erhalten, die betreffenden

Metalloryd zu. Das unansehnliche Grün gewöhnlicher Flaschen rührt von Ferrofilikat her; Ferrisilikat färbt rotbraun, wenn auch weit schwächer. Grünes Glas wird durch Braunstein entfärbt, teils durch Verwandlung des Ferrosalzes in Ferrisalz, teils durch Bildung von violetter, also komplementär gefärbtem Manganfilikat. Rotes Glas erzeugt man durch Kupferorydul oder durch Goldpurpur, blaues durch Kobaltorydul usw.

Schmelzglas oder Email ist ein durch Zusatz von Zinn- und Bleioryd undurchsichtig gemachtes Glas. Es dient zum Überziehen von Metallflächen (Zifferblättern der Uhren, Kochgeschirren).

Quarzglas (Quarzgut). Wird reiner Quarz (in Form von hochsieselsäurehaltigem Quarzsand) bei höchster Weißglut niedergeschmolzen und dann rasch erkaltet, so erstarrt er zu einem amorphen, mehr oder weniger durchscheinenden Glas von perlmutterartigem Glanz, das sich von der kristallinen Form des Quarzes wesentlich unterscheidet. Dieses Quarzglas oder Quarzgut zeichnet sich aus durch Anempfindlichkeit gegen scharfen Temperaturwechsel und große Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperaturen (Schmelzpunkt  $2000^{\circ}$ ), durch Säurebeständigkeit (nur Flußsäure und Phosphorsäure greifen es an), durch geringe elektrische Leitfähigkeit und durch vollkommene Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen. Es wird daher neuerdings im großen dargestellt, so von der Deutschen Quarzgesellschaft in Beuel bei Bonn, und dient, da es sich schleifen, polieren und im Knallgasgebläse verarbeiten läßt, als Material für die Fabrikation von Gefäßen und Geräten für die chemische Industrie, wie Schalen, Tiegeln, Flaschen, Muffeln, Röhren, Mörsern, Trichtern usw., sowie auch zur Herstellung von Röhren für Quecksilberdampflampen.

Die Natriumsalze färben die Flamme gelb. Ihr Spektrum besteht aus Reaktion. einer gelben Linie (siehe Spektraltafel, 5). Alle Natriumsalze sind in Wasser löslich, mit Ausnahme des sauren pyroantimonischen, das schwer löslich ist. Natriumplatinchlorid ist in Wasser löslich.

### Versuche.

1. Zersetzung des Wassers durch Natrium.
2. Lötlöhrversuche mit Borax.
3. Lösen von  $\text{AgCl}$  mit  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (vgl. S. 73).
4. Man füllt einen Stehkolben mit gestoßenem „unterschwefligsaurem Natrium“ und erhitzt es — Kristallisation.
5. Vorzeigen von Erzeugnissen aus der Glasfabrikation.
6. Elektrolyse einer Lösung von Glaubersalz, die durch etwas Malventinktur violett gefärbt ist.
7. Ausführung der Reaktionen.
8. Um das Natrium mit silberglänzender Oberfläche aufzubewahren, bringt man es in ein Gemisch von 3 Tln Petroleum und 1 Tl Amylalkohol, reibt es darin mit einem gut durchtränkten Bapen ab, bis es silberweiß ist, legt es dann kurze Zeit in Petroleum mit 5% Amylalkohol, wäscht es hierauf mit reinem Petroleum und gibt es schließlich zur Aufbewahrung in Petroleum mit 0,5–1% Amylalkohol. Erst nach längerer Zeit überzieht sich das Metall wieder mit einer gelblichen Hülle, die sich dann sehr leicht mit Filtrierpapier entfernen läßt.
9. Reduktion von  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{Na}_2\text{S}$  durch Kohle; Darstellung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nach Leblanc (2 G. Tl. Sulfat, 2 G. Tl. Kreide, 1 G. Tl. Kohle).

10. Aus einer gesättigten Lösung von  $\text{H}(\text{NH}_4)\text{CO}_3$  wird durch eine gesättigte Kochsalzlösung  $\text{HNaCO}_3$  gefällt.

### 5. Lithium, Lithium, $\text{Li} = 6,89$ .

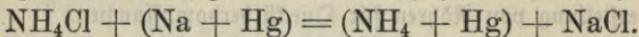
Die Lithiumverbindungen kommen zwar häufig, aber nur in sehr geringer Menge vor, so in vielen Mineralwässern und Mineralien (Lithionglimmer). Da das Lithium mit der Harnsäure ein lösliches Salz bildet, so finden die Lithiumsalze als Heilmittel gegen Gicht Verwendung. Sie färben die Flamme schön rot. Ihr Spektrum besteht aus zwei Linien, von denen die rote die stärkste ist (siehe Spektrotafel, 6). 1817 wurde das Lithium von Arfvedson entdeckt.

#### Versuche.

Färben der Flamme. Eine weingeistige Lösung von Chlorlithium brennt mit roter Flamme.

### 6. Ammonium, Ammonium, $\text{NH}_4 = \text{Am} = 17,90$ .

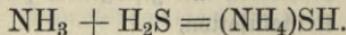
Es wurde schon früher (S. 86) bei den Verbindungen des Stickstoffs mit dem Wasserstoff das Radikal  $\text{NH}_4$  erwähnt. Da es mit den meisten Metalloiden Verbindungen eingeht, die denen der Alkalimetalle sehr ähnlich sind, so findet es eine Stelle hier unter den Metallen der Alkalien. Ammoniumamalgam entsteht, wenn man Natriumamalgam in eine konzentrierte Lösung von Salmiak (Chlorammonium) bringt:



#### Verbindungen.

**Ammoniumhydroxyd**,  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{AmOH}$ . Ammoniakwasser verhält sich chemisch wie eine Lösung von Ammoniumhydroxyd; doch kann diese Verbindung daraus nicht für sich dargestellt werden.

**Ammoniumhydrogensulfid**,  $\text{NH}_4\text{SH}$ ,  $\text{AmSH}$  (auch Schwefelammonium genannt), ist die Sulfobasis des Ammoniums. Man erhält es, indem man Ammoniakwasser mit Schwefelwasserstoff sättigt:



Die anfangs farblose Lösung färbt sich nach und nach gelb; sie dient in der analytischen Chemie als Fällungsmittel.

**Ammoniumsulfid**,  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ,  $\text{Am}_2\text{S}$ , entsteht, wenn man 2 Vol.  $\text{H}_2\text{S}$  mit 4 Vol. trockenem  $\text{NH}_3$  bei  $-15^\circ$  zusammenbringt. Es bildet flüchtige, prismatische Kristalle.

**Chlorammonium, Ammoniumchlorid**,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{AmCl}$  (**Salmiak**, Ammonium chloratum), entsteht durch Vereinigung der Gase  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$ . Im großen wird es aus dem Gaswasser der Leuchtgasfabriken gewonnen, worin Ammoniumcarbonat, -sulfid, -cyanid und andere Ammoniumverbindungen enthalten sind. Durch Zusatz von Salzsäure kann daraus ein unreiner Salmiak gewonnen werden; in der

Regel wird aber durch Destillation mit Kalk das Ammoniak ausgetrieben und in Salzsäure geleitet.

Früher wurde der Salmiak aus Ägypten eingeführt, und seinen aus Sal ammoniacum entstandenen Namen hat er von der Gasse Ammonium (Siwah). Er wurde dort aus dem Ruß gewonnen, der sich beim Verbrennen von getrocknetem Kamelböcker bildet.

Der Salmiak bildet in der Regel eine weiße Salzmasse von faserig kristallinischem Gefüge, die in Wasser leicht löslich ist. Man wendet ihn als Arzneimittel, beim Löten, zur Darstellung des Ammoniaks und in der Färberei an.

Beim Erhitzen sublimiert der Salmiak, ohne zu schmelzen, wobei er eine Spaltung (Dissoziation) in  $\text{NH}_3$  und  $\text{HCl}$  erleidet. Beim Abkühlen vereinigen sich diese beiden Gase wieder zu  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Bei  $359^\circ$  ist die sog. Dampfdichte des Salmiaks gleich dem vierten Teile des Molekulargewichtes, woraus nach dem Avogadro'schen Gesetze geschlossen werden muß, daß die Dissoziation vollständig ist.

Dissoziation. Wenn bei fortgesetzter Temperaturerhöhung immer mehr Molekeln eines Körpers sich spalten, so nennt man den Zeretzungsprozeß eine Dissoziation. Da hierbei eine Vermehrung der Gasmolekeln eintritt, so kann man durch Ermittlung der Gasdichte den Verlauf der Dissoziation verfolgen. Denn nach dem Avogadro'schen Gesetze ist die normale Dampfdichte gleich dem halben Molekulargewicht. Die Molekeln  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_4$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  u. a. erleiden bei hoher Temperatur Dissoziation; dagegen konnte bei  $1700^\circ$  noch keine Spaltung von  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  wahrgenommen werden.

**Kohlensaures Ammonium, Ammoniumkarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Am}_2\text{CO}_3$**  (Ammonium carbonicum). Das käufliche kohlensaure Ammonium (Hirschhornsalz, Riechsalz) ist ein Gemenge von saurem Ammoniumkarbonat,  $\text{H}(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ , mit karbaminsaurem Ammonium,  $\text{NH}_4 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{CO}_2$ ; es wird durch Sublimation von Salmiak oder besser von schwefelsaurem Ammonium mit Kreide gewonnen.

Durch Behandlung mit starkem Ammoniakwasser geht das Hirschhornsalz in normales Ammoniumkarbonat,  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ , über, das an der Luft Ammoniak verliert, wobei das saure Karbonat zurückbleibt.

Auch das Hirschhornsalz geht beim Liegen an der Luft allmählich in das saure Karbonat,  $\text{H}(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ , über, das man leicht erhält, wenn man in die wässerige Lösung von Hirschhornsalz Kohlendioxyd einleitet.

Das Hirschhornsalz wurde früher durch trockene Destillation tierischer Stoffe (Hornabfälle) gewonnen.

**Salpetersaures Ammonium, Ammoniumnitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{AmNO}_3$** , wird dargestellt durch Sättigung von Ammoniumkarbonat mit  $\text{HNO}_3$ . Es findet Anwendung bei Kältemischungen, zur Darstellung von Stick-

oxydulgas und bei der Fabrikation sehr heftig wirkender Sprengmittel (Roburit).

**Schwefelsaures Ammonium, Ammoniumsulfat,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Am}_2\text{SO}_4$ ,** wird durch Neutralisation von Schwefelsäure mit Ammoniakwasser erhalten.

**Phosphorsaures Ammonium, Ammoniumphosphat.** Von den Ammoniumsalzen der Phosphorsäure ist das phosphorsaure Natrium-Ammonium,  $\text{HNaNH}_4\text{PO}_4$ , das sog. Phosphorsalz, das wichtigste; es gibt beim Erhitzen ein klares Glas. Beim Glühen geht es in metaphosphorsaures Natrium über, das beim Schmelzen mit Metalloxyden gefärbte Glasflüsse bildet. Es wird bei Lötrohrversuchen angewendet.

Reaktion.

Man erkennt die Ammoniumsalze daran, daß sie, mit KOH erhitzt, Ammoniak entwickeln, welches erkannt wird an seinem Geruche, an der Bläuung des geröteten Lackmuspapiers, an der Bräunung des gelben Kurkumapapiers und an der Rötung der gelben alkoholischen Rosolsäurelösung und der farblosen Phenolphthaleinlösung sowie an der Eigenschaft, mit Salzsäuredämpfen weiße Nebel zu bilden, und endlich auch noch mittels des Nesbiter'schen Reagens. Platinchlorid gibt mit einer Ammoniumsalzlösung einen in Alkohol unlöslichen gelben Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid.

#### Versuche.

1. Darstellung von Ammoniumamalgam.

Zur Darstellung des Natriumamalgams erwärmt man 100 G. Tl. Quecksilber in einem Porzellan-Schälchen, gibt 2 G. Tl. Natrium in kleinen Stückchen zu und drückt diese mittels eines Glasstabes in das Quecksilber. Das Amalgam entsteht unter heftiger Reaktion. Vorsicht!

2. Anwendung des Schwefelammoniums zum Fällern von Metallsalzen (Eisenvitriol, Zinksulfat, Mangansulfat).

3. Darstellung des Ammoniumnitrats.

4. Kältemischung: Man löst 1 G. Tl. Ammoniumnitrat in 1 G. Tl. Wasser, wobei infolge der stattfindenden Bindung der Wärme die Temperatur um 20° erniedrigt wird.

5. Ausführung der Reaktionen.

6. Die Dissoziation läßt sich durch einen Versuch veranschaulichen, der auf dem verschieden schnellen Durchgang der Gase durch poröse Scheidewände beruht. Apparat Fig. 115 ist von Tan konstruiert. Die 2 oder 3 cm weite, etwa 20 cm lange Glasröhre A ist durch eine etwa 5 mm dicke, poröse Scheidewand (ein Diaphragma) von Asbest in zwei ungleiche Abteilungen geteilt. Man bildet die Scheidewand der Röhre, indem man den Asbest zwischen zwei Holzstäben preßt. In die größere Abteilung der Röhre, und zwar neben die Scheidewand, sind einige Stückchen Salmiak gebracht. Durch die Röhren a und b können H, N oder atmosphärische Luft, die durch die Trockenröhre c gegangen sind und aus einem Entwicklungsapparate kommen, in die beiden Abteilungen der Röhre A geleitet werden. In der zu a gehörenden Röhre a' befindet sich eine Spirale von feuchtem, gerötetem Lackmuspapier, in b' eine solche von blauem. Erhitzt man den Salmiak bis zum lebhaften Verdampfen, während H oder N durchströmt, so wird das rote Lackmuspapier blau und das blaue rot.

7. Die Diffusion des Salmiak kann auch durch folgenden einfachen Versuch gezeigt werden. In einem vertikal gehaltenen Glasrohr erhitzt man eine Messerspitze voll Salmiak, während ein Stückchen feuchten roten Lackmuspapiers auf der Mündung

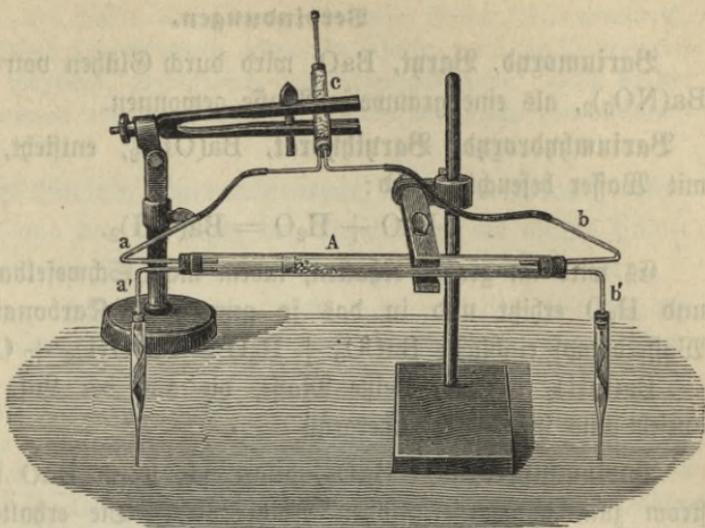


Fig. 115.

des Röhrchens liegt. Nach etwa einer Minute erscheint ein blauer Fleck auf dem Lackmuspapier. Sobald diese alkalische Reaktion verschwunden ist, kann man ebenso die dann eintretende saure Reaktion zeigen.

### Allgemeine Bemerkungen über die Metalle der Alkalien und ihre Verbindungen.

Die Metalle der Alkalien sind einwertig. Sie sind leichter als Wasser (mit Ausnahme des Rubidiums und des Cäsiums) und besitzen einen starken Glanz, den sie aber, der Luft ausgesetzt, bald verlieren, indem sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur oxydieren. Sie zersetzen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur unter Entwicklung von Wasserstoffgas und bilden Hydroxyde, die leicht löslich in Wasser sind und sich bei hoher Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen. Ihre Hydroxyde heißen Alkalien und sind die stärksten Basen. Ihre Salze sind zum größten Teil in Wasser löslich. Die Karbonate geben beim Glühen kein Kohlendioxyd ab. Platinchlorid gibt in den Lösungen der Kalium-, Ammonium-, Rubidium- und Cäsiumsalze gelbe, kristallinische, in Wasser schwer, in Alkohol nicht lösliche Niederschläge von Doppelsalzen, in den Lösungen der Natrium- und Lithiumsalze keinen Niederschlag.

## b) Metalle der alkalischen Erden (Zweiwertige).

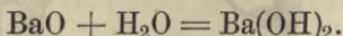
### 1. Barium, Barium, Ba = 136,34.

Das Barium findet sich vorzugsweise im Schwerspat,  $BaSO_4$ ; weniger häufig kommt das Karbonat  $BaCO_3$ , der Witherit, vor. Das metallische Barium wird auf elektrolytischem Wege aus Chlorbarium als messinggelbes Pulver erhalten. Spez. G. 3,75. Seine Verbindungen haben ein hohes Volumgewicht, daher der von dem griechischen Worte βαρύς, schwer, abgeleitete Name Barium.

**Verbindungen.**

**Bariumoxyd, Baryt, BaO**, wird durch Glühen von Bariumnitrat,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , als eine grauweiße Masse gewonnen.

**Bariumhydroxyd, Barythydrat, Ba(OH)<sub>2</sub>**, entsteht, wenn Baryt mit Wasser befeuchtet wird:



Es wird im großen erhalten, indem man Schwefelbarium mit  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erhitzt und in das so gewonnene Karbonat bei Rotglut Wasserdampf einbläst:  $\text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2$ .

$\text{Ba}(\text{OH})_2$  ist eine weiße Masse, die aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und in  $\text{BaCO}_3$  übergeht.

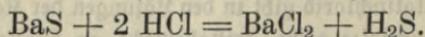
**Bariumsuperoxyd, BaO<sub>2</sub>**, bildet sich, wenn BaO im Sauerstoffstrom zum schwachen Glühen erhitzt wird. Die erhaltene grauweiße Masse gibt bei heller Rotglut den aufgenommenen Sauerstoff wieder ab.

Hierauf beruht die auf S. 36 angegebene Methode der Sauerstoffgewinnung. —  $\text{BaO}_2$  dient zur Darstellung von  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

**Schwefelbarium, Bariumsulfid, BaS**, erhält man durch Glühen des schwefelsauren Bariums,  $\text{BaSO}_4$ , mit Kohle. Es wird zur Darstellung des Bariumhydroxyds, des salpetersauren Bariums und des Chlorbariums benutzt.

Durch starkes Glühen von 5 Gewichtsteilen  $\text{BaSO}_4$  mit 1 Gewichtsteil Holzasche erhält man eine Masse, die, wenn sie dem Sonnenlichte ausgesetzt wurde, im Dunkeln mit orangerotem Lichte leuchtet (Leuchtfarbe\*).

**Chlorbarium, Bariumchlorid, BaCl<sub>2</sub>**, wird erhalten durch Auflösen von Baryt oder Schwefelbarium in Salzsäure:



$\text{BaCl}_2$  ist unlöslich in absolutem Alkohol. Es ist ein empfindliches Reagens auf  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

**Schwefelsaures Barium, Bariumsulfat, BaSO<sub>4</sub>**, findet sich im Mineralreiche als Schwerspat, der den Ausgangspunkt für die Darstellung von Bariumverbindungen bildet. Setzt man zu der Lösung eines Bariumsalzes  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man  $\text{BaSO}_4$  als weißen Niederschlag, der in Wasser und in Säuren unlöslich ist; daher die Anwendung des Chlorbariums in der analytischen Chemie zum Nachweis der  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und umgekehrt.

\* Vgl. Goethe, Italienische Reise, Brief aus Bologna vom 20. Okt. 1786. („Fosfori“.)

Das Bariumsulfat findet Anwendung als weiße Farbe (Permanentweiß, *Antw.-*  
blanc fixe), als Zusatz zum Bleiweiß, selten als Ölfarbe, meist als Wasserfarbe, *bung.*  
besonders bei der Tapeten-, Buntpapier- und Kartenfabrikation. Beim Reiben  
mit einer Bürste nimmt das Barytweiß eine haltbare Glanzfläche von blendend-  
weißer Farbe an.

**Kohlensaures Barium, Bariumcarbonat,  $\text{BaCO}_3$ ,** wird durch kohlen-  
saurer Natrium aus den Lösungen der Bariumsalze als weißes Pulver  
gefällt und kommt im Mineralreiche kristallisiert als Witherit vor.

Die Bariumsalze sind zum größten Teile unlöslich in Wasser, lösen sich *Reaktio-*  
aber alle, mit Ausnahme des Sulfates, in verdünnter Salz- oder Salpetersäure. *nen.*  
Sie sind giftig und färben die Flamme gelbgrün. Ihr Spektrum besteht aus  
mehreren (orangefarbenen und grünen) Linien (siehe Spektraltafel, 9).  $\text{H}_2\text{SO}_4$   
und  $\text{MgSO}_4$  geben einen weißen, in HCl unlöslichen Niederschlag;  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  und  
Kieselfluorwasserstoffsäure einen weißen Niederschlag; eine verdünnte Lösung von  
Kaliumchromat einen gelben Niederschlag; phosphorsaures Natrium einen weißen,  
in freien Säuren löslichen Niederschlag.

#### Verjuche.

1. Feingemahlener Schwefspat wird mit Kohle geglüht; die erhaltene Masse  
gibt mit HCl unter Entwicklung von  $\text{H}_2\text{S}$  eine Lösung von  $\text{BaCl}_2$ , die zu den  
Reaktionen verwendet wird.
2. Ausführung der Reaktionen.

### 2. Strontium, Strontium, $\text{Sr} = 86,97$ .

Das Strontium findet sich hauptsächlich im Strontianit,  $\text{SrCO}_3$ ,  
und im Cölestin,  $\text{SrSO}_4$ . Das Metall wird durch Elektrolyse aus Chlor-  
strontium als ein gelbes, glänzendes Pulver gewonnen. Spez. G. 2,5.

Davy hat das Sr (wie das Ba), wenn auch nicht rein, zuerst im Jahre 1808  
durch Elektrolyse des Hydroxyds dargestellt. *Ge-*  
*sicht-*  
*liches.*

#### Verbindungen.

Strontiumoxyd oder Strontian,  $\text{SrO}$ , Strontiumhydroxyd,  $\text{Sr(OH)}_2$ ,  
Strontiumsuperoxyd,  $\text{SrO}_2$ , Schwefelstrontium, Strontiumsulfid,  $\text{SrS}$ , zeigen in  
ihrer Zusammensetzung und in ihren Eigenschaften mit den entsprechenden Ver-  
bindungen des Bariums die größte Übereinstimmung und lassen sich in ent-  
sprechender Weise darstellen.

Chlorstrontium, Strontiumchlorid,  $\text{SrCl}_2$ , ist dem Chlorbarium  
ähnlich, aber in Alkohol löslich; die Lösung brennt mit roter Flamme.

Schwefelsaures Strontium, Strontiumsulfat,  $\text{SrSO}_4$ , wird aus  
der Lösung der Strontiumsalze mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  gefällt und kommt als  
Cölestin im Mineralreiche vor.

Kohlensaures Strontium, Strontiumcarbonat,  $\text{SrCO}_3$ , wird durch  
Fällen eines löslichen Strontiumsalzes mittels  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  als weißer  
Niederschlag erhalten und kommt als Strontianit vor.

**Salpetersaures Strontium, Strontiumnitrat,  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,** wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung des sog. roten bengalischen Feuers benutzt. Es ist unlöslich in Alkohol.

**Reaktionen.** Die Strontiumsalze sind in ihren Eigenschaften den Bariumsalzen ähnlich. Sie färben die Flamme schön purpurrot. Ihr Spektrum enthält eine orange-farbene, mehrere rote und eine blaue Linie (siehe Spektraltafel, 7). Sie werden aus ihren Lösungen durch  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{MgSO}_4$  gefällt, jedoch nicht durch Kieselfluorwasserstoffsäure. Oxalsaures Ammonium fällt einen weißen, in  $\text{HCl}$  leicht löslichen Niederschlag.

### Versuche.

#### 1. Darstellung von farbigen Feuern:

	Rot	Grün	Blau	Rot	Grün	Weiß	Grün
Chlorsaures Kalium	1	2 $\frac{1}{2}$	6	1 $\frac{1}{2}$	—	8	4 G. Me
Schellack	1	1	—	—	—	—	—
Salpeters. Strontium	4	—	—	18	—	—	—
Salpeters. Barium	—	6	—	—	—	—	8
Kalomel	—	1	—	1	—	—	$\frac{1}{3}$
Grünspan	—	—	1	—	—	—	—
Stearin	—	—	1	—	—	—	—
Phosphors. Ammonium	—	—	1	—	—	—	—
Schwefel	—	—	—	6	1	4	3
Kienruß	—	—	—	$\frac{1}{2}$	—	—	—
Chlors. Barium	—	—	—	—	3	—	—
Antimon	—	—	—	—	—	$\frac{1}{2}$	—
Salpeters. Blei	—	—	—	—	—	8	—
Dycopodium	—	—	—	—	—	—	$\frac{1}{4}$

Die Substanzen zu dem 4. Satze müssen sehr fein gepulvert und sorgfältig mit der Hand in völlig trockenem Zustande gemischt werden. Das lose aufgeschüttete Rotfeuer entzündet sich nicht leicht, gibt aber ein prachtvolles Rot.

2. Lösen von  $\text{SrCl}_2$  in Alkohol — rote Flamme.

3. Strontianit wird mit  $\text{HCl}$  zerlegt;  $\text{CO}_2$  entweicht,  $\text{SrCl}_2$  geht in Lösung; diese Lösung dient zu den Reaktionen.

4. Ausführung der Reaktionen.

### 3. Calcium, Calcium, $\text{Ca} = 39,77$ .

Das Calcium kommt gebunden allgemein verbreitet vor und bildet einen wichtigen Bestandteil der festen Erdkruste. Von seinen Verbindungen sind zu nennen:  $\text{CaCO}_3$  (Kalkspat, Marmor, Kreide, Kalkstein; Eierschalen, Muscheln, Korallen enthalten viel, Knochen und Zähne etwas  $\text{CaCO}_3$ );  $\text{CaSO}_4$  (Anhydrit, Gips, Marmor);  $\text{CaF}_2$  (Flußspat). Das in reinem Zustande silberweiße Metall wird durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums dargestellt. Spez. G. 1,58.

### Verbindungen.

**Calciumoxyd oder Kalk** (Ätzkalk, Calcaria usta),  $\text{CaO}$ , wird erhalten durch Glühen eines reinen Carbonats, z. B. des weißen Marmors.

$\text{CaO}$  ist eine weiße, sehr schwer schmelzbare Masse, die unter Erhitzen Wasser aufnimmt (sich löscht) und dabei zu einem weißen Pulver von **Calciumhydroxyd**,  $\text{Ca(OH)}_2$ , zerfällt. Mit Wasser angerührt, liefert der gelöschte Kalk eine milchähnliche Flüssigkeit, Kalkmilch, und in 700 Gewichtsteilen Wasser löst er sich zu Kalkwasser, das alkalisch reagiert. Das Calciumhydroxyd nimmt sehr begierig Kohlendioxyd aus der Luft auf, weshalb das Kalkwasser auch als Erkennungsmittel für Kohlendioxyd dient.

Man glüht (brennt) den Kalkstein im großen in besondern Öfen, Kalköfen, von denen man zwei Arten unterscheidet: 1. solche mit unterbrochenem Gange (periodische Öfen) und 2. solche mit ununterbrochenem Gange (kontinuierliche Öfen).

1. Die Öfen mit unterbrochenem Gange läßt man nach beendigtem Brennen erkalten. Sie besitzen zuweilen einen Kof, sind aber meist nicht mit einem solchen versehen. In den Öfen ohne Kof baut man ein Gewölbe von Kalksteinen, in dem man ein Feuer von Reisig und Holz unterhält. Sie leiden an dem großen Uebelstande der Ungleichheit des Garbrennens und der großen Verschwendung von Brennstoff.

2. Zweckmäßiger sind die kontinuierlichen Öfen eingerichtet, in denen das Brennen ununterbrochen stattfindet, da der Bau des Ofens

ein Ausziehen des gebrannten Kalkes und ein fortwährendes Nachfüllen von frischem Kalkstein gestattet. Hoffmannscher Ringofen zum ununterbrochenen Brennen von Ziegeln, Tonwaren, Kalk, Zement usw.

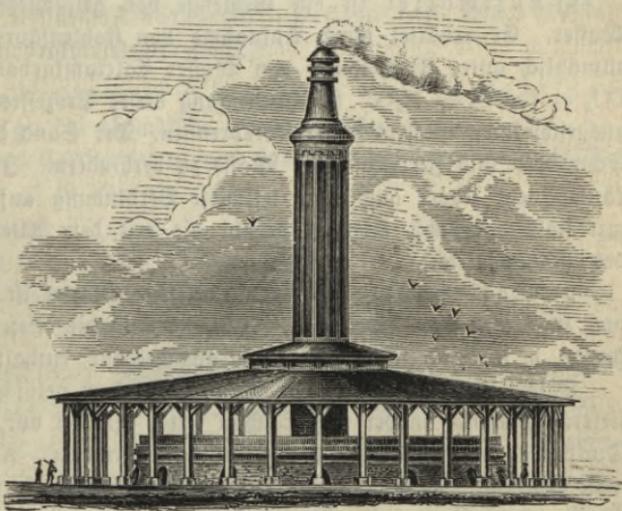


Fig. 116.

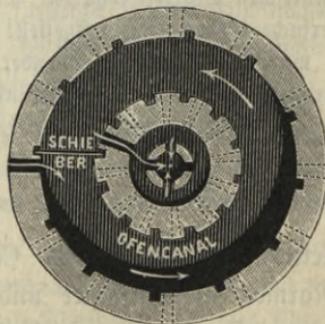


Fig. 117.

Fig. 116 ist die Gesamtansicht des Ofens, Fig. 117 sein Grundriß. Der ringförmige Ofenkanal, der Raum, in den die Ziegel kommen, ist an verschiedenen Stellen von außen zugänglich und beschickbar und in der Regel an ebensoviel Punkten durch gut verschließbare Kanäle mit einem Schornsteine verbunden. Denkt man sich den Querschnitt des Ofenkanals mittels eines Schiebers, der durch Falze oder durch die Tür von der Seite eingebracht wird, an irgend einer Stelle geschlossen (Fig. 117), die zunächst davor liegende Einsektür und den zunächst dahinter liegenden Rauchkanal (Fuchs) geöffnet (die Pfeile zeigen beide an), alle übrigen Eingänge und Rauchkanäle aber geschlossen und im Schornstein eine aufsteigende Luftsäule, so wird ein Luftzug entstehen, der aus der Atmosphäre durch die geöffnete Tür in den Ofen geht, diesen seiner ganzen Länge nach bis auf die andere Seite des Schiebers durchstreicht, hier durch den geöffneten Rauchkanal in den Rauchsammlkanal (Rauchsammler) und aus diesem in den Schornstein tritt.

Der gelöschte Kalk findet Anwendung als Mörtel.

a) Luftmörtel ist ein Gemenge von gelöschtem Kalk und Sand mit Wasser. Er erhärtet durch Aufnahme von Kohlensäure-Anhydrid, indem sich allmählich unter Abscheidung von Wasser Calciumcarbonat bildet:  $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Beschleunigung dieses Prozesses und Verdampfung des ausgechwitzten Wassers durch Koks-brennen. Der Sand dient zunächst dazu, das Schwinden und Zerklüften der Masse zu verhindern. Im Laufe größerer Zeiträume geht jedoch auch eine teilweise Verbindung aufgeschlossener Kieselsäure mit Kalk vor sich. Hierauf beruht die mit dem Alter zunehmende Festigkeit des Mauerwerkes.

b) Wassermörtel oder hydraulischer Mörtel ist wesentlich ein Gemenge von Kalk und Ton. Der Ton,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , muß die Kieselsäure in löslichem Zustande, d. h. durch HCl gallertartig ausscheidbar, enthalten.

Solche Tonerdesilikate, die mit gewöhnlichem gelöschtem Kalk Wassermörtel liefern, kommen in der Natur schon fertig gebildet vor, z. B. als Traß- oder Ducksteine im Brohltale, als Puzzolane in Italien. Andere Tonarten müssen noch gebrannt werden, um die Kieselsäure aufzuschließen; man nennt derartige Wassermörtel Zemente (Portland-, Puzzolan- und Romanzement).

Die hydraulischen Mörtel erhärten mit Wasser; worauf das beruht, hat trotz vieler Versuche bisher nicht festgestellt werden können.

Der Kalk wird außerdem angewendet zur Darstellung von Kalium- und Natriumhydroxyd, Ammoniak, Chlorkalk usw.

Schwefelcalcium, Calciumsulfid,  $\text{CaS}$ , erhält man durch Glühen von Calciumsulfat mit Kohle. Es hat die Eigenschaft, wenn es dem Sonnenlichte ausgesetzt war, im Dunkeln grün, blau oder violett zu leuchten. ( $\text{SrS}$  leuchtet gelblichgrün.)

Chlorcalcium, Calciumchlorid,  $\text{CaCl}_2$ , wird erhalten durch Auflösen von Marmor in Salzsäure und entsteht als Abfallstoff bei dem Ammoniakfodaprozeß. Werden die Kristalle  $\text{CaCl}_2 + 6 \text{ aq.}$  in pulverisiertem Zustande bei  $0^\circ$  mit Schnee gemischt, so sinkt die Temperatur der Mischung auf  $-48^\circ$ . Das geglühte Salz ist sehr hygroskopisch und wird daher zum Trocknen der Gase benutzt (S. 50).

**Fluorcalcium, Calciumfluorid,  $\text{CaF}_2$** , findet sich als Flußspat in Würfeln und Oktaedern, die theils farblos theils mannigfach gefärbt sind und sich durch ihre blaue Fluoreszenz auszeichnen. Flußspat wird zur Darstellung der Fluorwasserstoffsäure benutzt und dient wegen seiner leichten Schmelzbarkeit auch als Zuschlag oder Flußmittel beim Verschmelzen von Erzen.

**Kohlenstoffsaures Calcium, Calciumcarbonat,  $\text{CaCO}_3$** , diese wichtigste Verbindung des Calciums, ist sehr verbreitet in allen drei Naturreichen. Es bildet den Kalkspat (insbesondere den isländischen Doppelspat), den Marmor, die Kreide, den Kalkstein, Tropfsteine, Kalksinter und kommt vor in der Ackererde, in den Muschel- und Eierschalen, in den Knochen, in den Aschen aller Pflanzen und Tiere, in den Perlen und in den Korallen. Der ganze Gebirgszüge bildende Dolomit besteht aus Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat. Mergel ist Ton, der beträchtliche Mengen Calciumcarbonat enthält.

Das kristallisierte Calciumcarbonat ist dimorph, da es als Kalkspat hexagonale und als Aragonit rhombische Formen bildet.

Aus den Lösungen von Calciumsalzen wird das Carbonat durch Soda gefällt. In der Glühhitze zerfällt es in  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$ .

**Saures Calciumcarbonat,  $\text{H}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$** . Das normale Carbonat,  $\text{CaCO}_3$ , ist nur sehr wenig löslich in reinem Wasser, dagegen leicht löslich in kohlenstoffhaltigem unter Bildung des sauren Carbonats, das sich in fast allen Gewässern findet (Tropfsteinbildung).

**Schwefelsaures Calcium, Calciumsulfat,  $\text{CaSO}_4$** . Das wasserfreie Calciumsulfat kommt als Anhydrit (rhombisch), das wasserhaltige von der Zusammensetzung  $\text{CaSO}_4 + 2 \text{aq.}$  als Gips (monoklin), Alabaster und Marienglas vor. Bis  $120^\circ$  erhitzt, verliert der Gips sein Kristallwasser zum größten Teil und zerfällt zu einem weißen Pulver, dem gebrannten Gips, der unter Erhärten wieder Wasser aufzunehmen vermag. Man benutzt ihn daher zur Herstellung von Gipsfiguren sowie, mit Leimlösung angerührt, zu den Stuckarbeiten. Wird der Gips zu stark gebrannt (über  $200^\circ$ ) und so sein Kristallwasser gänzlich ausgetrieben, so verliert er die Eigenschaft, mit Wasser zu erhärten (totgebrannter Gips). Der wasserhaltige Gips löst sich bei  $14^\circ$  in 445 Gewichtsteilen Wasser.

Der Gips findet, roh und gebrannt, auch als Düngemittel Anwendung.

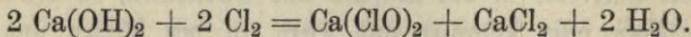
**Phosphorsaures Calcium, Calciumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$** , das normale Phosphat, ist in den Mineralien Apatit und Phosphorit (erdiger Apatit) enthalten. Durch Verwittern dieser Mineralien geht es in die Ackererde über. Die Knochenasche enthält über 80%  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Es ist in Wasser nicht löslich.

Das einfachsaure Calciumphosphat,  $\text{HCaPO}_4$ , wird aus einer Lösung von  $\text{CaCl}_2$  durch  $\text{HNa}_2\text{PO}_4$  gefällt.

Das zweifachsaure Calciumphosphat,  $H_4Ca(PO_4)_2$ , ist in Wasser leicht löslich und entsteht, wenn eines der beiden vorhergehenden Salze in Phosphorsäure gelöst oder mit einer andern Säure zersetzt wird. Im großen gewinnt man durch Behandlung von  $Ca_3P_2O_8$  mit  $H_2SO_4$  ein Gemenge von  $H_4CaP_2O_8$  und  $CaSO_4$ , das sog. Superphosphat, ein wichtiges Düngemittel. Ebenso werden Knochen, Guano und die Thomasschlacke mit Schwefelsäure „aufgeschloffen“.

In Deutschland beläuft sich die jährliche Produktion an Superphosphat auf 500 000 t.

**Chlorkalk**,  $Ca(ClO)_2 + CaCl_2$  (Calcaria chlorata). Läßt man Chlorgas über gelöschten Kalk oder durch Kalkmilch strömen, so entsteht ein Gemenge von Calciumhypochlorit und Chlorcalcium, das als Chlorkalk bezeichnet wird:



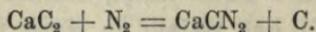
Der Chlorkalk findet zum Bleichen und zum Desinfizieren vielfache Anwendung. Er ist ein feuchtes, weißes, chlorartig riechendes Pulver, das mit Säuren und beim Liegen an der Luft unterchlorige Säure und Chlorgas entwickelt. Die konzentrierte klare Lösung von Chlorkalk gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab, wobei Chlorcalcium zurückbleibt.

Die Weltproduktion an Chlorkalk beträgt gegenwärtig jährlich etwa 300 000 t.

**Salpetersaures Calcium**, Calciumnitrat,  $Ca(NO_3)_2$  (Kalksalpeter), wird erhalten, wenn man Calciumkarbonat in Salpetersäure auflöst. Es kommt im Mauerkalpeter (Mauerfraß, Salpeterfraß) vor und wird neuerdings im großen nach dem Birkeland-Edyde-Verfahren dargestellt, um als Düngemittel zum Ersatz des Chilisalpeters zu dienen (vgl. S. 101 f).

Über das in neuerer Zeit sehr bedeutsame Calciumkarbid,  $CaC_2$ , vgl. S. 141.

**Kalkstickstoff**, Calciumcyanamid,  $CaCN_2$ , erhält man nach dem Frank'schen Verfahren, indem man reinen Luftstickstoff, der durch fraktionierte Destillation flüssiger Luft gewonnen wird, über glühendes Calciumkarbid leitet:



Wie der Kalksalpeter, eignet sich auch der neuerdings im großen dargestellte Kalkstickstoff zum Ersatz für den Chilisalpeter als Düngemittel (vgl. S. 101).

Das Calcium wurde 1808 von Davy und in etwas reinerem Zustande von Bunsen und Mathiessen 1855 auf galvanischem Wege dargestellt. Erst Moissan gewann 1898 chemisch reines Calcium.

Die Calciumsalze färben die Flamme gelbrot; das Calciumspektrum besteht aus orange und grün gefärbten Linien (siehe Spektraltafel, 8). Kohlen-saure Alkalien fällen aus Kalksalzlösungen  $CaCO_3$ . Schwefelsäure und schwefelsaures Natrium fällen aus sehr konzentrierten Lösungen weißes  $CaSO_4$ . Oxalsäure und oxalsaures Ammonium geben auch in verdünnten Lösungen einen weißen Niederschlag von  $CaC_2O_4$ . Chlorcalcium und salpetersaures Calcium sind leicht löslich in Alkohol.

#### Verfuche.

1. Brennen und Löschen des Kalks.
2. Kältemischung mit  $CaCl_2$ .

3. Erhärten des Gipses.
4. Bleichen mit Chlorkalk.
5. Ausführung der Reaktionen.
6. Eine gesättigte und filtrierte Lösung von Chlorkalk wird im Kolben erhitzt; es ist zweckmäßig, einige Tropfen Kobaltchloridlösung hinzuzufügen. Bei 80° beginnt eine regelmäßige Sauerstoffentwicklung.

#### 4. Magnesium, Magnesium, $Mg = 24,14$ .

Das Magnesium ist in Verbindungen sehr verbreitet; sein Chlorid und sein Bromid sind im Meerwasser enthalten; das Chlorid kommt ferner vor im Karnallit, das Sulfat im Kieserit und im kainit (vgl. S. 171), das Karbonat im Magnesit und im Dolomit; das Silikat endlich bildet einen Bestandteil vieler Gesteine. Vor-  
kommen.

Das Metall wurde früher als Chlormagnesium durch Erhitzen mit Natrium dargestellt; gegenwärtig gewinnt man aber Magnesium fast ausschließlich durch Elektrolyse aus Karnallit. Dieser wird in einem eisernen Tiegel, der zugleich die Kathode bildet, geschmolzen; als Anode verwendet man Kohle. Dar-  
stellung.

Magnesium ist silberweiß, hat das spez. G. 1,743 und etwa die Härte des Kalkspats. Beim Erhitzen entzündet es sich etwas oberhalb des Schmelzpunktes und verbrennt mit blendend weißem Lichte zu Magnesiumoxyd. Eigen-  
schaften.

Mit Hilfe des Magnesiumlichtes ist man im Stande, photographische Aufnahmen in Räumen zu machen, die dem Tageslichte unzugänglich sind, z. B. in Höhlen, im Innern der Pyramiden, in den Katakomben usw. Magnesiumpulver dient im chemischen Laboratorium als kräftiges Reduktionsmittel. Anwen-  
dung.

Über das Magnesium vgl. S. 202.

#### Verbindungen.

**Magnesiumoxyd**, Magnesia, Tonerde oder Bittererde,  $MgO$ , bildet sich beim Verbrennen von Magnesium und beim Glühen von kohlen-saurem Magnesium als ein feines, weißes, lockeres, in Wasser unlösliches Pulver (Magnesia usta). Es wird als Gegenmittel gegen Arsenik-bergiftung sowie auch sonst noch in der Medizin benutzt. In der Technik dient es zur Herstellung feuerfester Steine (Magnesiasteine).

**Magnesiumhydroxyd**,  $Mg(OH)_2$ , wird aus den Lösungen der Magnesiumsalze durch Kali- oder Natronlauge als gallertartiger Niederschlag gefällt.

**Schwefelsaures Magnesium, Magnesiumsulfat**,  $MgSO_4$  (Magnesium sulfuricum), findet sich in Bitterwassern, z. B. bei Saidschütz in Böhmen. Seine Kristalle,  $MgSO_4 + 7 aq.$ , führen den Namen

Bittersalz. Als Kieserit,  $MgSO_4 + aq.$ , kommt es vor in den Abraum-  
salzen von Staßfurt. Es findet Anwendung als Arzneimittel.

**Kohlensaures Magnesium, Magnesiumcarbonat,  $MgCO_3$**  (Magnesium carbonicum), findet sich als Magnesit (amorph) und als Magnesia-  
spat (kristallisiert), sowie auch im Dolomit, einem Doppelsalzen von  
Magnesium und Calcium,  $(Ca, Mg)CO_3$ . Wird eine Lösung von  
 $MgSO_4$  oder  $MgCl_2$  mit  $Na_2CO_3$  gefällt, so entsteht ein Niederschlag  
von basisch kohlensaurem Magnesium, der beim Trocknen ein leichtes,  
zartes, weißes Pulver (Magnesia alba) liefert, das in der Medizin  
angewandt wird.

**Einfachsaures Magnesiumphosphat,  $HMgPO_4$** . Setzt man zu der  
konzentrierten Lösung von  $MgSO_4$  eine Lösung von gewöhnlichem  
phosphorsaurem Natrium, so entsteht  $HMgPO_4 + 7 aq.$  Versetzt man  
eine Lösung eines Magnesiumsalzes mit Salmiak und Ammoniak und  
dann mit phosphorsaurem Natrium, so entsteht ein weißer Niederschlag  
von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium,  $Mg(NH_4)PO_4 + 6 aq.$ ,  
das durch Glühen in pyrophosphorsaures Magnesium,  $Mg_2P_2O_7$ , über-  
geführt wird.

**Kieselsaures Magnesium, Magnesiumsilikat**, findet sich im Speck-  
stein, Meerschäum, Talk und Serpentin.

Ge- Das Magnesium wurde zuerst von Davy 1808, später rein von Liebig und  
sicht- Bufff dargestellt.  
liches.

Reaktio- Die Magnesiumsalze sind nur zum Teil in Wasser löslich. Sie haben eine  
nen. große Neigung, Doppelsalze zu bilden. Phosphorsaures Natrium gibt in den  
mit Ammoniak und Salmiak versetzten wässerigen Lösungen der Bittersalze einen  
weißen Niederschlag;  $Na_2CO_3$  fällt einen weißen Niederschlag von basischem  
Karbonat, jedoch nicht bei Gegenwart von  $NH_4Cl$ . Ammoniumkarbonat gibt  
nur in konzentrierten Lösungen nach längerem Stehen einen Niederschlag.

#### Veruche.

1. Den Kopf einer irdenen Pfeife (Fig. 118) füllt man mit Chlormagnesium-  
Chlorkalium, bedeckt das Doppelsalz mit Holzkohlenpulver, schmilzt es und steckt  
durch das Pfeifenrohr eine Stricknadel als Kathode, während man als Anode  
ein Kohlenstäbchen in das geschmolzene Chlorid eintaucht. Man läßt den Strom  
ungefähr eine halbe Stunde lang durch die geschmolzene Masse hindurchgehen.  
Nach dem Erkalten findet man kleine Magnesiumkugeln in der Salzmasse.

2. Man kann auch einfach das Doppelsalz in einem eisernen Nähhut  
schmelzen, der selbst als Kathode dient. Die Stromstärke ist so zu bemessen,  
daß die geschmolzene Masse nicht heftig aufschäumt.

3. Verbrennen von Magnesiumdraht und Magnesiumpulver.

4. Ein Gemenge von H und Cl zu gleichen Teilen explodiert bei Ma-  
gnesiumlicht. (Vorsicht!)

5. Ausführung der Reaktionen.

### Allgemeine Bemerkungen über die Gruppe der alkalischen Erden.

Die Metalle dieser Gruppe haben einen starken Glanz, sind goldgelb oder weiß und zerlegen Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, mit Ausnahme des Magnesiums. Ihr spez. G. liegt zwischen 1,5 und 4. An der Luft erhitzt, verbrennen sie mit hellem Lichte zu Oxyden. Die Metalle wurden zuerst von Davy 1808 durch Elektrolyse dargestellt. Sie sind zweiwertig.

Ihre Oxyde nennt man alkalische Erden, weil sie in ihren Eigenschaften einerseits den Alkalien, andererseits den eigentlichen Erden gleichen. Sie werden auch bei hoher Temperatur weder durch Kohlenstoff noch durch Wasserstoff reduziert. Ihre Salze sind zum Teil in Wasser löslich. Die normalen kohlen-sauren und phosphorsauren Salze sind in Wasser unlöslich. Beim Glühen verlieren die kohlen-sauren Salze das Kohlendioxyd. Die Barium-, Strontium- und Calciumsalze werden durch Ammoniumcarbonat gefällt, die Magnesiumsalze dagegen nicht. Die Sulfate der Metalle Calcium, Strontium und Barium sind in Wasser unlöslich bzw. schwer löslich; das Magnesiumsulfat ist dagegen in Wasser leicht löslich.

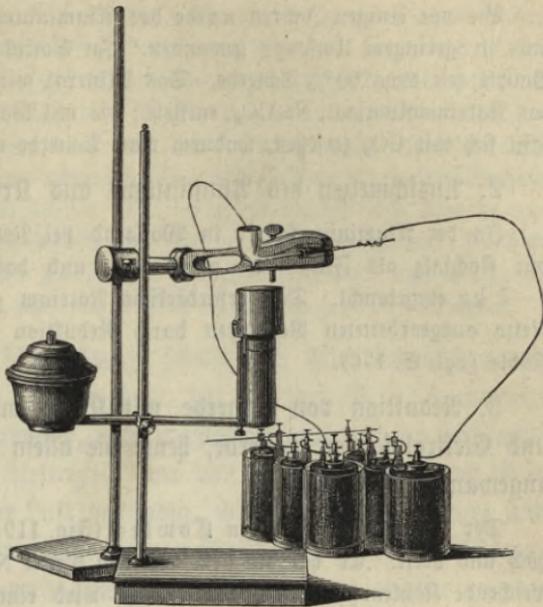


Fig. 118.

### c) Metalle der eigentlichen Erden.

#### 1. Aluminium, Aluminium, Al = 26,9.

Die Verbindungen des Aluminiums sind in großen Mengen weit verbreitet. Von den zahlreichen Mineralien, in denen es vorkommt, sind hervorzuheben: der aus Tonerde,  $Al_2O_3$ , bestehende Korund; das als Kryolith bezeichnete Doppelsalz  $AlF_3 \cdot 3 NaF$ ; der Ton, ein Silikat des Aluminiums, und die als Feldspate bekannten Doppelsilikate des Aluminiums mit Kalium, Natrium und Calcium.

Vorkommen.

Zur Darstellung von Aluminium im großen sind bisher etwa 40 verschiedene Vorschläge gemacht worden. Die mit Erfolg betriebenen Gewinnungsarten sind:

Darstellung.

1. Ausschmelzen des Aluminiums aus Aluminiumnatriumchlorid,  $AlCl_3 \cdot NaCl$ , durch Natrium. Das Aluminiumnatriumchlorid wird erhalten, indem man ein Gemenge von Tonerde, Kohle und Kochsalz im Chlorstrom glüht, wobei das Doppelchlorid überdestilliert.

hied.  
Bismuth  
Hollen  
1827

Bis vor einigen Jahren wurde das Aluminium nur nach dieser Methode und in geringem Umfange gewonnen. In Salindres dient als Rohstoff der Bauxit mit etwa 60% Tonerde. Das Mineral wird mit Soda geglüht, wobei das Natriumaluminat,  $\text{NaAlO}_2$ , entsteht; die mit Wasser ausgezogene Verbindung läßt sich mit  $\text{CO}_2$  zersetzen, wodurch man Tonerde erhält.

## 2. Ausschmelzen des Aluminiums aus Kryolith durch Natrium.

In der Aluminiumfabrik in Wallsend bei Newcastle wurde der Kryolith mit Kochsalz als Flußmittel geschmolzen und das Natrium in Blöcken von 5—7 kg eingetaucht. Das erforderliche Natrium gewann man nach dem von Netto ausgearbeiteten Verfahren durch Reduktion von Natriumhydroxyd mit Kohle (vgl. S. 176).

3. Reduktion von Tonerde mit Kohle im elektrischen Schmelzofen und Elektrolyse von Tonerde, heute die allein lohnende und im großen angewandte Methode.

Der Schmelzofen von Cowles (Fig. 119) ist 1,5 m lang und 0,3 m hoch und breit. Er hat in dem eisernen Deckel N Öffnungen n für das entweichende Kohlenoxyd. Auf dem Boden wird eine Schicht O von gepulverter

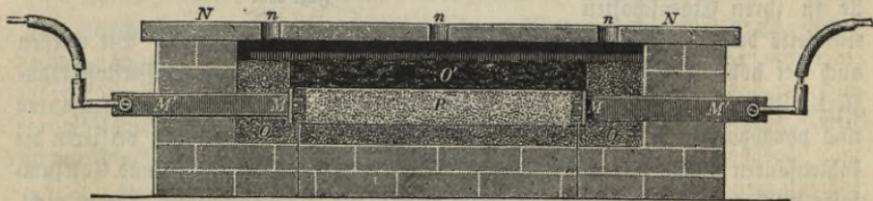


Fig. 119.

Kohle ausgebreitet, darüber das Gemisch P aus Korund, Kohle und Kupfer, das wieder mit einer Holzkohlenschicht O' bedeckt wird. Die in den Herd eintretenden Elektroden MM' sind Kohlentlöche von etwa 75 cm Länge und einem Querschnitt von etwa 7,5 cm im Quadrat. Der elektrische Strom bringt zwischen den Elektroden einen großen Lichtbogen hervor, der die zur Reduktion erforderliche Wärme liefert. Man gewinnt Aluminiumbronze mit 15—35% Aluminium. In Stocke von Trent wird eine Anlage dieser Art mit einem Strome von 5000 bis 6000 Ampère und 60 Volt betrieben.

Bei dem Héroult'schen Verfahren zur Elektrolyse von Tonerde wird ein mit Holzkohle ausgefütterter Tiegel benutzt, in dessen Boden eine als Kathode dienende Eisenplatte angebracht ist, während als Anode ein Kohlenblock benutzt wird. Zunächst wird der Tiegel mit Kryolith beschickt; nachdem dieser geschmolzen ist und die Elektrolyse angefangen hat, füllt man fortgesetzt Tonerde nach und läßt das am Boden sich ansammelnde Metall von Zeit zu Zeit ab; es enthält bis zu 99% Aluminium.

Die größten Aluminiumfabriken finden sich in Nordamerika. Die Pittsburg Reduction Company, die ihren elektrischen Strom von der Niagara Fall Power Company erhält, produziert täglich 5000 kg Aluminium.

Die Schweizerische metallurgische Gesellschaft in Neuhausen am Rhein hat das Verfahren von Héroult in folgender Weise verbessert: Als

Anode dient ein Bündel von Kohlenplatten, als Kathode geschmolzenes Kupfer. Ein aus starken Kohlenplatten hergestellter Tiegel ist mit einem eng anschließenden Eisenmantel umgeben, in den für die Stromleitung Kupferstäbe eingesetzt sind. Man beschickt den Tiegel zunächst mit Kupfer, das man durch den elektrischen Strom zum Schmelzen bringt; dann füllt man Tonerde nach, welche schmilzt und sich zersetzt. An der Anode bildet der Sauerstoff Kohlenoxyd, an der Kathode das Aluminium Bronze. Es müssen also fortgesetzt Kupfer und Tonerde zugeführt werden. Zwei Dynamomaschinen mit je 6000 Ampère und 16 Volt liefern den elektrischen Strom. Die Fabrik in Neuhausen liefert jetzt auch große Mengen reinen Aluminiums nach einem nicht näher angegebenen Verfahren.

Das Aluminium ist bläulichweiß, schweißbar, sehr hämmerbar und Eigen-  
schaften. dehnbar, jedoch nicht sehr fest und hart, hat das spez. G. 2,64, schmilzt bei etwa 700°, ist sehr klangvoll, nicht magnetisch und wird an Leitungs-fähigkeit für Wärme und Elektrizität nur von Silber, Kupfer und Gold übertroffen. Es ist an der Luft beständig, wird von Schwefelsäure und Salpetersäure nur langsam, dagegen von Salzsäure, Kali- und Natron-lauge rasch angegriffen; verdünnte organische Säuren wirken in der Kälte nicht auf das Metall. In seinen Verbindungen erscheint es als dreiwertiges Element.

Wegen seiner Leichtigkeit, seiner außerordentlichen Hämmerbarkeit Anwen-  
dung. und Dehnbarkeit sowie seiner Widerstandsfähigkeit gegenüber atmo-sphärischen und chemischen Einflüssen findet das Aluminium die mannig-faltigste Verwendung, so zur Herstellung von chirurgischen Instrumenten, physikalischen Apparaten, Küchengeschirr, Feldflaschen, Schmuckgegen-ständen und Geräten sowie neuerdings in einigen Zweigen des Schiff-baues, im Fahrrad- und Automobilbau und besonders auch im Luft-schiff- und Flugzeugbau.

Beim Gusse von Eisen und Kupfer vermeidet man durch einen Zusatz von Aluminium die Bildung von Blasen und Poren, und es wird daher ein erheblicher Teil der gesamten Aluminiumproduktion in der Eisenindustrie zur Herstellung dichter Güsse verbraucht.

Das Blattaluminium dient als Ersatz für das an der Luft sich schwärzende Blattsilber.

Das Aluminiumpulver wird im chemischen Laboratorium als Reduktionsmittel benutzt. Insbesondere verwendet man es seit kurzem bei dem Goldschmidtschen Verfahren zur Reindarstellung schwer schmelz-barer Metalle, wie Mangan, Chrom, Molybdän und anderer, sowie auch des Siliciums (Aluminothermie). Es genügt, das Gemisch des zu reduzierenden Metalloxydes bzw. des Siliciumdioxides mit Aluminiumpulver an einer Stelle auf die Entzündungstemperatur zu bringen, und zwar bedient man sich hierzu einer aus Bariumsuperoxyd

und Aluminium bestehenden, mit einem Magnesiumbändchen versehenen Zündkirsche. Die Entzündung setzt sich alsdann durch die ganze Masse fort, und bei einem Überschusse des Oxydes entsteht das Metall bzw. das Silicium frei von Aluminium. Das Aluminium selbst wird dabei zu Korund oxydiert, der als Schlacke obenauf schwimmt. — Die bei diesem Reduktionsverfahren erzeugte hohe Temperatur kann andererseits auch zur Bearbeitung schwer schmelzbarer Metalle, so zum Hartlöten und Schweißen, ausgenutzt werden. Man verwendet hierbei das Thermit, ein Gemenge von fein gepulvertem Aluminium mit Eisenoxydpulver.

Während das Aluminium kein besonders festes und hartes Metall ist, bildet es Legierungen, die sich, abgesehen von andern schätzenswerten Eigenschaften, durch beträchtliche Festigkeit und Härte auszeichnen, so z. B. die Aluminiumbronzen und das Magnalium.

Die Farbe der mit Kupfer hergestellten Aluminiumbronzen ist bei mehr als 20% Aluminium bläulichweiß, bei 20—15% weiß, bei weniger als 15% gelb, bei 5% der Goldfarbe täuschend ähnlich, bei 3% rotgoldig. Gegen Oxydation ist die Aluminiumbronze widerstandsfähiger als irgend eine andere Legierung. Sie findet die mannigfaltigste Anwendung zu Schmucksachen und Geräten, zu Geschützen, Panzerplatten, Kesselblech, Walzenlagern, Schiffsschrauben usw.

L. Nach in Jena hat neuerdings entdeckt, daß Legierungen von Aluminium und Magnesium, die man erhält, wenn man in einer dünnflüssigen Schmelze von reinem Aluminium Magnesiumstücke zur Lösung bringt, äußerst wertvolle Eigenschaften haben, so daß sie berufen erscheinen, das Aluminium und seine Legierungen mit Schwermetallen in den gewöhnlichen technischen Anwendungen vollkommen zu verdrängen. Solche unter dem Namen Magnalium im Handel vorkommende Legierungen, die gewöhnlich auf 100 Gewichtsteile Aluminium 10—30 Gewichtsteile Magnesium enthalten, besitzen das spez. G. 2—2,5, schwanken in der Härte zwischen Messing und Rotguß und lassen sich mit Feile, Drehstahl und Fräser, ohne diese zu verschmieren, sehr leicht bearbeiten; überdies können sie in dünnflüssigem Zustande vergossen werden und füllen dabei die Gußform ebenfogut aus wie Aluminium. — Magnesiumreiches Magnalium, das Aluminium und Magnesium etwa zu gleichen Gewichtsteilen enthält, zeichnet sich bei seiner Leichtigkeit durch außerordentliche Härte und unübertroffene Politurfähigkeit aus und eignet sich daher vorzüglich als Spiegelmaterial für optische Zwecke.

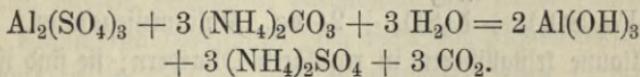
Ge-  
schicht-  
liches. Davy versuchte 1807 ohne Erfolg, Aluminium aus Tonerde durch den elektrischen Strom und durch Kalium abzuscheiden. Wöhler erhielt 1827 das Metall durch Zersetzung von Aluminiumchlorid mit Kalium als graues Pulver und 1845 in zinnweißen Kügelchen. Elektrolytisch gewann zuerst Bunsen (1854) Aluminium aus Aluminiumnatriumchlorid. Das Metall hat seinen Namen von Alaun (alumen), seiner am längsten bekannten Verbindung.

Statisti-  
sches. Die Jahresproduktion an Aluminium betrug 1896 1 789 676 kg, 1897 3 414 400 kg, 1900 7 743 200 kg und 1911 46 700 000 kg. 1 kg Aluminium kostete im Jahre 1855 2400 M., 1856 300 M., 1889 50 M., 1892 5 M., 1898 2,50 M., 1900 2 M., 1907 3,50 M. und 1911 nur 1,20.

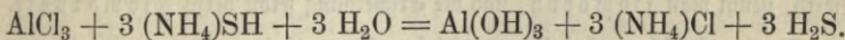
## Verbindungen.

Aluminiumoxyd, Tonerde,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Aluminiumhydroxyd, Tonerdehydrat,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . Die Tonerde kommt kristallisiert vielfach verbreitet vor als Korund, Rubin (rot), Saphir (blau) und Smirgel. Rubin und Saphir kann man auch künstlich darstellen. Das normale Hydroxyd,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , kommt als Hydrargillit vor und  $\text{AlO} \cdot \text{OH}$  als Diaspor; ein eisenhaltiges Hydroxyd, der Bauxit, nach dem Städtchen Les Baux bei Arles in Frankreich benannt, findet sich in großen Mengen.

Setzt man zu der Lösung eines Aluminiumsalzes (Alaun) Ammoniumcarbonat, so fällt ein weißer, gelatinöser Niederschlag von  $\text{Al}(\text{OH})_3$  nieder, der durch Glühen in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  übergeführt wird und in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslich ist:  $\text{H}(\text{OH})$

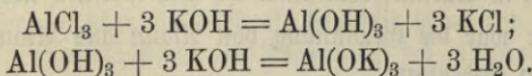


Fügt man zur Lösung eines Aluminiumsalzes Schwefelammonium, so wird auch  $\text{Al}(\text{OH})_3$  gefällt:



Es zeigt sich somit  $\text{Al}(\text{OH})_3$  als so schwach basisch, daß es mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, keine Salze zu bilden vermag.

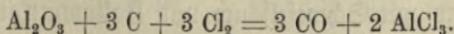
Das Hydroxyd  $\text{Al}(\text{OH})_3$  verhält sich starken Basen gegenüber wie eine Säure und bildet mit ihnen sog. Aluminate. In Kalilauge löst es sich unter Bildung von Kalialuminat,  $\text{AlO}_2\text{K}$ :



In Natronlauge ist es ebenfalls leicht löslich, dagegen wenig in Ammoniak. Auch das wasserärmere Hydrat  $\text{AlO}_2\text{H}$  bildet Aluminate, z. B.  $\text{AlO}_2\text{Na}$ . Magnesiumaluminat,  $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Mg}$ , findet sich in der Natur als Spinell.

Das Aluminiumhydroxyd hat die Fähigkeit, sich mit organischen Farbstoffen zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen. Man benutzt es daher zur Darstellung von Farben (Lackfarben) und als Beize (ein Mittel, das Farbstoffe auf den Fasern dauernd festhält).

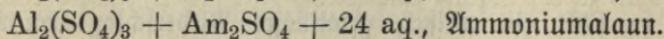
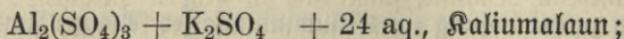
Chloraluminium, Aluminiumchlorid,  $\text{AlCl}_3$ , wird dargestellt, indem man einen Strom von trockenem Chlor über ein rotglühendes Gemenge von Tonerde und Kohle leitet:



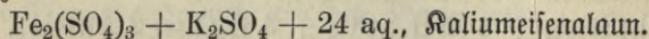
$\text{AlCl}_3$  kristallisiert in farblosen, oft durchsichtigen Blättchen, ist zerfließlich und stößt an der Luft unangenehme Dämpfe aus.

Man hat dem Aluminiumchlorid früher auf Grund der von Deville und Troost gefundenen Dampfdichte die Formel  $Al_2Cl_6$  gegeben, und folgerichtig erhielt dann auch das normale Aluminiumhydroxyd die Formel  $Al_2(OH)_6$ . Die erneute Untersuchung von Nilson und Pettersson hat ergeben, daß das Aluminiumchlorid zwischen  $800^\circ$  und  $1000^\circ$  die der Formel  $AlCl_3$  entsprechende Dampfdichte besitzt.

**Schwefelsaures Aluminium, Aluminiumsulfat,  $Al_2(SO_4)_3$ ,** bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle Doppelsalze, die man **Maune** nennt, z. B.:



In diesen Verbindungen kann  $Al_2$  durch  $Fe_2$ ,  $Cr_2$  und  $Mn_2$  ersetzt werden, z. B.:



Die Maune kristallisieren in regulären Oktaedern; sie sind isomorph.

**Isomorphie.** Körper, einfache wie zusammengesetzte, die stofflich verschieden sind und in gleichen oder nahe übereinstimmenden Kristallformen desselben Systems kristallisieren, nennt man **isomorph**, und die Erscheinung selbst heißt **Isomorphie**.

Das technisch wichtigste von diesen Doppelsalzen ist der **Kaliumalaun**, der auf drei Arten im großen gewonnen wird:

1. Durch Brennen und Auslaugen des Alaunsteines,  $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 4 Al(OH)_3$ , der sich u. a. bei Tolfa in Italien findet, erhält man den sog. römischen Alaun.

Der römische Alaun kristallisiert beim Erkalten der Lösung zuerst in Oktaedern und dann in Würfeln; man nennt ihn auch kubischen Alaun.

2. Früher war die Gewinnung von Alaun aus Alaunschiefer und Alaunerde von Bedeutung.

Alaunschiefer ist ein mit Schwefelkies durchsetzter und durch Kohle stark gefärbter Tonstiefer, der in der Rheinprovinz, in Bayern, Sachsen, Böhmen usw. vorkommt. Alaunerde ist ein mit Schwefelkies und Bitumen gemengter Ton, der sich bei Freientwalde, bei Muskau in der Oberlausitz, bei Neuwied usw. findet. Durch Verwitterung und Rosten befördert man die Bildung von Aluminiumsulfat, das mit Wasser ausgelaugt wird. Durch Zusatz eines Kaliumsalzes fällt man aus der konzentrierten Lauge fein kristallisierten Alaun, das sog. Alaunmehl. Mit dem Alaunmehl sättigt man siedendes Wasser und läßt die heiße Lösung in Kristallisierfässern erkalten, wobei die sich ausscheidende Kristallmasse die bekannte Faßform annimmt.

3. Die größten Mengen von Alaun werden aus Ton, Kryolith und Bauxit gewonnen:

Der Ton wird mit Schwefelsäure und Kaliumsulfat behandelt. Der Kryolith ( $AlF_3 \cdot 3 NaF$ ) wird zunächst durch  $CaCO_3$  in Natriumaluminat übergeführt, aus dem man durch  $CO_2$  unter Bildung von

Soda Aluminiumhydroxyd abscheidet (vgl. S. 180); dieses wird dann mit Schwefelsäure und Kaliumsulfatlösung versetzt. Auch aus Bauxit wird zunächst Natriumaluminat dargestellt.

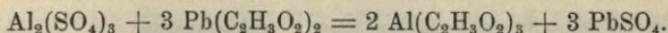
Der Kaliumalaun schmeckt süßlich zusammenziehend, reagiert sauer und ist in kaltem Wasser schwer, in kochendem leicht löslich. Bei gelindem Erhitzen schmilzt er in seinem Kristallwasser und nimmt nach dem Erkalten ein glasiges Aussehen an. Erhitzt man weiter, so verdampft das Wasser, und es entsteht eine zerreibliche Masse, der gebrannte Alaun. Durch noch stärkeres Glühen wird er zerlegt.

Seitdem man erkannt hat, daß der wirksame Bestandteil des Alauns  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  ist, wird letzteres in großer Menge dargestellt und in der Technik unter dem Namen „konzentrierter Alaun“ angewendet. Er erscheint in weißen, viereckigen, durchscheinenden, weichen Tafeln.

Der Alaun und neuerdings noch mehr das Aluminiumsulfat finden Anwendung in der Färberei und Zeugdruckerei, ferner in der Gerberei und in den Papierfabriken (zum „Leimen“ des Papiers).

Im Deutschen Reich wurden 1911 20 598 t schwefelsaure Tonerde im Werte von 1,2 Millionen Mark und 3076 t Alaun im Werte von 361 000 Mark gewonnen.

Essigsaures Aluminium, Aluminiumacetat, auch essigsaure Tonerde genannt,  $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$ , stellt man dar, indem man die Lösungen von Aluminiumsulfat und Bleiacetat vermischt und die von dem ausgefallenen Bleisulfat durch Filtrieren getrennte Flüssigkeit durch gelindes Erwärmen zur Trockne eindampft:



Aus einer Lösung des Aluminiumacetats scheidet sich das schwach basische Aluminiumhydroxyd schon von selbst ab, besonders schnell und vollständig aber beim Kochen. Hierauf beruht die Anwendung des Aluminiumacetats zum Wasserdichtmachen von Wollstoffen, die man zu diesem Zwecke in eine Lösung des Salzes eintaucht, dann mit Wasserdampf erhitzt und an der Luft trocknet, wobei das sich ausscheidende Aluminiumhydroxyd die Poren des Gewebes verschließt. Als antiseptisches (Fäulnis hinderndes) und mild zusammenziehendes Mittel findet die Lösung der essigsauren Tonerde auch in der Medizin zu Umschlägen u. dgl. Verwendung.

Kieselsaures Aluminium, Aluminiumsilikat,  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , ist ein höchst wichtiger Bestandteil der festen Erdrinde, besonders sind die Doppelverbindungen, die es eingeht, hervorzuheben, und zwar an erster Stelle die Feldspate, Doppelverbindungen mit Kalium, Natrium- oder Calciumsilikat. Indem diese Silikate ausgewaschen und zum Teil von den Pflanzen aufgenommen werden, verwittert der Feldspat, und der Rückstand liefert das Aluminiumsilikat, den Ton. Dieser ist selten ohne Beimengungen, die seine Eigenschaften sehr abändern. Man unterscheidet vier Arten von Ton: 1. den feuerfesten (Kaolin, Porzellanerde und plastischen Ton), 2. schmelzbaren (gemeinen Töpfer-ton, Walk-erde), 3. kalkigen oder aufbrausenden (Mergel, Lehm) und 4. ockerigen Ton (Röt- el, Bolus, Ocker). Ton.

**Ultra-**  
**marin.** Das Ultramarin, die prächtig blaue Farbe, die man früher aus dem Safurstein (Lapis Lazuli) ausschied, wird gegenwärtig aus Porzellanton, Natriumsulfat, Soda, Schwefel und Kohle künstlich nach verschiedenen Methoden gewonnen. Die Zusammensetzung des Ultramarins ist noch nicht völlig aufgeklärt. Durch Säuren wird es unter Entwicklung von  $H_2S$  entfärbt. Die Jahresproduktion in Europa wird auf mindestens 30 000 t geschätzt. In Deutschland ist die einst so blühende Ultramarinfabrikation infolge des Wettbewerbes der Anilinfarben sehr zurückgegangen.

**Kera-**  
**mit.** Der Ton ist eine bildsame, plastische Masse, die beim Trocknen schwindet und beim Brennen an Dichte und Härte oft bis zu dem Grade zunimmt, daß sie an Stahl Funken gibt. Reiner Ton ist für sich sehr schwer schmelzbar, wird aber durch Beimengungen von Kalk, Eisenoxyd und andern Basen mehr oder weniger leicht schmelzbar. Der Ton wird zu den mannigfaltigsten Zwecken in den Künsten und Gewerben benutzt, besonders in der Keramik (Töpferkunst).

Die Fabrikate aus Ton teilt man nach der inneren Beschaffenheit der gebrannten Masse (des Scherbens) in A. dichte und B. poröse. Die dichten Tonwaren sind während des Brennens so stark erhitzt worden, daß ihre Masse zusammengefiutert erscheint; sie sind im Bruche glasartig, für Wasser undurchlässig, hellklingend und geben am Stahle Funken.

Die porösen Tonwaren sind nicht verglast, sondern locker; ihr Bruch ist erdig; in unglasiertem Zustande saugen sie Wasser ein und kleben daher an der Zunge; sie klingen wenig oder gar nicht.

#### A. Dichte Tonwaren.

**Porzel-**  
**lan.** 1. Porzellan. Als Rohstoffe benutzt man Kaolin und Feldspat, der als Fluxmittel dient; sie werden gemahlen, dann geschlämmt und noch feucht



Fig. 120.

gemengt. Aus der so erhaltenen Masse formt man die verschiedenen Geschirre entweder auf der Töpferscheibe (Fig. 120) oder durch Pressen oder Gießen in Formen. Die geformten Gegenstände werden langsam getrocknet und dann gebrannt. Sodann taucht man sie in die Glasurbrühe, bestehend aus fein gepulvertem, in Wasser verteiltem Feldspat, und brennt sie noch einmal in dem „Porzellanofen“ (Fig. 121), und zwar in Kapseln. Die geschmolzene Glasur-

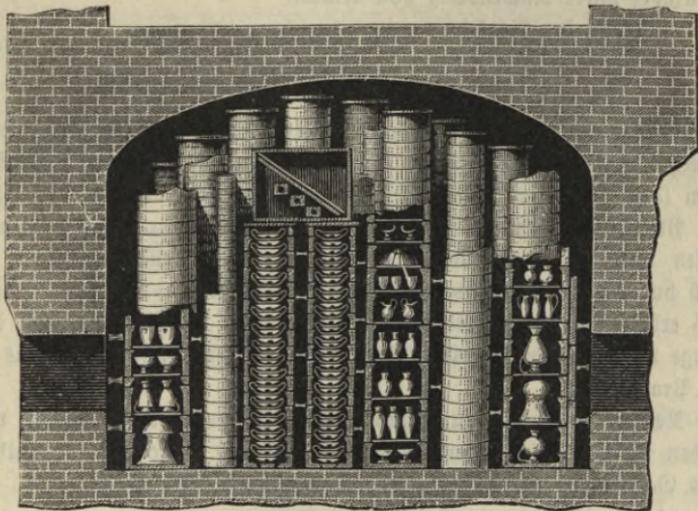


Fig. 121.

masse verleiht den Geschirren eine glatte, glänzende Oberfläche. Porzellan ist eine weiße, durchscheinende, klingende Masse. Es wurde 1709 von Böttcher erfunden.

2. Steinzeug. Eine weiße oder gefärbte, nur an den Ranten durchscheinende, klingende Masse. Steinzeug.

### B. Poröse Tonwaren.

3. Fayence. Eine erdige, undurchsichtige, graue bis gelbe, nicht klingende Masse mit einer durchsichtigen oder undurchsichtigen (Email) bleihaltigen Glasur. Hierher gehören die Majolika und die Delfter Ware, beide mit undurchsichtiger Emailglasur. Fayence.

4. Gemeine Töpferwaren. Weiße, poröse, erdige, stets rötlich gefärbte, nicht klingende Massen von gewöhnlichem Töpferthon oder Tonmergel mit undurchsichtiger und meist bleihaltiger Glasur. Gemeine Töpferwaren.

5. Ziegel, feuerfeste Steine, Röhren, Terrakotten usw. Erdige, poröse, meist mehr oder weniger ungleichartige, wenig klingende und undurchsichtige Massen. In der Regel fehlt die Glasur. Un-  
glasierte  
Töpfer-  
waren.

Kalilauge fällt aus den Lösungen der Aluminiumsalze einen voluminösen Niederschlag, der sich im Überschusse des Fällungsmittels löst; bei Zusatz von Salmiak erscheint er wieder. Auch Ammoniak gibt einen Niederschlag. Schwefelammonium fällt Aluminiumhydroxyd, nicht Schwefelaluminium. Kohlen-saurer Alkalien fällen ebenfalls Aluminiumhydroxyd. Wird Tonerde auf Kohle vor dem Bötrohre erhitzt und dann mit einer Lösung von Kobaltnitrat befeuchtet und nochmals geglüht, so nimmt sie nach dem Erkalten eine blaue Farbe an. Reaktio-  
nen.

## Versuche.

1. Darstellung des  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .
2. Darstellung der Maunkrystalle. Man hängt in eine bei etwa  $40^\circ$  gesättigte Maunlösung, die man langsam erkalten läßt, einige Fäden, so daß deren untere Enden 1 cm in die Flüssigkeit tauchen.
3. Färben von Baumwolle mit Cochenille oder einer Abkochung von Fernambukholz unter Anwendung von Maun.
4. Ausführung der Reaktionen.

## 2. Seltene Erdmetalle (Erdmetalle).

An das Aluminium schließt sich eine Reihe von Metallen an, die ihm in ihrem Verhalten sehr nahe stehen: Cer\*, Lanthan\*, Neodym\*, Praseodym\*, Scandium (das „Eka-Bor“ Mendelejeffs, s. das period. System der Elemente), Yttrium, Ytterbium, Erbium. Sie finden sich in einigen selten vorkommenden Mineralien und sind noch wenig untersucht. Ihre Oxide, Erden genannt, lassen sich durch Kohle und Wasserstoff nicht reduzieren.

1885 erhielt Auer v. Welsbach durch Zerlegung des Didyms, von dem man schon lange vermutet hatte, daß es kein einfacher Stoff sein könne, das Neodym und das Praseodym.

Die Namen Yttrium, Ytterbium und Erbium sind abgeleitet von dem schwedischen Orte Ytterby, dem ersten Fundorte des diese Metalle enthaltenden Minerals Gadolinit.

## 3. Indium\*, Indium, In = 113,94.

Das Indium wurde 1863 von Reich und Richter mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt. Es ist ein weißes, geschmeidiges Metall, weicher als Blei und auf Papier stark abfärbend. Seine Verbindungen färben die Flamme violett-blau und geben ein Spektrum, das aus einer blauen und einer violetten Linie besteht. (Siehe Spektraltafel, 11.) Das Indium findet sich in sehr geringer Menge in gewissen Zinkerzen vom Erzgebirge und Harz.

## 4. Gallium\*, Gallium, Ga = 69,38.

Das Gallium (das „Eka-Aluminium“ Mendelejeffs, s. das period. System der Elemente) wurde 1875 von Becq de Boisbaudran durch Spektralanalyse in der Zinkblende von Pierrefitte in den Pyrenäen entdeckt und zu Ehren Frankreichs (Gallia) Gallium genannt. Es ist ein etwas bläulichweißes Metall, das schon bei  $31,1^\circ$  schmilzt. Es ist ziemlich zähe und läßt sich schneiden.

## 5. Beryllium, Beryllium, Be = 9,03.

Das Oxid dieses Metalls, die Beryllerde,  $\text{BeO}$ , wurde 1798 von Bauquelin im Beryll aufgefunden. In seinem chemischen Verhalten steht das Metall dem Magnesium nahe.

\* Die selteneren Erdmetalle haben zum Teil ein spezifisches Gewicht, das die Zahl 5 mehr oder minder überschreitet; trotzdem sind diese hier der chemischen Verwandtschaft wegen beim Aluminium unter den leichteren Metallen beilassen worden.

## 6. Thorium\*, Thorium, Th = 230,66.

Die Thorerde,  $\text{ThO}_2$ , wurde 1828 von Berzelius im Thorit,  $\text{ThSiO}_4$ , aufgefunden; sie wird aus dem in Amerika vorkommenden Monazitfunde im großen dargestellt und zur Herstellung der Auerlicht-Glähstrümpfe verwendet (vgl. S. 144).

Das Metall selbst, das neuerdings nicht mehr als „selten“ bezeichnet werden kann, erhält man durch Behandlung des Kaliumthoriumchlorids,  $\text{K}_2\text{ThCl}_6$ , mit Kalium als ein graues, metallglänzendes, schweres Pulver, das bisher noch nicht geschmolzen werden konnte und an der Luft bei hoher Temperatur mit glänzendem Sichte zu einem weißen Pulver, Thoriumdioxid,  $\text{ThO}_2$ , verbrennt.

Das Thoriumchlorid,  $\text{ThCl}_4$ , bildet Doppelsalze, wie  $\text{K}_2\text{ThCl}_6$  und  $\text{K}_2\text{ThF}_6$ .

Die Thorverbindungen sind wie die Uran- und die Radiumverbindungen radioaktiv (Becquerelstrahlen ausfendende) Stoffe (vgl. Uran und Radium).

## 7. Zirkonium, Zirconium, Zr = 89,9.

Im Zirkon entdeckte Klapproth 1789 die Zirkonerde,  $\text{ZrO}_2$ .

# II. Schwere Metalle.

Die noch übrigen 30 Metalle besitzen ein spezifisches Gewicht, das größer als 5 ist, und führen daher den Namen „schwere Metalle“. Sie zerfallen in zwei Abteilungen: a) Uedle Metalle und b) Edle Metalle.

Die unedlen Metalle oxydieren sich alle beim Erhitzen an der Luft und zersetzen das Wasser beim Glühen unter Abscheidung von Wasserstoff, mit Ausnahme von Blei, Wismut und Kupfer. Die edlen Metalle sind durch ihr seltenes Vorkommen und ihre geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff ausgezeichnet. Sie verändern sich an der Luft nicht, auch beim Glühen nur wenig oder gar nicht; ihre Oxyde verlieren sogar meist durch Glühen den Sauerstoff. Sie zersetzen das Wasser weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur.

### a) Uedle Metalle (21).

1. Einwertige: Thallium.
2. Zweiwertige:
  - a) Zwei- und dreiwertige: Mangan, Eisen, Chrom, Kobalt, Nickel.
  - b) Zweiwertige: Zink, Cadmium, Blei, Kupfer.
3. Dreiwertige: Wismut, Vanadin.
4. Vierwertige: Zinn, Germanium, Titan, Wolfram, Uran (Radium\*\*).

\* Siehe Anmerkung S. 208.

\*\* Das Radium ist zwar chemisch mit dem zweiwertigen Barium nahe verwandt (vgl. seine Stellung im periodischen System der Elemente); da es aber noch wenig gekannt ist, ist es hier (wie auch auf S. 19) vorläufig an das Uran angeheftet worden, mit dem es zusammen vorkommt, und mit dem es das radioaktive Verhalten gemeinsam hat.

5. Fünfwertige: Tantal, Niob.

6. Sechswertige: Molybdän.

#### b) Edle Metalle (9).

1. Einwertige: Silber.

2. Zweiwertige: Quecksilber.

3. Dreiwertige: Gold.

4. Vierwertige: Platin, Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium.

### a) Uedle Metalle.

#### 1. Einwertige.

##### Thallium, Thallium, Tl = 202,47.

Das Thallium wurde 1861 von Crookes mit Hilfe der Spektralanalyse entdeckt. Es hat große Ähnlichkeit mit dem Blei, ist sehr weich, auf Papier abfärbend, schmilzt bei 290°. Das Spektrum zeigt eine einzige grüne Linie von großer Helligkeit. (Siehe Spektraltafel, 10.) Das Thallium wurde gefunden im Schlamm der Bleikammern gewisser Schwefelsäurefabriken, in vielen Schwefelfiesen und Zinkblenden, besonders am Harz, und im Wasser der Nauheimer Saline. In seinen niederen Verbindungen ist es einwertig, in den höheren dreiwertig. Das stark lichtbrechende Thalliumglas wird zu optischen Zwecken verwendet.

#### 2. Zweiwertige.

##### a) Zwei- und dreiwertige.

##### 1. Mangan, Manganium, Mn = 54,52.

Das Mangan findet sich nur in Verbindungen, von denen der Braunstein,  $MnO_2$ , die wichtigste ist. Die Oxyde des Mangans werden durch Kohle erst bei Weißglut reduziert. Neuerdings wird Mangan in Blockform nach dem Goldschmidtschen Verfahren (vgl. S. 201 f) und eisenhaltiges Mangan, das sog. Ferromangan (vgl. S. 219), in Hochofen dargestellt. Das Metall ist stahlgrau, spröde und schwer schmelzbar. Spez. G. = 7—8. Es oxydiert sich an der Luft und zerlegt das Wasser.

Das Mangan bildet zwei Reihen von Salzen:

1. Oxydul- oder Manganosalze, in denen es zweiwertig erscheint. Sie sind die gewöhnlichsten und beständigsten Mangansalze und den entsprechenden Salzen des Eisens und des Chroms isomorph. Durch Auflösung des Mangans in Säuren erhält man Oxydulsalze.

2. Oxyd- oder Mangansalze, in denen es dreiwertig auftritt. Sie sind weniger beständig, indem sie leicht in die Salze der ersten Reihe übergehen, und sind den entsprechenden Salzen des Eisens, des Chroms und des Aluminiums isomorph.

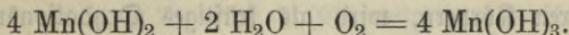
## Verbindungen.

Mit Sauerstoff geht Mangan folgende Verbindungen ein:

- a)  $MnO$ , Manganoxydul, Manganooxyd; Manganmonoxyd.  
 $Mn(OH)_2$ , Manganhydroxydul, Manganohydroxyd.
- b)  $Mn_2O_3$ , Manganoxyd, Manganioxyd, Manganesquioxyd.  
 $Mn(OH)_3$ , Manganhydroxyd, Manganihydroxyd.
- c)  $Mn_3O_4 = Mn_2O_3 \cdot MnO$ , Manganoxydorydul, rotes Manganoxyd.
- d)  $MnO_2$ , Mangansuperoxyd, Mangandioryd, Manganperoxyd.
- e)  $[MnO_3]$ , Mangansäure-Anhydrid, Mangantrioxyd.  
 $[H_2MnO_4]$ , Mangansäure.
- f)  $Mn_2O_7$ , übermangansäure-Anhydrid, Manganheptoxyd.  
 $HMnO_4$ , übermangansäure, Permangansäure.

Das grüne **Manganoxydul**,  $MnO$ , wird durch Glühen von Mangano-  
carbonat,  $MnCO_3$ , dargestellt. Es ist wenig beständig; an der Luft  
verwandelt es sich langsam, beim Erhitzen schnell in Oxydorydul.

**Manganhydroxydul**,  $Mn(OH)_2$ , wird als weißer Niederschlag durch  
Fällen von Manganosalzen mit Alkalien erhalten. Es geht allmählich  
an der Luft in braunes **Manganhydroxyd**,  $Mn(OH)_3$ , über nach der  
Gleichung:

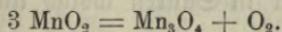


Das **Manganoxyd**,  $Mn_2O_3$ , findet sich als Braunit, und das Hydrat  
 $Mn_2O_3 \cdot H_2O$  als Manganit.

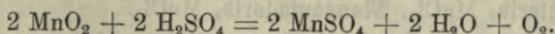
**Manganoxydorydul**,  $Mn_3O_4$ , kommt als Hausmannit vor. Es entsteht beim  
Glühen von Mangansuperoxyd behufs Darstellung des Sauerstoffs.

Das **Mangansuperoxyd**,  $MnO_2$  (Manganum hyperoxydatum),  
findet sich in der Natur in schwarzbraunen Massen oder in dunkel-  
stahlgrauen bis eisenschwarzen, nadel- oder haarförmigen Kristallen als  
Braunstein oder Pyrolusit.

Beim Glühen geht der Braunstein unter Abgabe von Sauerstoff in  
 $Mn_3O_4$  über:



Auch beim Erhitzen mit  $H_2SO_4$  gibt er Sauerstoff ab:



Der Braunstein dient auch zur Entfärbung des durch eisenhaltige Bei-  
mengungen gefärbten Glases (s. S. 185).

Am wichtigsten ist die Anwendung des Braunsteins bei der Darstellung von  
Chlor aus Salzsäure. Das hierbei entstehende Manganochlorid,  $MnCl_2$ , wird  
nach dem Regenerationsverfahren von W. Weldon wieder in Mangansuperoxyd  
übergeführt, indem man die Lösung mit Kalkmilch versetzt und bei 50–70°  
atmosphärische Luft einpreßt. Das weiße Oxydulhydrat,  $Mn(OH)_2$ , färbt sich  
dabei unter Oxydation rasch dunkel und verbindet sich mit Kalk zu Calcium-  
manganit,  $CaMnO_3$ , das von neuem zur Chlorentwicklung benutzt wird.

Wird Braunstein mit Salpeter oder Kaliumchlorat und mit Kaliumhydroxyd geglüht, und wird die geschmolzene Masse mit Wasser ausgelaugt, so erhält man eine grüne Lösung von **Manganjaurem Kalium** oder **Kaliummanganat**,  $K_2MnO_4 : 3 MnO_2 + KClO_3 + 6 KOH = 3 K_2MnO_4 + KCl + 3 H_2O$ . An der Luft geht die grüne Farbe durch Blau, Violett und Purpur in Rot über, daher der Name mineralisches Chamäleon. Der allmählich vor sich gehende Farbenwechsel beruht auf der Umwandlung des Manganats,  $K_2MnO_4$ , in das Permanganat,  $KMnO_4$ , und kann durch Einleiten von Kohlendioxyd leicht beschleunigt werden:  $3 K_2MnO_4 + 2 CO_2 = 2 K_2CO_3 + MnO_2 + 2 KMnO_4$ .

Stärkere Säuren färben die grüne Lösung augenblicklich rot.

Wenn man die Lösung von Kaliummanganat,  $K_2MnO_4$ , mit Kohlendioxyd behandelt oder mit Schwefelsäure nahezu neutralisiert, so erhält man das **Kaliumpermanganat**,  $K_2MnO_4$ , das beim Kristallisieren tiefrote Nadeln bildet. Technisch gewinnt man  $KMnO_4$  durch Einleiten von Chlor in eine wässrige Lösung von  $K_2MnO_4$  oder durch Elektrolyse derselben Lösung.  $KMnO_4$  zerfällt sich unter Verpuffen beim Reiben mit brennbaren Körpern, wird als kräftiges Oxydationsmittel in der organischen Chemie sowie in der Titrimethode gebraucht (**Chamäleonlösung**) und als Desinfektionsmittel (Mundwasser) benutzt.

Beim Übergießen des übermangansauren Kaliums mit  $H_2SO_4$  entsteht Ozon. Trägt man übermangansaures Kalium allmählich in ein erkaltetes Gemisch von 11 Th Schwefelsäure und 1 Th  $H_2O$  ein und erhitzt die grüne Lösung vorsichtig auf 60–70°, so verflüchtigt sich  $Mn_2O_7$  in violetten Dämpfen von eigenartigem Geruche, die sich zu einer grünlichschwarzen, metallisch glänzenden dicken Flüssigkeit verdichten.

**Schwefelmangan, Manganosulfid,  $MnS$ .** Durch Fällen eines Manganoxydsalzes mit  $AmSH$  entsteht ein fleischroter Niederschlag von Schwefelmangan, der in Säuren löslich und daher auch nicht durch  $H_2S$  fällbar ist.

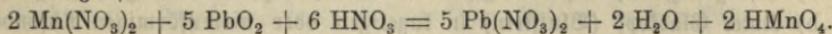
**Manganochlorid,  $MnCl_2$ , Manganchlorid,  $MnCl_3$ .**

**Schwefelsaures Manganoxydul, Manganosulfat,  $MnSO_4$ ,** entsteht bei der Darstellung von Sauerstoff aus  $MnO_2$  und  $H_2SO_4$ .

**Kohlensaures Manganoxydul, Manganocarbonat,  $MnCO_3$ ,** findet sich als Manganspat und wird künstlich dargestellt durch Fällen eines Manganoxydsalzes mit kohlensaurem Natrium.

Die Alkalien geben in den Oxydsalzen einen weißen Niederschlag von  $Mn(OH)_2$ , der in  $AmOH$  schwer löslich ist. An der Luft färbt er sich braun und geht in  $Mn(OH)_3$  über. Kohlensaure Alkalien fällen weißes  $MnCO_3$ ,  $AmSH$

fleischrotes MnS. Die Boraxperle wird violett gefärbt. Mit Salpeter erhitzt, liefern die Manganverbindungen eine grüne Schmelze, die sich in Wasser mit grüner Farbe löst; diese Lösung wird an der Luft unter Ausscheidung eines braunroten Niederschlages rot. Erwärmt man eine Manganverbindung mit Bleisuperoxyd und Salpetersäure, so entsteht (bei Abwesenheit von HCl) die rote übermangansäure:



Der Braunstein war schon Plinius bekannt. 1774 wurde das Metall von Ge-  
sicht-  
liches.  
Statisti-  
ches. Salen dargestellt.

Im Jahre 1911 wurden im Deutschen Reiche 87 297 t Manganerze im Werte Statisti-  
ches. von 1 048 000 Mark gefördert.

### Veruche.

1. Darstellung des  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ . Farbenwechsel.
2. Entwicklung des Ozons aus  $\text{KMnO}_4$  mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem Probierröhrchen und Nachweis des Ozons mit Jodkaliumkleisterpapier.
3. Ausführung der Reaktionen.

## 2. Eisen, Ferrum, Fe = 55,42.

Das Eisen, das nützlichste aller und das verbreitetste unter den schweren Vor-  
kommen. Metallen, findet sich sowohl im Mineralreiche als auch in geringen Mengen im Tierreiche (im Blutfarbstoff 0,4%) und im Pflanzenreiche. Gebiegen tritt es nur sehr selten auf: in den Meteorsteinen (Eisenmeteoriten) gewöhnlich im kristallinen Zustande (meteorisches Eisen, Widmannstätten'sche Figuren, Fig. 122) und in einigen Gesteinsarten in Gestalt von Körnern (tellurisches Eisen). In der Regel kommt das Eisen gebunden an andere Elemente vor, besonders an Sauerstoff und Schwefel.

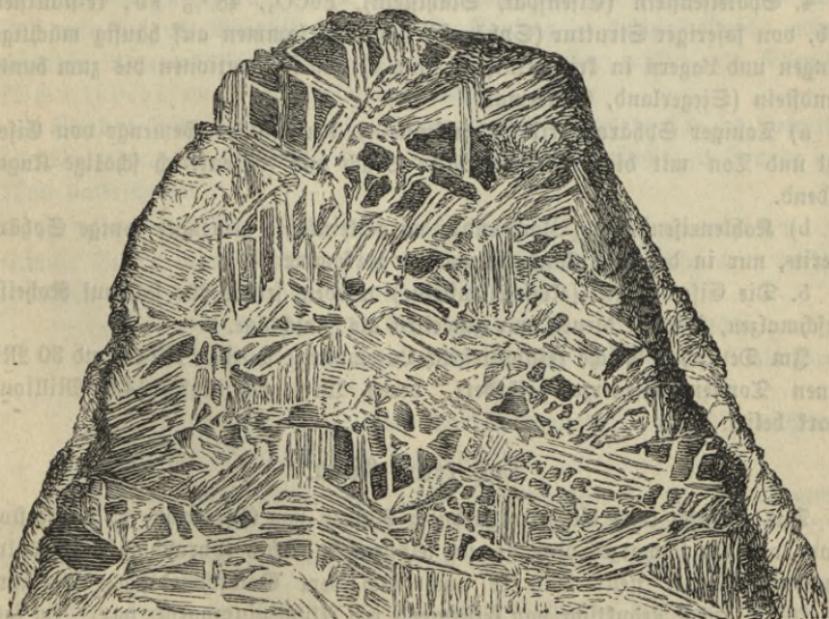


Fig. 122.

Eisen-  
erze.

Die wichtigsten Eisenerze sind:

1. Magneteisenstein  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 72% Eisen. Eisenschwarz mit schwarzem Striche, meist magnetisch. Vorkommen hauptsächlich im Norden (Schweden, Ural). Titan-eisenstein, Chromeisenstein, Franklinit.

2. Hämatit,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 70% Fe.

a) Eisenglanz, kristallisiert. Fundorte: Elba, Schweden, Siegen, Missouri.

b) Roter Glaskopf (Blutstein) in kugelförmigen oder nierenförmigen Absonderungen mit strahligem Gefüge.

c) Roteisenstein, derb, stahlgrau, firsch- bis blutrot; Strich blutrot; Fundorte: in Deutschland an vielen Orten, in England, Böhmen, Belgien.

3. Brauneisenstein, Eisenoxydhydrate mit wechselndem Wassergehalt je nach dem Alter.

a) Ältere Brauneisensteine, häufig  $\text{H}_6\text{Fe}_4\text{O}_9$  ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 60% Fe, braun ins Schwarze, Strich gelblichbraun bis ockergelb, kristallinisch faserig (brauner Glaskopf), meist derb (gemeiner Brauneisenstein im Devon des Siegerlandes und Nassaus, in Steiermark, Kärnten und England), häufig mit Ton gemengt (Toneisenstein), und zwar zuweilen in Schalen (Schaleneisenstein), meist aber in der Form von größeren und kleineren Kugeln und Körnern (Bohnen-, Roggenerz, im oberen Bias Luxemburgs als Minette).

b) Jüngere Brauneisensteine (Gelbeisensteine), häufig  $\text{H}_4\text{Fe}_2\text{O}_5$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), ockergelb mit ockergelbem Striche.

a) Gemengt mit Ton (tonige Gelbeisensteine), bald derb und erdig, bald in losen Stücken (Bohn- und Linsenerz).

β) Limonit (Rafeneisenstein, Sumpferz, Wiesenerz, Öhr), die jüngsten Gebilde, entstehen in Sand- und Heidegegenden, in Sümpfen und Torfmooren usw., gelb, braun bis schwarz, mit Phosphaten, Sand und organischen Substanzen mehr oder weniger vermischt.

4. Spateisenstein (Eisenspat, Stahlstein),  $\text{FeCO}_3$ , 48% Fe, kristallisiert, derb, von faseriger Struktur (Sphärosiderit). Vorkommen auf häufig mächtigen Gängen und Lagern in kristallinischen und älteren Formationen bis zum bunten Sandstein (Siegerland, Steiermark).

a) Toniger Sphärosiderit (Toneisenstein), ein inniges Gemenge von Eisenspat und Ton mit dichtem muscheligen Bruch und konzentrisch schalige Kugeln bildend.

b) Kohleneisensteine (Blackband), mit Steinkohle gemengte tonige Sphärosiderite, nur in der Steinkohlenformation vorkommend.

5. Die Eisensilikate (Kieseisensteine) werden selten für sich auf Roheisen verschmolzen, sondern dienen nur zuweilen als Zuschläge.

Statisti-  
sch. Im Deutschen Reiche (einschließlich Luxemburg) wurden 1911 rund 30 Millionen Tonnen Eisenerze gefördert, deren Wert sich auf 114,6 Millionen Mark belief.

### Das reine Eisen.

Das chemisch reine Eisen wird durch Glühen von Eisenoxyd im Wasserstoffstrom als ein schwarzes oder graues selbstentzündliches (pyrophorisches) Pulver erhalten. Ferner stellt man es auch nach dem Goldschmidt'schen Verfahren (S. 201 f) durch Reduktion von Eisenoxyd mit Aluminiumpulver dar. Im kompakten Zustande ist es silberweiß, sehr politurfähig, besitzt einen starken Glanz

und das spezifische Gewicht 7,84 und schmilzt erst bei etwa 1800°. Es wird vom Magnet angezogen und wird leicht magnetisch, verliert aber diese Eigenschaft schnell wieder. In trockener Luft bleibt es unverändert, in feuchter überzieht es sich mit dem als Rost bezeichneten Hydroxyd. Glühendes Eisen zersetzt Wasserdampf unter Abscheidung von Wasserstoff und Bildung von Eisenoxyduloxyd. In den meisten verdünnten Säuren löst sich Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff. Stark verdünnte Salpetersäure löst es in der Kälte ohne Gasentwicklung unter Bildung von Ferronitrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ , und Ammoniumnitrat, mäßig konzentrierte Salpetersäure löst es dagegen bei stürmischer Gasentwicklung unter Bildung von Ferrinitrat,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , und Ammoniumnitrat. Ganz konzentrierte Salpetersäure verändert das Eisen an der Oberfläche so, daß es sich weder in konzentrierter noch in verdünnter Säure löst.

Das reine Eisen findet wegen seiner Weichheit, Strengflüssigkeit und geringen Widerstandsfähigkeit nur wenig Anwendung.

### Kohlenstoffhaltiges Eisen.

Alles in den Eisenhütten dargestellte Eisen ist mit andern Elementen legiert, die seine Eigenschaften erheblich beeinflussen. Unter diesen Elementen ist der Kohlenstoff, der niemals fehlt, das wichtigste. Eine Legierung, die nur aus Eisen und Kohlenstoff besteht, kann nicht mehr als 4,6% Kohlenstoff enthalten; manganhaltiges Eisen vermag jedoch eine größere Menge dieses Elementes aufzunehmen, während Silicium, Schwefel und Phosphor die Fähigkeit des Eisens, sich mit Kohlenstoff zu legieren, vermindern.

Der Kohlenstoff ist im flüssigen Eisen gleichmäßig gelöst und führt in diesem Zustande den Namen Härtungskohle. Erstarrt das flüssige Eisen, so bleibt entweder sämtlicher Kohlenstoff im Eisen gelöst (weißes Roheisen — kohlenstoffreich; Stahl — kohlenstoffarm), oder es scheidet sich ein Teil des Kohlenstoffs aus. Im letzteren Falle tritt der ausgeschiedene Kohlenstoff entweder als Graphit (graues Roheisen — kohlenstoffreich) oder als amorphe Temperkohle (Tempergußeisen) oder endlich als Eisenkarbid (Schmiedeeisen — kohlenstoffarm) auf.

Bei der Einteilung des technisch verwerteten Eisens werden im wesentlichen die Menge und die Art des in ihm enthaltenen Kohlenstoffs zu Grunde gelegt. Man unterscheidet:

**I. Roheisen.** Es enthält stets mehr als 2,3% und gewöhnlich 9–10% Ein- fremder Stoffe, darunter 2,3–5% Kohle; es schmilzt plötzlich, ohne vorher zu teilung. erweichen, und ist daher nicht schmiedbar.

1. Graues Roheisen (Gußeisen): Farbe der Bruchfläche grau; der Kohlenstoff hat sich beim Erkalten zum größten Teil als Graphit ausgeschieden.
2. Weißes Roheisen: Ohne deutlich bemerkbare Graphitabscheidung; weniger dünnflüssig als das Gußeisen.

**II. Schmiedbares Eisen.** Es enthält stets weniger als 2,3% und gewöhnlich weniger als 1% fremder Stoffe, unter denen der Kohlenstoff (bis zu 1,6%)\* vorwiegt; es erweicht vor dem Schmelzen und ist daher schmiedbar.

\* Eisenarten mit 1,6–2,3% Kohlenstoff finden in der Technik keine Verwendung.

1. Schweiß Eisen: Aus einer flüssigen Schlacke in Form von weichen Eisenkörnern ausgeschieden, die zu größeren Ballen (Luppen) zusammenschweißen.
2. Flußeisen: Aus einer flüssigen Schlacke im flüssigen Zustande ausgeschieden.

### I. Roheisen.

#### a) Rohstoffe.

Die Rohstoffe zur Darstellung des Roheisens sind: 1. Kohle in Form von Holzkohlen und Koks oder roher Steinkohle (Anthracit); 2. Eisenerze; 3. Kalkstein. Ein Gemisch der beiden letzteren Rohstoffe bildet den Möller.

1. Kohle. Die Steinkohle muß meist erst verkocht werden, um die für den Hochofenprozeß nötige Beschaffenheit, nämlich eine hinreichende stückige Festigkeit bei
2. Eisen-  
erze. entsprechender Porosität, zu gewinnen. Die Eisenerze, die nur schmelzwürdig sind bei einem Eisengehalte von mindestens 30%, sind mehr oder minder von andern Stoffen, wie Ton-, Kalk- und Kieselerde, Magnesia, Mangan, Phosphor, Schwefel, Arsen usw., begleitet. Schwefel und Arsen können zum Teil durch entsprechenden Kalkzuschlag entfernt werden, nicht aber Phosphor, der stets ganz in das Roheisen eintritt und es bei einem bestimmten Prozentgehalte zu gewissen Zwecken, z. B. für bessere Schmiedeeisensorten und Stahl, unbrauchbar macht; dagegen ist ein Mangangehalt im Eisenerze sehr er-

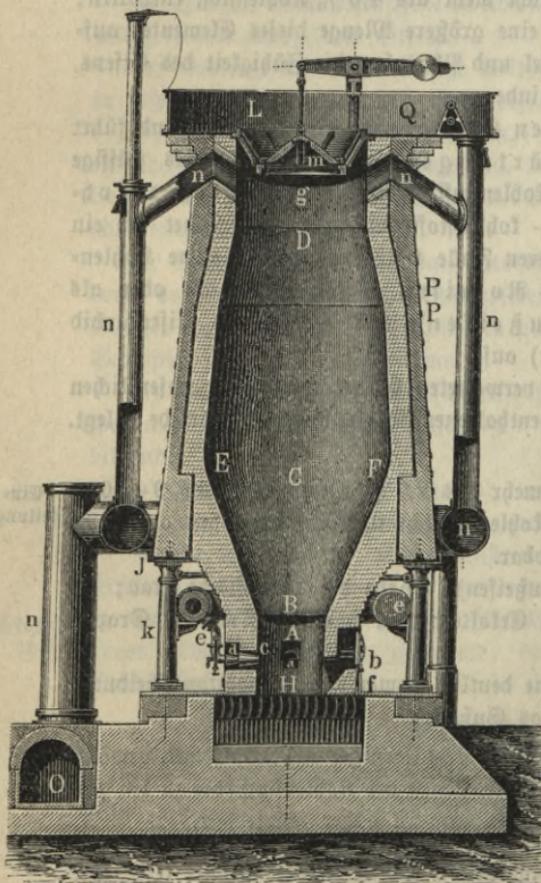


Fig. 123.

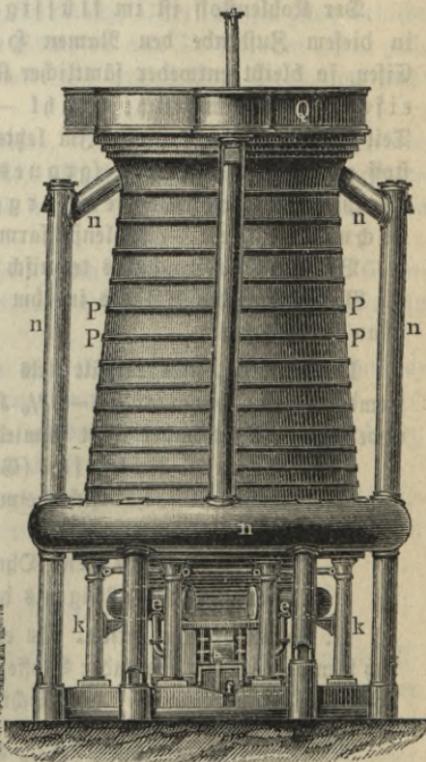


Fig. 124.

wünscht. Manche Erze werden geröstet, um Kohlendioxyd und Wasser auszutreiben. Die Beimengungen der Eisenerze, wie Kalk, Ton- und Kiesel-erde, z. B. Kalk, Magnesia usw., enthalten meist einen Überschuß von Kiesel-erde, weshalb ein Zuschlag von Kalk notwendig ist, um eine hinlänglich schmelzbare Schlacke zu bilden und so die Ausscheidung des flüssigen Roheisens zu gestatten und es vor einer erneuten Oxydation durch die Gebläseluft zu schützen.

### b) Hochofenbetrieb.

Die Darstellung des Roheisens erfolgt in Hochofen. Von unten betrachtet, besteht das Innere eines Hochofens zunächst aus einem kurzen Hohlzylinder, dem Gestell A (Fig. 123), einem umgekehrten abgestumpften Hohlkegel, der Raft, von B bis C, und einem aufrecht stehenden größeren Kegel, dem Schachte, von C bis D. Die große Kreisfläche EF, in der beide Kegel zusammenstoßen, wird Kohlenack, die obere Mündung des Schachtes g Sichtöffnung oder Sicht genannt. Der untere Teil H des Gestells hat den Namen Eisenkasten. Die Wände und der Boden sind aus feuerfesten Steinen hergestellt. Der Schacht ist unter dem Zusammenstoß mit der Raft fortgesetzt und steht auf einer sehr starken, ringförmigen Gußplatte J, die durch mehrere kräftige gußeiserne Säulen k (Fig. 123 und 124) getragen wird. Schacht, Raft und Gestell sind durch schmiedeeiserne Ringe PP gebunden; der erstere ist von einem auf dem eben erwähnten Gußring stehenden Blechmantel umgeben, der jedoch nicht dicht anschließt, sondern einen kleinen Spielraum läßt und das von einer Schutzwand umgebene, geräumige Sichtplateau Q trägt. Die in einer Reihe stehenden Hochofen sind untereinander und mit den Aufziehtürmen für die Rohstoffe, den Sichttürmen, verbunden. In einer Höhe von 1 m über dem Bodenstein hat das Gestell 7 fensterartige Öffnungen a, einer regelmäßigen Verteilung im Grundrisse entsprechend. Die achte Öffnung fehlt, an deren Stelle ist eine etwas tiefer liegende ähnliche Öffnung b angebracht. Die 7 ersten dienen zur Aufnahme der Blaseformen, die achte, tiefer liegende, für die Schlackenform. Die Blaseformen c sind doppelwandige Hohlkegel aus Bronze oder Kupferblech, die mit ihrem Mundstück in den Ofen hineinragen und durch einen Wasserstrom gekühlt werden. In jede Form ist ein kurzes Rohrstück, die Düse d, gesteckt, der durch eine Windleitung e die gepresste Luft des Gebläses zugeführt wird. Im untersten Teile des Eisenkastens ist eine Öffnung f gelassen, das Stichoß, aus dem das angesammelte flüssige Roheisen abgezapft werden kann, und das während des Betriebes mit tonhaltigem, feuerfestem Sand zugestopft bleibt. Die Sichtöffnung L des Hochofens ist nur ausnahmsweise ganz offen,

Hoch-  
ofen.  
Gestell.  
Raft.  
Schacht.

Kohlen-  
ack.  
Sicht.  
Eisen-  
kasten.

Mantel.

Sicht-  
turm.

Blase-  
form.  
Schlaf-  
ten-  
form.

Düse.

Gebläse.

Stich-  
loß.

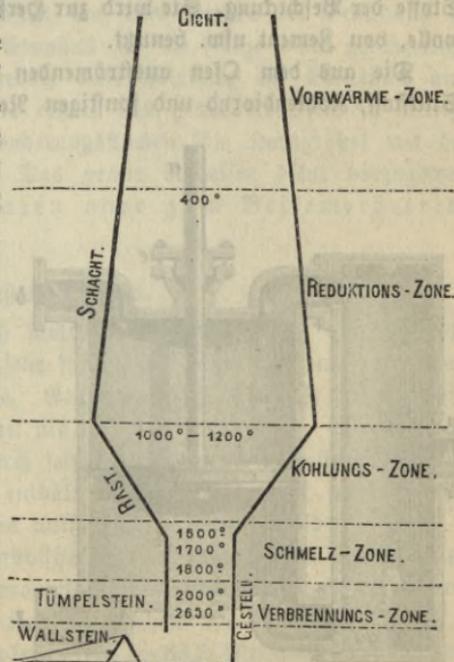


Fig. 125.

**Gasfang.** meist zeitweise geschlossen oder doch mit Einrichtungen *m* (Gasfang) versehen, um die aus dem Ofen entweichenden brennbaren Gase aufzufangen und weiter zu verwenden (s. unten).

**Chemischer Prozeß.** Der im Betriebe befindliche Hochofen ist mit abwechselnden Lagen von Koks, Kalkstein und Eisenerz gefüllt. Die durch die Windformen eintretende Luft des Gebläses verbrennt die glühenden Koks im Gestelle zu Kohlen säure-Anhydrid, und es wird das in der Kaste und im Schachte vorbereitete Erz geschmolzen. Das flüssige Roheisen sammelt sich am Grunde des Eisentastens und wird von der darauf schwimmenden leichteren Schlacke gegen weitere Umänderungen geschützt. Die Schlacke steigt rasch und wird beständig aus der oben erwähnten Schlackenform abgezapft. Allmählich steigt auch das flüssige Roheisen und würde zuletzt mit der Schlacke ausfließen; man stößt jedoch zeitig das Stichoß ein und läßt die geschmolzene Eisenmasse in das vorbereitete Masselbett fließen, wobei sie sich in eine Anzahl handlicher Barren oder Massen zerteilt.

Das vor den Formen entstandene  $\text{CO}_2$  bildet beim Aufsteigen mit den glühenden Koks  $\text{CO}$ . Das  $\text{CO}$  wirkt aber vorbereitend auf die Eisenerze ein: es reduziert das im Eisenerz enthaltene Eisenoxyd und kohlt mit andern Kohlenstoffverbindungen das reduzierte Eisen. Die verschiedenen Temperaturen des Hochofens gibt Fig. 125 (S. 217) an. Außer Kohlenstoff nimmt das Roheisen den ganzen Phosphorgehalt der Beschickung in sich auf, ferner mehr oder minder: Mangan, Silicium, Schwefel, Arsen usw. Die chemischen Vorgänge im Hochofen sind in Wirklichkeit verwickelter, als oben angegeben wurde, und noch keineswegs in allen Teilen hinreichend aufgeklärt.

**Schlacke.** Die Schlacke besteht hauptsächlich aus Calciumsilikat und Aluminiumsilikat, in einer den obwaltenden Verhältnissen entsprechenden Zusammensetzung, enthält aber dabei alle andern nicht in das Eisen übergegangenen oder nicht verflüchtigten Stoffe der Beschickung. Sie wird zur Herstellung von Bausteinen, der sog. Ofenwolle, von Zement usw. benutzt.

**Sichtgase.** Die aus dem Ofen ausströmenden unverbrannten Gase enthalten außer Stickstoff, Kohlendioxyd und sonstigen Nebenbestandteilen veränderliche Mengen Kohlenoxyd. Sobald die Gase ungehindert aus der Sicht in die äußere Luft treten können, verbrennen sie mehr oder minder lebhaft und bilden die bekannte Sichtflamme der Hochofen. Man benutzt diese Wärmequelle teils zur Heizung der Dampfkessel, welche die Betriebsmaschinen speisen, oder neuerdings unmittelbar zum Betriebe von Gaskraftmaschinen, teils zur Vorwärmung des Gebläsewindes. Zu letzterem Zwecke dienen die bereits oben erwähnten Einrichtungen *m* auf der Sicht zum Auffangen der Hochofengase, die durch Blechröhren und auch durch unterirdische gemauerte Kanäle *o* an den Ort ihrer Bestimmung geleitet werden. Die Erwärmung des Windes geschieht

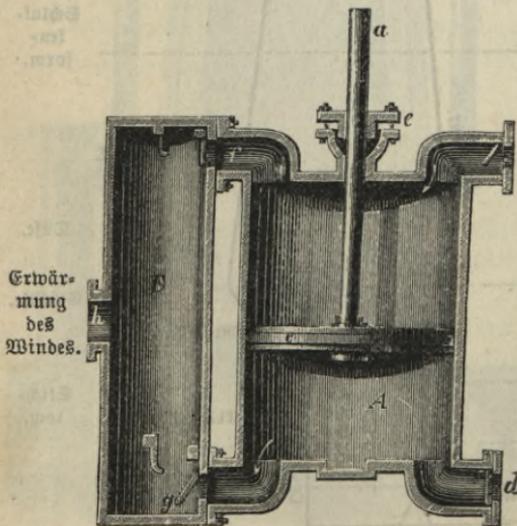


Fig. 126.

Die Erwärmung des Windes geschieht

in Kanälen, die aus feuerfesten Steinen gemauert sind; in diese leitet man abwechselnd die brennenden Gase und den Wind (Cowper-Winderhizer).

Der Wind für die Hochofen wird in mächtigen Maschinen, den Gebläsen, erzeugt. Die zum Betriebe eines Hochofens notwendige Windmenge erfordert eine Betriebskraft von mindestens 400 Pferdekraften. Die Einrichtung eines Gebläses ergibt sich aus Fig. 126.

Die jedesmalige Charge, d. h. der aus den verschiedenen Rohstoffen zusammengesetzte Inhalt einer Wagenreihe, der ohne Unterbrechung in den Ofen gestürzt wird, besteht aus Koks, Kalk und Eisenerzmischung.

Ein kleiner Hochofen erzeugt täglich 150 t Roheisen und verbraucht hierzu 310 t Erz mit Zuschlag, 135 t Koks und 575 t Luft. Im regelmäßigen Betriebe wird gewöhnlich alle 5 Stunden abgestochen, indem man das Stielloch aufschlägt und das flüssige Eisen in vorher eingestrichelte Sandrinnen laufen und erstarren läßt.

Das so erhaltene Eisen führt den Namen Roheisen.

### 1. Graues Roheisen.

Im grauen Roheisen hat sich beim Erstarren ein Teil des gelösten Kohlenstoffs in Form von Graphit ausgeschieden, während der übrige Kohlenstoff als Härtungskohle gelöst geblieben ist. Der ausgeschiedene Graphit erscheint in hexagonalen Blättchen; wenn das Roheisen in Säuren gelöst wird, so bleibt er zurück. Man nennt die Roheisengattungen, bei denen sich neben Graphit auch eine weiße Grundmasse unschwer erkennen läßt, halbiertes Roheisen. Durch die Ausscheidung von Graphit im erstarrenden Roheisen wird dessen Gefüge gelockert, das spezifische Gewicht und die absolute Festigkeit verringert, aber die Bearbeitungsfähigkeit gesteigert und die Sprödigkeit verringert. Hierin liegt ein Hauptvorteil des grauen Roheisens vor dem weißen bei Benutzung für Gußwaren. Die Ausscheidung des Graphits ist die Folge eines gleichzeitigen Siliciumgehaltes. (Mangan hebt jedoch diese Wirkung des Siliciums auf.) Durch die Ausscheidung des Graphits erhält das graue Roheisen ein körniges Gefüge, wobei die Größe der Absonderungsflächen (die Korngröße) mit dem Graphitgehalte zu wachsen pflegt. Das graue Roheisen dient vorzugsweise zum Umformeln in Gußwaren oder zum Bessemerbetrieb. Schmelztemperatur: 1075—1275°.

### 2. Weißes Roheisen.

Im weißen Roheisen findet sich sämtlicher Kohlenstoff als Härtungskohle gelöst. Es ist weiß, sehr hart und sehr spröde und dient fast nur zur Darstellung schmiedbaren Eisens. Gegen chemische Einflüsse besitzt es eine bedeutend größere Widerstandsfähigkeit als reines Eisen.

Das Spiegeleisen ist ein durch seine grobblättrige kristallinische Bruchfläche ausgezeichnetes Roheisen. Es enthält 4—5% Kohlenstoff und 5—20% Mangan und ist auf dem Bruche rein weiß, sehr hart und spröde.

Ferromangan ist eine kohlenstoffhaltige, in neuerer Zeit im Hochofen, früher nur im Ziegel dargestellte bronzefarbige Eisenmanganlegierung, deren Mangananteil 30—80% und deren Kohlenstoffgehalt 5,5—7,5% beträgt.

Gesamte Jahresproduktion an Roheisen 1911: 63,3 Millionen Tonnen, davon Vereinigte Staaten 24, Deutsches Reich und Luxemburg 15,3, England 9,9

Abtrieb  
des  
Eisens.

Roheisen.

Spiegel-  
eisen.

Ferro-  
mangan.

Statisti-  
sches.

Frankreich 4,4, Rußland 3,6, Belgien 2,1 und Osterreich-Ungarn 2 Millionen Tonnen. Im Deutschen Reiche wurden 1911 13,6 Millionen Tonnen Roheisen dargestellt, deren Wert rund 769 Millionen Mark betrug.

## II. Das schmiedbare Eisen.

Nur ein verhältnismäßig kleiner Teil des im Hochofen bereiteten Eisens kommt als Gußeisen in mannigfacher Form, die ihm beim Gießen aus dem Hochofen unmittelbar oder nach dem Umschmelzen erteilt wird, zur Verwendung. Das meiste Roheisen dagegen wird weiteren Hüttenprozessen unterworfen, aus denen es als schmiedbares Eisen hervorgeht. Um aus dem hochgekokten Roheisen ein schmiedbares Metall herzustellen, muß man seinen Kohlenstoffgehalt vermindern und auch gleichzeitig die etwa vorhandenen Beimengungen: Silicium, Mangan, Phosphor und Schwefel, entfernen. Dies geschieht durch Verbrennung (Frischen), so daß wir die Hüttenprozesse zur Darstellung des schmiedbaren Eisens als Oxydationsprozesse im Gegensatz zu dem im Hochofen ausgeführten Reduktionsprozesse bezeichnen können. Der Schmelzpunkt des schmiedbaren Eisens ist beträchtlich höher als der des Roheisens, und um so höher, je niedriger der Gehalt an Kohlenstoff ist; auch das spezifische Gewicht nimmt mit wachsender Entkohlung zu. Ferner besitzt das schmiedbare Eisen immer eine gewisse Weichheit und Zähigkeit; seine absolute Festigkeit ist viel größer als die des Roheisens und erreicht ihr Maximum bei einem Kohlenstoffgehalt von etwa 1%, während die rückwirkende Festigkeit geringer ist als beim Roheisen. Das schmiedbare Eisen zeigt je nach seinem Gehalte an Kohlenstoff und den oben genannten Körpern einen sehnigen Bruch — gewöhnliches Schmiedeeisen —, oder einen mehr oder weniger feinkörnigen Bruch — Stahl. Die geringe Kohlenstoffmenge des Schmiedeeisens ist beim Erstarren größtenteils als Eisentarbid ausgeschieden worden, und es ist nur sehr wenig Härtungskohle gelöst geblieben. Bei dem an sich schon kohlenstoffreicheren Stahl ist dagegen durch plötzliche Abkühlung die Ausscheidung von Eisentarbid verhindert worden, und sämtlicher Kohlenstoff ist so als Härtungskohle gelöst geblieben. Eine sehr wichtige Eigenschaft des kohlenstoffarmen schmiedbaren Eisens, die nicht allen Arten zukommt, ist die Schweißbarkeit; sie gestattet, zwei Stücke mit metallischer Oberfläche in der sog. Schweißhitze unter Druck zu einem Ganzen zu vereinigen.

Die zur Darstellung des schmiedbaren Eisens aus flüssigem Roheisen dienenden Entkohlungsprozesse bezeichnet man als Frischprozesse. Je nachdem das Metall dabei im teigigen oder im flüssigen Zustande gewonnen wird — was von den Temperaturen abhängt, bei denen sich die Vorgänge des Frischens abspielen —, nennt man es Schweiß Eisen oder Flußeisen. Es sind, wenn wir von den neueren Verfahren der elektrischen Stahlgewinnung (vgl. S. 226 f) zunächst absehen, hauptsächlich drei Frischprozesse zu unterscheiden: der Puddel-, der Bessemer- und der Siemens-Martinprozeß, von denen nur der erste Schweiß Eisen liefert.

### Das Schweiß Eisen (Schweiß Eisen und Schweiß Stahl).

Das Schweiß Eisen ist bei ganz geringem Kohlenstoffgehalt (bis etwa 0,1%) nicht härtbar, d. h. es läßt sich nach dem Erhitzen auf Rotglut und dann erfolgndem plötzlichem Abkühlen ebensogut mit der Feile bearbeiten wie vorher. Bei höherem Kohlenstoffgehalte dagegen zeigt es eine entschiedene Härtbarkeit,

Schmie-  
deisen.  
Stahl.

Schweiß-  
barkeit.

Frisch-  
prozeß.

Schweiß-  
Eisen.  
Fluß-  
Eisen.

Härt-  
barkeit.

d. h. bei plötzlicher Abkühlung eines glühenden Stückes (durch Eintauchen in Wasser) wird die Härte merklich erhöht. Hiernach unterscheidet man: nicht härtbares Schweißisen (Schmiedeeisen) und härtbares Schweißisen; härtbar sind das sog. Feinkorneisen und der im teigigen Zustande gewonnene Stahl, der bis 1,6% Kohlenstoff, wobei die Schmiedbarkeit aufhört, enthalten kann. Silicium vergrößert die Härte und die Sprödigkeit des Eisens, macht es faulbrüchig, Phosphor macht es kaltbrüchig und Schwefel rotbrüchig.

Fein-  
korn-  
eisen.  
Stahl.

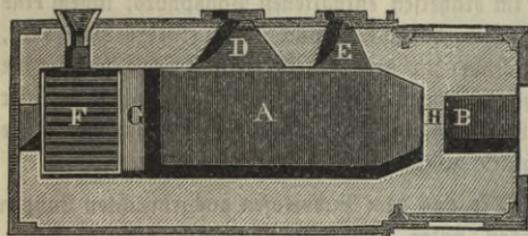


Fig. 127.

Oxydation, bei der man nach Belieben alle drei Arten von Schweißisen darstellen kann, wird im Puddelofen ausgeführt.

Der Puddelofen (Fig. 127, Grundriß; Fig. 128, Längsschnitt) ist ein Puddel-  
Flammofen, dessen Hauptteil von dem auf einer gußeisernen hohl liegenden Platte  
ruhenden Schlackenherd A gebildet wird. Feuerung F und Herd A sind durch die aus Gußeisen bestehende, meist durch Wasser gekühlte Feuerbrücke G getrennt; parallel mit der Feuerbrücke quer durch den Ofen läuft die Fuchsbrücke H, die ebenfalls aus Gußeisen besteht, durch Wasser gekühlt wird und den Abschluß zwischen Herd A und Fuchs B, d. h. dem die Feuergase in den Schornstein C ableitenden Zuge, bildet. Ein Tonnen- gewölbe J über- spannt den ganzen Ofenraum.

Frish-  
proceb.

Puddel-  
ofen.

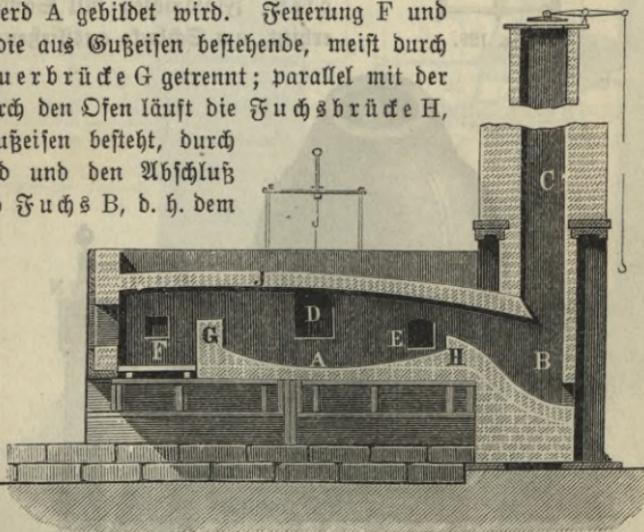


Fig. 128.

Während das-  
Roheisen im Puddel-  
ofen schmilzt, wird  
neben Eisen und  
etwa vorhandenem

Mangan das Silicium oxydiert, und es entsteht eine Schlacke von kiesel-  
saurem Eisen oder Mangan, die sich über dem Eisenbade ansammelt und das  
Eisen vor weiterer Verbrennung durch die oxydierende Flamme schützt. Nach-  
dem die Temperatur des Eisenbades sich infolge der Oxydation des Siliciums  
beträchtlich gesteigert hat, beginnt der Puddler mit einem Haken das Eisenbad  
zu durchrühren (puddle), wobei sich, da die schützende Schlackendecke beseitigt  
wird, aufs neue Eisen oxydiert, und zwar zu Eisenoxydhydrat,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  
das sich in dem kiesel-sauren Eisen auflöst und den Kohlenstoff des Eisens

Puddeln.

zu CO verbrennt, das in blauen Flämmchen aufsteigt. (Man unterscheidet die Eisenmelzperiode, die Rohfrisch- oder Kochperiode und die Garfrischperiode.) Alsdann beginnt das Umsetzen, wobei das Eisen in kleinen, zusammengefrischten Ballen hin und her bewegt wird, und zuletzt das Suppenmachen, wobei die Eisenkörner zu größeren Ballen, den Suppen, vereinigt werden.

Um-  
setzen.  
Suppen-  
machen.

Der eigentliche Herd des Puddelofens besteht aus Schlacke, die muldenförmig eingeschmolzen wird. Diese Einrichtung ermöglicht die gleichzeitige Abscheidung des im Roheisen enthaltenen Phosphors, indem eine möglichst basische Schlacke das einzige Mittel ist, den Phosphor des Roheisens als Phosphat in die Schlacke überzuführen. Es ist jetzt möglich, vier Fünftel des Phosphorgehaltes des Roheisens in die Schlacke zu bringen.

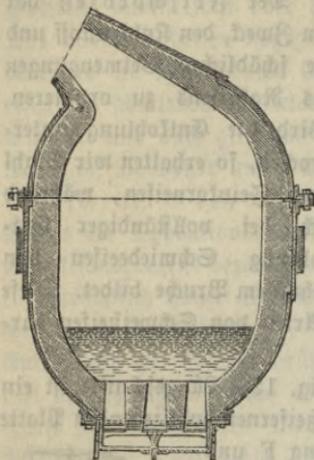


Fig. 129.

Suppen-  
walz-  
werk.  
Schweiß-  
ofen.

Die aus dem Puddelofen ausgebrachten Suppen werden unter dem Dampfhammer ausgeschmiedet, wobei ein großer Teil der aus dem Ofen genommenen Schlacke ausgepreßt wird, und unter dem Suppenwalzwerk zu Stäben (Stabeisen) ausgewalzt.

Alsdann wird das Puddelisen in Schweißöfen, Flammöfen mit Sandherd, zur Weißglut erhitzt, um Schlacke ausfließen zu lassen, wobei eine

weitere teilweise Bildung von Eisenoxyden stattfindet, die mit dem Sand zusammenschmelzen. Das so erhaltene Metall ist das Schweiß Eisen, das nach dem Bearbeiten unter Hammer und Walzen zur Herstellung der verschiedensten Gegenstände dient.

Das Schweiß Eisen ist infolge seiner Darstellung immer mehr oder weniger mit Schlacke (bis 3%) gemengt; dagegen enthält das Flußeisen, bei dessen

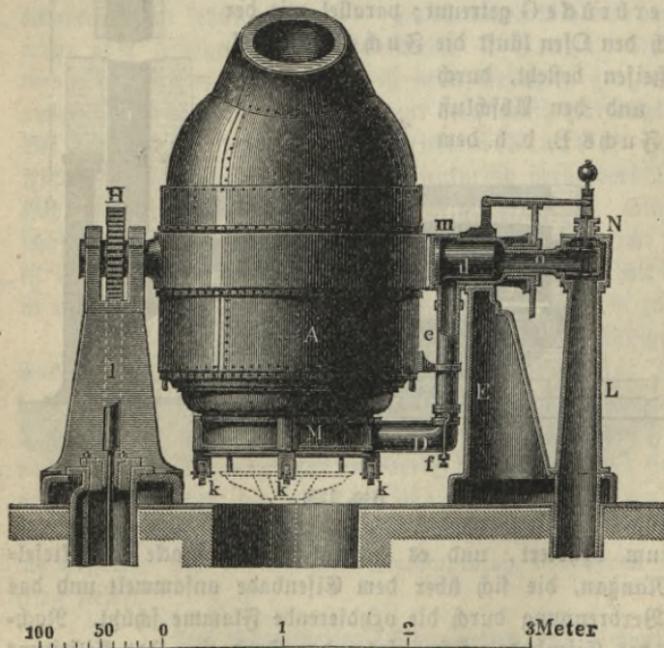


Fig. 130.

Darstellung die beiden Flüssigkeiten, das Eisen und die Schlacke, sich vermöge ihres verschiedenen spezifischen Gewichts streng voneinander trennen, keine Schlacke.

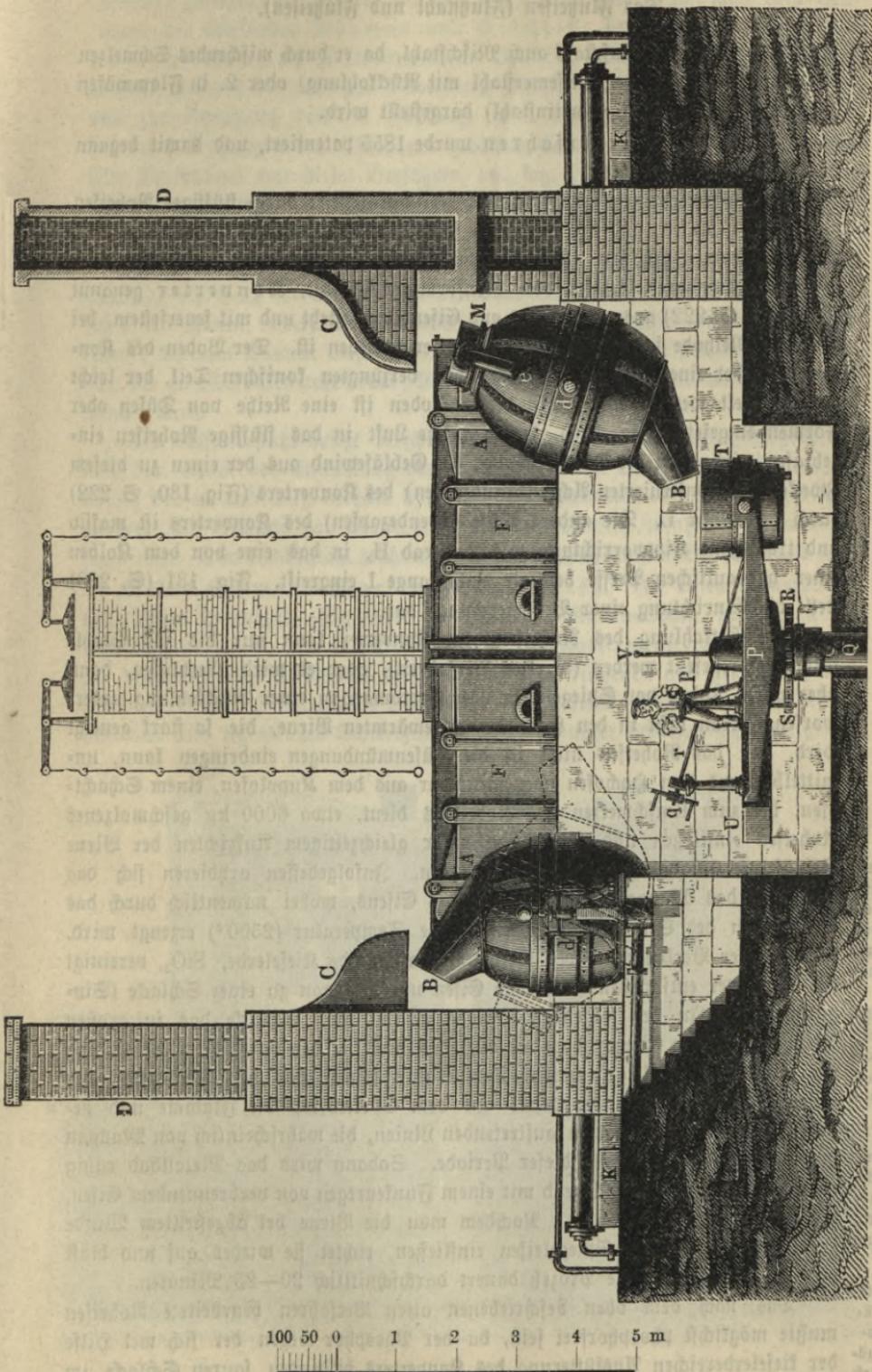


Fig. 181.

## Das Flußeisen (Flußstahl und Flußeisen).

Man nennt den Flußstahl auch Mischstahl, da er durch mischendes Schmelzen 1. in der Bessmerbirne (Bessmerstahl mit Rückholung) oder 2. in Flammöfen (Flammöfen-Mischstahl, Martinstahl) dargestellt wird.

1. Das Bessmerverfahren wurde 1855 patentiert, und damit begann das Zeitalter des Stahls.

Der Bessmerprozeß gehört zu den Frischprozeßes; durch flüssiges Roheisen wird Luft geblasen, und der durch die so bewirkte Entkohlung gewonnene Stahl wird in Formen gegossen. Der Bessmerprozeß wird in einem an Zapfen aufgehängten kippbaren Gefäße von birnförmiger Gestalt, Konverter genannt (Fig. 129, S. 222) ausgeführt, das aus Eisenblech besteht und mit feuerfestem, bei der alten Methode fast rein kieseligem Futter versehen ist. Der Boden des Konverters bildet einen besondern, nach oben verjüngten konischen Teil, der leicht ausgewechselt werden kann. In diesen Boden ist eine Reihe von Düsen oder Formen eingesetzt (Fig. 129), durch welche Luft in das flüssige Roheisen eingeblasen wird. In die Düsen gelangt der Gebläsewind aus der einen zu diesem Zwecke hohl konstruierten Achse (Windzapfen) des Konverters (Fig. 130, S. 222) durch das Rohr L. Die andere Achse (Wendezapfen) des Konverters ist massiv und trägt eine Rippvorrichtung mit Zahnrad H, in das eine von dem Kolben einer hydraulischen Presse bewegte Zahnstange I eingreift. Fig. 131 (S. 223) stellt die Einrichtung einer Bessmeranlage dar.

Die Entkohlung des Roheisens im Konverter kann nur bis zur Stahlbildung fortgesetzt werden (direktes Verfahren), oder es wird überblasen, dann aber unter Zusatz von Spiegeleisen oder Ferrumangan einer Rückholung unterworfen. Man läßt in den Hals der angewärmten Birne, die so stark geneigt wird, daß das Roheisen nicht in die Düsenmündungen einbringen kann, unmittelbar aus dem Hochofen oder mittelbar aus dem Kupolofen, einem Schacht-ofen, der zum Umschmelzen des Roheisens dient, etwa 6000 kg geschmolzenes Roheisen einfließen und läßt dann unter gleichzeitigem Aufrichten der Birne Gebläseluft in das Metallbad einströmen. Infolgedessen oxydieren sich das Silicium, das Mangan und ein Teil des Eisens, wobei namentlich durch das Verbrennen des Siliciums eine sehr hohe Temperatur (2500°) erzeugt wird. Die aus der Verbrennung des Siliciums entstehende Kiesel-erde,  $\text{SiO}_2$ , vereint sich mit einer entsprechenden Menge Eisen und Mangan zu einer Schlacke (Singulosilikat). In der folgenden Periode nimmt diese Schlacke das in großen Mengen gebildete Eisenoxydhydrat auf, das nun bei der durch die Verbrennung des Siliciums stark gesteigerten Temperatur schnell auf den Kohlenstoff des Eisens einwirkt. Man beobachtet mit dem Spektroskop die Flamme und beurteilt an den im Spektrum auftretenden Linien, die wahrscheinlich von Mangan herrühren, die Beendigung dieser Periode. Sodann wird das Metallbad ruhig und die Flamme stark glänzend mit einem Funkenregen von verbrennendem Eisen, bis sie plötzlich verschwindet. Nachdem man die Birne bei abgestelltem Winde geneigt hat, läßt man Spiegeleisen einfließen, richtet sie wieder auf und bläst von neuem. Der ganze Prozeß dauert durchschnittlich 20—25 Minuten.

Das nach dem oben beschriebenen alten Verfahren bearbeitete Roheisen mußte möglichst phosphorfrei sein, da der Phosphor wegen der sich mit Hilfe der kiesel-erde-reichen Ausfütterung des Konverters bildenden sauren Schlacke im

Fein-  
oder  
Schlaf-  
tenbil-  
dungs-  
periode.

Roß-  
oder  
Entkoh-  
lungs-  
periode.

Gar-  
frisch-  
periode.  
Rück-  
holung.

Ent-  
phos-  
phor-  
ungs-  
projek.

Roheisen zurückblieb. Erst in neuerer Zeit (1878) gelang es, nach dem Verfahren der Engländer Thomas und Gilchrist, den Phosphor durch eine basische Schlacke zu entfernen, in ähnlicher Weise wie bei dem Puddelprozeß. Dadurch kam man zur Anwendung basischer Ausfütterung des Konverters und zur Benutzung basischer Zuschläge beim Bessemerverfahren, insofern das durch Oxydation des Phosphors gebildete Calciumphosphat beständig wird. Für Deutschland war dieses Verfahren, das sog. „Thomasieren“, von ganz besonderer Wichtigkeit, da die deutschen Eisenerze im allgemeinen einen hohen Phosphorgehalt besitzen.

In der „Thomaschlacke“ bildet der Phosphor das Tetracalciumphosphat,  $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_8$ , ein Salz der achtbasischen Phosphorsäure  $(\text{OH})_4\text{P} - \text{O} - \text{P}(\text{OH})_4$ , das sich oft in schönen, nadelförmigen Kristallen ausscheidet. Deutschland bringt jährlich etwa 1 Million Tonnen dieser Schlacke (im Werte von 30 Millionen Mark) hervor, die zu „Schlackenmehl“ oder „Phosphatmehl“ gepulvert und als Dünger verwendet wird.

Tho-  
mas-  
schlacke.

Der Bessemerstahl besitzt verschiedenen Kohlenstoffgehalt und Härtegrad, je nach dem Grade der Entkohlung oder dem Zusätze an Spiegeleisen. Er enthält häufig Blasen und muß deshalb durch kräftiges Hämmern oder Walzen gebichtet werden. Die Bildung von Blasen wird neuerdings durch Zusatz von Aluminium vermieden. Vor Puddelstahl zeichnet er sich durch gleichartigere Beschaffenheit aus.

Eigen-  
schaften  
des Bes-  
semer-  
stahls.

2. Das Siemens-Martin'sche Verfahren. In einem Flammofen mit festem Sandherd (Fig. 132, A [Siemens-Martin-Ofen], in dem a die Arbeitsöffnungen, L und L' Luft- und G und G' Gasregeneratoren, l l' und g g' auf den Herd führende Kanäle sind, schmilzt man Roheisen und gewöhnlich aus Abfällen (Schrott) bestehendes Schmiedeeisen zusammen. Der Ofen selbst besteht nun aus dem eigentlichen Schmelzraume und den unter der Herdsohle gelegenen

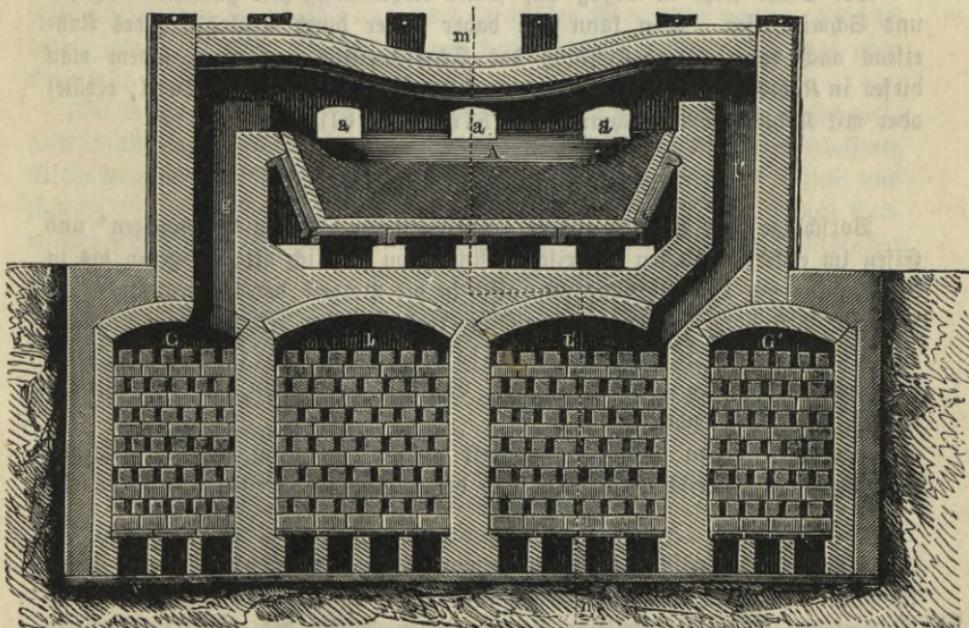


Fig. 132.

Regeneratoren. Diese sind rechteckige, überwölbte Kammern mit einem Gitterwerke aus feuerfesten Steinen. Die Steine erlangen allmählich die Temperatur des durchstreichenden heißen Gases und geben, wenn nun kaltes Gas oder kalte Luft eingelassen wird, ihre Hitze wieder zum Erwärmen dieser Gasarten her. Der Ofen enthält vier solcher Regeneratoren, zwei Luftkammern und zwei Gaskammern, die paarweise gruppiert sind. Aus jedem Regenerator führen Schlitze in den eigentlichen Schmelzraum, wo Gas und Luft in richtiger Verteilung und guter Mischung zusammentreffen. Die Kammern jedes Regeneratorpaares stehen nach oben also mit dem Schmelzraume des Ofens, nach unten aber beide entweder mit dem Schornsteine oder die eine mit dem Gaserzeuger oder Generator (siehe S. 156; in Fig. 132 ist er fortgelassen), die andere mit der Luft in Verbindung. Durch einen leicht zu handhabenden Umstellungsapparat kann man jeden Augenblick die Verbindung des Regeneratorpaares mit dem Kamine herstellen oder unterbrechen und statt dessen die Kammern mit dem Gaserzeuger und der Atmosphäre verbinden.

Das Martinieren teilt mit dem Bessern den Vorteil, große Mengen Schmiedeeisen schmelzen und einen Stahl von jedem Grade der Härte liefern zu können.

Bis zum Jahre 1880 überwog in Deutschland die Gesamterzeugung an Walzwerksfabrikaten aus Schweißeeisen ganz bedeutend die aus Flußeisen. Im Jahre 1911 erzeugte Deutschland dagegen über vierzigmal so viel Flußeisen als Schweißeeisen, nämlich 14 045 873 t Flußeisen im Werte von 1806 Millionen Mark und nur 338 398 t Schweißeeisen im Werte von 49,3 Millionen Mark.

### **Darstellung von Stahl (Kohlungsstahl) aus Schmiedeeisen.**

Der Stahl steht in Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt zwischen Roheisen und Schmiedeeisen. Man kann ihn daher außer durch Entkohlung des Roheisens auch durch höhere Kohlung des Schmiedeeisens darstellen, indem man dieses in Kohle glüht (wodurch man ein festes Produkt, **Zementstahl**, erhält) oder mit Kohle zusammenschmilzt (**Kohlungsstahl**).

### **Elektrische Stahlerzeugung.**

Vorschläge und Versuche, Erze im elektrischen Ofen zu verschmelzen\* und Eisen im elektrischen Ofen zu frischen, sind schon ziemlich alt; sie gehen bis in den Anfang des 19. Jahrhunderts, also in die Vorzeit der Elektrotechnik, die Zeit vor Erfindung der Dynamomaschine, zurück. Aber erst seit dem Ausgang des 19. Jahrhunderts erfannen Stassano (Turin), Héroult (La Paz, Savoyen), Kjellin (Schweden) u. a. Elektrostaahlverfahren, die Aussicht auf Erfolg im großen haben.

Bei allen diesen Verfahren handelt es sich wesentlich um die Wärmewirkungen des elektrischen Stromes und die bei den so erzielten hohen Wärme-

\* Von der elektrischen Roheisenerzeugung wird hier abgesehen; sie ist bisher im allgemeinen noch unwirtschaftlich, und nur in Ländern, wo große natürliche Wasserkräfte billigen elektrischen Strom liefern, dürfte der elektrische Hochofen eine Zukunft haben.

graden entsprechend lebhaft verlaufenden rein chemischen Reaktionen, also um elektrothermische, nicht elektrolytische Vorgänge.

Die zahlreichen schon im Betrieb oder noch im Bau befindlichen Elektrostahlöfen lassen sich ihrer Art nach in zwei Gruppen unterscheiden, in Lichtbogen- oder Elektrodensöfen (Staffanoöfen und Héroultöfen) und Induktionsöfen (Kjellinöfen).

Staffano, dem das Verdienst gebührt, zuerst (seit 1898) mit jäher Tatkraft die Elektrostahlgewinnung betrieben zu haben, beabsichtigte ursprünglich mit seinem Verfahren vorzugsweise die Erzeugung von Stahl unmittelbar aus dem Erze. Zu dem Zwecke müssen die Erze (Magnetite und Hämatite von Elba) zerkleinert, gereinigt und mit vorher berechneten Mengen von Kohlenstoff und Zuschlägen brikketiert werden. Die Verschmelzung dieser Erzziegel geschieht dann in einem Lichtbogenofen, der um eine geneigte Achse drehbar ist, und bei dem der Lichtbogen zwischen drei im Kreise gleichmäßig verteilten Kohleelektroden gebildet wird und das unter diesen befindliche Schmelzgut heizt. Dabei muß nach Möglichkeit vermieden werden, daß der im Lichtbogen zwischen den Kohlepolen lebhaft verdampfende Kohlenstoff vom Eisenbade geschluckt werde.

Um diese schwer kontrollierbare Kohlhung des Eisens von seiten der Kohleelektroden zu verhüten, hat Héroult eine Schlackenschicht zwischen Kohleelektroden und Eisenbad eingeschaltet, während Kjellin die Elektroden überhaupt besetzt hat.

Héroult tauchte anfangs die beiden Kohleelektroden seines Ofens in die Schlacke ein, so daß diese als Widerstand im Stromkreise wärmeerzeugend wirkte, ohne daß jedoch der Ofen so zu einem reinen Lichtbogenlosen Widerstandsofen wurde. Heutzutage hebt man die Elektroden über die Schlacke empor und läßt den Lichtbogen von oben her auf die dünne Schlackendecke einwirken, diese und das Metallbad so von oben heizend. Dabei kann überdies die Schlacke in ihrer Zusammensetzung so gewählt und durch Zuschläge so erhalten werden, daß sich damit jede gewünschte Einwirkung auf das darunter liegende Metallbad ausüben läßt.

Der Kjellinofen ist ein Induktionsofen. In seinem ringförmigen Schmelzherd ist ein aus Eisenblechen mit entsprechender Wicklung gebildeter geschlossener Elektromagnet eingefügt; dieser erzeugt in dem Schmelzgut (Roheisen und Schrot) selber durch Induktion den elektrischen Strom, der durch seinen thermischen Effekt zur Erhitzung des nun gleichzeitig den Stromwiderstand bildenden Metalles dienen soll.

Die im vorstehenden behandelten grundlegenden Systeme werden schon bei zahlreichen Elektrostahlanlagen angewendet, aber über ihren technischen und wirtschaftlichen Wert läßt sich naturgemäß noch kein abschließendes Urteil abgeben. So viel ist jedoch schon abzusehen, daß die elektrische Stahlbereitung die Eisenindustrie nicht umzuwälzen droht, sondern ihr eine ruhige Fortentwicklung bereiten wird. Der elektrische Ofen wird sich voraussichtlich das Monopol für die Fabrikation von Qualitäts- und Spezialstählen erobern, da man eben mittels des elektrothermischen Verfahrens Stahle mit ganz genau begrenzten Unterschieden herzustellen vermag. Der elektrische Ofen wird also der Verbündete der gegenwärtig bestehenden andern Öfen werden, von denen wiederum dort, wo nicht billige Wasserkräfte zur Verfügung stehen, die Hochofen durch die Lichtgase (vgl. S. 218) Energie für den elektrischen Ofen liefern können.

## Raffination, Formgebung und Verfeinerung des Schmiedeeisens und des Stahls.

Die bei den oben beschriebenen Prozessen in fester Gestalt erhaltenen Produkte: Schmiedeeisen, Rohstahl in Form von Herd-, Puddel- und Zementstahl, erfordern, um sie gleichförmig zu machen oder eingeschlossene Unreinigkeiten, namentlich Schlackenteile, zu entfernen, noch eine Raffination, die bei den kohlenstoffreicheren, leichter schmelzbaren Produkten (Stahl) durch Umschmelzen (Gußstahlerzeugung), bei den kohlenstoffärmeren, strengflüssigeren aber durch Bearbeiten in teigartigem Zustande (Schweißen des Eisens) bewirkt werden kann.

Zur Herstellung des Gußstahls wird Rohstahl in Tiegeln umgeschmolzen, und zwar Zementstahl für die besten Sorten Instrumenten- und Werkzeugstahl, Puddelstahl hauptsächlich für Massenguß (Achsen, Radreifen, Kanonen usw.), aber auch zu Werkzeugen, Bessemerstahl zu Eisenbahnschienen, Baueisen und sonstigem Massenguß.

Eigen-  
schaften  
des  
Stahls  
und des  
Schmie-  
deisens. Während man früher unter Stahl nur die schweiß-, schmied- und schmelzbaren Eisensorten mit 0,6 bis 1,5 % Kohlenstoff verstand, die beim Ablöschen erhärten, bezeichnet man bei den neueren Prozessen (Bessemern, Martinieren) außer den obigen Erzeugnissen auch wohl solche noch mit dem Namen Stahl, die schon in unschmiedbares oder unschweißbares weißes Roheisen mit bis 2,3 % Kohlenstoff oder in nicht zu härtendes Schmiedeeisen mit bis 0,05 % Kohlenstoff übergehen. Guter Stahl hat bei lichtgrauweißer Farbe und nicht starkem Glanze (Schimmer) ein feines, gleichartiges Korn und verbindet Härte mit bedeutender Elastizität und Festigkeit, ohne spröde zu sein. Die absolute Festigkeit des Stahls ist weit größer als die des Schmiedeeisens; sie ist bei etwa 1 % Kohlenstoff am größten. Beim Erhitzen wird der Stahl weicher, schmilzt etwas früher, läßt sich aber schwieriger schweißen und schmieden als Schmiedeeisen. Er hat durchschnittlich das spez. G. 7,7 und schmilzt bei 1400—1600° (Schmelztemperatur des Schmiedeeisens 1600° und höher). Luft und Wasser wirken auf Stahl weniger oxydierend als auf Eisen. Auch das Schmiedeeisen zeigt in der zusammengeschlagenen Luppe ein körniges Gefüge; beim Ausrecken, und zwar leichter beim Schmieden als beim Walzen, geht das körnige Gefüge in ein fehniges über. Der Kohlenstoffgehalt beträgt bei weichem, fehnigem Eisen 0,02 bis 0,3 %, bei hartem, stahlartigem Feinkorneisen bis 0,5 % und darüber. Bei einem Kohlenstoffgehalt von etwa 0,6 % beginnt die Härtbarkeit.

We-  
sondere  
Stahl-  
sorten. Die Güte des Stahls, insbesondere seine Härte, Festigkeit und Elastizität, wird durch Legierung mit Chrom, Wolfram, Nickel und Vanadin günstig beeinflusst.

Der Chromstahl mit einem Gehalte von 1—3 % Chrom und der Wolframstahl mit einem Gehalte von 3,5 und mehr % Wolfram eignen sich wegen ihrer Härte vornehmlich zur Fabrikation von Werkzeugen; der Wolframstahl findet aber neuerdings auch zur Herstellung von Panzerplatten und -türmen sowie im Automobilbau Verwendung. Der Nickelstahl, dessen Festigkeit gegen Zug und Druck schon bei einem Gehalte von 3,25 % Nickel die des gewöhnlichen Stahls weit übertrifft, ist für die Schiffsbautechnik von großer Bedeutung, indem Panzerplatten und Schiffsmaschinenteile aus Nickelstahl bei größerer Festigkeit leichter sind als solche aus gewöhnlichem Stahl. Der Vanadinstahl besitzt schon bei geringem Gehalt an Vanadin beträchtliche

Festigkeit, Zähigkeit und Elastizität und ist so bei seinem geringen spezifischen Gewicht für den Automobil- und den Flugzeugbau besonders geeignet.

### Das Tempern.

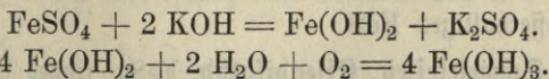
Das Tempern oder Glühfrißen wird bei ihrer Form nach bereits fertigen, durch Gießen erzeugten Eisenwaren angewendet und bezweckt, diesen ohne wesentliche Formveränderung durch Entkohlung des festen Roheisens in der Glühhitze die Eigenschaften des schmiedbaren Eisens zu verleihen. Behufs einer solchen Umwandlung werden die Gußstücke in eisernen Töpfen in Roteisensteinpulver eingebettet und mehrere Tage lang auf Rotglut erhitzt. Dabei verbinden sich die an der Oberfläche des Gußeisens befindlichen Kohlenstoffmolekeln mit dem Sauerstoff des Roteisensteins zu Kohlenoxyd; die hierdurch bewirkte Entkohlung des Gußeisens schreitet, indem die Kohlenstoffmolekeln gewissermaßen nach und nach von innen nach außen fließen, allmählich von außen nach innen fort, so daß schließlich der Kohlenstoffgehalt der ganzen Stücke auf den des Schmiedeeisens herabsinkt und die zuvor harten und spröden Gegenstände weich und zähe und somit schmiedbar werden.

Das Tempern ist heutzutage von großer Bedeutung, da sich Formstücke weit leichter und billiger auf diesem Wege als aus eigentlichem Schmiedeeisen durch Schmieden herstellen lassen. So werden Nägel, Haken, Schlüssel, Werkzeuge, Geschirre, Öfen und viele andere Gegenstände, an denen man leicht einzelne Teile nachträglich durch Schmieden in der Form verändern kann, durch Temperguß hergestellt.

Das Eisen bildet vorzugsweise zwei Reihen von Salzen\*: 1. Oxydul- oder Wertig-Ferrosalze, in denen das Eisenatom zweiwertig auftritt, 2. Oxyd- oder Ferrisalze, in denen das Eisenatom dreiwertig erscheint. Die Verbindungen der ersten Reihe gehen durch Oxydation leicht (schon an der Luft) in die der zweiten über. Wertig.  
feit.

### Verbindungen.

**Eisenoxydul, Ferrooxyd, FeO (Eisenmonoxyd).** — **Eisenhydroxydul, Ferrohydroxyd, Fe(OH)<sub>2</sub>.** Das Eisenoxydul entsteht beim Glühen des Eisenoxyds in einem Gemenge von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd als ein schwarzes, unmagnetisches Pulver. Wird Eisen in verdünnten Säuren gelöst, so bilden sich die Eisenoxydulsalze oder Ferrosalze; durch Zusatz von Alkalien erhält man einen weißen Niederschlag von Fe(OH)<sub>2</sub>, der sehr schnell Sauerstoff aufnimmt und dabei grau, grün und zuletzt rotbraun wird:



**Eisenoxyd, Ferrioxyd, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Eisensesquioxyd).** — **Eisenhydroxyd, Ferrhydroxyd, Fe(OH)<sub>3</sub> (Eisenoxydhydrat, Ferrum hydricum).** Kristallisiert findet sich Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> im Eisenglanz. Künstlich erhält man es

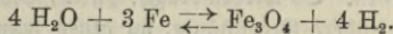
\* Über die Salze der Eisensäure vgl. S. 230.

durch Erhitzen des Hydroxyds. Es wird bei der Bereitung des Nordhäuser Vitriolöles als Rückstand erhalten (Kalkthar, Caput mortuum) und als Farbe (Eisenrot, Englischrot) und Polierpulver benutzt. Durch Alkalien wird aus den Lösungen der Ferrisalze braunrotes  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  gefällt, das in Säuren leicht löslich ist.  $\text{Fe}_4\text{O}_9\text{H}_6(2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$  findet sich als Brauneisenstein.

**Eisenoxydorydul, Ferroferrioryd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$**  (Magnetisches Eisenoxyd), kommt als Magneteisenstein vor, der in regulären Oktaedern kristallisiert. Wenn Eisen in Sauerstoff verbrannt wird, so entsteht ebenfalls das magnetische Oxyd, wogegen der Hammerschlag  $\text{FeO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  in wechselnden Verhältnissen enthält. Endlich bildet sich  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , wenn Wasserdampf oder Kohlendioxyd über glühendes Eisen strömen, während umgekehrt Wasserstoff sowohl als auch Kohlenoxyd alle Oxyde des Eisens bei Rotglut zu Metall reduzieren.

Umkehr-  
bare  
Reaktio-  
nen.

Eine umkehrbare Reaktion pflegt man darzustellen, indem man das sonst übliche Gleichheitszeichen durch zwei Pfeile ersetzt, z. B.



Ist eine solche Reaktion in dem einen oder andern Sinne eingeleitet, ohne daß man die dabei entstehenden Körper trennt, so hört sie nach einiger Zeit scheinbar ganz auf; es besteht dann Gleichgewicht zwischen den beiden entgegengesetzt laufenden Vorgängen.

**(Eisensäure-Anhydrid, Eisentrioryd,  $\text{FeO}_3$ ; Eisensäure,  $\text{H}_2\text{FeO}_4$ .)** Das eisensaure Kalium oder Kaliumferrat,  $\text{K}_2\text{FeO}_4$ , wird durch Erhitzen von Eisen oder Eisenoxyd mit Salpeter erhalten.

Das eisensaure Barium oder Bariumferrat,  $\text{BaFeO}_4$ , erhält man durch Zusatz von Chlorbarium zu einer Lösung von  $\text{K}_2\text{FeO}_4$  als roten Niederschlag.

**Einfach Schwefeleisen, Ferrosulfid,  $\text{FeS}$ .** Eisenfeilspäne, mit gepulvertem Schwefel im Verhältnisse von 56 : 32 oder von 7 : 4 gemengt und in einem Ziegel geglüht, liefern  $\text{FeS}$ , eine schwarze Masse, die man zur Darstellung des Schwefelwasserstoffs benutzt.

Wird ein Eisensalz durch Schwefelammonium gefällt, so bildet sich schwarzes, wasserhaltiges  $\text{FeS}$ .

**Zweifach Schwefeleisen, Eisendisulfid,  $\text{FeS}_2$ ,** findet sich häufig als messinggelber, metallglänzender Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit, regulär) und als graugelber Wasser- oder Speerkies (Markasit, rhombisch). Schwefelkies dient zur Gewinnung von Schwefel und von Schwefelsäure.

Statisti-  
sches. Jahresproduktion an Schwefelkies: Spanien mehr als 2 Mill. t; Deutsch-  
land (1911) 217 459 t im Werte von 2 Mill. Mark.

Der Magnetkies kann als eine Verbindung der beiden Sulfide  $\text{FeS}$  und  $\text{Fe}_2\text{S}_3$  angesehen werden, von denen das letztere für sich nicht als Mineral vorkommt, aber künstlich dargestellt werden kann und Ferrisulfid ist.

**Eisenchlorür, Ferrochlorid,  $\text{FeCl}_2$ .** Aus der durch Auflösung von Eisen in Salzsäure erhaltenen Lösung scheiden sich blaßgrüne, zerfließliche Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{FeCl}_2 + 4 \text{ aq.}$  aus. Ferrum chloratum solutum = Eisenchlorürlösung.

**Eisenchlorid, Ferrichlorid,  $\text{FeCl}_3$ ,** wird durch Auflösen von Eisen in Königswasser oder durch Glühen von Eisen in einem trockenen Chlorstrome erhalten und ist löslich in Wasser, Alkohol und Äther. Die Lösung in Äther ist goldgelb (Goldtropfen), entfärbt sich im Sonnenlichte und wird im Dunkeln wieder gelb. Tinctura nervina Bestuscheffii, Ferrum sesquichloratum solutum = Eisenchloridlösung.

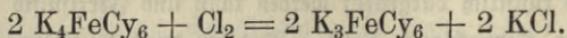
Das Eisen geht mit dem Cyan zwei Verbindungen ein: Eisencyanür oder Ferrocyanid,  $\text{FeCy}_2$ , und Eisencyanid oder Ferricyanid,  $\text{FeCy}_3$ , die besonders durch ihre Verbindungen untereinander und mit andern Cyanmetallen wichtig sind. Von diesen sind zu nennen: Ferrocyankalium, gelbes Blutlaugensalz,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{ aq.}$ ; Ferricyanalkalium, rotes Blutlaugensalz,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$ ; Ferriferrocyanid, Berlinerblau,  $\text{Fe}_4(\text{FeCy}_6)_3$ ; Ferroferricyanid, Turnbullsblau,  $\text{Fe}_3(\text{FeCy}_6)_2$ ; Nitroprussidnatrium.

**Ferrocyanalkalium,  $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{ aq.}$  (gelbes Blutlaugensalz).** Wird Eisen mit einer Lösung von Cyanalkalium erhitzt, so entsteht Ferrocyanalkalium unter Bildung von Wasserstoff und Kaliumhydroxyd. Im großen wird es aus der verbrauchten Gasreinigungsmasse hergestellt (vgl. S. 140 u. 161). Früher erhielt man es durch gelindes Glühen von Tierkohle und stickstoffhaltigen Tierstoffen (Horn- und Lederabfällen, getrocknetem Fleische, früher Blut, daher der Name) mit Pottasche und Eisenfeile. Es bildet tafelförmige, zitronengelbe Kristalle und ist nicht giftig. Wird die Lösung eines Eisenoxydulsalzes mit einer Lösung von gelbem Blutlaugensalz versetzt, so entsteht ein weißer, sich rasch bläuender Niederschlag; die Lösung eines Oxydsalzes gibt beim Zusatz einer Ferrocyanalkaliumlösung einen Niederschlag von Berlinerblau, auch bei sehr starker Verdünnung.

In der Glühhitze wirkt die Tierkohle auf die Pottasche ein; es entsteht Kalium und Schwefelkalium. Letzteres gibt seinen Schwefel an das Eisen ab, während das Kalium mit Stickstoff und Kohlenstoff Cyanalkalium bildet. Beim Auslaugen der Schmelze tritt folgende Zersetzung ein:  $6 \text{ KCy} + \text{FeS} = \text{K}_4\text{FeCy}_6 + \text{K}_2\text{S}$ .

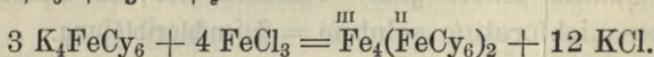
**Ferricyanalkalium,  $\text{K}_3\text{FeCy}_6$  (rotes Blutlaugensalz).** Leitet man durch die kalte Lösung von Ferrocyanalkalium Chlorgas, bis sie rot wird,

so erhält man beim Verdunsten der Lösung wasserfreie, gelbrote Kristalle von Ferricyankalium:



Mit Eisenorydulsalzen gibt das rote Blutlaugensalz einen blauen Niederschlag, Turnbullsblau, Ferriferrocyanid,  $Fe_3(FeCy_6)_2$  =  $3 FeCy_2 \cdot 2 FeCy_3$ , mit Eisenorydsalzen keinen Niederschlag, sondern nur eine Braunfärbung.

**Ferriferrocyanid**,  $Fe_4(FeCy_6)_3$  =  $4 FeCy_3 \cdot 3 FeCy_3$  (**Berlinerblau**). Es entsteht, wenn die Lösung des gelben Blutlaugensalzes mit einer Ferrisalzlösung versetzt wird:



Man wendet das Berlinerblau in der Färberei für Wolle und Baumwolle sowie in der Zeugdruckerei an; man läßt es dadurch auf der Faser entstehen, daß man die Zeuge abwechselnd in eine Lösung des gelben Blutlaugensalzes und eines Eisenorydsalzes eintaucht.

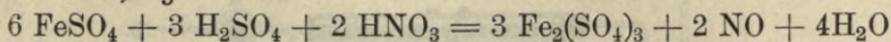
Das Berlinerblau ist durch das künstliche Ultramarin und das Anilinblau zum großen Teile verdrängt worden.

**Nitroprussidnatrium**. Durch Einwirkung von  $HNO_3$  auf die Cyanverbindungen des Eisens entsteht eine Reihe eigentümlicher Verbindungen, die man Nitroprussidverbindungen nennt. Von diesen ist das wichtigste das Nitroprussidnatrium. Es wird erhalten durch Erhitzen von Blutlaugensalz mit Salpetersäure und Sättigen der verdünnten Lösung mit kohlensaurem Natrium. Die Verbindung ist ein sehr empfindliches Reagens auf Schwefelalkalien, mit denen sie eine purpurrote Färbung gibt.

**Schwefelsaures Eisenorydul, Ferrosulfat,  $FeSO_4$**  (Eisenvitriol, Ferrum sulfuricum), entsteht beim Auflösen von Eisen oder Schwefel-eisen in verdünnter Schwefelsäure und bildet grüne, verwitterbare, in Alkohol unlösliche Kristalle von der Zusammensetzung  $FeSO_4 + 7 aq$ . Eisenvitriol wird im großen auch durch Rösten, Verwittern und Auslaugen von Schwefelkies erhalten und findet Anwendung zur Darstellung der Tinte, in der Färberei und Zeugdruckerei, in der Indigoküpe und zur Desinfektion. Eine Lösung von Ferrosulfat absorbiert reichlich Stickoryd.

**Kohlensaures Eisenorydul, Ferrokarbonat,  $FeCO_3$** , kommt als Spateisenstein und im tonigen Sphärosiderit vor. Es löst sich in kohlensäurehaltigem Wasser als saures kohlensaures Eisenorydul,  $FeH_2(CO_3)_2$ , auf und ist daher häufig Bestandteil des Brunnenwassers und besonders der eisenhaltigen Mineralwasser (Stahlwasser: Pyrmont, Bocklet, Spa u. a.).

**Schwefelsaures Eisenoxyd, Ferrisulfat,  $Fe_2(SO_4)_3$ ,** wird durch Oxydation von Ferrosulfat mit  $HNO_3$  unter Zusatz von  $H_2SO_4$  nach der Gleichung:



und durch Erhitzen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure erhalten.

**Salpetersaures Eisenoxyd, Ferrinitrat,  $Fe(NO_3)_3$ .** Mäßig konzentrierte Salpetersäure greift das Eisen an unter Bildung von  $Fe(NO_3)_3$ .

Das Eisen ist schon in vorhistorischer Zeit zu Waffen und Werkzeugen benutzt worden, tritt aber später auf als Kupfer und Bronze. Die Alten kannten nur Schmiedeeisen und Stahl. Die Gewinnung von Gußeisen ist im 16. Jahrhundert von Deutschland ausgegangen; 1721 wurde in Schlesien der erste Hochofen erbaut.

Ge-  
schicht-  
liches.

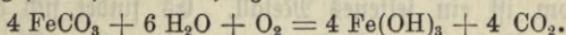
### 1. Eisenoxydulfalze oder Ferrosalze.

Reaktio-  
nen.

Die Alkalien geben einen weißen Niederschlag von Eisenhydroxyd, der sich sofort oxydiert, schmutziggrün und braunrot wird.

$AmSH$  gibt in neutralen und alkalischen Lösungen schwarzes  $FeS$ .

Kohlensäure Alkalien fällen weißes  $FeCO_3$ , das aber bald in rotbraunes  $Fe(OH)_3$  übergeht nach der Gleichung:



Ferrocyanium gibt einen weißen Niederschlag, der sich sofort bläut.

Ferricyanidium fällt Turnbullsblau.

Gerbsäure gibt in ganz reinen Oxydulfalzen keinen Niederschlag.

### 2. Eisenoxydsalze oder Ferrisalze.

Die Alkalien fällen rotbraunes  $Fe(OH)_3$ , das in  $AmOH$  unlöslich ist.

Kohlensäure Alkalien fällen hellrotes Eisenoxydhydrat.

$AmSH$  gibt in neutralen und alkalischen Lösungen  $FeS$  neben  $S$ .

Kaliumeisencyanür färbt Berlinerblau.

Kaliumeisencyanid gibt keinen Niederschlag, sondern färbt braun.

Gerbsäure und Galläpfeltinktur geben einen blauschwarzen Niederschlag.

Essigsaures Kalium gibt in neutralen Lösungen blutrotes essigsaures Eisenoxyd.

Rhodankalium färbt saure Lösungen blutrot, indem sich in Wasser lösliches, rotes Ferrirhodanid,  $Fe(CyS)_3$ , bildet.

### Versuche.

1. Anlassen einer Stricknadel von Stahl.
2. Darstellung des  $Fe$  durch Reduktion des  $Fe_2O_3$  mit  $H$  (Fig. 133, S. 234).
3. Darstellung der grünen Boraxperle mit  $FeO$ .
4. Darstellung des  $Fe_2O_3$  durch Glühen von  $FeSO_4$ . Eisenvitriol wird, um die Kristalle unzerstört zu erhalten, unter Alkohol aufbewahrt.
5. Darstellung des  $FeCl_3$  und Lösen in Äther und Alkohol. Entfärbung durch Einwirkung von Sonnenstrahlen.
6. Darstellung der Linte (von gerbsaurem Eisenoxyd).
7. Färben eines Baumwollenläppchens mit Eisenvitriol und Galläpfelextrakt.
8. Oxydation des  $FeSO_4$  in schwefelsaurer Lösung mit  $HNO_3$  unter Erhitzen.
9. Eintauchen von  $Fe$  in konzentrierte  $HNO_3$  und in verdünnte.

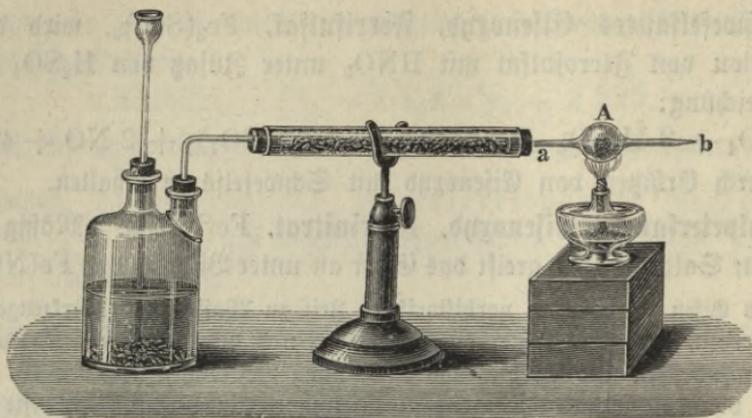


Fig. 133.

10. Darstellung von FeS.
11. Färben eines baumwollenen Läppchens mit Berlinerblau.
12. Ausführung der Reaktionen.

### 3. Chrom, Chromium, Cr = 51,61.

Das Chrom ist ein seltenes Metall. Es findet sich besonders im Chromeisenstein,  $\text{FeCr}_2\text{O}_4 = \text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ , einer dem Magneteisenstein isomorphen Verbindung, die in Amerika und Norwegen vorkommt. Man erhält das Chrom durch Glühen von Chromchlorid mit Natrium oder mit Magnesiumpulver oder durch Reduktion von Chromoxyd mittels Aluminiumpulvers (vgl. S. 201) als ein hellgraues, kristallinisches, sehr schwer schmelzbares Pulver, das sich in  $\text{HCl}$  und in  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , aber nicht in  $\text{HNO}_3$  löst. Sein spezifisches Gewicht ist 6,8. Wegen seiner farbenreichen Verbindungen ist es nach dem griechischen Wort  $\chi\rho\acute{\omega}\mu\alpha$ , Farbe, benannt worden.

Moissan hat (1894) zuerst größere Mengen Chrom durch Reduktion von Chromoxyd mit Kohle im elektrischen Ofen dargestellt. Das sorgfältig gereinigte Metall zeigte das spez. G. 6,92 und war nicht magnetisch. Es schmolz nicht im Knallgasgebläse; erst im elektrischen Ofen ging es in eine Flüssigkeit von dem Aussehen und der Beweglichkeit des Quecksilbers über. Durch  $\text{KNO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  wurde das Metall bei Rotglut rasch oxydiert. An feuchter Luft oxydiert sich reines Chrom oberflächlich.

Die Oxydul- oder Chromverbindungen, in denen das Chromatom zweiwertig auftritt, sind sehr unbeständig und gehen leicht in die Oxyd- oder Chromverbindungen über, in denen das Chromatom dreiwertig erscheint.

#### Verbindungen.

Chromoxydul,  $\text{CrO}$ , ist nicht bekannt.

Chromhydroxydul,  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , wird durch Kalilauge aus einer Lösung von  $\text{CrCl}_2$  als braungelber Niederschlag gefällt, der beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Wasserstoff in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  übergeht.

**Chromhydroxyd**,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , wird aus der Lösung eines alkalifreien Chromisalzes durch Ammoniak als grau-grüner Niederschlag gefällt. Durch Glühen geht es in grünes **Chromoxyd**,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , über, das in Säuren nicht mehr löslich ist.

$\text{Cr}(\text{OH})_3$  ist eine schwache Basis, die sich starken Basen gegenüber wie eine Säure verhält und nicht im Stande ist, mit schwachen Säuren, wie Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, Salze zu bilden (vgl. Aluminiumhydroxyd, S. 203). Der grau-grüne Niederschlag, den man aus der Lösung eines Chromisalzes durch Kali- (oder Natron-)Bauge erhält, ist alkalihaltig und löst sich im Überschusse des Fällungsmittels, indem  $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{OK}$  entsteht.]

Man benutzt  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in der Porzellanmalerei und zum Grünfärben von Glas. Es findet sich im Chromeisenstein  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ .

**Chromtrioxyd** oder **Chromsäure-Anhydrid**,  $\text{CrO}_3$ , wird aus einer gesättigten Lösung von doppelchromsaurem Kalium durch Zusatz von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in schönen roten Kristallnadeln ausgeschieden, die auf einem Drahtneze oder auf einer Gipsplatte von der anhängenden Lösung befreit werden. Von der entsprechenden Säure,  $\text{H}_2\text{CrO}_4$ , sind Salze, die sog. **Chromate**, bekannt, während die Säure selbst nicht dargestellt werden konnte.

**Chromchlorür**, **Chromchlorid**,  $\text{CrCl}_2$ . **Chromchlorid**, **Chromichlorid**,  $\text{CrCl}_3$ . Wenn ein Gemenge von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Kohle im Chlorstromer erhitzt wird, so entstehen rote Kristallblättchen von  $\text{CrCl}_3$ ; beim Erhitzen an der Luft gehen sie unter Abgabe von Chlor in  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  über.  $\text{CrCl}_2$  erhält man durch Erhitzen von  $\text{CrCl}_3$  im Wasserstoffstrome oder durch Erhitzen von Chrom im Chlorwasserstoffstrome. Aus der Lösung von  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  in  $\text{HCl}$  scheiden sich beim Verdunsten grüne Kristalle von  $\text{CrCl}_2 + 6 \text{ aq.}$  ab.

Aus einer Lösung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  erhält man die grüne Lösung des Chlorids durch Erhitzen mit  $\text{HCl}$  und Alkohol, die blaue des Chlorürs, eines Absorptionsmittels für Sauerstoff, durch Zusatz von  $\text{HCl}$  und Zinkstaub.

Die unbeständigen Chromoxydsalze sind von geringer Wichtigkeit; von den Chromoxydsalzen ist das wichtigste

**Chromalaun**, **Kalium-Chromisulfat**,  $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 24 \text{ aq.}$  Man erhält diese Verbindung, wenn man in eine mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzte Lösung von Kaliumdichromat,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , Schwefeldioxyd einleitet.

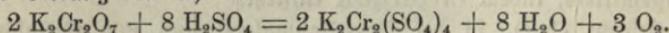
Chromalaun ist eine dem Alaun isomorphe Verbindung und kristallisiert in violetten, regulären Oktaedern. An die Stelle des Aluminiums in dem gewöhnlichen Alaun ist Chrom getreten (siehe S. 204). Alkohol fällt das Salz aus seiner Lösung. Wird die Lösung des Chromalauns gekocht, so bildet sich grünes, basisches Chromisulfat.

Chromsaure Salze oder Chromate.

**Einfach chromsaures Kalium**, **Kaliumchromat**,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , erhält man in gelben, rhombischen Pyramiden durch Zusatz von Pottasche zu einer Lösung des Dichromats und Eindampfen.

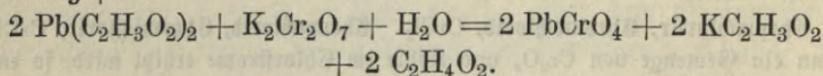
**Zweifach chromsaures Kalium, Kaliumdichromat,  $K_2Cr_2O_7$ ,** wird im großen dargestellt, indem man gemahlene Chromeisenstein mit Pottasche und Salpeter glüht. Aus der Schmelze wird mit Wasser das entstandene  $K_2CrO_4$  ausgezogen und die Lösung mit  $HNO_3$  versetzt, wodurch  $K_2Cr_2O_7$  entsteht. Beim Eindampfen scheidet sich letzteres in roten Kristallen ab, während Kalisalpeter in der Mutterlauge bleibt.  $K_2Cr_2O_7$  ist giftig.

Wird das gepulverte Salz mit Schwefelsäure erwärmt, so entweicht Sauerstoff unter Bildung von Chromalaun:



In neuerer Zeit wird das leichter lösliche **Natriumdichromat,  $Na_2Cr_2O_7$ ,** im großen dargestellt, das als Ausgangsmaterial für die meisten übrigen Chrompräparate dient.

**Chromsaures Blei, Bleichromat,  $PbCrO_4$ .** Die Lösung eines Bleisalzes, z. B. des essigsauren Bleis, mit einer Lösung von doppeltchromsaurem Kalium versetzt, gibt einen schönen gelben Niederschlag von  $PbCrO_4$ , der unter dem Namen Chromgelb als Farbe Anwendung findet:



Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin in dem Chromgelb des Urales entdeckt.

### 1. Chromoxydsalze oder Chromisalze.

Die Alkalien fällen graugrünes  $Cr(OH)_3$ , löslich in KOH, die kohlen-sauren Alkalien basisches Chromcarbonat, löslich im Überschuße des Fällungs-mittels.  $H_2S$  gibt keinen Niederschlag. Die Boraxperle wird smaragdgrün gefärbt. Mit Salpeter geben die Chromverbindungen eine gelbe Schmelze von Kaliumchromat.

### 2. Chromsaure Salze oder Chromate.

Essigsaures Blei fällt gelbes  $PbCrO_4$ .

$BaCl_2$  fällt gelbes  $BaCrO_4$ .

$Hg_2(NO_3)_2$  gibt ziegelrotes  $Hg_2CrO_4$ .

$AgNO_3$  fällt rotbraunes  $Ag_2CrO_4$ , leicht löslich in AmOH und  $HNO_3$ .

$H_2S$  und AmSH fällen graugrünes  $Cr(OH)_3$ .

Die Boraxperle wird smaragdgrün gefärbt.

Fügt man zur angeäuerten Lösung eines Chromates Wasserstoffsuperoxyd, so färbt sich die rote Lösung dunkelblau. Gießt man dann Äther hinzu und schüttelt um, so nimmt dieser den die Blaufärbung bewirkenden Körper (Chromsäure,  $HCrO_3$ , deren Anhydrid  $Cr_2O_3$  ist) auf und färbt sich schön blau. Die Lösung ist jedoch sehr unbeständig und zerfällt sich schon bald unter Sauerstoffentwicklung.

### Versuche.

1. Darstellung von  $Cr(OH)_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $CrO_3$  sowie des Chromalauns.
2. Tropft man Weingeist auf Kristalle von  $CrO_3$ , so tritt Entzündung ein, und es entsteht grünes  $Cr_2O_3$ .

3. Färben eines Bämpchens mit Chromgelb durch Eintauchen in eine Lösung von essigsaurem Blei und alsdann in eine Lösung von  $K_2Cr_2O_7$ .
4. Ausführung der Reaktionen.
5. Darstellung von Sauerstoff aus  $K_2Cr_2O_7$  und  $H_2SO_4$ .

#### 4. Kobalt, Cobaltum, Co = 58,53.

Das Kobalt findet sich gebiegen nur im Meteoreisen. Die wichtigsten Erze sind: Arsenkobalt,  $Co_2As_3$ , Speiskobalt,  $CoAs_2$ , Glanzkobalt,  $CoAsS$ , Kobaltblüte,  $Co_3As_2O_8 + 8H_2O$ . Sie werden geröstet, gepulvert und mit saurem Calciumsulfat erhitzt. Das entstandene lösliche schwefelsaure Kobaltoxydul wird mit Wasser ausgezogen. Sollte die Lösung noch Kupfer und Wismut enthalten, so werden diese Metalle mit  $H_2S$  gefällt. Bei Zusatz von saurem oxalsaurem Kalium fällt schwach rosenrotes oxalsaures Kobaltoxydul nieder, das beim Glühen unter Luftabschluß das Kobaltmetall liefert.

Das Kobalt hat eine rötlich stahlgraue Farbe, ist schmiedbar und magnetisch. In Salpetersäure ist es leicht löslich. Spez. G. = 8,5. Es findet in der Technik keine Anwendung. Die gerösteten Kobalterze, die fast immer Nickel enthalten, nennt man Zaffer oder Safflor. Eigen-  
schaften.

Das Kobalt hat seinen Namen von Kobold, Berggeist. In früherer Zeit glaubten sich die Bergleute bei der Auffindung von Kobalterzen, die bei einem vielversprechenden Außern doch keine Verwendung und somit keinen Wert hatten, von den Kobolden geneckt.

Die gewöhnlichen Salze des Kobalts sind die Oxydul- oder Kobaltosalze des zweiwertigen Atoms Co. Sie sind sehr beständig und mit den Ferroverbindungen meist isomorph. Die Oxyd- oder Kobaltisalze mit dreiwertigem Atome Co sind sehr unbeständig, und das Oxyd  $Co_2O_3$  hat nur schwach basische Eigenschaften.

#### Verbindungen.

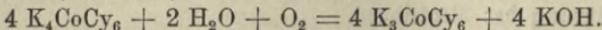
Aus Kobaltsalzen fällen Alkalien einen blauen Niederschlag, der violett und dann rosenrot wird. Bei Luftabschluß dargestellt, ist die rote Verbindung  $Co(OH)_2$ ; an der Luft färbt sie sich unter Oxydation braun. Bei Luftabschluß erhitzt, geht sie in hellbraunes Kobaltoxydul,  $CoO$ , über.

Beim gelinden Glühen von  $Co(NO_3)_2$  hinterbleibt Kobaltoxyd,  $Co_2O_3$ , als dunkelbraunes Pulver.

**Kobaltchlorür, Kobaltchlorid,  $CoCl_2$ .** Die Lösung von  $Co(OH)_2$  in Salzsäure gibt bei vorsichtigem Abdampfen rosenrote Kristalle von wasserhaltigem Kobaltchlorür,  $CoCl_2 + 6aq$ . Wird diesem Salze durch Erwärmen das Wasser entzogen, so wird es blau; beim Erkalten verschwindet die blaue Farbe durch Aufnahme von Wasser wieder. (Sympathetische Tinte.)

**Kobaltcyanür, Kobaltocyanid,  $CoCy_2$ .** Aus der Lösung eines Kobaltsalzes fällt Cyankalium rotbraunes Kobaltocyanid,  $CoCy_2$ , das sich jedoch im Überschusse des Fällungsmittels zu Kobaltocyankalium,  $K_4CoCy_6$ , löst. Bekteres verwandelt

sich durch Oxydation an der Luft in **Kobaltcyanfalfium**,  $K_3CoCy_6$ , das mit **Ferrichanfalfium** isomorph ist:



**Salpeterfaures Kobaltorydul, Kobaltonitrat**,  $Co(NO_3)_2$ . Kobalt oder Kobaltorydul wird in verdünnter  $HNO_3$  gelöst; die Lösung liefert beim vorsichtigen Verdampfen rote, zerfließliche Kristalle von  $Co(NO_3)_2$ . Befeuchtet man Tonerde mit der Lösung dieses Salzes, so entsteht beim Erhitzen eine schöne blaue Masse, das **Thénards- oder Seidener Blau**. Man benutzt es daher zur Erkennung der Tonerde. Zinkoryd, in gleicher Weise behandelt, wird grün gefärbt (das **Rinmannsche Grün**).

**Niesselsaures Kalium-Kobaltorydul, Kalium-Kobaltfififat**. Geröstete Kobalterze werden in Tiegeln mit Quarz und Pottasche zusammengeschnolzen. Das geschnolzene blaue Glas, die **Smalte**, wird in Wasser geworfen, gemahlen und geschlümmt. Bei dem Schnelzen der Smalte sammelt sich am Boden des Tiegels eine Masse, die Nickel und die andern vorhandenen Metalle enthält, den Namen **Kobaltspeife** hat und zur Gewinnung von Nickel benutzt wird. Die Smalte sowie auch das **Thénards-Blau** und das **Rinmannsche Grün** finden Anwendung zum Färben des Glases und des Porzellans, da das Kobaltorydul feuerbeständig ist. Die Smalte wird auch zum Färben des Papiers und als **Waschblau** (bei weißem Zeuge) benutzt. Die Smaltehütten nennt man **Blaufarbenwerke**.

**Ge-** Kobalt wurde 1733 von Brand entdeckt, jedoch erst etwa hundert Jahre  
**schicht-** später von Wöhler und Liebig rein dargestellt.  
**liches.**

**Reaktio-** KOH und NaOH geben einen blauen Niederschlag, der beim Kochen der  
**nen.** Flüssigkeit in rosenrotes Hydroxydul,  $Co(OH)_2$ , übergeht.

AmOH gibt einen blauen Niederschlag, der sich im Überschusse mit brauner Farbe löst.

HAmS fällt schwarzes  $CoS$ .

Gelbes Blutlaugensalz fällt hellgrünes Kobalt-Ferrocyanid.

Rotes Blutlaugensalz fällt braunrotes Kobalt-Ferrichanid.

Oxalsäure und faures oxalsaures Kalium fällen schwach rosenrotes oxalsaures Kobaltorydul.

Salpetrigsaures Kalium fällt aus einer mit Essigsäure stark angesäuerten Kobaltorydulsalzlösung einen gelben kristallinischen Niederschlag von Kaliumkobaltnitrit,  $K_3 \cdot Co(NO_2)_6 + xH_2O$ . Diese Reaktion dient in der Analyse zur Trennung von Kobalt und Nickel.

Die Boraxperle wird blau gefärbt.

#### Verfuche.

1. Man schreibt mit einer verdünnten Lösung von  $CoCl_2$  auf ein Blatt Papier; beim Erwärmen erscheinen die Schriftzüge in blauer Farbe. Beim Erkalten verschwindet die Farbe wieder, wenn die Temperatur nicht zu hoch war.

2. Die Bötrohrverfuche mit Maun und  $ZnO$ , mit Anwendung der Lösung von  $Co(NO_3)_2$ .

3. Ausführung der Reaktionen.

### 5. Nickel, Niccolum, Ni = 58,24.

Das wichtigste Nickel Erz war früher der KupfERNickel, NiAs. (Wegen seiner kupferroten Farbe vermuteten die Bergleute darin Kupfer; als sie sich getäuscht fanden, gaben sie ihm den Schimpfnamen KupfERNickel, daher auch der Name des Metalls.) Die Haupterze zur Nickelgewinnung sind jetzt der Garnierit, ein Silikat, das in Neukaledonien in großen Mengen gefunden wird, und nickelhaltige Magnet- und Schwefelkiese (Kanada und Norwegen). Sodann sind noch zu nennen: Nickelglanz, NiAsS, und Haarkies, NiS. Gediegen findet sich Nickel in dem Meteorereisen.

Vorkommen.

Die Gewinnung von metallischem Nickel geschah früher ausschließlich durch Röst- und Schmelzoperationen, durch die Nickel, Kobalt und Kupfer als Arsenide und Sulfide in einem Stein oder einer Speise angesammelt werden, während das Eisen durch Verflüchtung ausgeschieden wird. Durch Schmelzen mit Quarzsand erhält man Smalte und eine kobaltfreie Speise; diese liefert durch Rosten unreines Nickelhydroxid, das man mit Kohle reduzieren kann. Ein reineres Produkt wird durch Scheidung auf nassem Wege erhalten; man stellt ebenfalls zuerst einen Stein dar, der reich an Nickel und Kobalt ist, röstet ihn und löst die Oxide in Salzsäure oder Schwefelsäure auf. Große Mengen von Nickel werden jetzt elektrolytisch gewonnen.

Gewinnung.

Das Nickel ist fast silberweiß, stark glänzend, magnetisch und läßt sich zu dünnem Bleche auswalzen und zu feinem Drahte ausziehen. Es ist schmiedbar und schweißbar, schmilzt bei 1450° und löst sich leicht in verdünnter HNO<sub>3</sub>. Sein spez. G. beträgt 8,9.

Eigenschaften.

Das Nickel wird fast nur als Metall und namentlich in Legierungen angewandt, z. B. im Neusilber oder Argentan, bestehend aus 60% Cu, 30% Zn und 10% Ni, in neuerer Zeit auch zum Vernickeln anderer Metalle. Auch als Münzmetall findet das Nickel eine ausgedehnte Verwendung: Nickelmünzen aus 25% Ni und 75% Cu werden seit 1860 in Belgien, seit 1866 in Nordamerika, seit 1872 in Brasilien, seit 1873 in Deutschland, Münzen aus reinem Nickel neuerdings in der Schweiz hergestellt. In der Elektrotechnik dienen Nickellegierungen, wie Konstantan, Patentnickel, Nickelin und Manganin (siehe die Legierungen des Kupfers) ihrer geringen elektrischen Leitfähigkeit wegen zur Herstellung von Stromwiderständen. Am bedeutsamsten ist jedoch die Verwendung des Nickels in der Eisenindustrie zur Bereitung des Nickelstahls (siehe S. 228), der in der Schiffsbautechnik und auch für den Automobilbau eine große Rolle spielt.

Anwendung.

Die Weltproduktion an Nickel belief sich im Jahre 1911 auf 24 500 t im Werte von 78,5 Millionen Mark.

Statistisches.

Die Nickelsalze entsprechen sämtlich dem Nickelhydroxid, NiO.

### Verbindungen.

$\text{Ni}(\text{OH})_2$ , **Nickelhydroxydul**, wird aus Nickelosalzen durch Alkalien als grüner Niederschlag gefällt. Bei Glühen geht es in

$\text{NiO}$ , **Nickelorydul**, über.

$\text{Ni}_2\text{O}_3$ , **Nickeloryd**, durch Glühen von  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  an der Luft erhalten, bildet keine entsprechenden Salze; es löst sich in  $\text{HCl}$  unter Entwicklung von Chlor, in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  unter Abscheidung von Sauerstoff.

**Nickelchlorür**, **Chlornickel**,  $\text{NiCl}_2$ , wird dargestellt durch Glühen von Nickel in einem Ströme von  $\text{Cl}$  oder durch Lösen von  $\text{Ni}$  in  $\text{HCl}$ . Beim Abdampfen erhält man grüne Kristalle von  $\text{NiCl}_2 + 6 \text{ aq.}$ , die beim Erwärmen gelb werden.

**Ge-**  
**schicht-**  
**liches.** Das Nickel wurde 1751 von Cronstedt in einem Erze aus den Kobaltgruben von Felsingland entdeckt; aber erst 1804 gelang es Richter, das Metall rein darzustellen.

**Reaktio-**  
**nen.** Aus Nickelosalzlösungen fallen Alkalien grünes  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , das in  $\text{AmOH}$  mit rötlichblauer Farbe löslich ist; kohlen-saure Alkalien fällen hellgrünes Nickelkarbonat; gelbes Blutlaugensalz einen hellgrünen Niederschlag; rotes Blutlaugensalz einen gelbgrünen Niederschlag; Schwefelammonium schwarzes  $\text{NiS}$ ; Oxalsäure und Keesalze grünes, oxalsaures Nickel, das sich beim Stehen allmählich ausscheidet.

Der Hauptunterschied zwischen  $\text{Co}$  und  $\text{Ni}$  besteht darin, daß  $\text{Ni}$  keine den Blutlaugensalzen entsprechenden Cyanverbindungen bildet, daß ferner die dem Kaliumkobaltinitrit entsprechende Nickelverbindung fehlt, und daß endlich  $\text{Ni}$  Glasflüsse blaßgrün färbt.

### Versuche.

1. Man schreibt mit der schwachgrünen Lösung des  $\text{NiCl}_2$  auf Papier und erwärmt, dann erscheint die Schrift gelb. Ein Gemenge von  $\text{CoCl}_2$  und  $\text{NiCl}_2$  wird beim Erhitzen grün. Malt man mit diesem Gemenge das Laub und Gras einer Sandschafst, so ist bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig wahrzunehmen; erst beim Erwärmen tritt die Sandschafst deutlicher hervor.

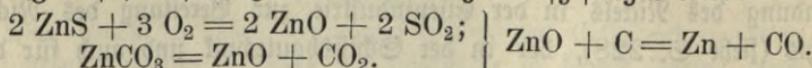
2. Ausführung der Reaktionen.

### b) Zweiwertige.

#### 1. Zink, Zincum, $\text{Zn} = 64,88$ .

Die wichtigsten Zinkerze sind: Zinkblende,  $\text{ZnS}$ ; edler Galmei oder Zinkspat,  $\text{ZnCO}_3$ ; gewöhnlicher Galmei oder Kieselszinkerz,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{aq.}$

**Dar-**  
**stellung.** Die Erze werden geröstet, und das dabei erhaltene Röstgut (Zinkoryd) wird mit Kohle in tönernen Röhren oder Muffeln reduziert, wobei das Zink sich verflüchtigt und in Vorlagen aufgefangen wird:



Da die Vorlagen im Anfange noch kühl sind, so verdichten sich die überdestillierenden Zinkdämpfe sofort zu festem, fein verteiltem Metall, dem sog. Zinkstaub, der als kräftiges Reduktionsmittel vielfache Anwendung findet; später sammelt sich dann das Zink in flüssiger Form an.

Neuerdings wird Zink auch durch Elektrolyse einer Lösung von  $ZnSO_4$ , das man durch Rösten von  $ZnS$  bei niedriger Temperatur gewinnt, sowie auch durch Elektrolyse einer Lösung von  $ZnCl_2$  dargestellt.

Das Zink hat bläulichweiße Farbe und starken Metallglanz. Es schmilzt bei  $433^\circ C$  und siedet bei  $920^\circ C$ . Das gegossene Metall hat ein kristallinisches, grobblättriges Gefüge und ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde. Zwischen  $100^\circ C$  und  $150^\circ C$  wird es dehnbar, bei  $200^\circ$  wieder so spröde, daß man es im Mörser pulvern kann. Spez. G. = 6,9. Der Luft ausgesetzt, überzieht sich das Zink mit einer Schicht von kohlensaurem Zink, die das darunterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Harte Brunnenwasser wirken nicht auf Zink, selbst bei größerem Gehalt an Chloriden und Sulfaten. In starker Glühhitze verwandelt sich das Zink in Dampf, der, entzündet, mit bläulichweißer Flamme verbrennt. In verdünnter Säure ( $HCl$  und  $H_2SO_4$ ) löst sich das Zink, indem es an die Stelle des freiwerdenden Wasserstoffs tritt. Wegen seiner Leichtschmelzbarkeit, Haltbarkeit und Billigkeit hat das Zink eine ausgedehnte Verwendung gefunden, z. B. zu Dachbedeckungen, Dachrinnen, Eimern, Schildern usw., ferner statt des Eisens zu Fußgegenständen (z. B. Ornamenten, Statuen usw.).

Eigen-  
schaften.Anwen-  
dung.

Auch benutzt man das Zink zum Überziehen von Eisenblech („galvanisiertes Eisen“). Von den Legierungen, die das Zink eingeht, sind die wichtigsten: Messing, Bronze, Tombak, Mannheimer Gold, Talmigold ( $Zn, Cu$ ), Neusilber, Packfong, Chinasilber, Arsenide, Chromosmetall ( $Zn, Cu, Ni$ ).

Die Molekeln des Zinkdampfes enthalten bei  $1320^\circ$  nur je ein Atom, da seine auf Wasserstoff bezogene Dichte gleich dem halben Atomgewichte ist.

Im Deutschen Reiche wurden 1911 699 970 t Zinkerze im Werte von 49,3 Millionen Mark gefördert, wovon auf Oberschlesien 571 745 t entfielen; an Zink wurden 235 776 t im Werte von 114,4 Millionen Mark bereitet. Die gesamte Zinkproduktion der Erde betrug in demselben Jahre 895 400 t im Werte von 453 Millionen Mark.

Statisti-  
sches.

### Verbindungen.

**Zinkoxyd**,  $ZnO$  (Zincum oxydatum), wird durch Glühen von Zink im Schmelztiegel und durch Verbrennen von Zinkdampf dargestellt und entsteht auch beim Erhitzen von kohlensaurem Zink. Es bildet eine in der Kälte weiße, in der Hitze gelbe, lockere, leichte Masse (Lana philosophica). Aus der Lösung eines Zinksalzes fällen  $KOH$ ,  $NaOH$  und  $NH_4(OH)$  einen weißen Niederschlag von  $Zn(OH)_2$ , Zinkhydroxyd, der sich jedoch im Überschuße des Fällungsmittels wieder löst; das schwach basische Zinkhydroxyd verhält sich nämlich starken Basen gegenüber wie eine Säure (ähnlich wie Aluminiumhydroxyd und Bleihydroxyd) und bildet mit ihnen lösliche Salze (Zinkate):  $Zn(OH)_2 + 2 KOH = Zn(OK)_2 + 2 H_2O$ . Durch Erhitzen von  $Zn(OH)_2$  erhält man  $ZnO$ .

Zink-  
weiß.

Das ZnO wird unter dem Namen Zinkweiß als Anstrichfarbe angewandt und im großen dargestellt. Man erhitzt Zink in Retorten, wie sie bei der Leuchtgasfabrikation in Gebrauch sind, bis es Dämpfe ausstößt, die bei ihrem Austritte aus den Retorten einen auf 300° erhitzten Luftstrom treffen und durch diesen verbrannt werden. Das so erhaltene Zinkweiß hat dieselbe Deckkraft wie das Bleiweiß und den Vorzug, daß seine Bereitung nicht nachteilig ist für die Gesundheit der Arbeiter, und daß der damit bereitete Anstrich nicht durch H<sub>2</sub>S geschwärzt wird.

**Schwefelzink, Zinksulfid, ZnS.** Die Zinkblende, ein Mineral von der Zusammensetzung ZnS, ist gelb bis dunkelbraun durch Beimengungen, z. B. von Schwefeleisen; sie kristallisiert in Formen des regulären Systems. Aus einer Lösung von essigsaurem Zink fällt H<sub>2</sub>S weißes ZnS; AmSH erzeugt in den Auflösungen aller Zinksalze einen weißen Niederschlag von ZnS.

**Chlorzink, Zinkchlorid, ZnCl<sub>2</sub>** (Zincum chloratum), entsteht durch Erhitzen von Zink in trockenem Chlorgase. Das in der Vorlage sich ansammelnde Chlorzink erstarrt zu einer weißlich durchscheinenden Masse, die man früher Zinkbutter nannte. Auch beim Lösen von Zn in HCl entsteht ZnCl<sub>2</sub>. Das Salz zieht aus der Luft begierig Feuchtigkeit an und zerfließt. Man benutzte es zum Imprägnieren der hölzernen Eisenbahnschwellen. Eine konzentrierte Lösung von Chlorzink und Salmiak findet als Lötlösung Anwendung.

**Schwefelsaures Zink, Zinksulfat, ZnSO<sub>4</sub>** (Zinkvitriol, Zincum sulfuricum), wird wegen seiner Anwendung in den Rattendruckereien, bei der Bereitung von Firnis und als Arzneimittel (Augenwasser) im großen dargestellt durch Rösten und Auslaugen blendehaltiger Erze. Durch Lösen von Zn in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man ebenfalls ZnSO<sub>4</sub>. Die Kristalle, von der Zusammensetzung ZnSO<sub>4</sub> + 7 aq., sind groß, durchsichtig, in Wasser leicht löslich. Beim Glühen zerfällt der Zinkvitriol, indem SO<sub>2</sub> und O entweichen und ZnO zurückbleibt.

**Kohlensaures Zink, Zinkcarbonat, ZnCO<sub>3</sub>,** kommt als Zinkspat und Galmei vor und wird künstlich dargestellt durch Fällung eines Zinksalzes mit einem kohlensauren Alkali als ein weißer Niederschlag, der außerdem Zn(OH)<sub>2</sub> enthält.

**Ge-  
schicht-  
liches.  
Reaktio-  
nen.** Paracelsus entdeckte im 16. Jahrhundert das Metall und nannte es Zink von Zinken oder Zacken, da es sich in den Reduktionsöfen zackenförmig ansetzt. Die Zinksalze sind farblos, wenn die Säure farblos ist. Sie besitzen einen unangenehmen, metallischen Geschmack. Sie wirken brechenenerregend und sind giftig. Alkalien fällen weißes Zn(OH)<sub>2</sub>, das im Überschuße des Fällungsmittels löslich ist.

K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> geben weißes ZnCO<sub>3</sub> mit Zn(OH)<sub>2</sub>.

Am<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> fällt weißes ZnCO<sub>3</sub> mit Zn(OH)<sub>2</sub>, löslich im Überschuße.

H<sub>2</sub>S gibt weißes ZnS in einer neutralen, einer alkalischen oder in der essigsauren Lösung, AmSH weißes ZnS, unlöslich in KOH und in Essigsäure.

Blutlaugensalz gibt einen weißen Niederschlag.

Wird ZnO mit  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  vor dem Bötrohre geglüht, so entsteht eine schön grüne, ungeschmolzene Masse (Kinmanns Grün).

#### Versuche.

- |                                   |                                      |
|-----------------------------------|--------------------------------------|
| 1. Verbrennen von Zink.           | 3. Darstellung des $\text{ZnCl}_2$ . |
| 2. Darstellung des $\text{ZnO}$ . | 4. Ausführung der Reaktionen.        |

### 2. Cadmium, Cadmium, Cd = 111,6.

Das Cadmium ist fast stets Begleiter des Zinks. Da es flüchtiger ist als Zink, so geht es bei der Zinkdestillation zuerst über. Man benutzt daher den zuerst übergehenden Teil nur zur Gewinnung des Cadmiums. Es ist ein seltenes, weißes Metall, das bei der Revision einer Apotheke im Jahre 1817 entdeckt wurde, indem ein gelber Niederschlag mit  $\text{H}_2\text{S}$  in pharmazeutischen Präparaten die Gegenwart von Schwefelarsen vermuten ließ. Spez. G. = 8,6. Beim Erhitzen entzündet es sich wie das Zink und verbrennt mit brauner Flamme zu braunem Cadmiumoxyd. Mit Pb, Sn und Bi bildet es die Woodssche Legierung (4 G. The Bi, 2 G. The Pb, 1 G. The Sn und 1 G. The Cd), die schon bei  $70^\circ$  schmilzt. Mit Sauerstoff verbindet es sich zu braunem  $\text{CdO}$ , während  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  weiß ist.

Das Volumgewicht des Cadmiumdampfes ist bei  $1040^\circ$  annähernd gleich 56; seine Molekeln sind also einatomig.

Das Cadmium findet in seinen leicht schmelzbaren Legierungen Verwendung bei den Sicherheitsventilen der Dampfkessel. Schwefelcadmium wird als gelbe Farbe viel benutzt. Cadmiumamalgam dient zum Plombieren der Zähne.

Im Deutschen Reich wurden 1900 13 533 kg Cadmium im Werte von 82 000 Mark, 1902 12 825 kg im Werte von 71 000 Mark, 1905 24 568 kg im Werte von 148 000 Mark gewonnen.

Aus Cadmiumlösungen fällen Alkalien weißes  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , löslich in Ammoniakwasser; kohlen saure Alkalien weißes  $\text{CdCO}_3$ ; Schwefelwasserstoff, selbst bei großem Überschusse von Säuren, zitronengelbes  $\text{CdS}$ , nicht löslich in  $\text{KOH}$ ,  $\text{AmOH}$  und  $\text{AmSH}$ ; Blutlaugensalz einen weißen Niederschlag, unlöslich in  $\text{KOH}$ .

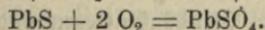
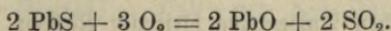
#### Versuche.

1. Schmelzen der Woodsschen Legierung in siedendem Wasser.
2. Ausführung der Reaktionen (man bedient sich einer Lösung von  $\text{CdSO}_4$ ).

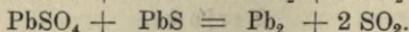
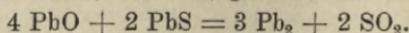
### 3. Blei, Plumbum, Pb = 205,55.

Die wichtigsten Bleierze sind: Bleiglanz,  $\text{PbS}$ , in bleigrauen, glänzenden Würfeln kristallisierend, häufig mit Silbergehalt; Weißbleierz,  $\text{PbCO}_3$ .

1. Die Röstarbeit. Bleiglanz, das am häufigsten vorkommende Bleierz, wird in einem Flammenofen bei Luftzutritt geröstet und zum Teil in Bleioxyd,  $\text{PbO}$ , und in schwefel saures Blei,  $\text{PbSO}_4$ , umgewandelt, wobei  $\text{SO}_2$  entweicht:

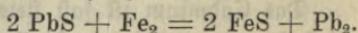


Hat sich eine hinreichende Menge von  $PbO$  und  $PbSO_4$  gebildet, so werden die Arbeitsöffnungen geschlossen, und es beginnt ein zweites Erhitzen bei Luftabschluß, wodurch das Metall, Werkblei, gewonnen wird:



2. Die Niederjächlarbeit wird in Schächlöfen (Fig. 134, 135 u. 136) vorgenommen. Man schmilzt Bleiglanz mit Eisengranalien (geförntem Eisen)

zusammen. Das Eisen entzieht dem  $PbS$  in hoher Temperatur den Schwefel:



Enthält das Werkblei Silber, so scheidet man letzteres durch einen Hüttenprozeß aus, den man das Abtreiben nennt. Durch Erhitzen unter Luftzutritt wird das Blei oxydiert, wobei das Silber un verändert bleibt. Das oxydierte Blei, Bleiglätte, ist schmelzbar und wird von Zeit zu Zeit abgelassen. Das Abtreiben wird auf dem Treiberde (Fig. 137), einem Flammenofen mit rundem, kesselförmig vertieftem, porösem Herde, der einen Teil der Glätte aufnimmt,

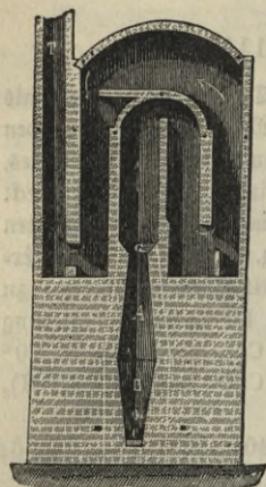


Fig. 134.

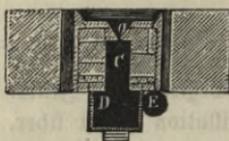


Fig. 135.

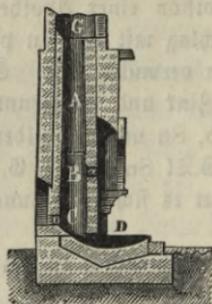


Fig. 136.

vorgenommen.

Eigen-  
schaften.

Das Blei ist bläulichgrau, stark glänzend, sehr weich und abfärbend. Es läßt sich zu dünnen Blättern auswalzen, auch zu Draht, jedoch nicht zu dünnem, ausziehen und ist hämmerbar. Spez. G. = 11,4. Es kristallisiert in Oktaedern, schmilzt bei  $334^{\circ}$  und verdampft in der Weißglühhitze. An feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht, die das darunterliegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Beim Schmelzen bedeckt es sich mit einer grauen Haut (Bleiasche), einem Suboxyd, das allmählich in Oxyd übergeht. Die Bleiverbindungen sind giftig.

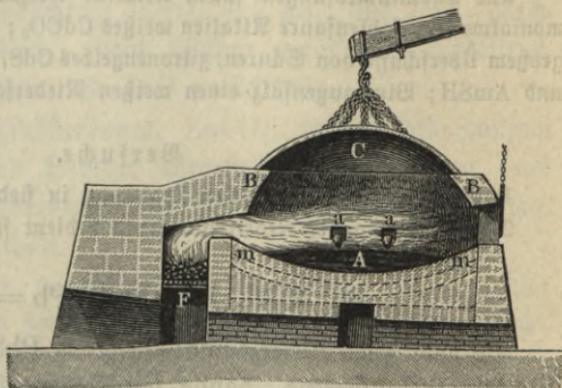


Fig. 137.

Wegen der vielfachen Anwendung bleierner Röhren zu Wasserleitungen ist die Wirkung des Wassers auf Blei häufig Gegenstand eingehender Untersuchungen

gewesen. Diese haben im allgemeinen ergeben, daß Blei in gleichzeitiger Berührung mit Wasser und Luft sehr leicht Bleihydroxyd bildet, ferner, daß das Wasser, je härter, desto weniger Bleisalze bildet. Kohlendioxyd, Calciumcarbonat und Calciumsulfat vermindern die Löslichkeit des Bleies; Chloride, salpetersaure Salze und in Zersetzung befindliche organische Substanzen erhöhen sie. Um die Gegenwart des Bleies im Brunnenwasser zu erkennen, säuert man dieses mit einem Tropfen Salzsäure an und läßt längere Zeit  $H_2S$  durchströmen. Ist Blei vorhanden, so tritt eine bräunliche Färbung ein, die man am besten erkennen kann, wenn man das Wasser in einem hohen Glase auf weißes Papier stellt.

$HCl$  und  $H_2SO_4$  greifen das Blei wenig an; verdünnte  $HNO_3$  und Essigsäure lösen es leicht auf, weshalb Bleigefäße sich zur Aufbewahrung von Speisen nicht eignen.

Blei wird benutzt zur Herstellung von Bleikammern für die Gewinnung von Schwefelsäure, zum Gießen von Kugeln und Schrot (Blei mit einem geringen Zusatz von Arsen), zu Röhren für Wasser- und Gasleitungen, zu Fensterblei, zu Legierungen (z. B. mit Sb als Metall der Buchdruckerlettern), zur Darstellung von Bleiweiß, Bleizucker und andern Bleiverbindungen.

Das Blei ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Im Jahre 1911 wurden in Deutschland 140 154 t Bleierze im Werte von 14,1 Millionen Mark und 161 287 t Blei im Werte von rund 44 Millionen Mark produziert. Die Weltproduktion an Blei belief sich in demselben Jahre auf 1 117 800 t im Werte von 313,8 Millionen Mark.

### Verbindungen.

Bleisuboxyd,  $Pb_2O$ , ist ein sammetschwarzes Pulver, das man durch Glühen von oxalsaurem Blei,  $PbC_2O_4$ , erhält. Beim Anlaufen des Bleies bildet es sich ebenfalls.

Bleioxyd,  $PbO$ . Gelbes  $PbO$  wird erhalten durch Glühen von kohlen-saurem Blei; es wird auch im großen dargestellt und kommt unter dem Namen Massicot im Handel vor. Das durch Schmelzen von Blei an der Luft erhaltene gelblichbraune bis gelblichrote  $PbO$  führt den Namen Bleiglätte (Lithargyrum); diese wird auch bei dem Abtreiben des Bleies vom Silber gewonnen. Je nachdem die Farbe mehr ins Weiße oder ins Gelbe übergeht, unterscheidet man Silber- oder Goldglätte.

Bleioxyd wird zur Bereitung von Bleiglas gebraucht und dient in den Apotheken zur Herstellung der Bleipflaster und in der Technik zur Darstellung von Mennige.

Bleihydroxyd,  $Pb(OH)_2$ , fällt aus der Lösung eines Bleisalzes auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge als weißer, flockiger Nieder-

Anwen-  
dung.

Ger-  
sicht-  
liches  
und  
Statisti-  
sches.

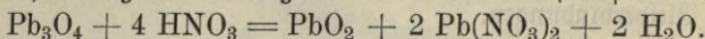
schlag aus, der im Überschusse des Fällungsmittels unter Bildung von  $\text{Pb}(\text{OK})_2$  oder  $\text{Pb}(\text{ONa})_2$  löslich ist. Beim Glühen zerfällt  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  in  $\text{PbO}$  und  $\text{H}_2\text{O}$ .

Ähnlich wie das Aluminiumhydroxyd und das Zinkhydroxyd zeigt auch das Bleihydroxyd doppelten Charakter; einerseits ist es eine schwache Basis, die mit Säuren Salze bildet, z. B.  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , und andererseits verhält es sich starken Basen gegenüber wie eine Säure (bleiige Säure) und bildet mit ihnen lösliche Salze, die Plumbite, z. B.  $\text{Pb}(\text{OK})_2$ .

**Blaisesquiorhyd**,  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ . Wird Bleihydroxyd in kochender Kalilauge gelöst und der Lösung unterchlorigsaures Natrium zugeföhrt, so entsteht rotbraunes  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .

**Mennige**,  $\text{Pb}_3\text{O}_4$ , stellt man im großen durch Erhitzen von Massicot in einem Flammen- oder Muffelofen dar; sie hat eine rote Farbe, die etwas ins Gelbe spielt. Man wendet die Mennige an als Malerfarbe, bei der Glasfabrikation, bei Glasuren und zum Formieren der Akkumulatorenplatten.

Das braune **Bleisuperoxyd**, **Bleidioryd**,  $\text{PbO}_2$ , wird am einfachsten durch Behandlung von Mennige mit verdünnter Salpetersäure erhalten:



Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel.

$\text{PbO}_2$  ist als das Anhydrid zweier Säuren, der Meta- und der Orthobleisäure,  $\text{PbO}_3\text{H}_2$  und  $\text{PbO}_4\text{H}_4$ , anzusehen, die zwar in freiem Zustande wenig beständig sind, von denen aber Salze, die Plumbate, bekannt sind, wie z. B.  $\text{PbO}_3\text{K}_2$ , Kaliummetaplumbat, und  $\text{PbO}_4\text{Ca}_2$ , Calciumorthoplumbat (vgl. S. 108).  $\text{Pb}_2\text{O}_3$  läßt sich demnach als Bleimetaplumbat,  $\text{PbO}_3\text{Pb}$ , auffassen, und  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  als Bleiorthoplumbat,  $\text{PbO}_4\text{Pb}_2$ .  $\text{PbO}_2$  erinnert in dieser Beziehung an  $\text{SiO}_2$  und  $\text{SnO}_2$ .

**Schwefelblei**, **Bleisulfid**,  $\text{PbS}$ . **Bleiglanz**,  $\text{PbS}$ , kristallisiert in Würfeln und in dessen Kombinationen mit andern Formen des regulären Systems. Schwefelwasserstoff fällt aus den Lösungen der Bleisalze schwarzes  $\text{PbS}$  und ist das empfindlichste Reagens auf Blei; er gestattet, noch  $\frac{1}{100000}$  Blei zu erkennen. Von Salpetersäure wird das Sulfid unter Ausscheidung von Schwefel zum Teil in Nitrat, zum Teil in Sulfat verwandelt; von letzterem bildet sich um so mehr, je konzentrierter die Säure ist.

**Chlorblei**, **Bleichlorid**,  $\text{PbCl}_2$ , wird durch Fällen eines Bleisalzes mit  $\text{HCl}$  oder  $\text{NaCl}$  als weißes, kristallinisches Pulver erhalten, das in  $\text{AmOH}$  unlöslich ist. Das geschmolzene Chlorid erstarrt beim Erkalten zu einer hornartigen, durchscheinenden Masse, die man Hornblei nennt.

**Bromblei, Bleibromid,  $PbBr_2$** , ist dem  $PbCl_2$  ähnlich.

**Jodblei, Bleijodid,  $PbJ_2$**  (Plumbum jodatum), wird als ein zitronengelber Niederschlag ausgeschieden, wenn man die Lösung von salpetersaurem Blei mit einer Lösung von Jodkalium versetzt.

**Kohlensaures Blei, Bleikarbonat,  $PbCO_3$** . Im Mineralreiche findet sich  $PbCO_3$  als Weißbleierz in weißen Kristallen. Aus einer Lösung von salpetersaurem Blei wird es durch  $Am_2CO_3$  gefällt;  $K_2CO_3$  und  $Na_2CO_3$  fällen basische Carbonate.

Bleiweiß ist ebenfalls basisches Bleikarbonat; es hat in reinem Zustande die Zusammensetzung  $Pb(OH)_2 \cdot 2 PbCO_3$ .

Bei den verschiedenen Verfahren zur Gewinnung von Bleiweiß im großen stellt man zunächst basisch essigsaures Blei dar, auf das man Kohlendioxyd einwirken läßt. Die frei werdende Essigsäure bildet von neuem basisch essigsaures Blei, das abermals in kohlensaures Blei verwandelt wird, und so fort.

Man unterscheidet vier Methoden: 1. die holländische, 2. die deutsche, 3. die französische und 4. die englische.

1. Bei der holländischen, der ältesten Methode, stellt man spiralförmig gewundene Bleiplatten (Fig. 138) in irdene, glasierte Töpfe (Fig. 139), die in ihrem Innern mit Vorsprüngen versehen sind. In diese bringt man ferner etwas Biereffig und stellt sie reihenweise in ein Beet (Fig. 140) von Pferde-

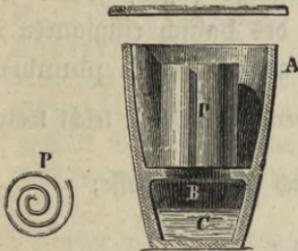


Fig. 138.

Fig. 139.

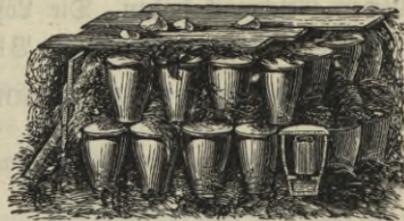


Fig. 140.

dünger oder Lohe, in die Loogen. Bei der Fäulnis dieser Stoffe steigt die Temperatur so hoch, daß der Essig verdunstet, das Blei angreift und unter Mitwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs basisch essigsaures Blei bildet. Gleichzeitig entsteht infolge der Gärung der organischen Stoffe Kohlendioxyd, das die Umwandlung in Bleiweiß bewirkt.

2. Das deutsche Verfahren unterscheidet sich von dem holländischen dadurch, daß man statt der Ziegel große Kammern anwendet, in denen man auf Holzgestellen dünne Bleiplatten aufhängt. In diese Kammern leitet man Essigsäuredämpfe, die durch Verdampfen von Essig in einem kupfernen Kessel erzeugt werden, und Kohlendioxyd, das man durch Verbrennen von Holzkohlen oder Koks erhält, nebst Luft.

3. Nach der französischen Methode bereitet man eine Lösung von basisch essigsaurem Blei durch Digestion von Glätte mit Essig. In diese Lösung treibt man einen Strom von Kohlendioxyd, das in ähnlicher Weise gewonnen wird, wie in Nr 2 angegeben. Im Prohstale benutzt man das der Erde entströmende Kohlendioxyd.

4. Die englische Methode ist eine Abänderung der französischen. Bleiglätte wird mit Bleizucker (Bleiacetat) zu einer feuchten Masse angerührt, und über diese wird Kohlendioxyd geleitet.

Das Bleiweiß wird, mit Öl oder Firnis vermischt, als weiße Maler- und Anstrichfarbe angewandt.

**Salpetersaures Blei, Bleinitrat**,  $Pb(NO_3)_2$ , wird durch Auflösen von Blei, Bleioxyd oder Bleikarbonat in Salpetersäure erhalten; beim Abdampfen hinterbleiben weißliche, durchscheinende Oktaeder.

**Schwefelsaures Blei, Bleisulfat**,  $PbSO_4$ , wird durch Schwefelsäure aus den Lösungen der Bleisalze als ein weißes Pulver gefällt.

**Chromsaures Blei, Bleichromat**,  $PbCrO_4$ . Doppeltchromsaures Kalium gibt in der Lösung von Bleizucker einen gelben Niederschlag von  $PbCrO_4$ , der unter dem Namen Chromgelb als Farbe Anwendung findet. Wird Chromgelb mit Kalilauge gekocht, so entsteht Chromrot, ein basisches Bleichromat.

**Essigsaures Blei, Bleiacetat**,  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3 aq.$  (Bleizucker, Plumbum aceticum). Man löst Bleioxyd in Essigsäure; beim Abdampfen der Lösung scheiden sich Kristalle von der Zusammensetzung  $Pb(C_2H_3O_2)_2 + 3 aq.$  aus, die einen anfangs süßen, später widrig metallischen Geschmack haben. Die Lösung des basisch essigsauren Bleis in destilliertem Wasser nennt man Bleiwasser (Aqua plumbi).

Reaktion. Aus Bleisalzen fällen KOH und NaOH: weißes  $Pb(OH)_2$ , leicht löslich im Überschusse;

Ammoniakwasser: weißes  $Pb(OH)_2$ , unlöslich im Überschusse;

$(NH_4)_2CO_3$ : weißes  $PbCO_3$ ;

$H_2S$ : schwarzes  $PbS$ , leicht löslich in  $HNO_3$ ;

KJ: gelbes  $PbJ_2$ ;

doppeltchromsaures Kalium (Kaliumdichromat): gelbes  $PbCrO_4$ ;

HCl und NaCl: weißes  $PbCl_2$ , wenn die Lösung nicht zu verdünnt ist;

$H_2SO_4$ : weißes  $PbSO_4$ , fast unlöslich in Wasser und verdünnter  $H_2SO_4$ , mehr löslich bei Gegenwart von HCl oder  $HNO_3$ , löslich in warmer konzentrierter  $H_2SO_4$ .

Zink scheidet aus der Lösung eines Bleisalzes das Blei metallisch aus (Bleibaum). Auf der Kohle vor dem Lötrohre, besonders mit etwas Soda gemengt, geben Bleiverbindungen eine kleine Metallkugel und gelben Anflug.

#### Versuche.

1. Man läßt in zwei kleinen Bechergläsern, von denen das eine destilliertes, das andere Brunnenwasser enthält, Bleiplatten einige Zeit stehen und untersucht das Wasser mit den angegebenen Reagentien auf Bleisalze.

2. Man glüht in einer an einem Ende zugeschmolzenen, an dem andern in eine Spitze ausgezogenen Röhre  $PbC_2O_4$ .

3. Glühen von  $PbCO_3$  auf einem Eisenbleche.

4. Darstellung von  $\text{Pb}(\text{OH})_2$  und Glühen desselben auf einem Eisenbleche.
5. Darstellung von  $\text{Pb}_2\text{O}_3$ .
6. Darstellung von  $\text{PbO}_2$  aus Mennige mit  $\text{HNO}_3$ .
7. Färben eines Läppchens mit Chromgelb durch Eintauchen in eine Lösung von  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und in eine Lösung von  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .
8. Herstellung eines Bleibaumes. In eine Lösung von 1 G.M. Bleizucker in 40 G.Ln Wasser und 1 G.M.  $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$  hängt man eine Zinkstange. Das Blei scheidet sich in kristallinischen Blättchen ab, die sich an die Zinkstange ansetzen.
9. Elektrolyse geschmolzenen Bleichlorids.
10. Ausführung der Reaktionen.

#### 4. Kupfer, Cuprum, Cu = 63,09.

Das Kupfer war schon in vorgehichtlicher Zeit bekannt; Römer und Griechen erhielten es von der Insel Cypren, daher der Name aes Cyprium, Cuprum, Kupfer.

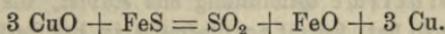
Gebiegen hat man das Kupfer in großer Menge in Nordamerika am Oberen See und in Chile gefunden. Von den Kupfererzen sind zu nennen: Vorkommen.

1. Rotkupfererz,  $\text{Cu}_2\text{O}$ ; mit Eisenoxyd gemengt, Ziegelerz genannt.
2. Kupferlasur,  $2\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ , blau.
3. Malachit,  $\text{CuCO}_3 + \text{Cu}(\text{OH})_2$ , grün.
4. Kupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S}$ .
5. Kupferkies,  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3$ .
6. Buntkupfererz enthält  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{CuS}$  und  $\text{FeS}$ .
7. Kupferschiefer, ein im Zechstein vorkommender, bituminöser Mergelschiefer, enthält Kupferglanz, Kupferkies und Buntkupfererz.
8. Fahlerz enthalten außer  $\text{Cu}_2\text{S}$  noch Sb, As, Ag, Fe, Zn, Hg und nur selten Pb.

Die Gewinnung des Kupfers richtet sich nach der Beschaffenheit der Erze. Man unterscheidet die Gewinnung 1. aus oxydierten, 2. aus geschwefelten Erzen, 3. auf nassem Wege, 4. durch Elektrolyse. Gewinnung.

1. Die Reduktion der oxydierten Kupfererze geschieht im Schachtöfen durch Kohle unter Zusatz von schlackebildenden Stoffen. Man erhält ein unreines Kupfer, das rein und hammergar nach dem unten zu beschreibenden Verfahren hergestellt wird.

2. Nicht so einfach ist die Gewinnung des Kupfers aus den geschwefelten Erzen. Diese werden zuerst geröstet, wodurch ein Teil des S entfernt wird und neben  $\text{CuS}$  und  $\text{FeS}$  auch  $\text{CuO}$  und  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entstehen. Bei dem Einschmelzen der gerösteten Erze unter Zusatz von schlackebildenden Stoffen (Quarz oder kieselerdereichen Zuschlägen) wird das beim Rösten entstandene  $\text{CuO}$  durch das im Röstgut enthaltene  $\text{FeS}$  zu metallischem Kupfer reduziert:



Das oxydierte Eisen und die übrigen vorhandenen Metalloxyde verbinden sich mit den Zuschlägen zu Schlacke, während das metallische Kupfer, Schwefelkupfer, Schwefeleisen und etwaige andere Schwefelmetalle den Kupferstein oder Roßstein mit mehr als 30% Kupfergehalt bilden.

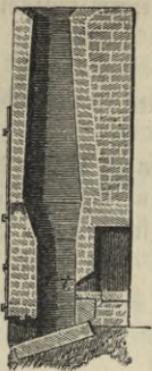


Fig. 141.



Fig. 142.

Das Schmelzen der gerösteten Erze zu Kupferstein geschieht in Schachtöfen (Fig. 141, vertikaler Durchschnitt; Fig. 142, vordere Ansicht, und Fig. 143, unterer Teil des Schachtofens).



Fig. 143.

Der Rohstein wird wiederum geröstet und das Röstgut mit einem Zuschlag von Schlacke verschmolzen, wodurch man den Spurstein oder Konzentrationsstein mit 50% Kupfer erhält. Dieser endlich wird vollständig abgeröstet und zu Schwarzkupfer, mit fremden Metallen verunreinigtem metallischen Kupfer, geschmolzen.

Die Verunreinigungen des Schwarz- oder Rohkupfers werden durch ein kräftiges oxydierendes Einschmelzen als Schlacke entfernt, indem sich die Beimengungen früher verschlacken als das Kupfer. Man nennt dies das *Sarmachen* des Schwarzkupfers; es wird auf dem *Sarherde* ausgeführt, in dessen halbkugelförmiger Vertiefung man das Schwarzkupfer mit Kohle unter Anwendung eines Gebläses niederschmilzt. Die flüchtigen Bestandteile entweichen, während die Oxyde der noch vorhandenen Metalle in die Schlacke übergehen. Nach dem Abziehen der *Sarschlacke* kühlt man die Oberfläche des geschmolzenen Kupfers mit Wasser und hebt die erstarrte Schicht (*Rosette*) ab, und so fort. Man erhält das *Rosettenkupfer*, das durch eine dünne Schicht von  $\text{Cu}_2\text{O}$  rosenrot gefärbt ist.

Das Rosettenkupfer kann wegen seines Gehaltes an Kupferoxydul nicht geschmiedet und gewalzt werden, weshalb es noch dem *Hammergarmachen* unterworfen werden muß. Es wird auf einem dem *Sarherde* ähnlichen Herde so lange mit Kohlen zusammengeschmolzen, bis eine herausgenommene Probe sich hämmern läßt. Das Kupfer ist alsdann *hammergar*.

3. Die Gewinnung des Kupfers auf nassem Wege. Die ältere Methode ist die *Zementation*: Kupfer wird durch metallisches Eisen aus Kupfervitriollösung gefällt; das erhaltene Kupfer heißt *Zementkupfer*. Solche Lösungen kommen als *Grubenwasser* oder *Zementwasser* vor. Neuerdings werden auch aus armen Kupfererzen und aus den Röstrückständen kupferhaltiger Schwefelkiese Kupferlösungen hergestellt. Bei den kupferhaltigen Schwefelkiesen wendet man hierzu das *Verwittern* oder auch das *Rösten* an; zum Auslaugen dienen Wasser,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Lösungen von  $\text{FeCl}_3$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ . Das Ausfällen des Kupfers geschieht durch Eisen, oder man fällt  $\text{CuS}$  durch  $\text{H}_2\text{S}$ .

4. Die *elektrolytische Gewinnung* von Kupfer, die in letzter Zeit sehr an Bedeutung gewonnen hat, besteht vorzugsweise in der Zerlegung einer Kupfervitriollösung durch den elektrischen Strom. In einer Anlage zu *Martinikensfelde*-Berlin, die seit 1890 in Betrieb ist, wird in zehn Stunden das Kupfer unmittelbar aus den Erzen gewonnen. Nachdem die Lösung ihr Kupfer an die als *Kathoden* dienenden, mit Kupferblech beschlagenen Holzplatten abgegeben hat,

wird die entkupferte Flüssigkeit benutzt, um aus den Erzen von neuem Kupfer-  
vitriol zu gewinnen.

Die elektrolytische Raffinierung des Kupfers, die der Reinigung des Rohkupfers auf chemischem Wege sehr überlegen ist, wird jetzt in vielen Anlagen betrieben. Die Rohkupferplatten werden in Kästen eingeseht und zwischen sie Kupferbleche gehängt; diese dienen als Kathoden, jene als Anoden. Das elektrolytische Bad bildet eine saure Lösung von Kupfervitriol. Die Elektroden sind 5 cm voneinander entfernt, und die Stromdichte wird auf 20—30 Ampere für je 1 qm Kathodenfläche berechnet.

Im Jahre 1911 produzierte Deutschland 868 600 t Kupfererze im Werte von 21,5 Millionen Mark und 37 452 t Kupfer im Werte von 44 Millionen Mark. Die Weltproduktion an Kupfer betrug 1911 898 400 t im Werte von 1013,3 Millionen Mark.

Das Kupfer ist das einzige Metall von roter Farbe, hat starken Glanz, ist schweißbar, sehr geschmeidig und dehnbar, so daß man es zu sehr feinem Drahte ausziehen und zu sehr dünnen Blättchen auswalzen und ausschlagen kann. Es besitzt einen hohen Grad von Festigkeit: ein Draht von 2 mm Dicke zerreißt erst bei einer Belastung von 140 kg. An Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität steht es nur dem Silber nach. Spez. G. = 8,9; Schmelzpunkt etwa 1100°. An der Luft überzieht sich das Metall mit einer dünnen Schicht vor basischem kohlen-sauren Kupfer, Grünspan (Aerugonobilis). Bei schwachem Erhitzen bedeckt es sich mit einer roten Schicht von Oxid, bei stärkerem Erhitzen mit einer schwarzen von Oxid (Kupferasche, Kupferhammerschlag). Salzsäure greift es nicht an; dagegen lösen verdünnte Schwefelsäure und organische Säuren, z. B. Essigsäure, das Kupfer bei Luftzutritt langsam auf. HNO<sub>3</sub> und erwärmte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lösen es leicht auf.

Reines Kupfer erhält man durch Elektrolyse einer Kupfersalzlösung oder durch Reduktion von Kupferoxyd mit Wasserstoff.

Das Kupfer findet wegen seiner großen Beständigkeit, Dehnbarkeit und Festigkeit eine sehr ausgebreitete Verwendung: zu Münzen (die deutschen Kupfermünzen bestehen aus 95% Cu, 4% Sn und 1% Zn, die Nickelmünzen aus 75% Cu und 25% Ni), Blech, Draht, Destillierblasen, Hausgerätschaften, in der Galvanoplastik usw. Besonders wichtig sind die Legierungen des Kupfers:

1. Messing (Gelbguß): 70% Cu und 30% Zn. Messingähnliche Legierungen: Tombak (Rotguß, zinkärmer und daher weniger leicht gefärbt als Gelbguß), Blattgold (Schaumgold), Similor, Mannheimer Gold, Deltametall (eine eisenhaltige Zinklegierung des Kupfers von großer Bruchfestigkeit) und Bronze-farben.

2. Bronze: a) Glockenmetall (Glockengut, Glockenspeise), 78% Cu und 22% Sn. Die Legierungen von Cu und Sn werden durch rasche Abkühlung

Elektro-  
lytische  
Raffi-  
nierung

Statisti-  
sches.

Eigen-  
schaften.

Anwen-  
dung.

Legie-  
rungen.

dehnbar und hämmerbar, durch langjames Erkalten spröde. b) Kanonenmetall (Stückgut), 90 % Cu und 10 % Sn. c) Kunstbronze, Cu, Sn, Pb und Zn; die antike Bronze ist zinkfrei. d) Phosphorbronze, 90 % Cu, 9 % Sn und 0,5–0,75 % Phosphor, wird als Geschützmetall, Glockengut und Kunstbronze gebraucht. e) Aluminiumbronze vgl. Aluminium, S. 202.

Die Bronze hat bereits in vorgegeschichtlicher Zeit zur Herstellung von Schmuckstücken, Waffen und Werkzeugen gebient. Die Herkunft des Wortes ist unsicher: Berthelot hat die Vermutung ausgesprochen, es sei von der Stadt Brundisium (Brindisi) hergeleitet, wo die Bronzebereitung in Blüte gestanden habe.

3. Neusilber (Argentan, Packfong, Weißkupfer), 60 % Cu, 10 % Ni, 30 % Zn oder Sn. Chinasilber ist galvanisch versilbertes Neusilber, ebenso Perusilber, Arsenid, Christoflemetall und Alpaka.

Wie das Neusilber, besitzen die Legierungen des Kupfers mit dem Nickel überhaupt sowie auch seine Manganlegierungen eine überraschend geringe elektrische Leitungsfähigkeit und finden daher neuerdings in der Elektrotechnik zur Herstellung von Stromwiderständen vielfach Verwendung. Solche Widerstandslegierungen von mehr oder minder schwankender Zusammensetzung sind: Konstantan (60 % Cu und 40 % Ni), Patentnickel (75 % Cu und 24 % Ni, 0,5 % Fe, 0,5 % Zn und auch von anderer Zusammensetzung), Nickelin (55 % Cu, 24,5 % Ni, 20 % Zn, 0,5 % Fe oder von ähnlicher Zusammensetzung), Manganin (84 % Cu, 12 % Mn, 4 % Ni), Mangan Kupfer (70 % Cu, 30 % Mn) u. a.

4. Siliciumkupfer, bei 12 % Si fast weiß; der Siliciumgehalt macht das Kupfer außerordentlich fest und hart, ohne sein elektrisches Leistungsvermögen erheblich herabzudrücken; deshalb verwendet man das Siliciumkupfer zu den mechanisch stark beanspruchten oberirdischen Zuführungsdrähten der elektrischen Bahnen.

**Wertig-** Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen: Oxyd- oder Cupri-  
**feit.** und Oxydul- oder Cuproverbindungen. In den Oxydverbindungen, zu denen die gewöhnlichen und beständigeren Salze gehören, ist das Atom Cu zweiwertig. In den weniger beständigen Oxydulverbindungen erscheint Cu einwertig; man kann sie jedoch auch auffassen als Verbindungen der zweiwertigen Gruppe  $Cu_2 = - Cu - Cu -$ .

### Verbindungen.

**Kupferoxydul, Cuprooxyd,  $Cu_2O$ ,** kommt als Rottkupfererz in roten Oktaedern vor und entsteht bei gelindem Erhitzen von Kupfer an der Luft. Um es darzustellen, setzt man zu einer Lösung von Kupferbitriol so viel Traubenzucker, daß Kalilauge später keinen Niederschlag hervorbringt oder der entstandene in der Kalilauge zu einer blauen Flüssigkeit sich wieder auflöst, und kocht diese Gemenge. Alsdann scheidet sich anfangs gelbes, zuletzt rotes Pulver  $Cu_2O$  aus.

**Kupferhydroxydul, Cuprohydroxyd,  $Cu_2(OH)_2$ ,** fällt als zitronengelbes Pulver aus, wenn man zu einer Kupferchlorürlösung KOH hinzusetzt.

**Kupferoxyd, Cuprioxyd,  $\text{CuO}$ ; Kupferhydroxyd, Cuprihydroxyd,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ .** Das Hydroxyd  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  entsteht durch Fällen einer Lösung von schwefelsaurem Kupfer mit  $\text{KOH}$  in der Kälte als ein weißlich-blauer Niederschlag, der beim Erhitzen Wasser verliert und sich in dunkelbraunes  $\text{CuO}$  verwandelt. Durch Glühen von  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  oder  $\text{CuCO}_3$  wird  $\text{CuO}$  als ein schwarzes Pulver erhalten. Ammoniakwasser fällt aus Kupfersulfatlösung weißlichblaues, im Überschuße mit schön blauer Farbe lösliches Hydroxyd.

**Halbschwefelkupfer, Kupfersulfür, Cuprosulfid,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,** findet sich in der Natur als Kupferglanz. Kupferkies ist eine Verbindung von der Zusammensetzung  $\text{Cu}_2\text{S} + \text{Fe}_2\text{S}_3 = \text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$ .

**Einfach Schwefelkupfer, Kupfersulfid, Cuprisulfid,  $\text{CuS}$ ,** wird aus der Lösung eines Kupfersalzes durch  $\text{H}_2\text{S}$  als braunschwarzer Niederschlag gefällt. Es kommt vor als Kupferindig.

**Kupferchlorür, Cuprochlorid,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .** Wenn man Kupferchlorid mit Salzsäure und Kupferseile kocht, die erhaltene Lösung filtriert und mit Wasser versetzt, so wird weißes, kristallinisches  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  gefällt, das sich im Sonnenlichte violett färbt. Ammoniakwasser löst  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  leicht auf; die Lösung ist farblos und wird an der Luft blau. Die Lösung von  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$  in  $\text{HCl}$  hat die Eigenschaft,  $\text{CO}$  leicht und in großer Menge zu absorbieren.

Die Dampfdichte des Kupferchlorürs entspricht auch bei Weißglut noch der Formel  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ .

**Kupferchlorid, Cuprichlorid,  $\text{CuCl}_2$ .** Löst man  $\text{CuO}$  in  $\text{HCl}$ , so entsteht  $\text{CuCl}_2$ . Die grüne Lösung hinterläßt beim Eindampfen gelbgrünes, wasserfreies Chlorid. Beim langsamen und vorsichtigen Abdampfen scheiden sich grüne Kristalle von  $\text{CuCl}_2 + \text{aq.}$  aus. Wasser, Weingeist und Äther lösen das Chlorid; die weingeistige Lösung brennt (auf Baumwolle gegossen) mit schön grüner Flamme.

**Schwefelsaures Kupfer, Kupfersulfat,  $\text{CuSO}_4$**  (Cuprum sulfuricum). Behandelt man  $\text{Cu}$  in der Wärme mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , so erhält man eine blaue Lösung von  $\text{CuSO}_4$ . Aus dieser Lösung kristallisiert  $\text{CuSO}_4 + 5 \text{aq.}$ , **Kupfervitriol**, blauer Vitriol oder Blauslein, der beim Erwärmen sein Kristallwasser verliert und dann weiß wird. Man benutzt ihn in der Färberei, zur Darstellung von blauen und grünen Anstrichfarben, in der Galvanoplastik, zur Herstellung konstanter galvanischer Batterien (Weidingersches und Daniellsches Element), zum Konservieren der hölzernen Eisenbahnschwellen und Telegraphenstangen und zum Schutze der Weinreben und des Getreides gegen Schmarogerpilze. Er wird im großen dargestellt durch Auslaugen der gerösteten, schwefelhaltigen Kupfererze (auch des Kupfersteines), oder man löst Kupfergranalien (gekörntes Kupfer) in warmer, verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf.

Wird die konzentrierte wässerige Lösung von  $\text{CuSO}_4$  mit so viel Ammoniakwasser versetzt, daß das anfangs ausgeschiedene blaue  $\text{Cu(OH)}_2$  wieder in Lösung geht, so erhält man eine tief lasurblaue Lösung, in der die Verbindung  $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \cdot 4 \text{NH}_3$  enthalten ist.

**Salpetersaures Kupfer, Kupfernitrat,  $\text{Cu(NO}_3)_2$ ,** erhält man in blauen Kristallen durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure.

**Kohlensaures Kupfer, Kupferkarbonat,  $\text{CuCO}_3$ .** Das normale Salz  $\text{CuCO}_3$  ist nicht bekannt. Wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit einer Lösung von kohlensaurem Natrium fällt, so entsteht ein blauer, voluminöser Niederschlag, der beim Auswaschen grün wird und aus  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$  besteht. In der Natur findet sich diese Verbindung als Malachit. Auch der „edle Grünspan“ (*Aerugo nobilis*), der sich auf Kupfer bei feuchter Luft bildet, besteht aus  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ . Das blaue Mineral Kupferlasur ist dagegen  $2 \text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ . Man wendet die beiden Verbindungen unter den Namen Mineralgrün und Bergblau als Malerfarben an. Der auf den Statuen von Bronze entstehende Überzug, die Patina, enthält auch  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu(OH)}_2$ .

**Essigsäures Kupfer, Kupferacetat,  $\text{Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$**  (*Cuprum aceticum*). Durch Auflösen von Kupferoxyd in Essigsäure erhält man das normale Salz,  $\text{Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ , das unter dem Namen „destillierter Grünspan“ bekannt ist, während der eigentliche Grünspan aus einem Gemenge von  $\text{Cu(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$  und  $\text{Cu(OH)}_2$  besteht. Man gewinnt den letzteren, indem man Kupferplatten (alte Schiffsbeschlüge) der Einwirkung der Luft und Essigsäuredämpfen aussetzt.

**Arsenigsaures Kupfer, Kupferarsenit,  $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$ ,** wird durch Fällen einer Kupfervitriollösung mit arsenigsaurem Kalium (Kaliumarsenit) als ein lebhaft grünes Pulver erhalten, das unter dem Namen Scheele'sches Grün als Malerfarbe sehr beliebt, aber wegen seines Arsengehaltes gefährlich ist.

Hält man eine Lösung von essigsäurem Kupfer und Arsenigsäureanhydrid längere Zeit im Kochen, so scheidet sich eine Verbindung von arsenigsaurem und essigsäurem Kupfer mit schön grüner Farbe aus, die als Schweinfurter-, Wiener-, Neuwieder-, Schwedisch- usw. Grün bekannt ist. Ihre Giftigkeit macht sie zur Verwendung ungeeignet.

Die Kupfersalze sind im wasserhaltigen Zustande blau oder grün gefärbt, im wasserfreien meist weiß. Die meisten sind in Wasser löslich, schmecken unangenehm metallisch und sind giftig. Gegenmittel sind Zucker und Eiweiß. Alle Kupferverbindungen, mit Ausnahme der Schwefelverbindungen, sind in Ammoniakwasser löslich.

1. Fe, Zn und Pb fällen aus den Lösungen der Kupfersalze das Metall.

2. KOH und NaOH fällen blaues  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , das beim Erhitzen in schwarzes (wasserhaltiges)  $\text{CuO}$  umgewandelt wird.

3. Ammoniakwasser fällt blaugrünes, basisches Salz, im Überschusse mit schön blauer Farbe löslich.

4.  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  geben blaues  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ , das beim Erwärmen schwarzbraun wird.

5. Gelbes Blutlaugensalz gibt braunrotes Ferrocyankupfer. (Ein sehr empfindliches Reagens.)

6.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{AmSH}$  fällen schwarzes  $\text{CuS}$ .

7. Die Weingeistflamme wird durch Kupfersalze grünblau gefärbt.

### Verfuche.

1. Darstellung von  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

2. Ausführung der Reaktionen.

3. Galvanoplastik: Der Apparat (Fig. 144) besteht zunächst aus einem Glase A, in dem ein Glaszylinder B, dessen untere Öffnung mit einer Tierblase überbunden ist, mittels der Drahtfassung I' aufgehängt wird. Das Zinkblech a steht durch einen Kupferdraht mit dem Kupferbleche in A in Verbindung. In den Zylinder B bringt man 1  $\text{L}$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 16  $\text{L}$  Wasser, in A eine konzentrierte Lösung von  $\text{CuSO}_4$  und in das Säckchen m überdies noch einige Kristalle dieses Salzes.

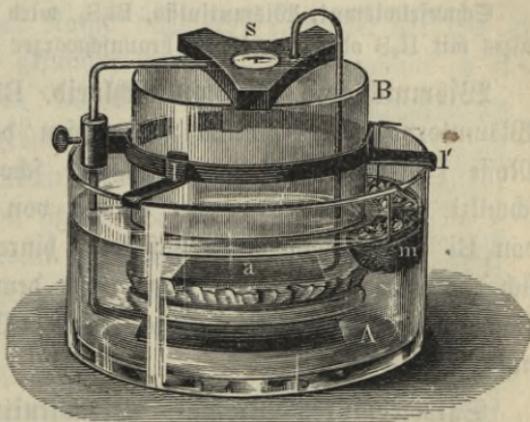


Fig. 144.

## 3. Dreiwertige.

### 1. Wismut, Bismutum, Bi = 206,4.

Es findet sich gediegen im Wismutocer,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , und im Wismutglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . Vor-

Die Wismuterze werden geröstet und in den Häfen der Smalteöfen unter Zusatz von Eisen, Kohle und Schlacke verschmolzen. Es bilden sich unter der Schlacke zwei Schichten, von denen die untere aus reinem Wismut besteht. Gewinn-

Wismut ist ein rötlichweißes, stark glänzendes, großblättriges, sprödes Metall, das in Rhomboedern kristallisiert. Es schmilzt bei  $265^\circ$  und dehnt sich beim Erstarren aus. (Spezifisches Gewicht des geschmolzenen Metalls 10, des festen nur 9,8.) Von  $\text{HNO}_3$  und Königswasser wird es leicht gelöst. Eigen-

Die Legierungen des Wismuts mit Zinn und Blei sind durch ihre Leichtschmelzbarkeit ausgezeichnet. Das Rosetsche Metall (2  $\text{G. The Bi}$ ,

1 G.II Pb, 1 G.II Sn) schmilzt bei 94°. Ein Zusatz von Cadmium gibt das Woodsche Metall, das bei 70° schmilzt. Man benutzt diese Legierungen zum Abgießen von Gegenständen (Matrizen) und bei Sicherheitsventilen auf Dampfkesseln.

Statistisches. Jährliche Produktion: 25 000 kg, davon Sachsen 20 000 kg.

### Verbindungen.

**Wismutoxyd, Wismuttrioxyd**,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , wird durch Glühen von salpetersaurem Wismut als gelbes Pulver erhalten.

**Wismuthydroxyd**,  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , wird aus den Wismutsalzen durch Alkalien gefällt. Der weiße Niederschlag löst sich nicht in Kalilauge auf.

**Wismutoxydul**,  $\text{BiO}$ , und **Wismutsäure-Anhydrid** (Wismutpentoxyd),  $\text{Bi}_2\text{O}_5$ , sind nicht von Wichtigkeit.

**Schwefelwismut, Wismutfulfid**,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , wird aus der Lösung eines Wismutsalzes mit  $\text{H}_2\text{S}$  oder  $\text{AmSH}$  als braunschwarzer Niederschlag gefällt.

**Wismutchlorid, Wismuttrichlorid**,  $\text{BiCl}_3$ , wird durch Lösen von Wismutoxyd in  $\text{HCl}$  und Abdampfen der Lösung als eine weiße Masse (Wismutbutter) gewonnen, die schon bei mäßigem Erwärmen schmilzt. Setzt man zu der Lösung von Wismutoxyd in  $\text{HCl}$  oder von Bi in Königswasser Wasser in hinreichender Menge, so scheidet sich ein weißes Pulver aus, das unter dem Namen Blanc d'Espagne (Schminkweiß) oder Blanc de Perle (Perlweiß) als Schminke benutzt wird.

**Salpetersaures Wismut, Wismutnitrat**,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , wird durch Auflösen von Bi oder  $\text{Bi}(\text{OH})_3$  in  $\text{HNO}_3$  erhalten.

Das normale salpetersaure Wismut wird durch Wasser in weißes basisches Wismuthydrat (Bismutum hydrico-nitricum, Magisterium Bismuti),  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ , übergeführt, das als Mittel gegen Darmkrankungen, so insbesondere bei Ruhr und Cholera, Anwendung findet.

Ge-schichtliches. Agricola erkannte das Wismut 1529 als ein eigentümliches Metall. Pott machte 1739 seine Eigenschaften bekannt.

Die Wismutsalze sind meist farblos oder weiß. Sie sind giftig.

Reaktionen. 1. Alkalien fällen weißes  $\text{Bi}(\text{OH})_3$ , unlöslich in  $\text{KOH}$ ; 2. kohlensaure Alkalien weißes kohlensaures Wismut; 3.  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{AmSH}$  braunschwarzes  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , unlöslich in  $\text{AmSH}$ ; 4. Chromsaures Kalium gelbes chromsaures Wismut, unlöslich in  $\text{KOH}$ ; 5. Wasser trübt die Lösung der Salze; die Trübung verschwindet auf Zusatz von  $\text{HNO}_3$ , nicht bei Zusatz von  $\text{KOH}$ .

### Versuche.

1. Darstellung von  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ .
2. Erwärmen des Roseschén Metallgemisches in Wasser.
3. Ausführung der Reaktionen.

## 2. Vanadin, Vanadium, V = 50,62.

Das Vanadin wurde 1830 von Sefström entdeckt. Es findet sich in Erzen, die über die ganze Erde verbreitet sind, hauptsächlich aber in Peru, Nordamerika, Mexiko und Spanien vorkommen, und wird neuerdings in beträchtlichen Mengen gewonnen. Es ist ein hellgraues, silberglänzendes, schwer schmelzbares Pulver vom spez. G. 5,5, das in konzentrierter Schwefelsäure löslich ist.

Die wichtigste Verwendung findet es bei der Erzeugung von Qualitätsstahl (Vanadin Stahl), da es, schon in geringer Menge, in Form von Ferro-Vanadium mit Stahl legiert, diesem größere Festigkeit, Zähigkeit und Elastizität verleiht und ihn so bei seinem geringen Gewicht für den Automobil-, Flugzeug- und Lokomotivbau besonders geeignet macht.

## 4. Vierwertige.

### 1. Zinn, Stannum, Sn = 118,1.

Das Zinn kommt in der Natur nicht sehr verbreitet vor und ist bis jetzt noch nicht gediegen gefunden worden. Man gewinnt es aus Zinndioxyd,  $\text{SnO}_2$ , das den Namen Zinnstein (Kassiterit) hat und sich in größeren Mengen in England, Böhmen, Sachsen, Ostindien, Malakka und auf den Inseln Banta und Billiton findet. Der Zinnstein kommt teils eingesprengt in großen Gebirgsmassen vor, die von älteren Gebirgen umgeben sind, in sog. Stockwerken, oder in Form von abgerundeten Körnern in aufgeschwemmtem Lande (Zinnseifen).

Die rohen Erze werden zerkleinert, geschlämmt und geröstet. Sodann wird das geröstete Erz nebst Schlacke mit Kohlen in abwechselnden Schichten in einen Schachtofen (Fig. 145 u. 146) gebracht und in diesem reduziert.

Vor dem Ofen befinden sich zwei Ziegel, B und C, etwas tiefer als die Sohle des Ofens. Das Zinn und die Schlacke fließen zunächst in den ersten Vortiegel und aus diesem in den zweiten (den Stichter), C, in dem das flüssige

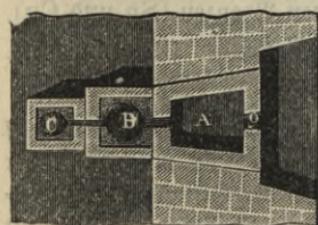


Fig. 146.

Metall mit einer Stange aus frischem Holz „gepolzt“ wird. Das so erhaltene Zinn ist noch nicht vollständig rein; es enthält noch Eisen und Arsen. Um es von diesen Beimengungen zu befreien, wird es auf einem Herde, der mit glühenden Kohlen bedeckt ist, ausgelaugert. Das reine Zinn schmilzt zuerst, fließt zwischen den Kohlen durch und sammelt sich auf dem Herde an, während eine schwer schmelzbare Legierung von Zinn mit Eisen

in Körnern zurückbleibt, die man Dörner nennt. (Die Operation des Ausgelaugens heißt das Pauschen.) Diese Legierung wird nochmals umgeschmolzen und als Blockzinn in den Handel gebracht, während das reine Zinn den Namen Körnerzinn führt. Besonders rein sind das Bankazinn und das englische Kornzinn.

Vor-  
kommen.



Fig. 145.

Gewin-  
nung.

Eigen-  
schaften.

Das Zinn hat eine silberweiße Farbe und einen starken Glanz, fast wie das Silber. Es ist ein weiches Metall, wird bei  $200^{\circ}$  spröde und schmilzt bei  $230^{\circ}$ ; beim Erstarren hat es die Neigung zu kristallisieren. Beim Biegen einer Zinnstange hört man ein eigentümliches knirschendes Geräusch, das Zinngeschrei, das von dem kristallinischen Gefüge des Metalls herrührt. Wenn man Weißblech (verzinntes Eisenblech) erhitzt und mit Wasser schnell abkühlt, so zeigt sich beim Ätzen mit verdünnter Säure das kristallinische Gefüge in Zeichnungen, Eisblumen am Fenster ähnlich (*moiré métallique*). Das Zinn ist sehr geschmeidig und läßt sich zu dünnen Blättern (Stanniol) austrecken. Längere Zeit der Kälte ausgesetzt, zerfällt es in ein grobkörnig kristallinisches Pulver. Spez. G. = 7,29. An der Luft und im Wasser verändert sich das Zinn bei gewöhnlicher Temperatur nicht. Längere Zeit an der Luft geschmolzen, überzieht es sich mit einer grauen Haut (Zinnasche). In der Weißglühhitze verbrennt es mit weißer Flamme. HCl löst das Metall zu  $\text{SnCl}_2$ , konzentrierte  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zu  $\text{SnSO}_4$ ;  $\text{HNO}_3$  oxydiert es zu Metazinnensäure.

Anwen-  
dung.

Wegen seiner Beständigkeit an der Luft benutzt man es zum Überziehen von Eisen, Kupfer, überhaupt der leicht oxydierbaren Metalle.

Eisenblech wird verzinnt, indem man es mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beizt und dann in geschmolzenes Zinn taucht, wobei man durch eine Schicht von flüssigem Talg die Oxydation des Zinns verhindert. Um Kupfer, Messing oder Schmiedeeisen zu verzinnen, werden die zu verzinnenden Gegenstände fast bis zum Schmelzpunkte des Zinns erhitzt, und dann wird auf sie geschmolzenes Zinn geschüttet, das mit einem Büschel Berg unter Anwendung von Salmiak auf der Oberfläche durch Reiben verteilt wird.

Das Zinn oder auch seine Legierung mit Blei wird zu Geschirren und Geräten verwendet. Dünn ausgestrecktes Zinn, Stanniol, Folie, dient zum Belegen der Spiegel, zum Verpacken von Seife, Schokolade, Käse usw., auch zur Herstellung von elektrischen Kondensatoren. Von den Legierungen sind zu nennen: die verschiedenen Bronzen (Sn und Cu), Britanniametall (Sn, Sb und Cu), unechtes Blattsilber (Sn und Zn), das Schnelllot der Klempner (2 G. Te Sn und 1 G. Te Pb).

Spiegel. Das Belegen des Spiegelglases geschieht, indem man auf einer horizontalen Marmorplatte eine Folie ausbreitet, sie mit Quecksilber übergießt und dann die Glastafel aufschiebt. Wegen der Giftigkeit der Quecksilberdämpfe werden die Spiegel jetzt meistens durch Verfilberung hergestellt (vgl. S. 268).

Statisti-  
sche.

Die Weltproduktion an Zinn betrug im Jahre 1911 118 200 t im Werte von 457,2 Millionen Mark; davon entfallen auf Deutschland 12 412 t im Werte von 39,5 Millionen Mark. Die größten Mengen Zinn liefern die englischen Straits Settlements und die niederländischen Inseln Banka und Billiton.

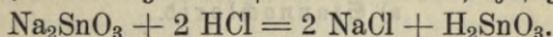
### Verbindungen.

Das Zinn bildet zwei Reihen von Verbindungen: Oxydul- oder Stanno-  
verbindungen, in denen es als zweiwertig erscheint, und Oxyd- oder Stanni-  
verbindungen, in denen es als vierwertig auftritt.

**Zinnmonoxyd, Stannoxyd,  $\text{SnO}$ .** Setzt man zu der Lösung von Stanno-  
chlorid,  $\text{SnCl}_2$ , eine Lösung von  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , so entsteht ein weißer Niederschlag von  
 $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , der, bei Luftabfluß erhitzt, das dunkelbraune, fast schwarze Oxyd  
 $\text{SnO}$  gibt.

**Zinndioxyd, Stannioxyd,  $\text{SnO}_2$ ,** kommt als Zinnstein in  
tetragonalen, glänzenden Kristallen vor, die in der Regel durch Mangan  
und Eisen braun bis schwarz gefärbt sind. Es entsteht als weißes  
Pulver, wenn Zinn an der Luft verbrannt wird, und wenn man Zinn-  
säure oder Metazinnsäure glüht.

Die gewöhnliche **Zinnsäure,  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ ,** wird aus einer Lösung von  
Natriumstannat,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , gefällt, wenn man die zur Zersetzung  
gerade hinreichende Menge einer stärkeren Säure hinzufügt:



Sie ist unlöslich in Wasser, aber leicht löslich in Salzsäure, Salpeter-  
säure und Schwefelsäure sowie, unter Bildung der zinnsauren Salze,  
in Kali- und Natronlauge.

Das Natriumsalz,  $\text{Na}_2\text{SnO}_3$ , wird im großen dargestellt, indem man ge-  
pulverten Zinnstein mit Äthnatron schmilzt oder Zinn mit Soda und Natron-  
salpeter erhitzt. Es findet in der Färberei als sog. Präparier Salz An-  
wendung.

Wenn Zinn mit konzentrierter Salpetersäure behandelt wird, so  
entsteht die **Metazinnsäure** als weißes, in Wasser und in Säuren  
unlösliches Pulver. Ihre Zusammensetzung ist nicht bekannt.

**Zinnmonosulfid, Stannosulfid,  $\text{SnS}$ ,** entsteht durch Fällen von  
Stannochlorid mit  $\text{H}_2\text{S}$  als ein schwarzbrauner, wasserhaltiger Nieder-  
schlag oder durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel.

**Zinndisulfid, Stannisulfid,  $\text{SnS}_2$ .** Schwefelwasserstoff gibt in der  
Lösung von Stannichlorid einen gelben Niederschlag von  $\text{SnS}_2$ , der in  
 $\text{KOH}$ , Ammoniakwasser und  $\text{AmSH}$  löslich ist. Beim Erhitzen von  
Zinnamalgam mit S und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  erhält man goldgelbes, metall-  
glänzendes  $\text{SnS}_2$ , das unter dem Namen **Musivgold** schon lange  
bekannt ist. Man benutzt es zum Bronzieren von Gipsfiguren, Papier  
und Holz.

**Zinnichlorid, Stannochlorid,  $\text{SnCl}_2$ .** Löst man Sn in  $\text{HCl}$  auf  
und dampft die Lösung ein, so scheiden sich weiße Kristalle von der  
Zusammensetzung  $\text{SnCl}_2 + 2 \text{aq.}$  aus. Setzt man viel Wasser zur  
konzentrierten Lösung, so trübt sie sich, wird aber beim Erhitzen mit

Sn und einigen Tropfen HCl wieder klar. Stannochlorid geht sehr leicht unter Aufnahme von Chlor in Stannichlorid über; so reduziert es z. B. Mercurichlorid zu Quecksilber. Im Handel kommt es unter dem Namen Zinnfalz vor. Man benutzt es zum Reduzieren von Indigo, Eisenoxyd und Kupferoxyd und als Beizmittel in der Färberei.

**Zinntetrachlorid, Stannichlorid,  $\text{SnCl}_4$ ,** entsteht, wenn man Chlor über schmelzendes Zinn leitet, als eine flüchtige, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Spiritus fumans Libavii) vom spez. G. 2,28.

Durch Auflösen von Zinn in Königswasser wird die in der Färberei als Physik, Komposition, Rosiersalz bezeichnete Lösung erhalten.

Bermischt man die konzentrierten Lösungen von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und  $\text{SnCl}_4$ , so fällt ein weißes Pulver von der Zusammensetzung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$  aus; es ist das in der Rattendruckerei als Beizmittel benutzte Pinkfalz.

Das Zinn (*χασσίτερος*) ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt; die Phönizier holten das Zinnerz aus Spanien und England (den Kassiteriden-Inseln).

#### a) Stannochlorid.

Reaktion.

1. KOH und NaOH fällen weißes  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , löslich in KOH.
2. Kohlen saure Alkalien geben denselben Niederschlag.
3.  $\text{H}_2\text{S}$  und AmSH fällen schwarzbraunes  $\text{SnS}$ .

#### b) Stannichlorid.

1. Ammoniakwasser fällt  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ , löslich im Überschusse.
  2.  $\text{H}_2\text{S}$  gibt gelbes  $\text{SnS}_2$ , löslich in KOH, Ammoniakwasser und AmSH.
- Vor dem Bötrohre gibt Zinn eine weiße, undurchsichtige Voraxperle.

#### Versuche.

1. Darstellung von moiré métallique.
2. Zinngeßrei.
3. Darstellung von Zinnasche und  $\text{H}_2\text{SnO}_3$ .
4. Verzinnen einer blanken Kupfermünze. Man löst Sn in einem Gemische aus 1 G. XI Weinstein, 2 G. XII Maun, 2 G. XII Kochsalz und der erforderlichen Menge Wasser auf und bringt die blanke Kupfermünze in die siedende Flüssigkeit. Sobald man alsdann ein Stück Sn mit dem Kupfer in Berührung bringt, wird dieses in Folge einer elektrochemischen Wirkung verzinnt.
5. Darstellung von Musfvgold. Man mengt ein Amalgam aus 12 G. XII Sn und 6 G. XII Hg mit 7 G. XII S und 6 G. XII  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und erhitzt das Gemenge in einem Kolben mehrere Stunden lang.
6. Ausführung der Reaktionen. Die Probiergläser müssen sorgfältig getrocknet sein, weil sonst Trübung der Lösung eintritt.

## 2. Germanium, Ge = 71,9.

Das Germanium, eines der seltensten Elemente, wurde 1886 von Clemens Winkler im Argyrodit,  $\text{Ag}_6\text{GeS}_5 = \text{GeS}_2 \cdot 3 \text{Ag}_2\text{S}$ , einem bei Freiberg (Sachsen) in sehr geringen Mengen aufgefundenen Silber-

erze, entdeckt. Es ist das schon 1872 von Mendelejeff auf Grund seines periodischen Systems der Elemente vorausgesagte Ga-Silicium, das die Lücke im System zwischen dem Silicium und dem Zinn ausfüllen sollte (vgl. S. 295).

Es ist ein grauweißer, metallisch glänzender, regulär kristallisierender Körper vom spez. G. 5,47, der bei etwa 900° schmilzt und sich bei sehr hoher Temperatur verflüchtigt. Es bildet wie das Zinn zwei Reihen von Verbindungen, Oxydul- und Oxydverbindungen, indem es als zwei- und als vierwertig auftritt; die Oxydverbindungen sind die beständigeren.

Oxydulverbindungen:  $\text{GeO}$ , Germaniumoxydul, grauschwarzes Pulver.  $\text{GeS}$ , Germaniumsulfür, gelbbraun. Eigenschaft.

Oxydverbindungen:  $\text{GeO}_2$ , Germaniumdioxid oder Germaniumsäure-Anhydrid, ein weißes, in Wasser lösliches Pulver.  $\text{GeS}_2$ , Germaniumdisulfid, ein weißes Pulver, das in Alkalien und Schwefelalkalien löslich und aus diesen Lösungen durch Säuren wieder ausfällbar ist.  $\text{GeCl}_4$ , Germaniumtetrachlorid, entsteht als eine farblose Flüssigkeit unmittelbar aus seinen Bestandteilen, indem sich pulverförmiges Germanium in einem Chlorstrom von selbst entzündet.  $\text{GeF}_4$ , Germaniumtetrafluorid, ein stechend riechendes Gas.  $\text{K}_2\text{GeF}_6$ , Germaniumfluorkalium, ein dem  $\text{K}_2\text{SiF}_6$  ähnliches Salz. Verbindungen

### 3. Titan, Titanium, Ti = 47,7.

Titan gehört zu den selten vorkommenden Metallen und wurde 1791 von Gregor im Titaneisen entdeckt und von Klaproth 1794 im Rutil,  $\text{TiO}_2$ , gefunden. Es verbindet sich mit dem Stickstoff. Kupferrote, stark glänzende Würfel von Cyanstickstoftitan finden sich zuweilen in Hochofenschlacken. Das Metall kennt man bis jetzt nur als graues, schweres, dem Eisen ähnliches Pulver.

### 4. Wolfram, Wolframium, W = 182,6.

Das stahlgraue, harte, spröde, höchst strengflüssige Metall findet sich hauptsächlich in dem Scheelit, wolframsaurem Calcium,  $\text{CaWO}_4$ , und in dem Wolframit, wolframsaurem Eisenoxydul-Manganoxydul,  $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{WO}_4$ . Man gewinnt es im großen durch Reduktion von Wolframtrioxyd (Wolframsäure-Anhydrid,  $\text{WO}_3$ ) mittels Wasserstoff, Kohle, Zink oder Aluminium als ein stahlgraues, sehr schwer (bei etwa 3000°) schmelzbares und säurebeständiges Pulver vom spez. G. 19. Wolframtrioxyd,  $\text{WO}_3$ , erhält man als ein gelbes Pulver, wenn man Wolframerz mit Soda röstet und das so gewonnene Natriumwolframat,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , durch heiße Salzsäure zersetzt:  $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{WO}_3$ .

Nachdem es (1908) gelungen ist, dem an sich spröden Wolfram unter besondern Umständen einen merklichen Grad von Walz- und

Ziehbarkeit zu verleihen, kommt es seitdem neben dem Tantal in Form von gezogenen Fäden beim elektrischen Glühlicht (Wotanlampen, d. i. Lampen mit Wolframdraht in Tantalwicklung) zur Verwendung. Ein Zusatz von 3,5 und mehr Prozent des Wolframmetalls zu Stahl erhöht dessen Härte beträchtlich (Wolframstahl) und macht ihn für die Herstellung von Bohrwerkzeugen, Panzerplatten und -türmen sowie auch für den Automobilbau geeignet. Die wolframsauren Salze finden in der Färberei und Zeugdruckerei Anwendung, wolframsaures Natrium,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , insbesondere, um Gewebe schwer verbrennlich zu machen; es dient z. B. als Feuerschutzmittel bei Theatervorhängen und Bühnendekorationen.

1781 wurde die Wolframsäure von Scheele als eigentümliche Säure erkannt. 1783 entdeckten die Brüder d'Elhujar das Metall als solches; schon lange vorher war es als lästiger, schlackebildender Begleiter des Zinns bekannt und wurde als „Zinnfresser“ „Wolf“ genannt, woraus sich der heutige Name entwickelt hat.

Die Weltproduktion an Wolfram betrug im Jahre 1900 nur 150 t; im Jahre 1905 war sie dagegen schon auf 3500 t angewachsen, und heute beträgt sie etwa 6000 t.

## 5. Uran, Uranum, U = 236,7.

Das 1789 von Laproth entdeckte Uran findet sich hauptsächlich im Uranpecherz als  $\text{U}_3\text{O}_8 = \text{UO}_2 \cdot 2 \text{UO}_3$ . Das geschmolzene Metall, aus  $\text{UCl}_4$  durch Natrium abgesehen, hat die Farbe des Nickels. Es ist ziemlich hart und hat das spez. G. 18,7.  $\text{UO}_2$  färbt Glasflüsse und Porzellan schwarz; durch  $\text{UO}_3$  werden Glasflüsse schön grüngelb gefärbt (Uranglas).

Das Uran, das Uranpecherz und die Uranisalze sind wie das Thor und seine Verbindungen (S. 209) radioaktive Stoffe, d. h. sie senden selbsttätig Becquerelstrahlen aus, welche die Luft für die Elektrizität leitend machen, wie die Röntgenstrahlen auf die photographische Platte einwirken und, ohne zurückgeworfen oder gebrochen zu werden, fast alle Körper in nicht zu dicken Schichten geradlinig durchdringen.

Becquerel entdeckte 1896, daß das Uranmetall und die Uranverbindungen selbsttätig eigentümliche Strahlen aussenden. Frau Curie fand 1898, daß auch das Thor und seine Verbindungen ein gleiches Verhalten zeigen. Sie benannte solche Stoffe wie Uran und Thor radioaktiv und die von ihnen ausgehenden besondern Strahlen Becquerelstrahlen.

Sie stellte fernerhin fest, daß die Radioaktivität der Uran- und der Thorverbindungen eine am Uran- bzw. Thoratom haftende Eigenschaft ist. Da aber trotzdem einige Uranverbindungen, insbesondere das Uranpecherz, sich beträchtlich stärker radioaktiv erwiesen, als es dem Gehalt an Uran entspricht, so kam sie auf den Gedanken, daß dieser Überschuß an Radioaktivität auf die Gegenwart einer kleinen Menge eines besonders stark radioaktiven, von den bislang bekannten einfachen Körpern verschiedenen Stoffes zurückzuführen sei. In der Tat gelang es denn auch im Jahre 1900 dem Ehepaar Curie, im Uranpecherz ein neues Element, das Radium zu entdecken, das eine vieltausendmal stärkere Radioaktivität besitzt als Uran und Thor.

**Radium, Radium, Ra = 224,7\*.**

Das Radium kommt spurenweise als Begleiter des Urans und des Bariums in einigen Mineralien vor, so insbesondere im Uranpecherz des sächsisch-böhmischen Erzgebirges (Freiberg i. S. und Joachimstal). Nach den neuesten Forschungen Eisters und Seitels findet es sich, wenn auch in äußerst geringen Spuren, über die ganze Erdoberfläche verbreitet. Vor-  
kommen.

Man kann das Radiummetall, dessen Spektrum drei Hauptlinien (je eine im Blau, im Violett und im Ultraviolett) kennzeichnen, als Bromid,  $RaBr_2$ , (oder als Chlorid  $RaCl_2$ ), aus dem Uranpecherz, nachdem man dieses zuvor von allem darin enthaltenen Uran befreit hat, zusammen mit dem Barium auscheiden. Von dem Variumbromid läßt sich dann das Radiumbromid durch wiederholtes fraktioniertes Kristallisieren trennen, da es schwerer löslich ist als jenes. Eine Tonne Uranpecherz liefert etwa 1—2 Dezigramm Radiumbromid, und 1 Gramm reinen Radiumbromids kostet heute noch 320 000 Mark. Gewin-  
nung.

Erst in jüngster Zeit (1910) ist es Frau P. Curie zusammen mit A. Debierne \*\* gelungen, das Radiumelement rein darzustellen, indem sie durch Elektrolyse einer Lösung vollkommen reinen Radiumchlorids,  $RaCl_2$ , — unter Verwendung von Quecksilber als Kathode und von Platin-Fridium als Anode — zunächst Radiumamalgam gewannen und dann aus diesem das Quecksilber durch vorsichtige Destillation (Erhitzen im Wasserstoffstrom) entfernten. Sie erhielten so das Radium als ein glänzend weißes Metall, das bei  $700^\circ$  schmilzt, sich viel leichter verflüchtigt als das Barium, sich an der Luft sehr schnell schwarz färbt (wahrscheinlich unter Umwandlung in ein Nitrid), Wasser energisch (unter Auflösung zu Radiumhydroxyd) zersetzt und sich in verdünnter Salzsäure leicht auflöst.

Die Radiumsalze, von denen außer dem Bromid und dem Chlorid das Sulfat  $RaSO_4$ , das Nitrat  $Ra(NO_3)_2$  und das Karbonat  $RaCO_3$  bekannt sind, zeigen im allgemeinen dasselbe Aussehen und auch ein gleiches chemisches Verhalten wie die Salze des Bariums, dem das Radium überhaupt chemisch sehr nahe verwandt ist (vgl. ihre Stellung im period. System der Elemente, S. 295); dagegen unterscheiden sich jene von diesen besonders durch ihre Radioaktivität sowie dadurch, daß sie die nichtleuchtende Bunsenflamme karminrot färben. Eigen-  
schaften  
der  
Radium-  
salze.

Alle Radiumsalze sind schwach selbstleuchtend und regen durch das von ihnen selbsttätig ausgesandte, in der Farbe an die Glühwürmchen erinnernde Licht (Becquerelstrahlen, auch Radiumstrahlen genannt) zahlreiche Stoffe zu kräftiger Fluoreszenz und Phosphoreszenz an, so auch den Diamanten, der sich hierdurch von seinen Nachahmungen sicher unterscheiden läßt.

Die Radiumstrahlen, die weder zurückgeworfen noch gebrochen werden, machen die Luft, die sie durchdringen, zum Elektrizitätsleiter; ein geladenes Elektroskop entladet sich daher unverzüglich, sobald man ein Radiumsalzpräparat (etwa ein 5 mg Radiumbromid enthaltendes Röhrchen) in seine Nähe bringt.

Auf flüssige dielektrische Körper, wie Petroleumäther, Benzin und Schwefelkohlenstoff, wirken die Radiumstrahlen nicht minder ionisierend ein als auf Luft.

\* Vgl. die Anmerkung S. 209.

\*\* Comptes rendus de l'Académie des Sciences Bd 151 (1910), S. 523 ff.

Die Radiumsalze sind ferner dadurch merkwürdig, daß sie beständig Wärme entwickeln, ohne sich selbst im Verlaufe von Jahren anscheinend zu verändern.

Die Radiumstrahlen sind überdies fähig, sehr deutliche chemische Wirkungen hervorzurufen. Selber Phosphor verwandelt sich in der Nähe eines Radiumsalzes in roten. Eine wässerige Radiumsalzlösung entwickelt ununterbrochen Wasserstoff. Die Radiumstrahlen wirken wie das Sonnenlicht auch auf die photographische Platte ein (Radiumbilder), und zwar bietet ihnen dabei eine lichtdichere Papierhülle der Platte kein Hindernis, wie sie überhaupt fast alle Körper in nicht zu dicken Schichten geradlinig durchdringen.

Die Radiumstrahlen zeichnen sich endlich auch durch bedeutungsvolle physiologische Wirkungen aus. Sie wirken zerstörend auf die Oberhaut des menschlichen Körpers ein und werden daher wie die Röntgenstrahlen zur Heilung von Hautkrankheiten, wie Lupus und Krebs, angewandt; doch ist hier wie überhaupt bei Versuchen mit Radiumsalzen äußerste Vorsicht geboten. Die Radiumstrahlen vernichten die Keimkraft der Pflanzensamen und hemmen die Entwicklung der Bakterien, so daß die Heilwirkung mancher Mineralquellen (Gasteiner Wasser) und Moorbäder (Fango) zum Teil auf die bei ihnen nachgewiesene Radioaktivität zurückzuführen sein dürfte.

Alle Körper, die sich eine Zeitlang in der Nähe eines Radiumsalzes befinden, werden selbst radioaktiv, senden also ihrerseits auch Becquerelstrahlen aus. Diese induzierte Radioaktivität erklärt man nach Rutherford dadurch, daß die Radiumsalze außer den Becquerelstrahlen beständig ein materielles radioaktives Etwas, die sog. Emanation, aussenden, das sich wie ein Gas der Argongruppe verhält. Diese Emanation breitet sich in dem das Radiumsalz umgebenden Raume aus, mischt sich der Luft bei, löst sich in Flüssigkeiten auf und wirkt auch an der Oberfläche fester Körper, sie alle, wenn auch nur vorübergehend, radioaktiv machend. Trotz dieser beständigen Emanationsabgabe hat sich erstaunlicherweise bisher keine Gewichtsverminderung bei den Radiumsalzen nachweisen lassen.

Es muß daher weiteren Forschungen überlassen bleiben, diese auffällige Erscheinung sowie die der fortgesetzten selbsttätigen Energieentwicklung bei den Radiumsalzen mit den Gesetzen von der Erhaltung der Materie und der Energie in Einklang zu bringen.

## 5. Fünfwertige.

### 1. Tantal, Tantalium, Ta = 179,6.

Das Tantal ist ein seltenes, neben dem Niob in den Mineralien Kolumbit und Tantalit vorkommendes, silberglänzendes, überaus hartes Metall. Wegen seiner großen Widerstandsfähigkeit gegenüber den Einflüssen von Säuren, ja von Königswasser, eignet es sich vorzüglich zur Herstellung von Gefäßen, die sonst aus dem teuren Platin gefertigt werden müssen; da es äußerst schwer schmelzbar ist, findet es neuerdings in Form von sehr dünnen Drähten beim elektrischen Glühlicht (Tantalampen) Verwendung, und wegen seiner Härte und seines großen Zerreißwiderstandes ist es für chirurgische Instrumente (Zahnbohrer usw.) sehr wertvoll geworden. Es wurde 1801 von Hatchet entdeckt.

## 2. Niob, Niobium, Nb = 92,8.

Das Niob ist ein sehr seltenes, silberglänzendes Metall, das von H. Rose 1844 entdeckt wurde. Es besitzt das spez. G. 12,7 und schmilzt bei 1950°. Da es jedoch bei hohen Temperaturen stark verstäubt, läßt es sich nicht wie das Tantal zu Glühlampen verwenden.

## 6. Sechswertige.

### Molybdän, Molybdaenum, Mo = 95,3.

Das Molybdän findet sich im Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , sowie auch im molybdänfauren Blei (Bleimolybdat), Selbbleierz,  $\text{PbMoO}_4$ . Scheele entdeckte 1778 die Molybdänsäure, und Hjelm stellte 1782 aus dieser das Molybdän dar. Neuerdings ist die Reindarstellung des Molybdäns nach dem Goldschmidtschen Verfahren (vgl. S. 201) gelungen. Röstet man fein zerriebenen, reinen Molybdänglanz bei mäßiger Hitze, bis das schwarze Schwefelmolybdän in weiße Molybdänensäure übergegangen ist, und löst diese durch längere Digestion in Ammoniakwasser, so erhält man eine farblose Lösung von molybdänsaurem Ammonium,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , die als das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure angewendet wird.

## b) Edle Metalle.

Die edeln Metalle zersetzen das Wasser auch in der Glühhitze nicht. Ihre Oxide zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Silber und Quecksilber werden nur von Salpetersäure und konzentrierter Schwefelsäure oxydiert; die übrigen werden nur von Königswasser und Chlor angegriffen.

## 1. Einwertige.

### Silber, Argentum, Ag = 107,07.

Das Silber kommt in der Natur gediegen und in zahlreichen Verbindungen vor. Die wichtigsten Silbererze sind:

1. Silberglanz oder Glaserz,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , Schwefelsilber.
2. Rotgüldigerz, dunkles (Pyrargyrit),  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ , Schwefelantimon Silber.
3. Rotgüldigerz, lichtetes (Proustite),  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$ , Schwefelarsen Silber.
4. Sprödglasserz (Schwarzgüldigerz),  $\text{Ag}_{12}\text{Sb}_2\text{S}_9$ , Schwefelantimon Silber.
5. Fahlerz,  $\text{Q}_2\text{S}_3 \cdot 4 \text{RS}$ . (Q = Sb, As; R =  $\text{Cu}_2$ , Fe, Zn,  $\text{Ag}_2$ ,  $\text{Hg}_2$ , Pb.)
6. Bleiglanz,  $\text{PbS}$ , enthält gewöhnlich Silber.
7. Silberkupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Ag}_2\text{S}$ .
8. Hornsilber,  $\text{AgCl}$ .

Die Hauptfundorte der Silbererze sind in den Vereinigten Staaten, in Mexiko, Chile, Peru, Australien, Sachsen, Ungarn, im Altai und in Ostsibirien (Nertschin). Vorkommen.

Gewinnung.

Das Silber wird gewonnen:

## A. Durch Amalgamation.

1. Europäische Amalgamation. 2. Amerikanische Amalgamation.

## B. Durch Lösen und Fällen.

1. Augustins Verfahren. 2. Ziervogels Verfahren. 3. Andere Verfahren.

## C. Durch Herstellung von silberhaltigem Blei und Abscheidung des Silbers.

1. Entsilberung auf dem Treibherde. 2. Pattinsonieren. 3. Entsilberung durch Zink.

Die schließliche Reinigung des nach einem dieser Verfahren gewonnenen Silbers bezeichnet man als das Feinbrennen.

Europäische Amalgamation. Bei diesem, früher besonders in Freiberg üblichen Verfahren wurden die Erze zuerst mit Kochsalz geröstet, wobei Chlor Silber erhalten wurde. Das Chlor Silber schüttelte man mit Wasser, Eisenstückchen und Quecksilber in den Amalgamierfässern. Man erhielt so ein Silberamalgam, aus dem das Quecksilber in sog. Zelleröfen abdestilliert wurde. In Freiberg trat 1858 das Augustinsche Verfahren an die Stelle der Amalgamation.

Amerikanische Amalgamation. In Amerika (Mexiko, Peru) mischt man unter Zusatz von Wasser äußerst fein gemahlene Erzmasse mit Kochsalz, später mit geröstetem Kupferkies, sog. Magistral, dessen Wirkung auf seinem Gehalte an  $\text{CuSO}_4$  beruht, und mit Hg. Aus dem Kochsalz und dem schwefelsauren Kupfer entstehen schwefelsaures Natrium und Kupferchlorid. Letzteres gibt einen Teil seines Cl an das Ag ab, und es entsteht neben Kupferchlorür Chlor Silber, das in der überschlüssigen Kochsalzlösung gelöst bleibt. Das Quecksilber zersetzt das Chlor Silber unter Bildung von Quecksilberchlorür und Silberamalgam.

Augustins Verfahren. Man röstet die Erze zuerst für sich, zuletzt unter Zusatz von NaCl. Das entstandene Chlor Silber wird in heißer Kochsalzlösung gelöst, und aus der Lösung wird durch fein zerteiltes (durch Eisen gefälltes) Kupfer das Silber gefällt.

Ziervogels Verfahren (nur zur Entsilberung reiner und reicher Kupfersteine anwendbar). Die Erze werden ohne Kochsalz geröstet. Infolge des Schwefelgehaltes der Erze bildet sich schwefelsaures Silber, das ohne weiteres mit Wasser ausgelaugt werden kann.

Andere Verfahren. Die Silbererze werden in Kalifornien und Nevada auch mit Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , ausgezogen, nachdem sie mit 3% NaCl geröstet worden sind. Aus der Lösung von  $\text{NaAgS}_2\text{O}_3$  wird  $\text{Ag}_2\text{S}$  durch CaS gefällt. Bei goldhaltigen Silbererzen wendet man  $\text{CaS}_2\text{O}_3$  an.

Gewinnung von silberhaltigem Blei. Die Eigenschaft des Bleies, Schwefel Silber beim Schmelzen unter Bildung von Schwefelblei und silberhaltigem Blei zu zersetzen, wird häufig zur Ausziehung des Silbers benutzt. Auch beim Schmelzen von Blei und silberhaltigem Kupfer entsteht ein Gemenge von leichtflüssigem silberhaltigem Blei und einer schwer schmelzbaren Legierung von

Kupfer und Blei, da das Silber eine größere Verwandtschaft zum Blei als zum Kupfer hat.

Aus den reichhaltigen Kupfererzen wird das Silber durch das Saigern erhalten. Man schmilzt das silberhaltige Schwarzkupfer mit Blei zu Scheiben (Fig. 147 u. Fig. 148).

Werden die Saigerstücke D erhitzt, so schmilzt das silberhaltige Blei aus und

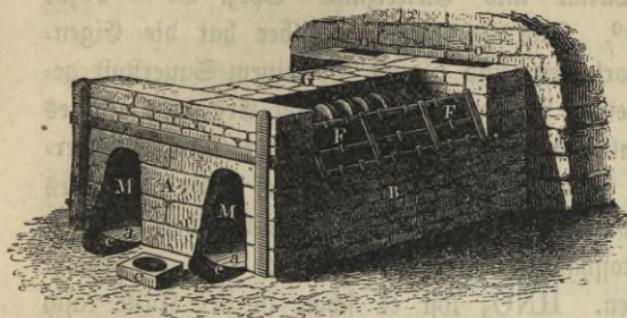


Fig. 147.

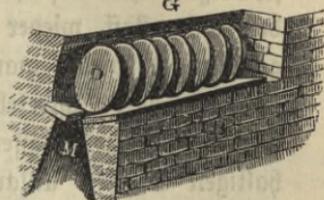


Fig. 148.

fließt in Bleigruben c c, aus denen es in die Vertiefung e geschöpft wird. Die rückständigen Kupferscheiben nennt man Kienstöcke.

Entsilberung auf dem Treibherde. Das Verfahren wurde schon S. 244 bei der Metallurgie des Bleies beschrieben. Gegen Ende des Prozesses ist das zurückgebliebene Silber nur noch mit einer dünnen Schicht von Bleiglätte überzogen, so daß die Oberfläche des Metalls in den Regenbogenfarben glänzt. Beim Zerreißen des äußerst dünnen Häutgens von Bleioryd kommt die weiße, glänzende Oberfläche des Silbers zum Vorschein: das Silber *blüht* (Blicksilber).

Das Pattinsonieren. Um silberarmes Werkblei in silberreiches umzuwandeln, hat Pattinson (im Jahre 1833) folgendes Verfahren vorgeschlagen: Man schmilzt das silberarme Werkblei und läßt es alsdann langsam abkühlen; insolgedessen bilden sich Bleikristalle, die fast silberfrei sind. Nach Entfernung dieser erhält man in dem zurückgebliebenen flüssigen Rückstand ein silberreiches Blei.

Entsilberung durch Zink. Werden Zink und silberhaltiges Blei im geschmolzenen Zustande zusammengeführt, so entzieht das Zink dem Blei das Silber, da die Verwandtschaft des Silbers zum Zink größer ist als die zum Blei, und da Zink mit Blei in größeren Mengen keine Legierung bildet. Das silberhaltige Zink sammelt sich als Schaum an der Oberfläche und kann somit abgenommen werden. Das Zink kann von dem Silber durch Destillation getrennt werden. Neuerdings wird der Zinkschaum elektrolytisch zerlegt.

Das Feinbrennen. Das Silber, so wie es die Hüttenwerke liefern, ist nicht vollständig rein, sondern enthält noch immer geringe Mengen anderer Metalle. Es wird mit Blei zusammengeschmolzen und durch ein Treibverfahren gereinigt.

Chemisch reines Silber erhält man, indem man eine Lösung von Silbernitrat mit Kochsalz oder Salzsäure versetzt und das entstandene Chlor Silber mit Zink und verdünnter Salzsäure reduziert. Durch Schmelzen des so erhaltenen Silbers oder auch des Chlor Silbers mit Soda oder Pottasche erhält man einen Regulus.

Das Silber hat die weißeste Farbe und den stärksten Glanz unter allen Metallen. Es ist weicher als Kupfer, aber härter als Gold und

Eigen-  
schaften.

übertrifft an Dehnbarkeit alle übrigen Metalle, mit Ausnahme des Goldes (Blattsilber von  $\frac{1}{100}$  mm Dicke; 1 g gibt einen Draht von 2200 m Länge). Unter allen Metallen besitzt es ferner die größte Leitungsfähigkeit für Wärme und Elektrizität. Spez. G. = 10,5. Schmelzpunkt etwa  $950^{\circ}$ . Das geschmolzene Silber hat die Eigenschaft, Sauerstoff zu absorbieren, und nimmt, in reinem Sauerstoff geschmolzen, das 22fache seines Volumens auf. Beim Erstarren gibt es den Sauerstoff wieder ab, wodurch das noch flüssige Metall umhergeschleudert wird; man nennt diese Erscheinung das Spritzen des Silbers. Mit Schwefel verbindet es sich leicht, weshalb silberne Gegenstände in schwefelwasserstoffhaltiger Luft und silberne Löffel in einweißhaltigen Speisen anlaufen.  $\text{HNO}_3$  löst es schon in der Kälte rasch auf,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erst beim Erhitzen.  $\text{HCl}$  wirkt auch bei höherer Temperatur nur sehr wenig auf Silber.

Anwen-  
dung.

Das Silber findet Anwendung zum Prägen von Münzen, zur Anfertigung von Geräten und Schmucksachen, zum Überziehen von Metallen.

Legie-  
rungen.

Da das reine Silber sehr weich ist, so wird seine Härte durch einen Zusatz von Kupfer erhöht.

Früher wurde der Silbergehalt (Feingehalt) durch das Wort „lötig“ ausgedrückt; eine Mark Legierung hatte 16 Lot (alten Gewichts); eine Legierung von 12 Lot Silber und 4 Lot Kupfer war 12lötiges Silber. Jetzt wird der Feingehalt auf 1000 G.  $\text{Ele}$  der Legierung bezogen. So ist z. B. der Feingehalt der deutschen Silbermünzen 900, d. h. unter 1000 G.  $\text{Ele}$  in Mischung sind 900 G.  $\text{Ele}$  Silber und 100 G.  $\text{Ele}$  Kupfer.

Silber-  
probe.

Der Silbergehalt einer Legierung wird bestimmt: 1. auf trockenem Wege oder durch die Kupellation; 2. auf nassem Wege oder durch die Titriermethode und 3. durch die Strichprobe.

1. Die abgewogene Probe wird mit Blei zusammengeschmolzen, auf einer Kapelle, die mit Knochenasche ausgeschlagen ist, abgetrieben (S. 244) und das zurückbleibende Silberkorn gewogen.

2. Eine Auflösung einer bestimmten Menge der Legierung in  $\text{HNO}_3$  wird mit einer Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte gefällt. Aus der Menge der verbrauchten Kochsalzlösung läßt sich die Menge des vorhandenen Silbers berechnen.

3. Man macht mit dem zu untersuchenden Gegenstande auf schwarzen Kiesel-schiefer einen Strich und ebenso mit Probiernadeln von bekanntem Gehalte. Durch Vergleich dieser mit jenem vermag ein geübtes Auge den Silbergehalt zu erkennen.

Ver-  
silbern.

Zum Versilbern anderer Metalle dienen folgende Verfahren:

1. Das Plattieren. Die Oberfläche des Kupferblechs wird mit einer dünnen Silberschicht durch Übergießen mit  $\text{AgNO}_3$  überzogen und alsdann mit einer aufgelegten Silberplatte gegläht und unter Walzen gestreckt.

2. Die Feuerver Silberung. Silberamalgam wird auf den zu ver Silbernden Gegenstand aufgetragen und erhitzt.

3. Kalte Ver Silberung. Man reibt ein Gemenge von 1 G. Th Chlor Silber, 1 G. Th Kochsalz, 1 G. Th Kreide und 3 G. Th Pottasche auf den Gegen stand mit einem Korke auf.

4. Nasse Ver Silberung. Bei der nassen Ver Silberung wird das zu ver Silbernde Metall in eine siedendheiße Lösung von je 1 G. Th Weinstein und Kochsalz mit  $\frac{1}{4}$  G. Th Chlor Silber gebracht.

5. Galvanische Ver Silberung. Man hängt in ein Bad von  $\text{AgCy} \cdot \text{KCy}$  den zu ver Silbernden Gegenstand als Kathode und ein Silberblech als Anode; durch den elektrischen Strom wird das Silber an der Kathode nieder geschlagen. Dieses Verfahren hat alle andern verdrängt.

Zur Ver Silberung von Glas bedient man sich einer ammoniakalischen Lösung von  $\text{AgNO}_3$ , die auf Zusatz einer Lösung von Seignettesalz (Kaliumnatriumtartrat) und weißem Kandiszucker Silber abscheidet.

Silber-  
spiegel.

Die gesamte Jahresproduktion an Silber ist nach dem Ausschließen der reichen Silbergruben in den Vereinigten Staaten und Mexiko auf rund 7 Mil lionen kg gestiegen. Dementsprechend ist natürlich der Preis beträchtlich zurück gegangen. In Deutschland wurden 1896 an Reinsilber 428 429 kg im Werte von fast 39 Millionen Mark, 1902 430 610 kg im Werte von 30,8 Millionen Mark, 1911 439 580 kg im Werte von 32,1 Millionen Mark gewonnen.

Statisti-  
sches.

### Verbindungen.

**Silberoxyd,  $\text{Ag}_2\text{O}$ .** Durch Fällung des  $\text{AgNO}_3$  mit  $\text{KOH}$  er hält man ein braunes Pulver von wasserfreiem Silberoxyd. Auf  $250^\circ$  erhitzt, beginnt es sich zu zersetzen, und bei  $300^\circ$  verliert es seinen Sauerstoff vollständig. Von Wasserstoff wird es schon bei  $100^\circ$  reduziert, und wenn man es mit Schwefelantimon oder andern leicht oxydierbaren Stoffen zerreibt, so findet Entzündung statt. Auch  $\text{H}_2\text{O}_2$  reduziert das Oxyd zu Metall.

Wenn man aus einer Lösung von  $\text{AgNO}_3$  durch Natronlauge  $\text{Ag}_2\text{O}$  fällt, den Niederschlag auswäscht und in wenig Ammoniakwasser löst, so scheidet sich aus der Lösung nach 16—20 Stunden ein höchst explosives schwarzes Pulver ab: Berthollets Knallsilber. Derselbe Körper wird erhalten, wenn man die Lösung einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt, und er kann auch mit Alkohol daraus gefällt werden. Seine Zusammensetzung ist noch nicht mit Sicherheit bekannt.

Knall-  
silber.

**Schwefelsilber, Silber sulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ,** kommt als Silberglanz oder Glanzerz vor.  $\text{H}_2\text{S}$  bringt in den Lösungen der Silber salze einen schwarzen Niederschlag von  $\text{Ag}_2\text{S}$  hervor, der in  $\text{KCy}$  und in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  löslich, in Ammoniakwasser aber unlöslich ist.

**Chlor Silber, Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ ,** findet sich als Hornsilber in Mexiko.  $\text{HCl}$  und lösliche Chloride geben in den Lösungen der Silber-

salze einen weißen, kräftigen Niederschlag von  $\text{AgCl}$ , der in Ammoniakwasser leicht löslich ist. Beim Erhitzen schmilzt das  $\text{AgCl}$  und liefert beim Erkalten eine hornartige Masse (Hornsilber). Dem Lichte ausgesetzt, wird es zuerst violett, dann schwarz, indem eine allmähliche Reduktion eintritt. Lösungen von Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , und von  $\text{KCy}$  und kochende Lösungen von  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  lösen das  $\text{AgCl}$ ; von konzentrierter Salzsäure wird es beim Kochen in ziemlicher Menge aufgenommen.

**Bromsilber, Silberbromid,  $\text{AgBr}$ .** Bromkalium fällt aus Silbersalzlösungen hellgelbes Bromsilber, das wie Chlor Silber am Lichte geschwärzt wird, in Ammoniakwasser aber schwerer löslich ist als Chlor Silber.

**Jod Silber, Silberjodid,  $\text{AgJ}$ .** Jodkalium gibt in den Lösungen der Silber salze einen gelben Niederschlag von  $\text{AgJ}$ , der in Ammoniakwasser unlöslich ist. Auch das Jodid färbt sich am Lichte dunkel.

Die drei Haloidverbindungen des  $\text{Ag}$  sind in  $\text{KCy}$  löslich und werden durch Zink bei Gegenwart von Salzsäure leicht reduziert.

Die Photographie beruht auf der Empfindlichkeit der Haloid salze des Silbers gegen das Licht. Glas- oder Zelluloidplatten, die mit einer trockenen Schicht von Bromsilber gelatine bedeckt sind, werden in der Camera obscura der Wirkung von reellen, durch Linsen entworfenen Bildern ausgesetzt (exponiert). Die auf den Platten zunächst nicht sichtbaren Bilder erscheinen bei der Behandlung mit Reduktionsmitteln (Entwicklern). Um sie zu fixieren, wird das nicht angegriffene Bromsilber in Lösungen, die  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  enthalten, ausgewaschen. Die so erhaltenen Bilder sind negativ und werden dazu benutzt, auf Papier in ähnlicher Weise positive Bilder hervorzubringen.

J. H. Schulze hat (1727) zuerst Lichtbilder auf Chlor Silber hergestellt; die eigentliche Photographie beginnt aber erst mit Daguerre, der (1838) die Entwicklung entdeckte, und sie nahm einen neuen Aufschwung, als die früher gebräuchlichen nassen Kollodium Silberplatten durch die trockenen Gelatine Silberplatten ersetzt wurden.

**Salpetersaures Silber, Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$**  (Argentum nitricum fusum). Löst man reines Silber in konzentrierter  $\text{HNO}_3$  und dampft die Lösung ein, so erhält man farblose, durchsichtige Kristalle von  $\text{AgNO}_3$ , die sich am Lichte schwärzen. Das in Stangen gegossene Salz dient als Ätzmittel (Höllenstein, Lapis infernalis). Da es organische Stoffe dauernd schwärzt, so benutzt man seine Lösung zum Zeichnen der Wäsche (unauslöschliche Tinte) und zum Schwarzfärben der Haare. Auch als Arzneimittel findet es Anwendung; hauptsächlich jedoch dient es zur Darstellung der in der Photographie angewendeten Haloid salze des Silbers. Es ist ein äzendes Gift.

Das Silber ist seit den ältesten Zeiten bekannt.

Die Silberverbindungen sind mit Ausnahme des Nitrats sämtlich in Wasser entweder schwer löslich (Nitrit, Sulfat) oder unlöslich; mit Ausnahme des Schwefelsilbers und des Jodsilbers lösen sich alle in Ammoniakwasser.

Aus den Lösungen der Silbersalze fällen:

KOH und NaOH braunes  $\text{Ag}_2\text{O}$ ;

Ammoniakwasser in neutraler Lösung einen braunen Niederschlag, der im Überschusse löslich ist;

$\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{AmSH}$  schwarzes  $\text{Ag}_2\text{S}$ , löslich in  $\text{KCy}$  und in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

$\text{HCl}$  und lösliche Chloride weißes, käsiges  $\text{AgCl}$ , das sich am Lichte schwärzt und in Ammoniakwasser, Chantalium und Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ , löslich ist;

$\text{KJ}$  gelblichweißes  $\text{AgJ}$ , löslich in  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ;

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  braunrotes  $\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ;

$\text{K}_2\text{CO}_3$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  gelblichweißes  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ;

$\text{Zn}$  und  $\text{Cu}$  metallisches Silber, mitunter dendritenförmig (Silberbaum, Arbor Dianae).

### Veruche.

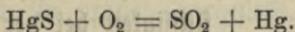
1. Darstellung von chemisch reinem Silber aus einer Silbermünze.
2. Photographische Versuche.
3. Ver Silberung einer Kupfermünze.
4. Mit Höllensteinlösung wird Leinwand gezeichnet.
5. Ausführung der Reaktionen. Zur Herstellung des Dianenbaumes gießt man auf eine Glasplatte mit schwarzer Unterlage einige Tropfen einer Lösung von  $\text{AgNO}_3$  und bringt in die Mitte der Flüssigkeitsschicht ein Stückchen von blankem Zinblech.

## 2. Zwertige.

### Quecksilber, Hydrargyrum, $\text{Hg} = 199,1$ .

Das Quecksilber ist wenig verbreitet, kommt selten gediegen vor und ist meist mit Schwefel zu Zinnober,  $\text{HgS}$ , verbunden. Die wichtigsten Quecksilberbergwerke sind bei Almadén in Spanien, New Almadén in Kalifornien und bei Idria in Krain; große Mengen Zinnober finden sich auch in Italien, Sibirien und Mexiko.

Aus dem Zinnober gewinnt man Quecksilber durch Rösten:



Sowohl die Röstlöfen als auch die zur Verdichtung der entweichenden Quecksilberdämpfe erforderlichen Kühlvorrichtungen sind von sehr mannigfaltiger Form. Die älteren Röstlöfen in Idria stehen jederseits mit einer Reihe von Verdichtungskammern in Verbindung (Fig. 149 u. 150, S. 272). In Almadén wendet man teilweise noch die Destillierlöfen mit Mubeln an, birnförmigen Tongefäßen, die zu Mubelnschnüren ineinandergefügt werden (Fig. 151, S. 272). Diese älteren Einrichtungen sind jedoch durch neuere zum großen Teile verdrängt worden und werden in Kalifornien gar nicht angewendet.

Ge-  
sicht-  
liches.  
Reaktio-  
nen.

Vor-  
kommen

Gewin-  
nung.

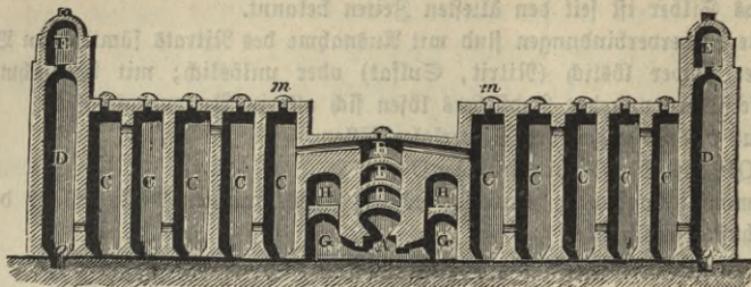


Fig. 149.

Eigen-  
schaften.

Das Quecksilber, das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall, wird bei  $-39^{\circ}$  fest und siedet bei  $357^{\circ}$ , verdunstet aber schon bei weit niedrigerer Temperatur. Sein spez. G. bei  $0^{\circ}$  beträgt 13,6. Es hat silberweiße Farbe und starken Glanz. Reines Quecksilber fließt über glatte Flächen in runden Tropfen; enthält es Beimengungen, so zieht es einen Schweiß nach sich. Es verändert sich bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft nicht; wird es aber längere Zeit erhitzt, so bildet sich rotes Quecksilberoxyd.  $\text{HNO}_3$  greift das Metall schon in

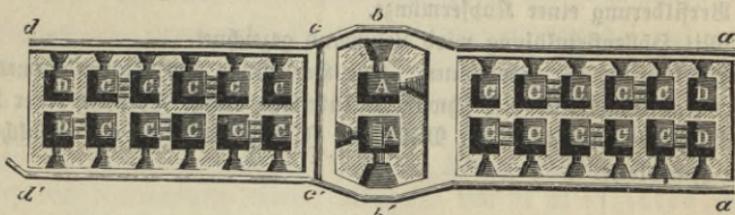


Fig. 150.

der Kälte an,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  beim Erhitzen. Von  $\text{HCl}$  und verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird es nicht angegriffen. Die Quecksilberdämpfe sind der Gesundheit sehr nachteilig.

Mit Gold, Silber, Blei, Zink, Zinn, Wismut, Natrium, Kalium und Ammonium bildet das Quecksilber leicht Amalgame, schwer mit Kupfer, nicht mit Eisen, Nickel, Kobalt, Platin.

Anwen-  
dung. Das Quecksilber dient zum Füllen von Barometer- und Thermo-  
meterrohren, von Manometern, Quecksilberluftpumpen usw., als Sperr-  
flüssigkeit bei der Darstellung von Gasen,  
die vom Wasser und andern Flüssigkeiten  
absorbiert werden, zur Bereitung von



Fig. 151.

Amalgamen (Reibzeug der Elektrifiziermaschine, Feuerverfilberung, Feuer-  
vergoldung, Zahnplombe, Spiegelbelag) und zur Darstellung der Queck-  
silbersalze.

Statisti-  
sches. Der Jahresertrag an Quecksilber belief sich 1911 in Madagaskar auf rund  
1500 t, in Kalifornien nahezu auf 600 t, in Idria auf fast 800 t; dazu kamen

noch etwa 900 t aus Italien und an 150 t aus Mexiko. Die gesamte Jahresausbeute betrug 1911 4100 t.

Atomgewicht des Quecksilbers. Das unten beschriebene Quecksilberchlorid enthält rund auf 200 G. Me Quecksilber 70 G. Me Chlor. Seine Dampfdichte ist von Mitscherlich annähernd gleich 135 gefunden, woraus sich das Molekulargewicht 270 ergibt. Das Atomgewicht des Quecksilbers kann also nicht größer als 200 sein. Nun hat aber Regnault die spezifische Wärme des starren Quecksilbers bei  $-59^{\circ}$  gleich 0,0319 gefunden; man erhält also mit dem Atomgewicht 200 für die Atomwärme  $200 \times 0,0319 = 6,38$ . Da nach dem Dulong-Petit'schen Gesetze die Atomwärme annähernd gleich 6 sein muß, so folgt, daß das Atomgewicht des Quecksilbers auch nicht wesentlich kleiner als 200 ist.

Molekeln des Quecksilberdampfes. Für die Dampfdichte des Quecksilbers haben verschiedene Beobachter übereinstimmend den Wert 100 gefunden; sein Molekulargewicht ist also 200, d. h. seine Molekeln sind einatomig.

Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen: Oxydul- oder Merkurverbindungen mit der zweiwertigen Gruppe  $Hg_2 = -Hg - Hg -$ , und Oxyd- oder Merkurverbindungen mit dem zweiwertigen Atome  $-Hg -$ .

### Verbindungen.

**Quecksilberoxydul, Merkuroryd,  $Hg_2O$ .** Kalilauge gibt in den Quecksilberoxydulsalzen einen schwarzen Niederschlag von  $Hg_2O$ , das sich am Lichte rasch verändert und in  $HgO$  und  $Hg$  zerfällt.

**Quecksilberoryd, Merkuroryd,  $HgO$ .** Wenn man Quecksilber längere Zeit an der Luft bis zum Siedepunkt erhitzt, so bedeckt es sich mit Schuppen von rotem Oxyd; dieses wird im großen durch vorsichtiges Erhitzen von Merkurinitrat  $Hg(NO_3)_2$  mit metallischem Quecksilber als kristallinisches Pulver erhalten. Fällt man die Lösung eines Merkurisalzes mit Natronlauge, so erhält man das Quecksilberoryd als gelben, amorphen Niederschlag. Beim Erhitzen wird das Oxyd schwarz, und bei Rotglut zerfällt es in seine Elemente. Es ist ein heftiges Gift.

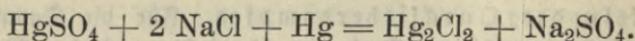
**Quecksilbersulfid, Merkursulfid,  $HgS$ ,** ist im amorphen Zustande schwarz (Hydrargyrum sulfuratum nigrum), im kristallisierten rot (Hydrargyrum sulfuratum rubrum). Das rote  $HgS$  kommt als Zinnober vor und wird im großen dargestellt, indem man Schwefel und Quecksilber innig mengt und das entstandene schwarze Pulver in eisernen Gefäßen bis zum Schmelzen und darauf in irdenen, nur lose verstopften Gefäßen im Sandbade weiter erhitzt. Die sublimierte Masse gibt beim Zerreiben ein scharlachrotes Pulver. Auch auf nassem Wege erhält man das rote  $HgS$ , indem man Schwefel und Quecksilber mit Kalilauge erwärmt und längere Zeit zusammenreibt, wodurch das zuerst entstandene schwarze  $HgS$  in rotes (Vermillon) umgewandelt wird.

H<sub>2</sub>S fällt aus der Lösung von HgCl<sub>2</sub> anfangs einen weißen Niederschlag von der Zusammensetzung HgCl<sub>2</sub> + 2 HgS, der aber bei weiterer Einwirkung von H<sub>2</sub>S in schwarzes Sulfid, HgS, verwandelt wird.

HgS ist nur in Königswasser löslich. Der Zinnober ist eine geschätzte Malerfarbe.

Ein Merkuriosulfid, Hg<sub>2</sub>S, ist nicht bekannt; Schwefelwasserstoff fällt aus Mercuronitrat, Hg<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, ein Gemisch von Merkurisulfid, HgS, und Quecksilber.

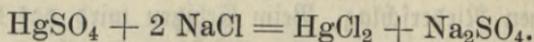
**Quecksilberchlorür, Merkurchlorid, Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>** (Kalomel, Hydrargyrum chloratum mite), stellt man dar durch Sublimation von Merkurisulfat, HgSO<sub>4</sub>, mit Kochsalz und Quecksilber:



Auch entsteht es beim Fällen der Lösung eines Merkuriosalzes mit HCl als ein weißer Niederschlag. Es ist unlöslich in Wasser und in verdünnten Säuren. Durch KOH und Ammoniakwasser sowie durch Einwirkung des Sonnenlichtes wird es geschwärzt, indem Quecksilberoxydul entsteht. Es ist ein wichtiges Arzneimittel bei Darmkrankheiten.

Für den Kalomeldampf haben Deville und Troost das Volumgewicht 117,75 gefunden, woraus sich das Molekulargewicht 235,5 ergibt, während die Formel Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> den doppelten Wert verlangt. Das hat seinen Grund in einer Dissoziation, die nach der Gleichung Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> = HgCl<sub>2</sub> + Hg erfolgt. Beweise dafür erbrachte B. Meyer (1894): ein Goldplättchen amalgamierte sich, wenn es für einen Augenblick in den Dampf eingetaucht wurde; der Dampf konnte durch Diffusion in Quecksilber und HgCl<sub>2</sub> zerlegt werden; Ätzkali, an einem Glasstabe in den Dampf eingeführt, bedeckte sich sogleich mit dem gelbroten Oxyde HgO.

**Quecksilberchlorid, Merkurchlorid, HgCl<sub>2</sub>** (Sublimat, Ätzsublimat, Hydrargyrum bichloratum corrosivum), wird durch Sublimation von HgSO<sub>4</sub> und NaCl erhalten:



HgCl<sub>2</sub> entsteht auch beim Auflösen von HgO in HCl. Es bildet eine weiße kristallinische Masse, die sich in 18 G. Thn kalten oder in 4 G. Thn kochenden Wassers oder in 2 G. Thn Alkohol löst und zu den stärksten Giften zählt. Das Sublimat findet namentlich bei der Wundbehandlung Anwendung und dient auch zum Konservieren von Pflanzen- und Tierstoffen.

**Quecksilberbromür, Merkurbromid, Hg<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>**, und **Quecksilberbromid, Merkuribromid, HgBr<sub>2</sub>**, werden auf demselben Wege wie die entsprechenden Chlorverbindungen erhalten und sind diesen ähnlich.

**Quecksilberjodür, Merkurjodid, Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>**. Jodkalium fällt aus Lösungen der Merkuriosalze einen grünen Niederschlag von Hg<sub>2</sub>J<sub>2</sub>.

**Quecksilberjodid, Merkurijodid, HgJ<sub>2</sub>**. Wenn man Jod und Quecksilber, in richtigen Verhältnisse gemengt, mit etwas Weingeist

zusammenreibt, so entsteht  $\text{HgJ}_2$  als rotes kristallinisches Pulver; KJ fällt aus einer Lösung des Chlorids scharlachrotes  $\text{HgJ}_2$ , löslich in KJ und in  $\text{HgCl}_2$ .

Das rote  $\text{HgJ}_2$  geht beim Erhitzen in eine gelbe Art über, die in rhombischen Nadeln sublimiert; beim Reiben mit einem festen Körper nimmt das Jodid wieder rote Farbe an und verwandelt sich in ein Aggregat von quadratischen Octaedern (Allotropie und Dimorphie).

**Mercurinitrat,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ ; Mercuronitrat,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ .** Wenn Quecksilber mit überschüssiger  $\text{HNO}_3$  erwärmt wird, oder wenn man rotes  $\text{HgO}$  in  $\text{HNO}_3$  löst, so entsteht Mercurinitrat. Bei der Einwirkung von  $\text{HNO}_3$  auf überschüssiges Hg entsteht Mercuronitrat (Hydrargyrum nitricum oxydulatum). Beide Nitrate werden durch Wasser zerlegt, indem sich schwer lösliche basische Salze bilden, und lösen sich daher nur bei Gegenwart von überschüssiger Salpetersäure im Wasser klar auf.

**Knallquecksilber oder knallsaures Quecksilber,  $\text{HgC}_2\text{N}_2\text{O}_2$ ,** das Mercurisalz der Knallsäure  $(\text{OH}) - \text{N} = \text{C} = \text{C} = \text{N} - (\text{OH})$ .

Wenn man Quecksilber in Salpetersäure löst, die Lösung auf  $25-30^\circ$  erwärmt und in Alkohol gießt, so tritt unter Gasentwicklung eine lebhafte Reaktion ein, wobei sich ein weißer Niederschlag von sog. Knallquecksilber abscheidet. Die Verbindung, die beim Erwärmen auf  $187^\circ$ , durch heftigen Stoß und Schlag, durch brennenden Zunder und durch den elektrischen Funken mit lautem Knalle explodiert, wird in großer Menge zum Füllen der Zündhütchen gebraucht, mittels deren man die Pulverladung der Gewehre und die Sprengstoffladung der Geschosse zur Entzündung bringt.

Das Quecksilber und seine Verbindungen sind starke Gifte.

a) Aus Merkurverbindungen fällen:

1. KOH und NaOH schwarzes  $\text{Hg}_2\text{O}$ ;
2. Ammoniakwasser schwarzes ammoniakalisches  $\text{Hg}_2\text{O}$ ;
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einen gelblichen Niederschlag, der beim Erhitzen schwarz wird;
4.  $\text{H}_2\text{S}$  und AmSH schwarzes  $\text{HgS}$ ;
5. KJ grünlichgelbes  $\text{Hg}_2\text{J}_2$ ;
6. HCl und lösliche Chlormetalle weißes  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ .
7. Die Lösungen hinterlassen auf Kupferblech einen grauen Flecken, der beim Reiben silberweiß wird (Kupferamalgam). Beim Erhitzen verschwindet die scheinbare Verfilberung.
8. Mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  in einer Glasröhre erhitzt, geben die Merkurverbindungen einen Anflug von Hg.

Reaktion.

b) Aus Merkurverbindungen fällen:

1. KOH und NaOH in neutraler Lösung, im Überschusse zugesetzt, gelbes  $\text{HgO}$ , in geringer Menge zugesetzt, einen rotbraunen Niederschlag;
2. Ammoniakwasser weiße Doppelsalze;
3.  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  einen rotbraunen Niederschlag;
4.  $\text{H}_2\text{S}$  und AmSH in geringer Menge weiße, gelbe oder gelbrote Niederschläge, in größerer Menge schwarzes  $\text{HgS}$ ;

5. KJ scharlachrotes  $\text{HgJ}_2$ , löslich im Überschuße;
6. HCl nichts;
7. und 8. wie bei den Merkurverbindungen.

### Versuche.

1. Reinigen des Quecksilbers mit verdünnter Salpetersäure.
2. Darstellung der Amalgame.
3. Darstellung der Verbindungen.
4. Ausführung der Reaktionen, wobei die Probierröhrchen sorgfältig getrocknet sein müssen, da einige Salze durch  $\text{H}_2\text{O}$  zersetzt werden.
5. Man rührt rotes  $\text{HgJ}_2$  mit einer ganz schwachen Auflösung von Summiarabikum an, streicht die Flüssigkeit auf Papier und trocknet ohne Anwendung von Hitze. Erwärmt man nun das Papier, so wird das  $\text{HgJ}_2$  gelb. Durch Reiben mit einem harten Körper geht es sofort wieder in die rote Abart über.

## 3. Dreiwertige.

### Gold, Aurum, Au = 195,7.

**Vorkommen** Das Gold ist kein seltenes Metall, doch kommt es gewöhnlich nur in geringer Menge vor, fast nur gediegen und begleitet von mehr oder weniger Silber. Die wichtigsten Fundorte liegen in Kalifornien, Mexiko, Australien, Südafrika, am Ural und in Alaska. Es findet sich als Berggold, vorwiegend auf Quarzgängen, meist aber als Seifen- oder Waschgold (Goldsand) im angeschwemmten Lande und im Flußsande. Außerdem trifft man das Gold zuweilen in Rotguldigerz, Schwefelkies, Kupferkies, Antimonglanz, Zinkblende, Arsenkies und Bleiglanz.

**Gewinnung.** Die größte Menge Gold wird aus Goldsand durch Auswaschen gewonnen, indem man durch Schütteln in Gefäßen den Sand mit Wasser wegwäscht.

Auch durch Amalgamation mit Quecksilber wird dem mit Wasser angeschwemmten Goldsande das Gold entzogen, worauf man das Amalgam durch Erhitzen zerlegt.

Goldhaltige Schwefelmetalle unterwirft man der Eintränkungsarbeit; sie werden geröstet und dann mit Bleiglätte geschmolzen, die das Gold aufnimmt und von diesem durch Abtreiben geschieden wird.

Goldarme Erze werden mit Chlor ausgezogen; aus dem entstandenen Goldchlorid fällt man das Gold mit Reduktionsmitteln ( $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{C}$ ,  $\text{SO}_2$ ). In jüngster Zeit wird zur Goldextraktion auch Brom angewendet.

Nach dem besonders in Transvaal eingeführten Cyanalkaliumverfahren der Goldextraktion wird das Gold aus den Gesteinen mittels  $\text{KCy}$  ausgezogen und aus der so gewonnenen Lösung von  $\text{AuCy} \cdot \text{KC}_y$  elektrolytisch auf Bleiplatten niedergeschlagen; das mit Gold überzogene Kathodenblei wird dann auf dem Treibherde abgetrieben.

Das so erhaltene Gold wird von fremden Metallen, unter denen stets Silber ist, durch die Goldscheidung befreit. Sie kann auf verschiedene Weise, am einfachsten durch Erhitzen mit Schwefelsäure, die sog. Affinierung, aus-

geführt werden. Die Goldscheidung durch Salpetersäure (Scheidewasser) hieß früher die Scheidung in die Quart oder die Quartation, weil man annahm, es dürfe dabei nicht mehr als ein Viertel Gold in der Silberlegierung enthalten sein. Neuerdings werden in den Gold- und Silberscheideanstalten die Legierungen des Goldes, des Silbers und des Kupfers elektrolytisch zerlegt; in ein Bad von verdünnter Salpetersäure taucht man die Legierung als Anode und reines Silber als Kathode; von den beiden an der Anode allein in Lösung gegangenen Metallen Silber und Kupfer wird nur das Silber an der Kathode niedergeschlagen; das Gold bleibt an der Anode ungelöst zurück.

Das Gold hat im kompakten Zustande gelbe, als Pulver aber braune Farbe. Es ist weicher als Silber und das dehnbarste aller Metalle. Aus 1 g Gold kann ein Draht von 2500 m Länge gezogen werden. 1 g Gold kann zu einer Fläche von 560 qm ausgeschlagen werden. Blattgold (Aurum foliatum) hat ungefähr die Dicke von 0,0001 mm. Das Gold kristallisiert in Oktaedern und Würfeln. Spez. G. = 19,3 bis 19,6. Schmelzpunkt: 1063,5° (L. Holborn und A. Day). Blattgold scheint mit grüner Farbe durch. Beim Schmelzen zeigt das Gold meergrüne Farbe und dehnt sich dabei stark aus. Von Säuren wird es nicht angegriffen, nur von Königswasser und den Flüssigkeiten, die Chlor liefern.

Das Gold findet in Legierungen mit Silber und Kupfer Anwendung zu Geräten, Schmucksachen und Kunstgegenständen, zu Münzen und zum Vergolden.

Das Gold wird in der Regel mit Silber oder Kupfer legiert, weil es dadurch größere Härte erlangt. Früher bestimmte man den Goldgehalt einer Legierung in der Weise, daß man als Gewichtseinheit eine Mark (= 16 Lot alten Gewichtes), die in 24 Karate geteilt war, annahm und die Anzahl Karate Feingold in der Legierung angab; z. B. enthält 22karätiges Gold in 24 G. 22 G. Feingold und 2 G. Kupfer. Die Legierung mit Silber wurde die weiße, die mit Kupfer die rote Karatierung genannt. Jetzt verfährt man bei der Bestimmung des Goldgehaltes wie beim Silber (S. 268). Die deutschen Goldmünzen sind Kupferlegierungen vom Feingehalt 900. Der Goldgehalt einer Legierung wird ermittelt wie der Silbergehalt einer Silberlegierung mit Probiernadeln und durch die Kupellation.

Zum Vergolden dienen folgende Verfahren:

1. Mit Blattgold vergoldet man Porzellan, Holz, Stein, Gußeisen usw.
2. Das Plattieren wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie beim Silber.
3. Zur Feuervergoldung dient wie beim Silber das Amalgam.
4. Auf kaltem Wege wird vergoldet, indem man Gold in Königswasser löst, in die Lösung Weinwandläppchen taucht, diese trocknet und verbrennt. Der zurückbleibende Goldzunder (Gold und Kohle) wird mit einem in Salzwasser getauchten Rortz auf poliertes Kupfer, Messing oder Silber aufgerieben.
5. Zur galvanischen Vergoldung dient als elektrolytisches Bad eine Lösung von  $\text{AuCy} \cdot \text{KCy}$ , in die man den zu vergoldenden Metallgegenstand als Kathode und ein Goldblech als Anode eintaucht.

Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen, die man als Auro- und Auriverbindungen bezeichnet. In den Auroverbindungen erscheint es einwertig, in den Auriverbindungen dreiwertig. Es bildet mit den gewöhnlichen Säuren, wie Schwefelsäure, Salpetersäure, Kohlensäure usw., keine Salze. Das Aurihydroxyd,  $H_3AuO_3$ , hat die Eigenschaft einer Säure; seine Salze heißen Aurate.

### Verbindungen.

**Goldoxydul, Aurooxyd,  $Au_2O$ .** KOH fällt aus Goldchlorür ein dunkelviolett Pulver von  $Au_2O$ , das beim Erhitzen reduziert wird.

**Goldoxyd, Aurioxyd,  $Au_2O_3$ ; Goldhydroxyd, Aurihydroxyd,  $Au(OH)_3$ .** Das Aurioxyd ist ein braunes Pulver, das aus Aurihydroxyd durch Trocknen bei  $100^\circ$  erhalten wird und beim Erhitzen über  $250^\circ$  zerfällt.

Aurihydroxyd entsteht, wenn man eine Lösung von Aurichlorid mit Natriumhydroxyd versetzt und darauf mit Natriumsulfat erwärmt. Es löst sich in den löslichen Hydroxyden unter Bildung der Aurate, von denen das Kaliumaurat die Zusammensetzung  $KAuO_2$  hat.

**Gold sulfide.** Aus einer siedenden Lösung von Aurichlorid fällt Schwefelwasserstoff graubraunes Aurosulfid,  $Au_2S$ , während aus der kalten Lösung das schwarze Auroaurisulfid,  $Au_2S_2$ , niedergeschlagen wird.

**Knallgold** nennt man das braungelbe Pulver, das erhalten wird, wenn man die Lösung von Aurichlorid mit Ammoniak versetzt und den dabei gefällten Niederschlag trocknet. Die Verbindung enthält Stickstoff und explodiert beim Reiben, Stoßen und Erhitzen sehr heftig.

**Goldchlorür, Aurochlorid,  $AuCl$ .** Goldchlorid wird bei gelindem Erhitzen auf  $120-150^\circ$  in gelblichweißes Goldchlorür umgewandelt.

**Goldchlorid, Aurichlorid,  $AuCl_3$ ,** wird durch Auflösen von Gold in Königswasser erhalten, auch durch Einwirkung von Chlor auf erhitztes Goldpulver. Es bildet eine dunkelrote, kristallinische, zerfließliche Masse, die in Wasser und Äther mit rotgelber Farbe löslich ist; die Lösung färbt die Haut purpurfarben. Das Goldchlorid ist der Ausgangspunkt für die Darstellung der übrigen Goldverbindungen.

**Goldpurpur** ist eine Verbindung von Gold, Zinn und Sauerstoff, die in der Porzellan- und Glasmalerei als rote Farbe und zur Darstellung des Rubinglases Anwendung findet. Die Zusammensetzung des Goldpurpurs, der zuerst von Cassius in Leiden 1683 dargestellt wurde, ist nicht bekannt. Man erhält ihn als ein violettbraunes Pulver durch Vermischen einer verdünnten Goldchloridlösung mit einer Lösung von Zinnchlorür und Zinnchlorid.

Das Gold ist seit den ältesten Zeiten bekannt; aber erst seit der Mitte des 19. Jahrhunderts ist es in erheblichen Mengen gewonnen worden, nämlich seit der Entdeckung der Goldlager von Kalifornien (1848), die alle zuvor bekannten Goldfundstätten zusammengenommen an Reichtum weit übertrafen. Seit einiger Zeit ist die Goldausbeute in Kalifornien zurückgegangen, und es sind dafür die Goldlager in Australien und Südafrika (Transvaal) sowie auch in Sibirien

in den Vordergrund getreten. 1897 wurden auch in Nordwestamerika (am Klondikefluß in Alaska) große Goldfunde gemacht.

Die gesamte Jahresausbeute an Gold betrug 1911 mehr als 700 000 kg Statistisch.  
(Goldpreis: 2784 Mark pro kg). Im Deutschen Reiche wurden 1896 2487 kg, 1902 2664 kg und 1911 4967 kg gewonnen.

Aus einer Lösung von Goldchlorid fällen:

1. KOH und NaOH bei Zusatz von Gerbsäure gelbe oder braungelbe Reaktionen.  
Niederschläge, metallisches Gold (Erwärmen).

2. Ammoniakwasser Knallgold.

3. H<sub>2</sub>S in neutraler und saurer Lösung schwarzes Sulfid, löslich in gelbem AmSH.

4. Ein Gemenge von SnCl<sub>2</sub> und SnCl<sub>4</sub> einen purpurfarbenen Niederschlag (Goldpurpur).

5. Phosphor, phosphorige, schweflige und salpetrige Säure, Eisenoxydulfalze, Zn, Fe, Cu und H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> metallisches Gold.

### Veruche.

1. Auflösung von Au in Königswasser und Darstellung der Verbindungen.

2. Vergoldung einer Silbermünze.

3. Ausföhrung der Reaktionen.

## 4. Vierwertige.

### Platin, Platina, Pt = 193,74.

Das Platin kommt nur gediegen vor, und seine hauptsächlichsten Vorkommen.  
Fundorte liegen am östlichen Abhange des Ural. In geringerer Menge wird es auch in Peru und Neugranada, auf der Insel Borneo, in Australien, in Norwegen und im Waschgold von Kalifornien angetroffen. Die größte bis jetzt gefundene Masse befindet sich im Demidoff-Museum in St Petersburg und wiegt 7,837 kg.

Die Platinerze sind Gemenge von Platin mit Palladium, Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium (den sog. Platinmetallen), ferner mit Gewinnung.  
Eisen, Kupfer und Blei.

Man behandelt das Platinerz mit Königswasser und fällt aus der dabei erhaltenen Lösung von H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> mit Salmiak einen gelben Niederschlag von Platinsalmiak, Am<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, der, ausgewaschen und geglüht, poröses, graues Platin, Platinschwamm, liefert: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub> PtCl<sub>6</sub> = 2 NH<sub>4</sub>Cl + 2 Cl<sub>2</sub> + Pt. Der Platinschwamm wird im Knallgasgebläse geschmolzen.

Nach einem andern, von Deville und Debray 1861 angegebenen Verfahren schmilzt man das Platinerz mit Bleiglanz in einem Flammofen, wobei sich das in dem Erze enthaltene Eisen mit Schwefel verbindet und das Platin sich mit Blei legiert; aus der Legierung entfernt man die fremden Metalle nebst dem Blei auf dem Treibherde. Das so erhaltene Platin reinigt man durch Umschmelzen im Knallgasgebläse.

Das Platin ist weiß mit einem Stich ins Graue, so weich wie Eigenheiten.  
Kupfer, sehr dehnbar, nach Holborn und Henning bei 1718°, nach

3. A. Harter bei  $1710^{\circ}$  schmelzend und in der Weißglühhitze schweißbar. Spez. G. = 21,46. An der Luft ist es ganz unveränderlich, ebenso in Wasser und in Säuren; aber Königswasser löst es auf. Auch die Alkalien greifen das Platin in der Glühhitze an; daher wendet man zum Schmelzen dieser Stoffe statt der Platintiegel Silbertiegel an. Leicht schmelzbare Metalle, Phosphor und Silicium dürfen ebenfalls nicht in Platintiegeln erhitzt werden, da das Platin mit diesen leicht schmelzbare Legierungen bzw. Verbindungen bildet.

Platinschwamm ist Platin in fein zerteiltem Zustande, ebenso Platinmohr (Platinschwarz), der erhalten wird, wenn man das Platin aus einer verdünnten sauren Platinchloridlösung mit Zink fällt oder die Lösung mit Zucker und kohlensaurem Natrium erhitzt.

**Katalyse.** Dünner Platindraht, besonders aber Platinschwamm und Platinmohr üben kräftige katalytische Wirkungen (Kontaktwirkungen) aus, ohne sich selbst dabei, wie es scheint, zu verändern (vgl. S. 35). So wirkt Platindraht katalytisch bei der Davy'schen Glühlampe (S. 282); Platinmohr findet als Katalysator Verwendung bei den selbsttätigen Gaszündern (S. 147) und Platinschwamm beim Döbereiner'schen Feuerzeuge (S. 48 u. 52) sowie in der Form des platinieren Asbestes beim Schwefelsäure-Kontaktverfahren (S. 66).

**Anwendung.**

Man verfertigt aus Platin Abdampfschalen, Ziegel, Röhrenspitzen, Draht und Blech für chemische Laboratorien, Destillationsapparate für Schwefelsäurefabriken usw. Das Metall dient ferner als Elektrodenmaterial in elektrolytischen Betrieben, zur Herstellung von galvanischen Elementen und Glühlampen\*, zum Überziehen von Kupferschalen, Porzellan, Steingut und Glas. Rußland hatte von 1828 bis 1845 auch Platinmünzen. Eine Legierung aus 90 G. In Platin und 10 G. In Iridium dient in den Ländern, die das metrische System angenommen haben, zur Herstellung der Urmaßstäbe und Urgewichte.

**Statistisches.** Die jährliche Ausbeute an Platin betrug 1911 etwa 9 t, wovon 90% auf Rußland entfallen. Der Preis des Platins hat den des Goldes nahezu erreicht.

Das Atom Pt erscheint in den Platinverbindungen zweiwertig, in den Platinverbindungen vierwertig.

### Verbindungen.

Die Sauerstoffverbindungen des Platins sind noch nicht hinreichend genau bekannt. Aus Platinchlorid,  $PtCl_2$ , wird durch KOH das schwarze Platin-

\* Platin hat denselben Ausdehnungskoeffizienten wie Glas und läßt sich daher in Glas einschmelzen.

**hydroxydul**,  $\text{Pt}(\text{OH})_2$ , erhalten; es geht bei vorsichtigem Erhitzen in das **Platinoxydul**,  $\text{PtO}$ , über, ein graues oder violettes Pulver, das bei stärkerem Erhitzen zu Platin reduziert wird.

Aus Platinchlorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , kann durch  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  das **Platinhydroxyd**,  $\text{Pt}(\text{OH})_4$ , erhalten werden, ein rotbraunes, in Natronlauge lösliches Pulver, das bei gelindem Erhitzen in das **Platinoxyd**,  $\text{PtO}_2$ , übergeht.

Schwefelwasserstoff fällt aus Platinchlorwasserstoffsäure allmählich das braunschwarze **Platinsulfid**,  $\text{PtS}_2$ .

**Platinchlorür**, **Platinchlorid**,  $\text{PtCl}_2$ , kann als dunkelrotbraune Masse durch vorsichtiges Erhitzen des Chlorids  $\text{PtCl}_4$  erhalten werden und zerfällt bei stärkerem Erhitzen in Platin und Chlor.

**Platinchlorid**, **Platinchlorid**,  $\text{PtCl}_4$ , entsteht, wenn man zur Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ , so viel Silbernitrat fügt, wie zur Bildung von Silberplatinchlorid,  $\text{Ag}_2\text{PtCl}_6$ , erforderlich ist, und den Niederschlag durch Wasser in unlösliches  $\text{AgCl}$  und lösliches  $\text{PtCl}_4$  zerlegt.

Die beiden Chloride des Platins sind nur schwer in reinem Zustande zu gewinnen.

**Wasserstoffplatinchlorid**, **Platinchlorwasserstoffsäure**,  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$ . Wenn man Platin in Königswasser löst und die Lösung unter wiederholtem Zufuge von  $\text{HCl}$  eindampft, bis sie dickflüssig ist, so scheiden sich beim Erkalten rotbraune, zerfließliche Kristalle von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  aus. Die Verbindung ist eine zweibasische Säure; bei der Elektrolyse ihres Natriumsalzes,  $\text{Na}_2\text{PtCl}_6$ , geht die Gruppe  $\text{PtCl}_6$  als negatives Ion zur Anode. Das Kalium- und das Ammoniumsalz der Platinwasserstoffsäure sind in Wasser schwer löslich und daher für die analytische Chemie wichtig.

**Kaliumplatinchlorid**,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ , fällt als gelber, kristallinischer Niederschlag aus, wenn die Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  mit der konzentrierten Lösung eines Kaliumsalzes versetzt wird. Es ist in Wasser schwer löslich und in Weingeist fast unlöslich.

**Ammoniumplatinchlorid** oder **Platinsalmiak**,  $\text{Am}_2\text{PtCl}_6$ , wird als ebenfalls gelber, kristallinischer Niederschlag aus der Lösung von  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  durch Ammoniumsalze gefällt und ist unlöslich in Weingeist, Äther und Salmiaklösung.

Wie das Eisen bildet auch das Platin Cyandoppelsalze, so z. B. das **Kaliumplatincyanür**,  $\text{K}_2\text{PtCy}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$ , und das **Bariumplatincyanür**,  $\text{BaPtCy}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ , die durch schöne Fluoreszenzfarben ausgezeichnet sind und Verwendung finden, um die Röntgenstrahlen sichtbar zu machen.

Die Lösung des Wasserstoffplatinchlorids verhält sich gegen Reagentien Reaktionen.  
wie folgt:

KCl fällt gelbes  $K_2PtCl_6$ , unlöslich in Alkohol;  $AmCl$  gelbes  $Am_2PtCl_6$ ;  $H_2S$  braunes, beim Erhitzen schwarzes  $PtS_2$ , löslich in Schwefelalkalien, unlöslich in  $HCl$  und in  $HNO_3$ , löslich in Königswasser; Zn metallisches Platin.

### Versuche.

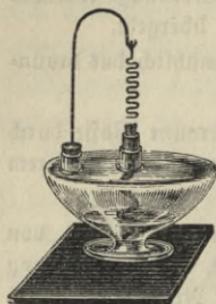


Fig. 152.

1. Darstellung von Platinschwamm und Platinmohr.
2. Darstellung von Ozon mit Platin. In eine Flasche bringt man etwas Wasser und Äther und taucht in dieses Gemenge wiederholt eine glühende Platinspirale ein und schüttelt; das Wasser wird alsdann nach einiger Zeit die Ozonometer bläuen.
3. Davy'sche Glühlampe (Fig. 152).
4. Döbereiner'sche Zündmaschine (S. 48 u. 52).
5. Vereinigung von O mit H.
6. Überführung von Alkohol in Essigsäure.
7. Darstellung von  $H_2PtCl_6$ .
8. Ausführung der Reaktionen.

Zu den vierwertigen edlen Metallen gehören noch die Platinmetalle: Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium, Ruthenium.

Das Palladium hat die Fähigkeit, Wasserstoff in großer Menge zu absorbieren. Hält man das Metall in eine Weingeistflamme, so beschlägt es sich mit Ruß, da ein Teil des Wasserstoffs der verbrennenden Gase von dem kalten Palladium absorbiert und dadurch die Temperatur der Flamme so herabgedrückt wird, daß der Kohlenstoff sich als Ruß auf dem Palladium absetzt. Das Palladium mit Wasserstoff wirkt reduzierend, während Platin mit Sauerstoff oxydierend wirkt.

Das Iridium legiert sich leicht mit dem Platin, und das zur Herstellung von Ziegeln, Schalen, Destillierblasen, Eichmaßen usw. dienende Platin ist meist iridiumhaltig, da die Iridiumlegierungen des Platins noch widerstandsfähiger gegen chemische Einflüsse sind als das Platin selbst.

Das Osmium, der spezifisch schwerste Körper (spez. G. = 22,5), findet, da es äußerst schwer schmelzbar ist, neuerdings in Form von dünnen Drähten an Stelle der Kohlefäden in den elektrischen Glühlampen Anwendung (Osmiumlampe von Auer v. Welsbach).

Das Platin wurde 1736 in Südamerika von dem Spanier De Ulloa aufgefunden, erhielt wegen seines silberähnlichen Aussehens den Namen Platina von dem spanischen Worte platina, „silberähnlich“, und wurde 1752 von Watson und Scheffer als eigentümliches Metall erkannt. Palladium wurde 1803, Rhodium 1804 von Wollaston, Iridium und Osmium 1804 von Tennant, Ruthenium 1845 von Claus entdeckt.

# Allgemeine Chemie.

Erster Teil.

## Stöchiometrie.

Den Ausgangspunkt und die Grundlage der Stöchiometrie\* bilden die beiden Erfahrungssätze, die man als das „Gesetz der konstanten Proportionen“ und das „Gesetz der multiplen Proportionen“ zu bezeichnen pflegt.

**1. Gesetz der konstanten Proportionen.** Das Gewichtsverhältnis der in einer chemischen Verbindung enthaltenen Elemente ist unveränderlich. Jede chemische Verbindung wird daher in erster Linie durch das ihr eigentümliche Gewichtsverhältnis der Bestandteile gekennzeichnet.

Zahllose Analysen und Synthesen haben die unbedingte Gültigkeit dieses Satzes bewiesen.

**2. Gesetz der multiplen Proportionen.** Wenn zwei Elemente sich in mehreren Verhältnissen verbinden, so stehen die mit derselben Menge des einen Elementes verbundenen Mengen des andern unter sich in einem einfachen Verhältnisse.

So bildet z. B. der Stickstoff fünf verschiedene Verbindungen mit dem Sauerstoff, in denen mit je 7 G.Thl. Stickstoff der Reihe nach 1.4, 2.4, 3.4, 4.4, 5.4 G.Thl. Sauerstoff verbunden sind.

Das Gesetz der multiplen Proportionen ist (1808) von Dalton und fast gleichzeitig von Wollaston entdeckt worden.

**3. Verbindungsgewichte.** Die Gewichtsverhältnisse, nach denen die Elemente sich verbinden, sind voneinander in der Weise abhängig, daß man jedem Elemente ein gewisses Verbindungsgewicht zuordnen und so die Regel aufstellen kann: Die Elemente vereinigen sich überhaupt nur nach dem Verhältnisse ihrer Verbindungsgewichte und nach deren Vielfachen.

\* Von στοιχείον, Grundstoff, Element, und μέτρον, messen.

Da nur die Verhältnisse der Verbindungsgewichte den Ergebnissen der quantitativen Analyse zu genügen brauchen, so kann man für ein Element das Verbindungsgewicht willkürlich annehmen. Es ist üblich, für das Verbindungsgewicht des Wasserstoffs den Wert 1 zu wählen. Auch dadurch wird die Reihe der Verbindungsgewichte noch keineswegs eindeutig bestimmt. Man kann aber leicht die Reihe der kleinsten Verbindungsgewichte feststellen. Für Elemente, die Wasserstoffverbindungen bilden, sind es die kleinsten Mengen, die sich mit 1 G. H. Wasserstoff vereinigen; für die übrigen Elemente die kleinsten Mengen, die mit den so ermittelten Verbindungsgewichten zusammentreten.

Es leuchtet ein, daß man, wenn man diese kleinsten Verbindungsgewichte vervielfacht, Zahlen erhält, die immer noch der oben ausgesprochenen Regel genügen.

**4. Zulässigkeit der Annahme von Atomen.** Die Tatsache, daß die Gewichtsverhältnisse, nach denen die Elemente sich vereinigen, durch eine Reihe von Verbindungsgewichten vollständig geregelt werden, ist die notwendige und hinreichende Voraussetzung für die Zulässigkeit der Atomhypothese. Andererseits ist es aber unmöglich, aus den Verbindungsgewichten die Atomgewichte ohne weitere Hilfsmittel herzuleiten. Die in der Chemie gegenwärtig allgemein angenommenen Atomgewichte sind, soweit es möglich ist, durch Anwendung der Avogadro'schen Regel bestimmt worden.

Tatsächlich wurde Dalton schon durch das Gesetz der multiplen Proportionen zur Atomhypothese geführt. Er bemühte sich, nachträglich die von dieser Hypothese geforderte Abhängigkeit zwischen den Verbindungsverhältnissen der Elemente durch die Erfahrung zu bestätigen, was ihm nur in sehr geringem Umfange gelang. Vollständig ist diese Aufgabe erst durch den schwedischen Chemiker Berzelius (1774—1848) gelöst worden. Die älteste, von Dalton aufgestellte Atomgewichtstabelle, die übrigens nur sechs Elemente umfaßt, kann bloß als Tabelle von Verbindungsgewichten angesehen werden. Sie lautet: Wasserstoff 1; Stickstoff 4,2 (4,64); Kohlenstoff 4,3 (2,98); Sauerstoff 5,5 (7,94); Phosphor 7,2 (10,26); Schwefel 14,4 (15,915). Die in Klammern beigefügten richtigen Verbindungsgewichte zeigen zum Teil starke Abweichungen von Daltons Zahlen.

**5. Die Avogadro'sche Regel.** Von allen Gasen und Dämpfen sind bei derselben Temperatur und unter demselben Drucke in gleichen Räumen gleichviel Molekeln enthalten. Dieser Satz führt unmittelbar zur Bestimmung von Molekulargewichten und mittelbar zur Bestimmung von Atomgewichten; dazu ist eine Reihe von einfachen Schlüssen erforderlich, die jedoch nur dann zu eindeutigen Ergebnissen führen, wenn nicht bloß gefordert wird, daß der Regel überhaupt genügt, sondern auch, daß ihr in der einfachsten Weise genügt werde.

Avogadro hat den nach ihm benannten Satz bereits im Jahre 1811 aufgestellt, und im Jahre 1814 gelangte Ampère, unabhängig von Avogadro, zu

derselben Regel; aber erst in neuerer Zeit ist der Satz zur Grundlage der theoretischen Chemie gemacht worden. Er ist als hypothetisch anzusehen, da er sich auf die Molekeln bezieht, deren Annahme selbst eine Hypothese ist. Er kann jedoch bewiesen werden, sobald man voraussetzt, daß der von Gasen und Dämpfen ausgeübte Druck durch den Anprall von Molekeln hervorgebracht werde. Alle bis jetzt bekannten Beobachtungen, auf die der Satz Anwendung finden konnte, haben seine Zulässigkeit bestätigt.

**6. Folgerungen aus der Avogadro'schen Regel.** Wenn man der Avogadro'schen Regel in der einfachsten Weise genügt, die möglich ist, so gelangt man zu folgenden Ergebnissen:

1) Die Molekeln des Wasserstoffgases enthalten je zwei Atome.

Diese Folgerung ergibt sich aus der auf Wasserstoff bezogenen Gasdichte der Halogenwasserstoffe, als deren Vertreter der Chlornwasserstoff gewählt werden kann.

Wenn in einer Molekel Chlornwasserstoff  $n$  Wasserstoffatome angenommen werden, so ist sein Molekulargewicht gleich  $36 \cdot n$ ; da nun seine auf Wasserstoff bezogene Gasdichte  $\frac{1}{2} \cdot 36$  ist, so erhält nach der Avogadro'schen Regel die Wasserstoffmolekel  $2n$  Atome. Die einfachste Annahme, ist nun die, daß  $n = 1$  sei.

2) Das Molekulargewicht eines Gases oder Dampfes ist gleich seiner doppelten, auf Wasserstoff bezogenen Dichte.

Man beachte, daß die Einheit für das Molekulargewicht das Wasserstoffatom ist, für die Dichte aber die aus zwei Atomen bestehende Wasserstoffmolekel.

Der vorstehende Satz führt unmittelbar zur Bestimmung von Molekulargewichten aus Gas- und Dampfdichten und, indem man die Ergebnisse der quantitativen Analyse berücksichtigt, zur Bestimmung von Atomgewichten. So ist z. B. die auf Wasserstoff bezogene Dampfdichte des Wassers gleich 9, das Molekulargewicht also gleich 18. Die quantitative Analyse des Wassers ergibt auf 1 G.Th Wasserstoff 8 G.Th Sauerstoff. Die Wassermolekel enthält also 2 Atome Wasserstoff, und das Atomgewicht des Sauerstoffs kann nicht größer als 16 sein. In diesem Falle nimmt man, wie in allen andern, das größte zulässige Atomgewicht an, um dem Avogadro'schen Satz in der einfachsten Weise zu genügen.

3) Um das Volumverhältnis zu erhalten, nach welchem sich ein Gas oder ein Dampf an einer Reaktion beteiligt, hat man nur in der Reaktionsgleichung für je eine Molekel ein Volumen zu setzen.

Es folgt dies sogleich aus dem Umstande, daß alle Molekeln bei derselben Temperatur und demselben Druck gleichen Raum beanspruchen.

Gay-Lussac und Humboldt stellten (1805) fest, daß sich Wasserstoff und Sauerstoff nach dem Volumverhältnisse 2:1 zu Wasser verbinden, und wenige Jahre später (1808) sprach Gay-Lussac den allgemeinen Satz aus: Wenn gasförmige Körper sich chemisch verbinden, so stehen ihre Volumina in einfachen Verhältnissen; entsteht dabei wieder ein gasförmiger Stoff, so steht auch sein Volumen in einfachem Verhältnisse zu dem der ursprünglichen Gase. Dieser Satz hat Avogadro, wie er selbst aus sagt, die erste Anregung zur Aufstellung seines eigenen Satzes gegeben, aus dem jener als einfache Folgerung hervorgeht.

Man bezeichnet die durch das Molekulargewicht ausgedrückte, in Grammen gemessene Menge eines Stoffes als eine Grammolekel oder ein Mol und versteht unter dem Molekularvolumen des Stoffes das in Kubikzentimetern oder in Litern gemessene Volumen einer Grammolekel oder eines Mols im Normalzustande (bei 0° C und 760 mm Druck). Für Wasserstoff ergibt sich hiernach  $2:0,08995 = 22,23$  als Literrzahl für ein Mol oder als (in Litern gemessenes) Molekularvolumen. Denselben Raum nehmen also nach der Avogadroschen Regel auch ein Mol (31,76 g) Sauerstoff oder ein Mol irgend eines andern Gases oder vergastem Stoffes im Normalzustande ein. Umgekehrt stellt das Gewicht von 22,23 l eines Stoffes im Gaszustande unter normalen äußeren Bedingungen sein Molekulargewicht dar.

**7. Gesetz von Dulong und Petit.** Das Produkt aus dem Atomgewichte und der spezifischen Wärme\* ist gleich 6,4. Dieser Satz gilt annähernd für die im festen Zustande untersuchten Elemente, insbesondere für die Metalle; er gestattet, zu entscheiden, ob das kleinste Verbindungsgewicht jener Elemente das Atomgewicht ist, oder wenn das nicht zutrifft, mit welcher Zahl das kleinste Verbindungsgewicht vervielfacht werden muß, um das Atomgewicht zu erhalten.

Dieses Hilfsmittel zur Auswahl der Atomgewichte dient als willkommener Ersatz für die Avogadrosche Regel, die auf Metalle nur wenig Anwendung finden kann, da sich die Dampfdichte der meisten Metallverbindungen nicht bestimmen läßt und von manchen Metallen auch nicht eine Verbindung in Dampfform hat untersucht werden können.

Das Produkt aus dem Atomgewichte und der spezifischen Wärme wird auch Atomwärme genannt, so daß man sagen kann, die Atomwärme der festen Elemente sei etwa gleich 6,4.

Wenn das Dulong-Petitsche Gesetz als maßgebend angesehen wird, so ergänzt es den Avogadroschen Satz auch noch in anderer Weise. Es entscheidet dann nämlich, daß die größten Werte, die der letztere Satz für die Atomgewichte zuläßt, auch die wirklichen Atomgewichte sind.

Die theoretische Bedeutung des Gesetzes wird indessen durch den Umstand etwas beeinträchtigt, daß namentlich für die Elemente Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff und Silicium die spezifische Wärme mit der Temperatur veränderlich ist und erst bei hohen Temperaturen den Wert erreicht, der die Atomwärme

\* Wärmemenge, durch die die Temperatur der Gewichtseinheit um 1° C erhöht wird.

ungefähr auf den Betrag 6 bringt. Über den Grund dieser Abweichung ist nichts bekannt.

Dulong und Petit haben die Gültigkeit ihres Gesetzes (1818) zunächst für 13 Elemente nachgewiesen. Ihrer Arbeit sind dann zahlreiche Untersuchungen, namentlich auch über die abweichenden Elemente, gefolgt.

Später ist die Hypothese ausgesprochen worden, daß die Elemente ihre spezifische Wärme nicht ändern, wenn sie in Verbindungen eintreten. Es muß dann die Molekularwärme einer Verbindung, d. h. das Produkt aus dem Molekulargewichte und der spezifischen Wärme, gleich der Summe der Atomwärmen ihrer Molekel sein. In der That ist z. B. die spezifische Wärme des Jodbleis 0,0427 und die des Brombleis 0,0533; mit Hilfe der Molekulargewichte von  $PbJ_2$  und  $PbBr_2$  findet man leicht die fragliche Beziehung als richtig bestätigt. Man hat davon auch Gebrauch gemacht, um z. B. die Atomwärme des Chlors für den festen Aggregatzustand zu berechnen. Die spezifische Wärme des Chlorbleis ist 0,0664, seine Molekularwärme also 18,4. Da nun die Atomwärme des Bleis 6,5 ist, so erhält man für die des Chlors den Betrag  $\frac{1}{2} (18,4 - 6,5) = 5,95$ , der dem Dulong-Petit'schen Gesetze wohl genügen würde.

## 8. Gesetze der Gefrierpunktniedrigung von Lösungen.

1) Wenn in einer Flüssigkeit irgend ein Körper aufgelöst wird, so ist die dadurch hervorgerufene Erniedrigung ihres Erstarrungs- oder Gefrierpunktes der Menge des aufgelösten Körpers proportional. Die Erniedrigung des Gefrierpunktes wird auch als Depression der Lösung bezeichnet; man kann dann sagen: die Depression einer Lösung sei ihrem Gehalte proportional.

Aus der Depression, die eine Lösung von bekanntem Gehalte zeigt, kann nach diesem Gesetze leicht die Depression der einprozentigen Lösung (1 Gewichtsteil des gelösten Stoffes in 100 Gewichtsteilen des Lösungsmittels) berechnet werden. Diese wird als Depressionskoeffizient bezeichnet.

Schon 1788 hat Blagden dieses erste Gesetz der Gefrierpunktniedrigung an Lösungen von Salzen in Wasser gefunden. Nachdem es in Vergessenheit geraten war, ist es (1861) durch Rüdorff von neuem entdeckt worden. Bei starker Konzentration der Lösungen verliert es seine Gültigkeit.

2) Die Molekulardepression einer Lösung ist nur von dem Lösungsmittel, nicht von dem gelösten Körper abhängig. Unter Molekulardepression wird das Produkt aus dem Molekulargewichte des gelösten Körpers und dem Depressionskoeffizienten der Lösung verstanden. Ihr normaler Wert beträgt etwa: für Wasser 18,5; für Essigsäure 38,6; für Benzol 50; für Naphthalin 69,3; für Phenol 76.

Dieses wichtige Gesetz ist erst weit später (1882) durch Raoult aufgefunden worden. Es gilt nicht für die Lösungen anorganischer Salze in Wasser, und auch die Lösungen von starken Säuren und Basen in Wasser bilden eine Ausnahme. Diese Ausnahmen haben sich allerdings in völlig befriedigender Weise erklären lassen; da aber die älteren Versuche gerade mit Salzlösungen angestellt wurden, so blieb das Gesetz selbst unbemerkt. Erst als Raoult seine Untersuchungen auf die Lösungen organischer Verbindungen in Wasser ausdehnte, ergab sich der durch seine Einfachheit ausgezeichnete Satz.

Für die Bestimmung des Molekulargewichts der zahlreichen organischen Verbindungen, die sich beim Erhitzen zersetzen, anstatt in Dampf- form überzugehen, und die deshalb eine Anwendung der Avogadro'schen Regel nicht zulassen, ist dieses Gefrierpunktsgesetz sehr wichtig. Grundsätzlich ist seine Anwendung sehr einfach. Man bestimmt von dem Körper, dessen Molekulargewicht zu ermitteln ist, den Depressionskoeffizienten in einem geeigneten Lösungsmittel und wählt dann unter den nach der quantitativen Analyse möglichen Molekulargewichten das aus, welches durch Multiplikation mit dem Depressionskoeffizienten die dem Lösungsmittel eigentümliche Molekulardepression ergibt. In Wirklichkeit ist dabei allerdings noch eine Reihe von Punkten zu beachten, auf die hier nicht eingegangen werden kann. Von den vielen organischen Verbindungen, auf die das Verfahren bereits angewendet ist, sei hier nur der Rohrzucker erwähnt, dessen Depressionskoeffizient in Wasser zu der Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  geführt hat.

In der anorganischen Chemie ist die Anwendung dieser Methode der Molekulargewichtsbestimmung aus dem schon angegebenen Grunde allerdings beschränkt. Von den hierher gehörigen Untersuchungen sei die durch Ramsay an der Lösung mit Stickstofftetroxyd in Essigsäure vorgenommene Bestimmung erwähnt. Der Gehalt der angewendeten Lösungen bewegte sich zwischen den Grenzen 0,92% und 9%. Alle Versuche ergaben übereinstimmend, daß die normale Essigsäuredepression, nämlich 38,6, durch Annahme der Molekulargröße  $N_2O_4$  sehr nahe erreicht werde: eine vollständige Bestätigung der bisher aus der Dampfdichte gezogenen Schlüsse.

Versuch über die Molekulardepression wässriger Lösungen. Ein größeres Probiervlas von etwa 16 cm Höhe und 2,5 cm Durchmesser, zur Aufnahme der Lösungen bestimmt, befindet sich in einer Kältemischung, die aus Schnee oder Eis und etwas Kochsalz besteht. In die zu untersuchende Lösung taucht man ein zylindrisches Gefäß von 12 cm Länge und 1,5 cm Durchmesser, das als Luftthermometer dient. Dieses Gefäß ist an ein enges, zweimal rechtwinklig gebogenes Glasrohr von etwa 1,5 mm lichter Weite angeschmolzen, das 70 cm lang, an zwei Stellen kugelförmig aufgeblasen und unten offen ist. Das offene Ende taucht man in ein Gefäß mit gefärbtem Wasser; die obere

Kugel verhindert ein Zurücksteigen der Flüssigkeit bei zu starker Abkühlung, die untere ein Austreten der Luft bei zu starker Erwärmung.

Man beginnt mit der Bestimmung des Gefrierpunktes des Wassers. Beim Eintauchen des Probierrglases in die Kältemischung und lebhaftem Umrühren seines Inhaltes steigt das gefärbte Wasser sehr rasch, und da in der Regel Überkältung eintritt, so sinkt es beim Eintritt der Eisbildung auf eine bestimmte Höhe, die durch einen Gummiring bezeichnet wird.

Macht man dann denselben Versuch mit verschiedenen Lösungen, die etwa in 100 ccm Wasser Mengen organischer Verbindungen enthalten, die den betreffenden Molekulargewichten proportional sind, so stellt sich die gefärbte Flüssigkeitssäule beim Erstarren der Lösung immer ziemlich genau um denselben Betrag höher ein als bei reinem Wasser. Der Unterschied beträgt mehrere Zentimeter und ist daher auch aus größerer Entfernung gut wahrzunehmen.

3) Die Molekulardepression der Lösungen anorganischer Salze in Wasser ist stets größer als die normale Molekulardepression (18,5) für Wasser und nähert sich häufig dem doppelten Betrage.

Diese scheinbare Regelwidrigkeit, die sich weiter unten aufklären wird, ist weder dem Wasser für sich noch den Salzen für sich eigentümlich. Die Lösungen der Salze in andern Flüssigkeiten und die Lösungen anderer Körper in Wasser folgen dem Gesetze der Molekulardepression. Es sei schon hier bemerkt, daß die Lösungen der Salze in Wasser und die der Säuren und Basen in Wasser, die dieselbe Abweichung zeigen, Elektrolyte sind, d. h. Lösungen, die den elektrischen Strom unter eigener Zersetzung leiten. Man kann sagen, daß alle elektrolytischen Lösungen und nur diese eine zu große Molekulardepression zeigen.

## 9. Gesetze der Dampfdruckverminderung von Lösungen.

1) Wenn in einer Flüssigkeit ein nicht flüchtiger Körper aufgelöst wird, so ist die dadurch hervorgerufene relative Verminderung ihres Dampfdruckes der Menge des aufgelösten Körpers proportional. Für einen und denselben Gehalt einer Lösung beträgt die Verminderung des Dampfdruckes bei jeder Temperatur denselben Bruchteil von der Dampfspannung der reinen Flüssigkeit.

Aus der Dampfdruckverminderung, die an einer Lösung von bekanntem Gehalte beobachtet ist, kann nach diesem Gesetze die Verminderung für die einprozentige Lösung (1 G.M des gelösten Stoffes in 100 G.Mn des Lösungsmittels) berechnet werden. Sie stellt den Koeffizienten der Dampfdruckverminderung dar.

Das Gesetz verliert bei hohem Gehalte der Lösungen seine Gültigkeit und trifft am besten bei sehr verdünnten Lösungen zu.

2) Die molekulare Dampfdruckverminderung einer Lösung ist nur von dem Lösungsmittel, nicht von dem gelösten Körper abhängig. Als molekulare Dampfdruckverminderung bezeichnet man das Produkt aus dem Molekulargewichte des gelösten Körpers und dem Koeffizienten der Dampfdruckverminderung. Ihr normaler Wert ist, wenn  $M$  das Molekulargewicht des Lösungsmittels bezeichnet, etwa gleich  $0,0104 M$ . Man kann also auch sagen: Die relative Dampfdruckverminderung für eine Lösung, die im 100fachen Molekulargewichte des Lösungsmittels das einfache Molekulargewicht des gelösten Körpers enthält, ist gleich  $0,0104$ . Als Lösungsmittel kommt für organische Verbindungen in erster Linie der Äther in Betracht; für Metalle eignet sich das Quecksilber.

Die vorstehenden beiden Gesetze hat Raoult (1887) entdeckt. Sie können zur Ermittlung von Molekulargewichten nicht flüchtiger Stoffe benutzt werden.

Dabei kann man praktisch so verfahren, daß man entweder die Dampfdruckverminderung selbst unmittelbar bestimmt oder sie aus anderweitigen Beobachtungen erschließt. Insbesondere kann man auch die Siedetemperatur der Lösung unter dem gewöhnlichen Atmosphärendruck bestimmen, was ausreichend ist, wenn man den Dampfdruck des reinen Lösungsmittels bei derselben Temperatur kennt. Im ganzen sind die Molekulargewichtsbestimmungen dieser Art weniger einfach als die, welche sich auf die Gefrierpunktniedrigung und auf die Siedepunkterhöhung von Lösungen stützen; sie sind daher auch bis jetzt noch nicht in demselben Umfange ausgeführt worden wie diese. Ihr Anwendungsgebiet ist aber sehr ausgedehnt, namentlich viel weiter als das des Avogadro'schen Satzes.

3) Lösungen, die bei der Gefrierpunktniedrigung eine zu große Molekulardepression ergeben, zeigen auch eine in demselben Verhältnisse vergrößerte molekulare Dampfdruckverminderung. Über diese Abweichung gilt das, was zu dem dritten Gesetze der Gefrierpunktniedrigung ausgesprochen ist.

## 10. Gesetze der Siedepunkterhöhung von Lösungen.

Da der Dampfdruck eines Lösungsmittels geringer wird, wenn in ihm ein Körper gelöst wird, so kann die Lösung nur bei höherer Temperatur als das reine Lösungsmittel den Atmosphärendruck überwinden, d. h. sieden. Diese Siedepunkterhöhung ist der Dampfdruckerniedrigung proportional; es gelten daher folgende von van 't Hoff aufgestellten Gesetze:

1) Wird in einer Flüssigkeit ein nicht flüchtiger Körper aufgelöst, so ist die dadurch bewirkte Siede-

punktserhöhung der Menge des aufgelösten Körpers proportional.

Dieses Gesetz verliert bei hohem Gehalte der Lösungen seine Gültigkeit und trifft am besten bei sehr verdünnten Lösungen zu.

2) Löst man in gleichen Mengen eines Lösungsmittels solche Mengen verschiedener nicht flüchtiger Körper, die deren Molekulargewichten proportional sind, so zeigen diese Lösungen („äquimolekulare“ Lösungen) gleiche Siedepunktserhöhungen.

Die hierauf sich gründende praktische Methode der Molekulargewichtsbestimmung ist im wesentlichen von Beckmann ausgebildet worden und wird in neuerer Zeit vielfach angewandt.

3) Lösungen, die eine zu große molekulare Dampfdruckerniedrigung zeigen, weisen naturgemäß auch eine in demselben Verhältnisse vergrößerte molekulare Siedepunktserhöhung auf.

**11. Gesetze des osmotischen Druckes.** Man bezeichnet eine Gefäßwand, die für Wasser durchdringlich ist, dagegen den Durchgang eines im Wasser gelösten Körpers nicht gestattet, als halbdurchlässig. Füllt man ein Gefäß, dessen Wände halbdurchlässig sind, mit irgend einer wässerigen Lösung und taucht es dann in reines Wasser, so tritt in derselben Zeit mehr Wasser von außen nach innen durch die Gefäßwände als von innen nach außen. Ist also das Gefäß geschlossen, so wird allmählich im Innern ein Überdruck eintreten; erst wenn dieser Überdruck einen bestimmten Betrag erreicht hat, hört das Eindringen von Wasser auf, d. h. es tritt in derselben Zeit ebensoviel Wasser von außen nach innen wie von innen nach außen durch die Gefäßwandung. Der so erreichte Betrag des inneren Überdruckes wird als der osmotische\* Druck oder als die osmotische Spannung der Lösung bezeichnet. Zwei Lösungen, die in Gefäßen mit halbdurchlässigen Wänden gleichen osmotischen Druck hervorbringen, werden isotonisch\*\* genannt.

Wenn man eine poröse Tonzelle zuerst mit einer Lösung von Kupferjulfat tränkt und dann mit einer Lösung von Ferrochankalium anfüllt, so bildet sich, falls gewisse Vorsichtsmaßregeln beobachtet werden, auf der Tonwand oder in ihr ein Niederschlag von Ferrochankupfer in Gestalt einer zarten, überall zusammenhängenden Haut. Diese Haut, die auch als Niederschlagsmembran bezeichnet wird, ist einer Reihe von wässerigen Lösungen gegenüber vollkommen oder wenigstens nahezu halbdurchlässig. Rohrzucker in Lösungen bis zu 5% Gehalt durchdringt diese Membran nicht in nachweisbaren Mengen; bei höherem

\* Von  $\omega\mu\acute{o}\varsigma$ , Stoß.

\*\* Von  $\tau\acute{o}\nu\omicron\varsigma$ , Spannung.

Gehalt treten geringe Mengen durch. Ebenso sind die so behandelten Tonzellen für Kaliumsulfat in verdünnter Lösung undurchdringlich. Auch auf andere Weise können halbdurchlässige Niederschlagsmembranen hergestellt werden. Insbesondere aber ist der zarte Protoplasmaschlauch, der, auf der Innenseite der Zellwand anliegend, den Zellsaft umschließt, für manche Lösungen, aber keineswegs für alle, halbdurchlässig.

Zur Erläuterung des osmotischen Druckes ist folgender Versuch erfunden und (1894) von Ramsay wirklich ausgeführt worden. Palladium ist für Wasserstoff durchlässig, für andere Gase undurchlässig. Taucht man also eine mit irgend einem andern Gase gefüllte Palladiumzelle in Wasserstoffgas ein, so muß innerhalb der Zelle der Druck so lange steigen, bis die Druckzunahme gleich dem äußeren Wasserstoffdruck ist. Zur Füllung der Zelle wurden Stickstoff, Kohlendioxyd, Kohlenoxyd und Cyangas verwendet, und es wurden die meisten Versuche bei etwa 280° ausgeführt. Der innere Überdruck erreichte den äußeren Wasserstoffdruck immer nahezu, aber nie vollständig; der Unterschied betrug 3—10% des äußeren Druckes.

Schon oft war der Gedanke ausgesprochen und in gewissen Einzelheiten auch begründet worden, daß verdünnte Lösungen sich ähnlich wie Gase und Dämpfe verhalten. Es fehlte indessen an der Handhabe zu einer einheitlichen und vollständigen Durchführung dieses Gedankens. Erst in den Jahren 1886—1888 hat van 't Hoff diese in dem osmotischen Drucke entdeckt und auf Grund eigener Beobachtungen sowie älterer Versuche von Pfeffer und de Bries die vollständige Ähnlichkeit zwischen wässerigen Lösungen und Gasen an den Gesetzen des osmotischen Druckes nachgewiesen.

1) Bei konstanter Temperatur ist der osmotische Druck einer Lösung ihrem Gehalte proportional. Dieses Gesetz entspricht dem Mariotteschen oder Boyle'schen Gasgesetze; an die Stelle der Gasdichte tritt der Lösungsgehalt, an die Stelle des Gasdruckes der osmotische Druck.

Die Richtigkeit dieses Gesetzes zeigt die folgende Zusammenstellung der von Pfeffer an Rohrzuckerlösungen in Wasser ausgeführten Druckmessungen. Der Gehalt der Lösungen ist in Prozenten, der osmotische Druck in Millimetern Quecksilber angegeben. Dieser Druck ist unmittelbar durch ein mit der Lösung in Verbindung gebrachtes Manometer gemessen.

Gehalt der Lösung:	Osmotischer Druck:
1% . . . . .	535 mm
2% . . . . .	1016 mm
4% . . . . .	2082 mm
6% . . . . .	3075 mm

Die Drücke sind nicht bei ganz konstanter Temperatur, sondern zwischen etwa 13° und 16° C ermittelt.

2) Bei konstantem Gehalte einer Lösung ist der osmotische Druck der absoluten Temperatur proportional; bei

konstantem osmotischem Drucke ist der Gehalt der absoluten Temperatur umgekehrt proportional. Die absolute Temperatur wird von  $-273^{\circ}$  C aus gezählt. Dieses Gesetz entspricht vollkommen dem Gay-Lussac'schen Gasgesetze.

Als Bestätigung des Gesetzes in der zuerst angeführten Form kann z. B. folgende Beobachtung an einer einprozentigen Rohrzuckerlösung dienen. Pfeffer fand bei  $14,2^{\circ}$  C einen osmotischen Druck von 510 mm, der bei  $32^{\circ}$  C auf 544 mm stieg; das Gay-Lussac'sche Gesetz verlangt eine Steigerung von 510 mm auf 542 mm.

In der zweiten Form kann das Gesetz an Versuchen von Soret nachgewiesen werden. Ein langes vertikales Glasrohr enthielt eine ursprünglich gleichmäßige Lösung von Kupfervitriol; der obere Teil des Rohres wurde längere Zeit auf eine höhere Temperatur erwärmt. Da der heiße und der kalte Teil der Lösung miteinander in unmittelbarer Berührung standen, so mußte ihr Gehalt sich so regeln, daß beide Teile denselben osmotischen Druck besaßen, d. h. der Gehalt mußte der absoluten Temperatur umgekehrt proportional sein. Diese Erwartung wurde durch die Versuche in befriedigender Weise bestätigt. So enthielt z. B. das untere Rohrende bei  $20^{\circ}$  eine Lösung mit 17,332% Kupfervitriol, das obere bei  $80^{\circ}$  eine Lösung mit 14,03%; das Gay-Lussac'sche Gesetz verlangt 14,3%.

Wenn man die bei verschiedenen Temperaturen beobachteten osmotischen Drucke einer einprozentigen Rohrzuckerlösung alle nach dem Gay-Lussac'schen Gesetze auf  $0^{\circ}$  zurückführt, so muß, wenn dieses Gesetz für die Lösung gültig ist, immer ein und derselbe Betrag erhalten werden. Die folgende Zusammenstellung gibt daher ein Urteil über die Gültigkeit des Gesetzes auf Grund einer Reihe von Versuchen Pfeffers, ohne daß von diesen irgend einer bevorzugt wird.

Osmotischer Druck der einprozentigen Rohrzuckerlösung:

Bei $6,8^{\circ}$	beobachtet	505 mm;	daraus für $0^{\circ}$	berechnet	493 mm
" $13,7^{\circ}$	"	525 mm;	" "	"	500 mm
" $14,2^{\circ}$	"	510 mm;	" "	"	485 mm
" $15,5^{\circ}$	"	520 mm;	" "	"	492 mm
" $22^{\circ}$	"	548 mm;	" "	"	507 mm
" $32^{\circ}$	"	544 mm;	" "	"	487 mm
" $36^{\circ}$	"	567 mm;	" "	"	501 mm

Als Mittel ergibt sich hieraus für  $0^{\circ}$  ein osmotischer Druck von 495 mm. Diese Zahl ist für das folgende Gesetz maßgebend.

3) Lösungen von derselben Temperatur und demselben osmotischen Drucke enthalten in gleichen Räumen gleichviel Molekeln der gelösten Stoffe; die Zahl der gelösten Molekeln ist gleich der Anzahl der Gasmolekeln, die bei derselben Temperatur und gleichem Gasdrucke in dem

gleichen Gasvolumen enthalten sind. Damit ist die Ausdehnung der Avogadro'schen Regel von Gasen und Dämpfen auf Lösungen ausgesprochen.

Die Gültigkeit dieses Satzes folgt aus dem Betrage des osmotischen Druckes einer einprozentigen Zuckerlösung bei 0°, für den oben 495 mm gefunden worden ist.

Da der Rohrzucker die Formel  $C_{12}H_{22}O_{11}$  hat, so ist sein Molekulargewicht 342. Es sind demnach in 342 g Zucker und in 2 g Wasserstoff gleichviele Molekeln enthalten, ebenso in 1 g Zucker und in  $\frac{1}{171}$  g Wasserstoff. Da aber 1 Liter Wasserstoff bei 0° und 760 mm Druck 0,08995 g wiegt, so folgt, daß  $\frac{1}{171}$  g bei 0° in einem Raume von 100 ccm einen Gasdruck von 494 mm ausübt. Dieser Druck stimmt in befriedigender Weise mit dem osmotischen Drucke einer Lösung von 0° überein, die in 100 ccm Wasser 1 g Rohrzucker enthält.

Da eine Grammolekel oder ein Mol eines Stoffes im Gaszustande bei 0° und 760 mm Druck 22,23 l (vgl. S. 286) und somit bei mittlerer Temperatur und mittlerem Druck etwa 24 l einnimmt, so braucht man nur ein Mol eines Stoffes in 24 l einer Flüssigkeit aufzulösen, um eine Lösung zu erhalten, deren osmotischer Druck annähernd eine Atmosphäre beträgt.

4) Lösungen, die eine zu große molekulare Gefrierpunktserniedrigung, Dampfdruckverminderung und Siedepunktserhöhung zeigen, sind auch durch einen in demselben Verhältnisse vergrößerten osmotischen Druck ausgezeichnet. Diese vier scheinbaren Regelwidrigkeiten, die immer zugleich auftreten, können aus einer in der Verwandtschaftslehre zu besprechenden Annahme erklärt werden.

Die unter 8,2, 9,2, 10,2 und 11,3 angegebenen Gesetze lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Äquimolekulare Lösungen, d. h. Lösungen, die in gleichen Mengen desselben Lösungsmittels gleichviel Molekeln verschiedener Stoffe gelöst enthalten, zeigen gleiche Gefrierpunktserniedrigung, gleiche Dampfdruckerniedrigung, gleiche Siedepunktserhöhung und gleichen osmotischen Druck.

**12. Periodisches System der Elemente.** Im Jahre 1869 veröffentlichten D. Mendelejeff und Loth. Meyer ihre Versuche, eine Systematik der Elemente zu schaffen, die sich nur auf deren Atomgewichte stützt. Die nachstehende Tabelle enthält, wenn wir von der mit 0 überschriebenen vertikalen Reihe der neuen atmosphärischen Elemente, die der Vollständigkeit wegen hinzugefügt ist, absehen, das System, zu welchem Mendelejeff nach mehrfachen Umstellungen gelangt ist\*.

\* Es stimmt im wesentlichen mit dem von Loth. Meyer überein. Die Atomgewichte sind abgerundet.



	0.	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.
1.	<sup>4</sup> He	<sup>7</sup> Li	<sup>9</sup> Be	<sup>11</sup> B	<sup>12</sup> C	<sup>14</sup> N	<sup>16</sup> O	<sup>19</sup> F	—
2.	<sup>20</sup> Ne	<sup>23</sup> Na	<sup>24</sup> Mg	<sup>27</sup> Al	<sup>28</sup> Si	<sup>31</sup> P	<sup>32</sup> S	<sup>35</sup> Cl	—
3.	<sup>39,67</sup> A	<sup>39</sup> K	<sup>40</sup> Ca	<sup>44</sup> Sc	<sup>48</sup> Ti	<sup>51</sup> V	<sup>52</sup> Cr	<sup>55</sup> Mn	<sup>55,4</sup> Fe <sup>58,2</sup> Ni <sup>58,5</sup> Co
4.	—	<sup>63</sup> Cu	<sup>65</sup> Zn	<sup>69</sup> Ga	<sup>72</sup> Ge	<sup>74</sup> As	<sup>78,6</sup> Se	<sup>79</sup> Br	—
5.	<sup>82</sup> Kr	<sup>85</sup> Rb	<sup>87</sup> Sr	<sup>88</sup> Y	<sup>90</sup> Zr	<sup>93</sup> Nb	<sup>95</sup> Mo	—	<sup>101</sup> Ru <sup>102</sup> Rh <sup>106</sup> Pd
6.	—	<sup>107</sup> Ag	<sup>112</sup> Cd	<sup>114</sup> In	<sup>118</sup> Sn	<sup>119</sup> Sb	<sup>126,5?</sup> Te	<sup>126</sup> J	—
7.	<sup>129</sup> X	<sup>132</sup> Cs	<sup>136</sup> Ba	<sup>138</sup> La	<sup>139</sup> Ce	<sup>139,6</sup> Pr	<sup>143,2</sup> Nd	—	—
8.	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9.	—	—	—	<sup>171</sup> Yb	—	<sup>180</sup> Ta	<sup>183</sup> W	—	<sup>190</sup> Os <sup>192</sup> Ir <sup>193,7</sup> Pt
10.	—	<sup>196</sup> Au	<sup>199</sup> Hg	<sup>202</sup> Tl	<sup>206</sup> Pb	<sup>206,4</sup> Bi	—	—	—
11.	—	—	<sup>224,7</sup> Ra	—	<sup>231</sup> Th	—	<sup>237</sup> U	—	—

Um dieses Mendelejeffsche System (I—VIII) zu erhalten, denke man sich mit Ausnahme des Wasserstoffs alle Elemente, mit Li = 7 anfangend, nach steigenden Atomgewichten in eine einzige Reihe geordnet. Das achte Glied der Reihe, Na = 23, ist dem ersten Gliede, Li = 7, chemisch ähnlich. Man bricht deshalb hier die Reihe ab, setzt Na unter Li und fährt in der so eröffneten zweiten Reihe fort, bis man bei K = 39 auf ein Element stößt, das dem Na und Li ähnlich ist. Hier wird die Reihe wiederum abgebrochen, indem man unter Li und Na mit K eine dritte Reihe eröffnet, die dann statt 7 Glieder deren 10 enthält. Nach demselben Prinzip, dessen Anwendung an einigen Stellen allerdings nicht ganz einfach und sicher gelingt, sind die Elemente in elf Horizontalreihen geordnet. Der Wasserstoff würde, wenn er dem System ebenfalls eingefügt werden sollte, für sich allein die erste Reihe bilden. Die Elemente, die in dieser Anordnung in einer vertikalen Reihe untereinander stehen, bilden je eine „Gruppe“ (Mendelejeff) oder „natürliche Familie“ (Loth. Meyer). Solcher Familien gibt es demnach sieben; ihnen schließt sich eine achte an, die aus je drei Elementen der dritten, fünften und neunten Reihe besteht.

Die Elemente derselben Gruppe oder Familie stimmen in ihren Eigenschaften mehr oder weniger überein; demnach kehren dieselben oder ähnliche Eigenschaften periodisch wieder, wenn man alle Elemente in der

nach steigenden Atomgewichten fortschreitenden Reihe durchläuft. Daher wird die hier beschriebene Anordnung das periodische System der Elemente genannt; die Horizontalreihen heißen dann die Perioden des Systems.

Man bemerkt aber leicht, daß in jeder einzelnen Familie neben einer Anzahl von Elementen, die in ihrem Verhalten sehr ähnlich sind, auch solche stehen, die mit jenen nur wenig Übereinstimmung zeigen. Daher hat sowohl Mendelejeff als auch Loth. Meyer jede Gruppe (Familie) in zwei Untergruppen geteilt. In diesen Untergruppen weichen aber die beiden Urheber des periodischen Systems voneinander ab. Für eine neue Systematik der Elemente ist daher das System gegenwärtig noch nicht ausreichend durchgebildet. Dagegen ist es auch in seiner jetzigen Gestalt schon mit Erfolg benutzt worden:

1) Zur Ableitung des Atomgewichtes von Elementen, auf die die Avogadro'sche Regel nicht angewendet werden kann. Es dient als Ersatz der letzteren in ähnlicher Weise wie das Dulong-Petit'sche Gesetz.

2) Zur Entdeckung von unrichtig bestimmten Verbindungsgewichten.

3) Ganz besonders aber zur Vorausbestimmung des Atomgewichtes und der wichtigsten Eigenschaften noch unbekannter Elemente. Mendelejeff hat dies mit Erfolg für die drei Elemente Gallium, Scandium und Germanium ausgeführt; er ließ in seinem Systeme Lücken für drei damals noch unbekannte Elemente, die er vorläufig als „Eka-Aluminium“, „Eka-Bor“, „Eka-Silicium“ bezeichnete und näher kennzeichnete. Die folgende Übersicht zeigt, wann und wie diese Voraussagung in Erfüllung gegangen ist:

	Atomgew.	Spez. G.
Eka-Aluminium . . . . .	68	5,9
Gallium (Lecoq de Boisbaudran 1875) . .	69,5	5,96
Eka-Bor . . . . .	44	größer als 3
Scandium (Nilson 1879) . . . . .	43,8	3,8
Eka-Silicium . . . . .	72	5,5
Germanium (Winkler 1886) . . . . .	71,9	5,469.

## Zweiter Teil.

# Verwandtschaftslehre.

Die Lehre von der chemischen Verwandtschaft oder Affinität ist in erster Linie auf die beiden Gebiete von Erscheinungen angewiesen, die man unter den Bezeichnungen Thermochemie und Elektrochemie zusammenzufassen pflegt. Die Thermochemie kann erklärt werden als die Lehre von der bei chemischen Vorgängen auftretenden Wärmetönung (Wärmeentwicklung und Wärmeverbrauch). Die Elektrochemie sucht Beziehungen zwischen chemischen Eigenschaften und chemischen Vorgängen einerseits sowie elektrischen Eigenschaften und elektrischen Erscheinungen andererseits zu ermitteln.

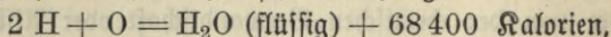
**1. Thermochemische Beobachtungsmethoden.** Für thermochemische Messungen in wässriger Lösung benutzt man einfache Kalorimeter aus Metall (Platin) oder Glas. Bei Verbrennungen fester, flüssiger oder gasförmiger Körper in Gasen verwendet man einen mit Wasser gefüllten Zylinder, der die Verbrennungskammer aufnimmt. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte verlassen die Kammer durch ein gewundenes Metallrohr, wobei sie ihre Wärme an das Wasser abgeben. Berthelot verwendet die sog. kalorimetrische Bombe, eine metallene Hohlkugel, in der zusammengedrückte Gasgemenge durch den elektrischen Funken zur Verpuffung gebracht werden; sie ist in das Wasser des Kalorimeters eingetaucht. Stohmann mischt Körper, die verbrannt werden sollen, mit Kaliumchlorid zu einem Feuerwerksfäße.

Die wichtigste und bei allen thermochemischen Untersuchungen zu berücksichtigende Fehlerquelle ist der Wärmeaustausch zwischen dem Kalorimeter und seiner Umgebung.

**2. Darstellung der Wärmetönungen.** In jeder Formelgleichung, die einen chemischen Vorgang darstellt, stehen auf der linken Seite die vor der Stoffwandlung vorhandenen Körper, auf der rechten die dabei entstandenen neuen Körper. Man ergänzt nun die Gleichung in der Weise, daß man auf der rechten Seite die gleichzeitig frei gewordene Wärmemenge hinzufügt. Diese ist in kleinen oder Gramm-Kalorien

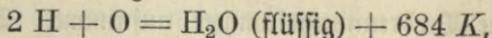
zu verstehen, wenn das Formelgewicht der Stoffe auf das Gramm bezogen wird, in gewöhnlichen oder Kilogramm-Kalorien, wenn das Formelgewicht in Kilogrammen genommen wird. Verbrauchte Wärmemengen werden negativ in Rechnung gebracht. Immerhin wird in einer thermochemischen Gleichung vorausgesetzt, daß die Anfangstemperatur der Stoffe, die aufeinander wirken, mit der Schlußtemperatur der Körper, die bei dem chemischen Vorgang entstanden sind, übereinstimme; die gemeinsame Temperatur beträgt in der Regel etwa 18°. Als Gasdruck wird stets eine Atmosphäre angenommen.

Hiernach ist die thermochemische Gleichung:



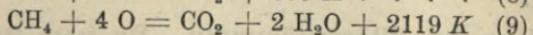
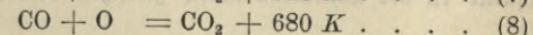
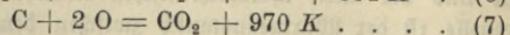
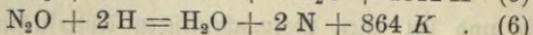
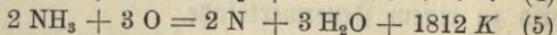
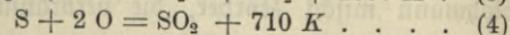
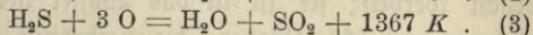
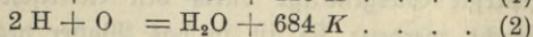
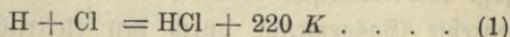
so zu verstehen: bei der Vereinigung von 2 g Wasserstoff mit 16 g Sauerstoff zu 18 g Wasser werden 68 400 Gramm-Kalorien frei; oder auch: bei der Vereinigung von 2 kg Wasserstoff mit 16 kg Sauerstoff zu 18 kg Wasser werden 68 400 Kilogramm-Kalorien frei.

Da indessen die Maßzahlen für die auftretenden Wärmemengen hierbei in der Regel von unbequemer Größe sind, so hat Ostwald den zweckmäßigen Vorschlag gemacht, statt der gebräuchlichen Kalorien, durch die ein Gramm oder ein Kilogramm Wasser von 0° auf 1° C erwärmt wird, den hundertfachen Betrag derselben einzuführen, durch den ein Gramm oder ein Kilogramm Wasser also von 0° auf 100° erwärmt wird. Wenn man für diesen Betrag das Zeichen *K* einführt, so geht die obige Gleichung über in:



und diese Form soll beibehalten werden.

Die folgenden thermochemischen Gleichungen stellen Ergebnisse unmittelbarer Messungen dar\*.

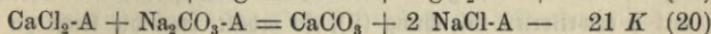
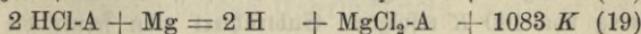
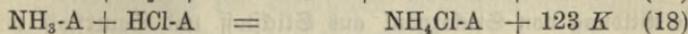
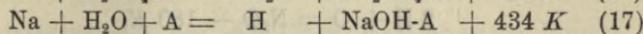
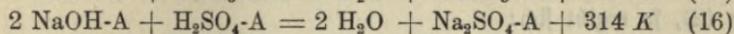
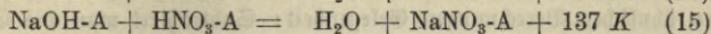
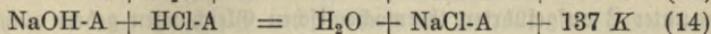
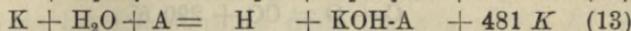
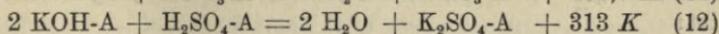
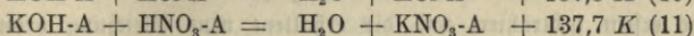
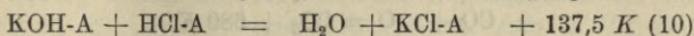


Auch bei der Auflösung von Körpern in Wasser und bei der Verdünnung gesättigter Lösungen zeigen sich Wärmetönungen. Lösungen, die so weit verdünnt sind, daß bei weiterem Zusätze von Wasser keine

\* Die Gleichungen sind nicht durchweg in ganzen Molekeln geschrieben, um die Wärmemengen nicht in unzulässiger Weise zu vergrößern.

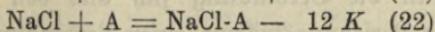
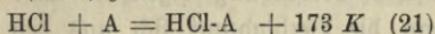
Wärmetönung mehr auftritt, werden durch ein der Formel des gelösten Körpers angehängtes A bezeichnet; dieser Buchstabe stellt also eine im Verhältnisse zu dem gelösten Stoffe große Wassermenge (Aqua) dar.

Die folgenden thermochemischen Gleichungen, die sich auf wässrige Lösungen beziehen, enthalten ebenfalls Ergebnisse unmittelbarer Messungen.



Die Lösungswärmen und ebenso die Schmelz- und die Verdampfungswärmen werden gleichfalls für das Formelgewicht der betreffenden Körper berechnet, bei Elementen also für das Atomgewicht, bei Verbindungen für das Molekulargewicht.

Die Auflösung eines Körpers in Wasser kann man auch durch besondere Wärmegleichungen darstellen, z. B.:



Verbrauchte Wärmemengen werden immer als negative Wärmetönungen behandelt; die Schmelz- und die Verdampfungswärmen sind also durchweg negativ.

**3. Gesetz der konstanten Wärmesummen.** Bei jeder Stoffwandlung ist der Gesamtbetrag der entwickelten Wärme ausschließlich von dem Anfangs- und dem Endzustande der Körper, nicht aber von ihren Zwischenzuständen abhängig.

Diesen Satz hat Heß (1840) ausgesprochen, nachdem er ihn für eine Reihe von Wärmetönungen durch den Versuch bestätigt gefunden hatte. Wenn bei den thermochemischen Vorgängen das sog. Gesetz der Erhaltung der Kraft gültig ist, so hat auch das Gesetz von Heß Gültigkeit.

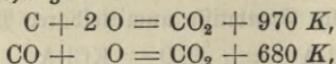
Das Gesetz der konstanten Wärmesummen ist für die Thermochemie von besonderer Wichtigkeit, da es die Berechnung sehr vieler Wärmetönungen ermöglicht, die durch unmittelbare Messung nicht ermittelt werden können.

Als Beispiel diene die Berechnung der Wärmemenge, die bei der Verbrennung von Kohle zu Kohlenoxyd frei wird; sie betrage  $x$  K. Wird Kohle zu Kohlendioxyd verbrannt, so beträgt die Wärmetönung 970 K; zerlegt man diese Verbrennung in zwei andere, nämlich in die Verbrennung von Kohle zu

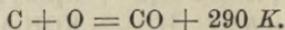
Kohlenoxyd und von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd, so beträgt die Wärmetönung  $x K + 860 K$ . Nach dem Satze von Heß muß nun:

$$x + 680 = 970$$

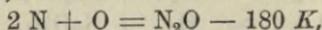
sein, woraus  $x = 290$  folgt. Diese Berechnung kann auch so geschehen, daß man die zweite der Gleichungen:



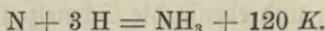
von der ersten subtrahiert und die erhaltene neue Gleichung ordnet, wobei sich ergibt:



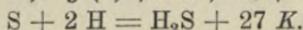
Die unter 2 aufgeführten thermochemischen Gleichungen geben auch noch zu folgenden ähnlichen Berechnungen Gelegenheit: Subtrahiert man die Gleichung (6) von (2), so ergibt sich:



d. h. die Bildung von Stickoxydul aus Stickstoff und Sauerstoff würde unter Bindung von 180  $K$  erfolgen. Subtrahiert man ferner die Gleichung (5) von der mit 3 erweiterten Gleichung (2), so erhält man die leicht zu deutende Gleichung:



Wenn man endlich die Gleichungen (2) und (4) addiert und von der so erhaltenen Gleichung die Gleichung (3) subtrahiert, so ergibt sich:

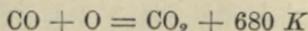


**4. Bildungswärmen und Zersetzungswärmen.** Als Bildungswärme einer chemischen Verbindung bezeichnet man die Wärmemenge, die frei wird, wenn die Verbindung sich aus den Elementen bildet. Umgekehrt wird die Zersetzungswärme einer Verbindung frei, wenn diese sich in ihre Elemente spaltet. Nach dem Gesetze von Heß ist die Zersetzungswärme immer der Verbindungswärme entgegengesetzt gleich.

Nach der Gleichung (1) unter 2 ist die Bildungswärme des Chlorwasserstoffgases gleich 220  $K$ . Ebenso beträgt nach der Gleichung (2) die Bildungswärme des Wassers 684  $K$ . Unter 3 sind die Bildungswärmen für Kohlenoxyd, Stickoxydul, Ammoniak und Schwefelwasserstoff der Reihe nach zu 290  $K$ , - 180  $K$ , 120  $K$  und 27  $K$  berechnet. Die Zersetzungswärmen der genannten sechs Verbindungen sind: - 220  $K$ , - 684  $K$ , - 290  $K$ , + 180  $K$ , - 120  $K$ , - 27  $K$ .

In jeder thermochemischen Gleichung kann man die chemischen Formeln als Ausdrücke für die Zersetzungswärmen der Verbindungen ansehen, wobei folgerichtig die Formeln der Elemente immer die Wärmemenge Null darstellen.

Die Gleichung



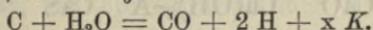
kann nämlich auch so aufgefaßt werden: die Zersetzungswärme des Kohlenoxyds ist gleich der Zersetzungswärme des Kohlendioxyds vermehrt um 680  $K$ . Da nun die Zersetzungswärme des Kohlendioxyds - 970  $K$  beträgt, so ist die des Kohlenoxyds gleich - 970  $K$  + 680  $K$  = - 290  $K$ ,

oder die Bildungswärme des Kohlenoxyds ist gleich 290 K. Durch diese Auffassung der thermochemischen Gleichungen wird die Berechnung von Wärmemengen in der Form wesentlich vereinfacht, wie die folgenden Beispiele zeigen.

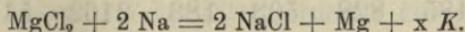
Aus der Gleichung (17) unter 2 folgt, indem man  $H_2O = -684 K$  einsetzt:  $NaOH-A = -1118 K$ ; die Bildungswärme des Natriumhydroxyds in wässriger Lösung beträgt also 1118 K. Die Bildungswärme der Salzsäurelösung ist nach (1) und (21) gleich 393 K. Setzt man in (14) die Werte:  $NaOH-A = -1118 K$ ,  $HCl-A = -393 K$ ,  $H_2O = -684 K$  ein, so ergibt sich:  $NaCl-A = -964 K$ . Daraus folgt nach (22) weiter:  $NaCl = -976 K$ ; die Bildungswärme des Chlornatriums ergibt sich also zu 976 K. Aus der Gleichung (19) folgt:  $MgCl_2-A = -1869 K$ . Da nun die Lösungswärme des Chlormagnesiums 359 K beträgt, so ist die Bildungswärme des Chlormagnesiums gleich 1510 K.

Die Bildungswärmen der chemischen Verbindungen können als die Endergebnisse der thermochemischen Untersuchungen angesehen werden.

Die Beobachtungsergebnisse werden dadurch in eine einheitliche und übersichtliche Form gebracht. Es ist leicht, die Wärmetönung für einen beliebigen chemischen Vorgang zu berechnen, wenn die Bildungswärmen der dabei beteiligten Verbindungen bekannt sind. So z. B.



Setzt man in diese Gleichung die den Bildungswärmen entgegengesetzt gleichen Zersetzungswärmen:  $H_2O = -684 K$  und  $CO = -290 K$  ein, so folgt:  $x = -394 K$ . Die Wassergasdarstellung (vgl. S. 157) erfordert also, wenn von kaltem Wasser ausgegangen wird, einen Wärmearaufwand von 394 K. Ebenso bei:



Wenn man in diese Gleichung die Zersetzungswärmen:  $MgCl_2 = -1510 K$  und  $NaCl = -976 K$  einsetzt, so erhält man:  $x = +442 K$ . Die Darstellung des Magnesiums ist also mit einem Wärmeertrage von 442 K verbunden.

Die hier folgende Zusammenstellung von Bildungswärmen ist eine Auswahl von der großen Zahl, die man auf Grund der vorliegenden Beobachtungen berechnen kann. Die Wärmemengen sind unter die chemischen Formeln gesetzt, wobei das Zeichen K weggelassen ist, bei Anwendung der Zahlen also immer ergänzt werden muß. Für die in Wasser löslichen Körper ist unter dem Zeichen A die Lösungswärme beigelegt.

HCl-A	HBr-A	HJ-A		
220 + 173	84 + 199	—61 + 192.		
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> S-A	SO <sub>2</sub> -A	SO <sub>3</sub> -A	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -A
684	27 + 46	710 + 77	1033 + 392	1931 + 178.
H <sub>3</sub> N-A	N <sub>2</sub> O	NO	NO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> HNO <sub>3</sub> -A
120 + 84	—180	—216	—77	—26 419 + 72.
PCl <sub>3</sub>	PCl <sub>5</sub>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> -A		
755	1051	3029 + 27.		

CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CO	CO <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub>				
219	—26	290	970	—196.				
KCl-A	KBr-A	KJ-A	KOH-A	KClO-A	KClO <sub>3</sub> -A			
1056—44	951—51	801—51	1032 + 133	888	959—100.			
KClO <sub>4</sub> -A	K <sub>2</sub> S-A	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -A	HKSO <sub>4</sub> -A	KNO <sub>3</sub> -A				
1131—121	1012 + 100	3446—64	2775—38	1195—85.				
K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -A	HKCO <sub>3</sub> -A							
2811—65	2356—53.							
NaCl-A	NaBr-A	NaJ-A	NaOH-A	Na <sub>2</sub> S-A				
976—12	858—2	691 + 12	1019 + 99	870 + 150.				
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -A	HNaSO <sub>4</sub> -A	NaNO <sub>3</sub> -A	HNa <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> -A	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -A				
3288 + 2	2678—12	1113—50	4109 + 56	2726 + 56.				
HNaCO <sub>3</sub> -A								
2299—43.								
NH <sub>4</sub> Cl-A	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -A	NH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> -A						
758—40	2822—26	880—62.						
CaCl <sub>2</sub> -A	CaO	Ca(OH) <sub>2</sub> -A	CaS	CaSO <sub>4</sub> -A	CaCO <sub>3</sub>			
1698 + 174	1310	2149 + 30	896	3184 + 47	2704.			
MgCl <sub>2</sub> -A	MgO	AlCl <sub>3</sub> -A	FeCl <sub>2</sub> -A	FeCl <sub>3</sub> -A	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>			
1510 + 359	1439	1610 + 768	821 + 179	961 + 633	2647.			
ZnO	ZnSO <sub>4</sub> -A	PbCl <sub>2</sub>	PbO	PbS	PbSO <sub>4</sub>	CuCl <sub>2</sub> -A	CuO	
858	2300 + 185	828	503	183	2162	516 + 111	372.	
CuSO <sub>4</sub> -A	AgCl	Ag <sub>2</sub> O	AgNO <sub>3</sub> -A					
1826 + 158	294	59	287—54.					

Die Verwendung dieser Bildungswärmen zur Berechnung von Wärmelösungen lehren die folgenden thermochemischen Aufgaben:

1. Welche Wärmemenge wird bei der Darstellung von Wasserstoff aus Zink und verdünnter Schwefelsäure frei?

Antw.: 376 K.

2. Wieviel Wärme wird bei der Darstellung von Wasserstoff aus Wasser und Eisen verbraucht?

Antw.: 89 K.

3. Welcher Wärmeertrag ist mit der Reduktion von Kupferoxyd durch Wasserstoff verbunden?

Antw.: 312 K.

4. Welchen Wärmeertrag liefert die Reduktion von Kupferoxyd durch Kohlenoxyd?

Antw.: 308 K.

5. Welche Wärmemenge wird beim Kalkbrennen verbraucht?

Antw.: 424 K.

6. Wieviel Wärme wird beim Kalklöschen frei?

Antw.: 155 K.

7. Welche Wärmemenge wird bei der Darstellung von Sticforydul aus Ammoniumnitrat frei?

Antw.: 308 K.

5. Zusammenhang zwischen Wärmetönung und chemischer Verwandtschaft. Es ist bisher nicht gelungen, aus den bei chemischen Vorgängen beobachteten Wärmetönungen umfassende Schlüsse über die chemische Verwandtschaft zu ziehen. Die Bildungswärme einer Verbindung ist kein Maß für die Affinität (Bindkraft oder Vereinigungsbestreben) der Atome, die sich zur Molekel vereinigen, weil auch die Elemente Molekeln bilden, zu deren Spaltung ein Wärmeaufwand erforderlich ist.

So beträgt z. B. die Bildungswärme des Chlornwasserstoffs 220 K, die des Bromwasserstoffs 84 K; aber das Verbindungsbestreben zwischen den Atomen H, Cl und H, Br ist diesen beiden Zahlen nicht proportional; denn die Bildung der Molekeln HCl und HBr erfolgt unter Spaltung der Molekeln  $H_2$ ,  $Cl_2$  und  $H_2$ ,  $Br_2$ . Die angegebenen Bildungswärmen stellen also nur die Beträge dar, um welche die Bildungswärmen der Atome H, Cl und H, Br die zur Spaltung der Wasserstoff-, Chlor- und Brommolekeln erforderlichen Wärmemengen übertreffen\*.

Die Zersetzungswärme der Molekeln, aus denen die Elemente bestehen, sind fast völlig unbekannt. Gleichwohl glaubt man im allgemeinen annehmen zu dürfen, daß wenigstens die Zu- oder Abnahme der Affinität zu einem und demselben Elemente aus den größeren oder kleineren Bildungswärmen geschlossen werden dürfe. So folgert man aus den Bildungswärmen:

HCl	HBr	HJ
220	84	— 61,

daß die Affinität der Halogene zum Wasserstoff in der Reihenfolge: Chlor, Brom, Jod — abnehme. Eine genügende Begründung dieses Schlusses ist jedoch nicht erbracht worden.

Gesetz der größten Arbeit. Unter dieser Bezeichnung ist der Satz aufgestellt worden: Jeder chemische Vorgang, der ohne Einwirkung von außen stattfindet, erstrebt die Bildung derjenigen Stoffe, deren Bildungswärmen zusammen den größten Betrag ausmachen. Weder theoretische Überlegungen noch thermochemische Untersuchungen haben die Gültigkeit dieses sog. Gesetzes, das namentlich von Berthelot verteidigt worden ist, zu erweisen vermocht. Mit Wärmeverbrauch ablaufende („endothermische“) Reaktionen würden hiernach ohne äußere Einwirkung überhaupt nicht stattfinden; unter den mit Wärmeentwicklung verbundenen

\* Dazu kommt noch der verschiedene Aggregatzustand des Chlors und des Broms.

(„exothermischen“) Reaktionen würden die mit stärkster Wärmetönung bevorzugt werden.

Zu Gunsten des Satzes von der größten Arbeit hat man z. B. angeführt, daß das Chlor den Brom- und den Jodwasserstoff, das Brom den Jodwasserstoff zerlegt, daß Schwefelwasserstoff nur in wässriger Lösung durch Jod zerlegt wird usw.

Dagegen ist z. B. geltend zu machen, daß Schwefel in Sauerstoff zu Schwefeldioxyd anstatt zu Schwefeltrioxyd verbrennt, daß Chlor in Kalilauge neben Chlorkalium am leichtesten unterchlorigsaures Kalium, dagegen erst bei höherer Temperatur Chlorsaures Kalium bildet und überhaupt nicht Sauerstoff auscheidet, daß sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zu einer Lösung von Natriumsulfat unter Wärmeverbrauch saures Natriumsulfat bildet usw.

So bleibt von dem ganzen Satze kaum mehr übrig als die Regel, daß die überwiegende Mehrzahl aller freiwillig verlaufenden chemischen Vorgänge, insbesondere der sich bei niederen Temperaturen vollziehenden chemischen Vereinigungen, exothermisch ist.

**Thermoneutralität der Salzlösungen.** Wenn zwei neutrale Salzlösungen, die zusammen keinen Niederschlag hervorbringen, miteinander gemischt werden, so findet in der Regel keine Wärmetönung statt.

Zu diesem Ergebnisse gelangte Heß (1842). Als Beispiel kann die Mischung der wässrigen Lösungen von Chlorkalium und salpetersaurem Natrium angeführt werden.

Das Gesetz der Thermoneutralität ist indessen weder ganz streng noch allgemein gültig: die Wärmetönungen fehlen nie vollständig, sondern sind nur sehr schwach, und gewisse Salze, z. B. die des Cadmiums und des Quecksilbers, sind dem Gesetze nicht unterworfen und bilden geradezu Ausnahmen. Im übrigen kann die Thermoneutralität durch eine noch zu besprechende Annahme in sehr einfacher Weise erklärt werden.

**6. Grundgesetz der Elektrolyse.** Wenn in einen und denselben Stromkreis mehrere Elektrolyte eingeschaltet sind, so werden durch den elektrischen Strom äquivalente Mengen aller Ionen ausgeschieden. Äquivalent sind solche Mengen der Ionen, die sich in chemischen Verbindungen ersetzen, also die Mengen: H, Cl,  $\frac{1}{2}$  O,  $\frac{1}{2}$  Mg, NO<sub>2</sub>,  $\frac{1}{2}$  SO<sub>4</sub> usw.

Das Gesetz ist (1833) von Faraday entdeckt worden. Es ist dahin aufzufassen, daß es nicht bloß die an den Elektroden vor sich gehende Ausscheidung von Bestandteilen der Elektrolyte, sondern auch die Elektrizitätsbewegung in den Elektrolyten regelt. Die positive Elektrizität wird durch die Kationen, die negative Elektrizität durch die Anionen fortgeführt. Denkt man sich nun durch jeden der in den Stromkreis eingeschalteten Elektrolyten einen Querschnitt gelegt, so geht in einer beliebig gewählten Zeit durch alle Querschnitte dieselbe Elektrizitätsmenge, und zugleich treten durch die Querschnitte äquivalente Mengen von Ionen. Demnach kann man das Faradaysche Gesetz auch so aussprechen: Äquivalente Mengen aller Ionen führen bei der Elektrolyse gleiche Elektrizitätsmengen mit sich.

**7. Elektrochemische Äquivalente der chemischen Elemente.** Wenn ein Element bei der Elektrolyse als positives oder negatives Ion auftritt, so bezeichnet man von ihm diejenige Menge, welche die Einheit der Elektrizitätsmenge mit sich führt, als sein elektrochemisches Äquivalent. Die Größe des letzteren ist also von der gewählten Einheit der Elektrizitätsmenge abhängig.

Wird die praktische Einheit der Elektrizitätsmenge oder das Coulomb angewandt, d. h. die Elektrizitätsmenge, die bei 1 Ampère Stromstärke in der Sekunde durch den Querschnitt des Stromkreises fließt, so wird man die elektrochemischen Äquivalente in Gramm für das Coulomb angeben.

Am besten ist das elektrochemische Äquivalent des Silbers bekannt: es beträgt 0,001118 g für das Coulomb. Da 107,07 g Silber und 1 g Wasserstoff chemisch äquivalent sind, so beträgt das elektrochemische Äquivalent des Wasserstoffs 0,00001044 g für das Coulomb.

Demnach wandert bei der Elektrolyse einer Wasserstoffverbindung 1 Coulomb Elektrizität mit  $1044 \cdot 10^{-8}$  g Wasserstoff durch den Querschnitt des elektrolytischen Stromleiters. Umgekehrt führt also 1 g Wasserstoff rund 95 800 Coulomb Elektrizität mit sich.

**8. Theorie der elektrolytischen Dissoziation.** Eine Reihe von Tatsachen, die an sich auffallend erscheinen, kann man in befriedigender Weise erklären, wenn man annimmt, daß in wässerigen Lösungen, die den galvanischen Strom unter Elektrolyse zu leiten fähig sind, die gelösten Körper zum größten Teil in ihre Ionen gespalten seien.

Die Hypothese, daß in elektrolytischen Lösungen überhaupt freie Ionen enthalten seien, ist früher schon von Williamson (1851) und Clausius (1857) aufgestellt worden; daß dagegen der größte Teil der Ionen schon vor dem Eintritt des elektrischen Stromes nicht mehr verbunden, sondern frei sei, hat Arrhenius (1887) ausgesprochen.

In der Stöchiometrie ist unter  $8_3$  angegeben, daß die für die Molekulargewichte berechneten Gefrierpunktsniedrigungen elektrolytischer Lösungen sich mehr oder weniger der doppelten Größe des für Wasser zu erwartenden Betrages nähern. Nun hängt aber nach dem daselbst unter  $2$  angeführten Gesetze die Gefrierpunktsniedrigung eines Lösungsmittels nur von der Zahl der gelösten Molekeln ab. Sie wird sich also verdoppeln, wenn die Zahl der Molekeln sich durch Spaltung verdoppelt.

Genau ebenso erklären sich die Abweichungen, die in der Stöchiometrie unter  $9_3$  und unter  $10_3$  hervorgehoben sind. Denn auch die Dampfdruckverminderung sowie die Siedepunktsenkung eines Lösungsmittels werden nur durch die Zahl der gelösten Molekeln bestimmt und wachsen in demselben Verhältnisse wie diese.

Endlich findet hier auch der vergrößerte osmotische Druck der elektrolytischen Lösungen (Stöchiometrie 10,4) seine Erklärung, wie aus der Avogadro'schen Regel hervorgeht.

Von andern hierher gehörigen Erscheinungen verdient noch die Thermo-Neutralität der Salzlösungen Erwähnung. Wenn in der That die Salze bei der Lösung in Wasser größtenteils in ihre Ionen gespalten sind, so findet bei der Mischung zweier Lösungen ein chemischer Vorgang überhaupt nicht oder nur in sehr geringem Umfange statt. Es kann deshalb auch keine merkliche Wärmetönung erwartet werden. Auch darauf ist hingewiesen worden, daß bei fast vollständiger Spaltung einer Säure, einer Basis und des entsprechenden Salzes in wässriger Lösung der Neutralisationsvorgang zwischen den beiden ersteren sich in der Hauptsache auf Bildung von Wasser beschränke. Dadurch würden z. B. die übereinstimmenden Wärmetönungen in den Gleichungen (10), (11), (14), (15) unter 2 erklärt werden können.

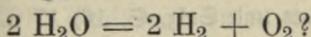
Auch das Wasser selbst ist, wenngleich äußerst wenig, so doch nachweisbar dissoziiert. Die Versuche, seinen Dissoziationsgrad zu bestimmen, haben das Ergebnis geliefert, daß bei gewöhnlicher Temperatur (18°) in einer Million Liter Wasser 0,078 g Wasserstoff und 1,326 g Hydroxyl im Ionenzustande vorhanden sind\*.

\* Vgl. Ostwald, Grundriß der allgemeinen Chemie, Leipzig 1899, 402.

# Anhang\*.

## 1. Stöchiometrische Aufgaben.

1. Was bedeutet die Formel:



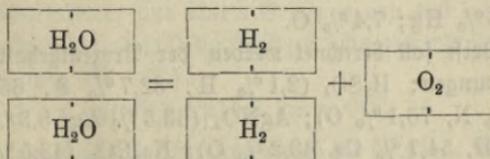
Antwort: 1) Wasser,  $\text{H}_2\text{O}$ , besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff.

2) 1 Mol. Wasser enthält 2 At. H und 1 At. O.

3) M.G. des Wassers =  $2 + 16 = 18$ .

4) 18 G. Wasser enthalten 2 G. Wasserstoff und 16 G. Sauerstoff.

5) Bei der Zerlegung von 2 Mol. Wasserdampf entstehen 2 Mol. Wasserstoff und 1 Mol. Sauerstoff:



6) 4 Volumina Wasserdampf liefern 4 Volumina Wasserstoff und 2 Volumina Sauerstoff, oder bei der Zerlegung von 2 Doppellitern Wasserdampf entstehen 2 Doppelliter Wasserstoff und 1 Doppelliter Sauerstoff.

7) Bei der Zerlegung von 2 Grammolekeln oder Mol =  $2 \cdot 18 \text{ g}$  Wasserdampf entstehen 2 Mol =  $4 \text{ g}$  Wasserstoff und 1 Mol =  $32 \text{ g}$  Sauerstoff.

8) Bei der Zerlegung von 2 Mol =  $36 \text{ g}$  Wasser entstehen  $2 \cdot 22,23 = 44,46 \text{ l}$  Wasserstoff und  $1 \cdot 22,23 \text{ l}$  Sauerstoff im Normalzustande ( $0^\circ \text{ C}$  und  $760 \text{ mm}$  Druck). (Siehe S. 286.)

9) Das Vol. des Wasserdampfes ist =  $\frac{2}{3}$  des Gesamtvolumens seiner Bestandteile.

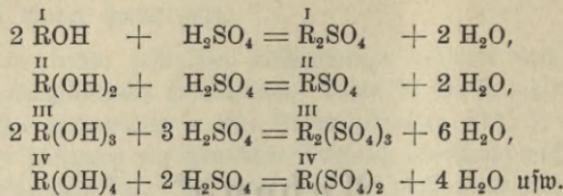
10) Das Volumgewicht des Wasserdampfes ist =  $\frac{18}{2} = 9$ .

In ähnlicher Weise läßt man die übrigen Formelgleichungen erklären.

2. Die Bildung und Struktur der normalen Salze, die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mit den Hydroxyden eingeht, sollen angegeben werden.

\* Da die bei der Lösung der nachstehenden Aufgaben zu Grunde gelegten Atomgewichtszahlen inzwischen teilweise eine geringfügige Änderung erfahren haben, so können die beigefügten Ergebnisse naturgemäß nicht sämtlich auf mathematische Genauigkeit Anspruch erheben.

Bezeichnet man das Metall mit dem allgemeinen Zeichen R und nach seiner Wertigkeit mit  $R^I$ ,  $R^{II}$ ,  $R^{III}$ ,  $R^{IV}$  usw., so erhält man:



In gleicher Weise werden die allgemeinen Formeln der normalen Salze der übrigen Säuren aufgestellt. Statt des allgemeinen Zeichens R nimmt man bestimmte Metalle, z. B. statt  $R^I$  K, Na usw., statt  $R^{II}$  Ca, Mg usw., und läßt für diese sämtliche normalen Salze bilden. Zu berücksichtigen sind die Erklärungen von Basis, Säure und Salz, S. 16, 17 u. 74.

3. Man bilde die Formeln für phosphorsaure Salze mit ein- und zweiwertigen Metallen.

4. a) Wieviel Prozent Hg enthält HgO? Wieviel Prozent O?

$$\begin{aligned} HgO : Hg &= 100 : x; & HgO : O &= 100 : x; \\ 214,38 : 198,5 &= 100 : x; & 214,38 : 15,88 &= 100 : x. \end{aligned}$$

Antwort.: 92,6% Hg; 7,4% O.

In gleicher Weise soll berechnet werden der Prozentgehalt der Bestandteile folgender Verbindungen:  $H_2SO_4$  (2,1% H, 32,7% S, 65,2% O);  $HNO_3$  (1,6% H, 22,3% N, 76,1% O);  $AgNO_3$  (63,5% Ag, 8,3% N, 28,2% O);  $Ca(OH)_2$  (2,7% H, 54,1% Ca, 43,2% O);  $Na_2CO_3$  (43,5% Na, 11,3% C, 45,2% O);  $Na_2SO_4 + 10 \text{ aq.}$  (14,3% Na, 9,9% S, 19,9% O, 55,9% aq.);  $K_2SO_4 + Al_2(SO_4)_3 + 24 \text{ aq.}$  (18,4%  $K_2SO_4$ , 36,1%  $Al_2(SO_4)_3$ , 45,5% aq.);  $4 KCy + FeCy_2 + 3 \text{ aq.}$  (61,7% KCy, 25,5%  $FeCy_2$ , 12,8% aq.);  $3 FeCy_2 + 4 FeCy_3$  (37,7%  $FeCy_2$ , 62,3%  $FeCy_3$ ).

b) Wieviel Prozent Metall sind in den verschiedenen Erzen enthalten? z. B. in den Eisen- (S. 214), Blei- (S. 243), Kupfererzen (S. 249) usw.?  $Fe_3O_4$  72,4% Fe;  $FeCO_3$  48,2% Fe;  $Fe_2O_3$  70% Fe;  $H_6Fe_4O_9$  59,9% Fe;  $PbS$  86,6% Pb;  $PbCO_3$  77,5% Pb;  $Cu_2O$  88,8% Cu;  $2 (CuCO_3) + Cu(OH)_2$  55,3% Cu;  $CuCO_3 + Cu(OH)_2$  57,5% Cu;  $Cu_2S$  79,8% Cu;  $Cu_2S + Fe_2S_3$  34,6% Cu;  $Sb_2S_3$  71,4% Sb;  $FeAsS$  46,0% As;  $Fe_2As_3$  66,8% As;  $As_2S_2$  70,0% As;  $As_2S_3$  60,9% As;  $CoAs_2$  28,2% Co;  $CoAsS$  35,5% Co;  $NiAs$  43,9% Ni;  $SnO_2$  78,8% Sn;  $TiO_2$  60,0% Ti;  $Ag_2S$  87,1% Ag;  $Ag_3SbS_3$  59,9% Ag;  $Ag_3AsS_3$  65,4% Ag;  $Ag_{12}Sb_2S_9$  71% Ag.

c) Wieviel g Hg und S sind in 500 g HgS enthalten? 430,9 g Hg und 69,1 g S.

d) Wieviel g K, Cl und O sind in 200 g  $KClO_3$  enthalten? 63,9 g K, 57,8 g Cl und 78,3 g O.

5. Wieviel g O erhält man durch Glühen von 30 g  $KClO_3$ ? (Siehe S. 35.)

Antwort.: 11,746 g O.

a) Wieviel g O erhält man durch Glühen von 25 g HgO? (S. 35.) 1,852 g O.

b) Wieviel g O erhält man durch Glühen von 113 g  $\text{MnO}_2$ ? (S. 211.)  
13,85 g O.

c) Wieviel g O erhält man durch Glühen von 216 g Zinksulphat,  $\text{ZnSO}_4$ ?  
( $2 \text{ZnSO}_4 = 2 \text{ZnO} + 2 \text{SO}_2 + \text{O}_2$ .) 21,40 g.

6. Wieviel kg Schwefel sind in 150 000 t Schwefelkies enthalten, wenn die erdigen Beimengungen (Gangart) 5% betragen? (S. 230.)

Antw.: 76 129 t.

7. Wieviel g HCl erhält man aus 700 g NaCl, und wieviel wiegt das dabei erhaltene  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ? (S. 24.)

Antw.: 436,2 g HCl; 850,6 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

8. Wieviel g Kaliumchlorat sind erforderlich, um den Sauerstoff zu liefern, der zum Verbrennen von 45 g Kohlenstoff zu  $\text{CO}_2$  nötig ist?

Antw.: 306,5 g  $\text{KClO}_3$ .

9. Wieviel Ätzkali, KOH, erhält man aus 45 g kohlen-saurem Kalium, und wieviel Calciumhydroxyd ist zu diesem Prozesse erforderlich?

Antw.: 36,5 g KOH; 24,1 g  $\text{Ca(OH)}_2$ . (S. 169.)

10. Wieviel kg Bleiweiß ( $\text{PbCO}_3$ , S. 247) erhält man aus 46 kg Blei, vorausgesetzt, daß alles Blei in Bleiweiß umgewandelt wird?

Antw.: 59,3 kg  $\text{PbCO}_3$ ; 56,5 kg  $\text{PbCO}_3 + \text{Pb(OH)}_2$ .

11. Wieviel Calciumhydroxyd und Pottasche ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) gebraucht man zur Darstellung von Kalisalpeter aus einem Gemenge von 400 kg trockenen Düngers mit 15% Stickstoffgehalt und 200 kg flüssigen Düngers mit 2% Stickstoffgehalt? (Siehe Salpeterbildung S. 173.)

Antw.: 168,9 kg  $\text{Ca(OH)}_2$ ; 315,3 kg  $\text{K}_2\text{CO}_3$ .

12. Wenn bei der Sauerstoffbereitung nach der Methode von Tessié du Motay (vgl. S. 36) 140 kg Braunstein mit 75%  $\text{MnO}_2$  zur Verwendung kommen, wie oft muß dann die abwechselnde Behandlung mit Luft und Wasserdampf mindestens wiederholt werden, damit man 100 cbm Sauerstoff gewinnt?

Antw.: Fünfmal.

13. Wieviel g Ammoniak werden durch 20,2 ccm einer verdünnten Schwefelsäure neutralisiert, von der in 1 l (1000 ccm) 14,85 g Schwefelsäure-Anhydrid enthalten sind?

Antw.: 0,263 g  $\text{AmOH}$  oder 0,128 g  $\text{NH}_3$ .

14. Wieviel Ammoniakwasser von 0,959 spez. Gewicht bei  $+14^\circ \text{C}$ , d. h. mit einem Gehalte von 10% wasserfreien Ammoniaks, kann 1 kg Chlorammonium durch Zersetzung mit gelöchtem Kalk geben? (S. 86.)

Antw.: 3,188 kg.

15. 3,386 g einer Legierung aus Zink und Blei liefern nach der Oxydation 4,063 g. Wieviel g Zink und wieviel g Blei enthält die Legierung?

Auflösung: 1 G. XI Zink gibt 1,245 G. XIe Zinkoxyd, 1 G. XI Blei 1,077 G. XIe Bleioxyd. Sind nun x Gramm Zink und y Gramm Blei vorhanden, so erhält man die Gleichungen:

$$x + y = 3,386,$$

$$1,245 \cdot x + 1,077 \cdot y = 4,063.$$

Aus diesen Gleichungen ergibt sich  $x = 2,478$  und  $y = 0,908$ .

16. Erhitzt man ein Gemenge von 5,169 g Chlor Silber und Brom Silber in einem Strome von Chlor gas, so bleibt das Chlor Silber unverändert, während das Brom Silber zu Chlor Silber wird. Die Gewichtsverminderung beträgt 0,248 g. Wieviel Chlor Silber und wieviel Brom Silber war in dem Gemenge?

Auflösung:  $\text{AgBr} : \text{AgCl} = 186,48 : 142,30 = 1 : 0,76308$ .

$$x + y = 5,169,$$

$$x + 0,76308 \cdot y = 4,921.$$

$$x = 4,122; y = 1,047.$$

17. Mittels Schwefelsäure verwandelt man 2,479 g eines Gemenges von Chlor Kalium und Chlor Natrium in normale schwefelsaure Salze, die 2,979 g wiegen. Wieviel (x) g Chlor Kalium und wieviel (y) g Chlor Natrium waren vorhanden?

Auflösung:

$$x + y = 2,479,$$

$$1,16878 \cdot x + 1,21521 \cdot y = 2,979.$$

$$x = 0,721; y = 1,758.$$

18. Man hat ermittelt, daß in 3 g eines Gemenges von Chlor Kalium und Chlor Natrium 1,68699 g Chlor enthalten sind. Wieviel Gramm von beiden Salzen sind vorhanden?

Auflösung:  $x + y = 3; 0,47515 \cdot x + 0,60592 \cdot y = 1,68699;$   
 $x = 1, y = 2.$

19. Zur Bestimmung des Eisengehaltes eines Körpers wird dieser in Wasser oder Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit  $\text{HNO}_3$  gekocht, und es wird durch Ammoniakwasser Ferrhydroxyd gefällt. Das durch Glühen des Hydroxyds erhaltene Oxid wird gewogen und daraus der Eisengehalt berechnet. 5,340 g eines Magneteisensteins geben 4,701 g Eisenoxyd. Wieviel Prozent Eisen enthält das Mineral?

Antw.: 61,6 %.

20. 5 g eines Eisenerzes, das aus einem Gemenge von Eisenoxyd und Eisenoxydul besteht, werden in Salzsäure gelöst; die Lösung wird mit  $\text{HNO}_3$  erhitzt, und es wird durch Ammoniakwasser das Hydroxyd gefällt. Das durch Glühen des  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  erhaltene Eisenoxyd,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , wiegt 5,333 g. Wieviel Prozent (x) Eisenoxyd und wieviel Prozent (y) Eisenoxydul enthält das Erz?

Antw.:  $x = 40, y = 60.$

21. Ein Gemenge aus Eisenoxyd und Eisenoxydul wird durch Wasserstoff reduziert. Man erhält aus 5,256 g der Substanz 1,599 g Wasser. Welche Zusammensetzung hat das Gemenge?

Antw.: 61,62 %  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  und 38,38 %  $\text{FeO}.$

22. In 3,258 g eines Gemenges von kohlensaurem Kalk und kohlensaurem Strontium wurden 1,148 g Kohlen Säure-Anhydrid gefunden; welche Zusammensetzung hatte das Gemenge?

Antw.: 1,247 g  $\text{CaCO}_3;$  2,011 g  $\text{SrCO}_3.$

23. Wieviel g  $\text{H}_2\text{O}$  muß man zur Darstellung von 20 l Wasserstoff durch den galvanischen Strom zersetzen?

Antw.: 16,1 g  $\text{H}_2\text{O}.$

24. Wieviel g Phosphor und wieviel g KOH sind zur Darstellung von 12 l  $\text{H}_3\text{P}$  bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck erforderlich? (S. 110.) 66,5 g P und 90,3 g KOH.

25. Wieviel g  $\text{CaCO}_3$  und wieviel g HCl sind zur Darstellung von 40 l  $\text{CO}_2$  bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck erforderlich? (S. 151.) 178,8 g  $\text{CaCO}_3$ ; 130,3 g HCl.

26. Ein Gasometer in Zylinderform, dessen Grundfläche einen Durchmesser von 0,3 m hat und dessen Höhe gleich 0,7 m ist, soll mit Sauerstoff bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck gefüllt werden. Wieviel g  $\text{MnO}_2$  sind hierzu erforderlich? (Siehe S. 211.)  $\pi = \frac{22}{7}$ .

Antwort.: 577 g  $\text{MnO}_2$ .

27. Ein kugelförmiger Luftballon von 3 m Radius ist mit Wasserstoffgas gefüllt worden, das aus verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  mittels Fe dargestellt worden ist. Wieviel kg Fe und wieviel kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sind verbraucht worden? (Siehe S. 12.)

Antwort.: 283 kg Fe und 496 kg  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

28. Wieviel l H und wieviel l O erhält man bei der Zersetzung von 40 l Wasserdampf mittels des galvanischen Stromes, und wie schwer sind diese Gas-mengen? (Siehe S. 11.)

Antwort.: 40 l H und 20 l O; 3,598 g H und 28,568 g O.

29. Aus 35 kg Kochsalz soll mit Braunstein (10% fremde Substanzen) und Schwefelsäure (30% Wasser) Chlor dargestellt werden. Wieviel Braunstein und Schwefelsäure sind zu nehmen? Wieviel Chlorgas erhält man nach Gewicht und Volumen? (S. 20.)

Antwort.: 21,207 kg Cl; 6698 l Cl; 28,922 kg Braunstein; 125,754 kg Schwefelsäure.

30. Wieviel g Schwefel werden ausgeschieden, wenn 1 l  $\text{SO}_2$  und 2 l  $\text{H}_2\text{S}$  von  $0^\circ$  und 760 mm Druck sich vollständig nach der Gleichung  $2\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{S} = 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}_2$  zersetzen?

Antwort.: 4,3 g Schwefel.

31. Wieviel Gewichtsprocente Stickstoff sind in einer analysierten Substanz, wenn von ihr 0,5 g 30 ccm trockenes Stickstoffgas bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck geliefert haben? 7,52%.

32. Wieviel cbm Sauerstoff (von  $0^\circ\text{C}$  und 760 mm Druck) entstehen durch Glühen von 10 kg  $\text{KClO}_3$ ?

Antwort.: 2,7 cbm O.

- Wie schwer sind 12 l O bei  $0^\circ$  und 760 mm Druck? 17,150 g.
- Wie schwer sind 12 l O bei  $15^\circ$  und 760 mm Druck? 16,257 g.
- Wie schwer sind 12 l O bei  $15^\circ$  und 750 mm Druck? 16,043 g.
- Welches Volumen nehmen bei  $15^\circ$  und 760 mm Druck 20 l O von  $0^\circ$  und 760 mm Druck ein? 21,0989 l.
- Welches Volumen nehmen bei  $0^\circ$  und 750 mm Druck 20 l O von  $0^\circ$  und 760 mm Druck ein? 20,2666 . . . l.
- Welches Volumen nehmen bei  $15^\circ$  und 750 mm Druck 20 l O von  $0^\circ$  und 760 mm Druck ein? 21,3802 l.

g) Welches Volumen nehmen bei 0° und 760 mm Druck 18 l O von 0° und 755 mm Druck ein? 17,8816 l.

h) Welches Volumen nehmen bei 0° und 760 mm Druck 18 l O von 13° und 760 mm Druck ein? 17,1818 . . . l.

i) Welches Volumen nehmen bei 0° und 760 mm Druck 18 l O von 13° und 755 mm Druck ein? 17,0688 l.

Bemerkung. 1) Nach dem Gesetze von Gay-Lussac ist

$$v_t = v_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) = v_0 \cdot \frac{273 + t}{273},$$

wenn  $v_0$  das Volumen einer Gasmenge im Normalzustande, d. h. bei der Temperatur 0° und unter  $p_0 = 760$  mm Druck,  $v_t$  das Volumen der Gasmenge bei  $t^\circ$  und unter  $p_0 = 760$  mm Druck und  $\frac{1}{273}$  den Ausdehnungskoeffizienten der Gase bedeutet.

2) Nach dem Gesetze von Boyle-Mariotte verhält sich  $v : v_t = p_0 : p$ , oder es ist  $p \cdot v = p_0 \cdot v_t$ , und somit besteht nach den Gesetzen von Gay-Lussac und Boyle-Mariotte die Gleichung

$$p \cdot v = p_0 \cdot v_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right) = p_0 \cdot v_0 \frac{273 + t}{273}.$$

Mittels dieser Gleichung kann man für jede gegebene Temperatur ( $t^\circ$ ) und jeden gegebenen Druck ( $p$  mm) das Volumen ( $v$ ) einer Gasmenge berechnen, wenn ihr Volumen ( $v_0$ ) im Normalzustande bekannt ist, — und umgekehrt.

33. Wieviel Braunstein ist nötig, um aus HCl 6 l freies Chlor bei 13° und 752 mm Druck zu erhalten? 22,023 g  $MnO_2$ .

34. Wieviel g chlorsaures Kalium sind erforderlich zur Füllung eines zylindrischen Gasometers von 1,2 m Höhe und 0,5 m Durchmesser mit Sauerstoff bei 17° und 740 mm Druck?

Antw.: 788,6 g  $KClO_3$ .

35. Wieviel cbm Luft braucht 1 kg Kohle bei 16° C und 755 mm Luftdruck, um vollständig zu verbrennen, und wieviel cbm Kohlen säure-Anhydrid wird man dabei erhalten?

Antw.: 9,468 cbm Luft (21% O); 1,988 cbm  $CO_2$ .

36. Aus 1 g Mergel hat man mittels Salzsäure 35 ccm Kohlen säure-Anhydrid ausgetrieben bei 15° C und 745 mm Luftdruck. Wieviel Prozent Calciumcarbonat waren in dem Mergel, wenn man annimmt, daß die Kohlen säure nur an den Kalk gebunden war?

Antw.: 14,54%.

37. Eine Flüssigkeit, die 16 g wog, enthielt Kohlen säure-Anhydrid in Lösung. Um dessen Menge zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit längere Zeit gekocht und das entweichende Gas aufgefangen. Beim Ablesen des Volumens, das 20,5 ccm betrug, stand das Barometer auf 750 mm, das Thermometer auf 10°. Wieviel Prozent Kohlen säure-Anhydrid, dem Gewichte nach, enthielt die Flüssigkeit?

Antw.: 0,24%.

38. Um die Kohlen säure und den Wasserdampf der atmosphärischen Luft zu bestimmen, läßt man mittels des Aspirators 120 l Luft bei 15° und 754 mm

Druck über Chlorcalcium und durch Kalilauge strömen. Die mit dem Chlorcalcium gefüllten Röhren wogen vor dem Versuche 26,2 g, nachher 26,9645 g, die mit Kalilauge gefüllte Kugelhöhre vorher 35,4 g, nachher 35,4889 g. Wieviel Prozent Wasserdampf und Kohlenäure, dem Volumen nach, enthält die atmosphärische Luft?

Antwort.: 0,84%  $H_2O$  und 0,04%  $CO_2$ . (Siehe S. 82.)

39. 1200 kg NaCl sollen auf Soda verarbeitet werden; wieviel Schwefel ist erforderlich zur Darstellung der nötigen englischen Schwefelsäure,  $H_2SO_4$ , wieviel cbm HCl bei 16° und 750 mm Druck, und wieviel kg Soda erhält man hierbei?

Antwort.: 328,9 kg S; 492,7 cbm HCl; 1088,3 kg Soda. (Siehe S. 179.)

40. Um annähernd das Volumgewicht des Chlorgases zu ermitteln, wurde ein Glaskolben von 1,46 l Inhalt zunächst mit Wasserstoffgas von 25° und 750 mm Spannung gefüllt und an einer Wage tariert. Dann wurde derselbe Kolben mit Chlorgas von derselben Temperatur und Spannung gefüllt, worauf er eine Gewichtszunahme von 4,05 g zeigte\*. Wie groß ergibt sich hieraus das gesuchte Volumgewicht, wenn man weiß, daß 1 l Wasserstoff von 0° und 760 mm Spannung 0,08995 g wiegt?

Antwort.: 35,11.

41. Durch den Versuch war festgestellt worden, daß 12,2 g käuflichen Magnesiums aus verdünnter Schwefelsäure 1 g Wasserstoff austrieben. Als nun 0,091 g dieses Metalls angewandt wurden, erhielt man 92 ccm Wasserstoff von 25° und 734 mm Spannung; wie groß berechnet sich hieraus das Gewicht von 1 l Wasserstoff bei 0° und 760 mm Spannung?

Antwort.: 0,09 g.

42. Welche Molekularformel hat die Verbindung, deren Analyse ergeben hat, daß in 100 G.  $Al$  11,19 G.  $Al$ , 11,19 G.  $H$  und 88,81 G.  $O$  enthalten sind, und deren  $B.G.$  = 8,94 ist?

Antwort.:  $H_2O$  (Wasser).

43. Welche Molekularformel hat die Verbindung, deren Analyse ergeben hat, daß in 100 G.  $Al$  27,27 G.  $Al$ , 27,27 G.  $C$  und 72,73 G.  $O$  enthalten sind, und deren  $B.G.$  = 21,835 ist?

Antwort.:  $CO_2$  (Kohlensäure-Anhydrid).

44. Es soll die Molekularformel für die Verbindung ermittelt werden, deren Analyse ergeben hat, daß sie in 100 G.  $Al$  2,1 G.  $H$ , 32,7 G.  $S$  und 65,2 G.  $O$  enthält, und deren  $B.G.$  = 48,675 ist.

Antwort.:  $H_2SO_4$  (Schwefelsäure).

45. 2 g rohe Soda werden in 30 ccm Normalsäure gelöst und erfordern zur Neutralisation (Bläuung) 10 ccm Alkali; wieviel Prozent  $Na_2CO_3$  enthält die Soda, und wieviel g NaOH könnten aus 25 g dieser Soda erhalten werden?

Antwort.: 52,66%  $Na_2CO_3$  und 9,94 g NaOH. (Siehe Anhang: Maßanalyse.)

\* In der angegebenen Weise lassen sich die Volumgewichte der Gase mit einfachen Hilfsmitteln leicht annähernd bestimmen.

46. Wieviel g KOH können aus 25 l einer Pottaschelösung dargestellt werden, von der 1 ccm 6 ccm Normal säure zur Neutralisation erfordert?

Antwort: 8361 g. (Siehe Anhang: Maßanalyse.)

### Bestimmung von Atomgewichten.

47. (Sauerstoff.) E. W. Morley bestimmte 1895 durch eine Reihe von Versuchen nach verschiedenen Methoden die Dichte des Sauerstoffs zu 1,4290, die Dichte des Wasserstoffs zu 0,089873 und das Volumverhältnis des Wasserstoffs und des Sauerstoffs im Wasser als gleich 2,0027 : 1.

J. Thomson stellte 1896 Wasserstoff durch Einwirkung von Aluminium auf Kalilauge dar, und zwar erhielt er durch 1 g Aluminium 0,11190 g Wasserstoff. Zur Verbrennung dieser Wasserstoffmenge waren 0,88787 g Sauerstoff erforderlich.

Resultat der ersten Versuchsreihe: O = 15,879, der zweiten: O = 15,869.

48. (Kohlenstoff.) Dumas und Stas (1841) fanden in 5 Versuchen, daß 5,398 g Diamant beim Verbrennen in Sauerstoff 19,789 g Kohlendioxyd lieferten.

Dieselben Forscher erhielten in 9 Versuchen aus 10,794 g Graphit 39,588 g Kohlendioxyd.

Resultat beider Versuchsreihen: C = 11,91, wenn O = 15,88 ist.

49. (Chlor und Silber.) Stas fand (1860) durch Verbrennen von Silber im Chlorgase, ferner durch Auflösen des Silbers in Salpetersäure und Fällen der Lösung durch Chlorwasserstoffgas, Salzsäure und Salmiak als wahrscheinlichstes Resultat, daß 1 g Silber 1,3285 g Chlor Silber liefert.

Andererseits erhielt Stas (1865) aus 398,2177 g Silberchlorat ( $\text{AgClO}_2$ ) durch Reduktion mit schwefliger Säure 298,4250 g Chlor Silber.

Anleitung. Aus der ersten Versuchsreihe findet man den Wert des Verhältnisses Ag : AgCl, aus der zweiten den des Verhältnisses AgCl : O. Nun ist

$$\frac{\text{Ag}}{\text{AgCl}} \cdot \frac{\text{AgCl}}{\text{O}} = \frac{\text{Ag}}{\text{O}}$$

Resultat: Ag = 107,13; Cl = 35,19, wenn O = 15,88 ist.

50. (Kobalt und Nickel.) In zehn Versuchen erhielt Zimmermann (1886) aus 67,8370 g Kobaltoxydul ( $\text{CoO}$ ) durch Reduktion mit Wasserstoff 53,3434 g Kobalt; ebenso in elf Versuchen aus 80,4371 g Nickeloxydul ( $\text{NiO}$ ) 63,2094 g Nickel.

Resultat: Co = 58,45, Ni = 58,26 für O = 15,88.

Anmerkung. In 47, 48, 49 sind die angegebenen Gewichte sog. wahre, d. h. auf den luftleeren Raum reduzierte Gewichte; in 50 dagegen sind die scheinbaren Gewichte angegeben, wie sie durch die Wägung in Luft gefunden wurden, weil die durch Reduktion auf den leeren Raum eintretende Gewichtszunahme innerhalb der Grenzen der möglichen Beobachtungsfehler bleibt.

## 2. Maßanalyse.

(Titrimethode.)

Die Menge eines Elementes oder einer Verbindung in einem zusammengefügten Körper wird entweder durch die Gewichtsanalyse oder durch die Maßanalyse bestimmt.

Bei der Gewichtsanalyse scheidet man die Stoffe aus ihrer Auflösung durch geeignete Mittel (Reagentien), die im Überschusse zugefetzt werden, in einer wägbaren Form vollständig aus. Nach den Niederschlägen, die eine bestimmte Zusammensetzung haben, wird die gesuchte Substanz entweder direkt oder indirekt durch Berechnung ermittelt. So wird z. B. aus einer Silberlösung das Metall durch Zusatz von Kochsalzlösung im Überschusse als Chlor Silber gefällt; dieses wird sodann getrocknet und gewogen, und es wird endlich durch Rechnung der Silbergehalt bestimmt.

Bei der Maßanalyse (volumetrische Analyse, Titrimethode) wird nicht das Gewicht der abgetriebenen Substanz direkt bestimmt, sondern es wird diejenige Menge des aufgelösten Reagens, die erforderlich ist, um die gelöste Substanz abzuschneiden oder in eine bestimmte Form überzuführen, durch Messen (daher Maßanalyse) ermittelt.

Die Beendigung des Vorganges (die Endreaktion) muß durch eine augensällige Erscheinung scharf erkannt werden können. Zu diesen Endreaktionen gehören Farbenveränderungen,

ferner der Umstand, daß durch weiteren Zusatz des Reagens kein Niederschlag mehr entsteht, oder ferner, daß eben ein Niederschlag zu entstehen beginnt, oder endlich, daß die geprüfte Flüssigkeit auf ein besonderes Reagens eine veränderte Wirkung zeigt usw. Die als Reagentien dienenden Flüssigkeiten besitzen einen bestimmten Gehalt, Titre (bei Münzen), und heißen deshalb titrierte Flüssigkeiten. Solche, die im Liter 1 Äquivalent der Stoffe, ausgedrückt in Grammen, oder 1 Grammäquivalent enthalten, nennt man Normallösungen, und solche, die  $\frac{1}{10}$  Grammäquivalent enthalten, Zehntelnormallösungen. Alle nicht normalen Flüssigkeiten heißen empirisch; im engeren Sinne versteht man aber darunter solche, die entweder im Liter 10 g wirksamer Substanz enthalten oder so hergestellt sind, daß 1 l von ihnen 10 g des durch die Lösung zu bestimmenden Körpers entspricht.

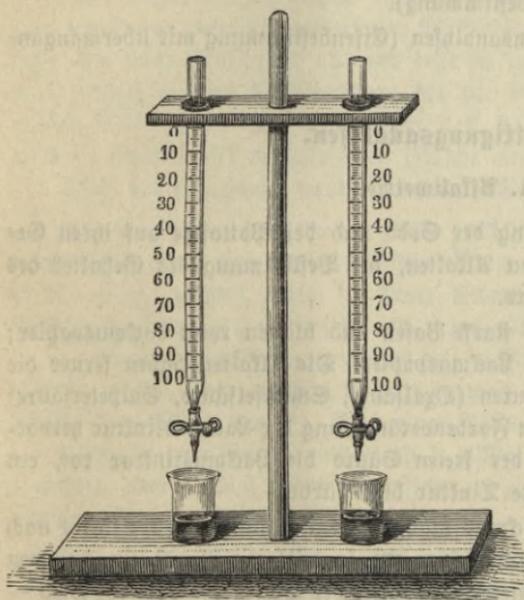


Fig. 153.

Apparate der Maßanalyse sind:

1. Maßflaschen von 1000, 500, 300, 200, 100, 10 ccm Inhalt, zum Teilen der Flüssigkeiten.
2. Mißzylinder von 500 ccm oder 1000 ccm Inhalt in 5 ccm und von 100 ccm in 1 ccm geteilt, zum Richtigmachen der Titrierflüssigkeiten.
3. Vollpipetten, die bis zur Marke ein bestimmtes Volumen von 100 bis 5 ccm fassen.
4. Graduierte Pipetten von 20 ccm in  $\frac{1}{5}$  ccm und von 10 ccm in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilt.
5. Stehbüretten nach Gay-Lussac oder Geißler; und
6. Quetschhahnbüretten nach Mohr (siehe Fig. 153, S. 315).

Die Maßanalysen zerfallen je nach den Operationen in:

1. Sättigungsanalysen (Alkalimetrie und Acidimetrie).
2. Fällungsanalysen (Silberbestimmung).
3. Oxydations- und Reduktionsanalysen (Eisenbestimmung mit übermangan-  
saurem Kalium).

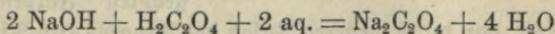
## 1) Sättigungsanalysen.

### A. Alkalimetrie.

Es gehört hierher die Prüfung der Soda und der Pottasche auf ihren Gehalt an kohlen-sauren und ätzenden Alkalien, die Bestimmung des Gehaltes des Alkalis und des Ammoniakwassers.

Die Alkalien sind bekanntlich starke Basen und bläuen rotes Lackmuspapier; die Säuren dagegen röten blaues Lackmuspapier. Die Alkalien haben ferner die Eigenschaft, mit den starken Säuren (Oxalsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) normale Salze zu bilden, die keine Farbenveränderung der Lackmustinktur hervorbringen, während ein Tropfen der freien Säure die Lackmustinktur rot, ein Tropfen der Alkalilösung die rote Tinktur blau färbt.

Setzt man nun der durch Lackmus blaugefärbten Lösung eines Alkalis nach und nach, zuletzt tropfenweise, eine Säure zu, so tritt ein Punkt ein, bei dem die Lösung durch den zuletzt zugefügten Tropfen der Säure plötzlich rot wird — man hat den Sättigungspunkt erreicht. In diesem Momente hat sich das neutrale oder normale Salz gebildet, was z. B. durch die Formelgleichung!



seinen Ausdruck findet. Die Gleichung lehrt uns, daß 39,76 G.Me (1 Gramm-molekel oder Mol) Natriumhydroxyd und 62,55 G.Me ( $\frac{1}{2}$  Gramm-molekel oder Mol) Oxalsäure sich zu einem neutralen Salze vereinigen. Um nun den Gehalt einer Natronlösung bestimmen zu können, braucht man nur die Menge und den Gehalt der zu ihrer Sättigung erforderlichen Säure zu kennen, da sich die Basen und Säuren im Verhältnisse ihrer Äquivalente zu normalen Salzen vereinigen (siehe S. 75).

Man hat also, um die Alkalimetrie auszuführen, zwei Probelösungen herzustellen, von denen die eine (Normaloxalsäure) im Liter = 1000 ccm 62,55 g Oxalsäure ( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2 \text{aq.}$ ), die andere (Normalnatronlösung) im Liter 39,76 g Natriumhydroxyd enthält.

**Normaloxalsäure.** 62,55 g reine kristallisierte Keesäure in destilliertem Wasser gelöst und verdünnt zu 1000 ccm.

**Normalnatronlösung.** Um diese darzustellen, verdünnt man frisch bereitete, in einem verschlossenen Gefäße völlig klar abgeseigte, kohlenstofffreie Natronlauge bis zu einem spezifischen Gewichte von etwa 1,05, das einem Gehalte von 3,6% Natriumoxyd entspricht. Man mißt von der Normaloxalsäure 30 ccm ab, bringt sie in ein Becherglas, setzt Lackmüstinktur zu und läßt aus einer Quetschhahnbürette Natronlauge so lange zufließen, bis die Flüssigkeit eben blau erscheint. Man verdünnt alsdann die noch etwas zu konzentrierte Natronlösung so, daß genau 30 ccm erforderlich sind, um 30 ccm der Säure zu sättigen. Hätte man z. B. 27 ccm Natronlösung gebraucht, so würden zu je 27 ccm der Lauge noch 3 ccm Wasser, somit zu 1 l der Lauge 111,1 ccm Wasser zuzusetzen sein.

**Lackmüstinktur.** Das käufliche Lackmus wird in einem Kolben mit dem sechsfachen Gewichte destillierten Wassers digeriert. Nach dem Absetzen gießt man die klare Flüssigkeit ab und teilt sie in zwei Teile. Zu dem einen setzt man einige Tropfen Salpetersäure bis zur Rotfärbung und fügt alsdann den andern Teil hinzu. Die mit einem Teil starken Weingeistes versetzte Tinktur wird in einer nicht verschlossenen Flasche aufbewahrt.

Statt der Oxalsäure wendet man auch Schwefelsäure an.

**Normalschwefelsäure.** Man mischt in einem großen Kolben destilliertes Wasser mit konzentrierter Schwefelsäure, so daß 1000 ccm der Flüssigkeit 48,675 g ( $\frac{1}{2}$  g-Mol. oder  $\frac{1}{2}$  Mol) Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ ) enthalten. Der Gehalt an Schwefelsäure wird auch durch Füllen von Chlorbarium bestimmt.

1 l Normal säurelösung (enthaltend  $\frac{1}{2}$  g-Mol. oder  $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2C_2O_4 + 2$  aq. oder  $\frac{1}{2}$  g-Mol. oder  $\frac{1}{2}$  Mol  $H_2SO_4$ ) vermag 1 g-Mol. oder 1 Mol einer Basis MOH,  $\frac{1}{2}$  g-Mol. oder  $\frac{1}{2}$  Mol einer Basis  $M(OH)_2$  zu sättigen, umgekehrt 1 l Normalnatronlösung (enthaltend 1 g-Mol. oder 1 Mol Natriumhydroxyd) 1 g-Mol. oder 1 Mol jeder einbasischen,  $\frac{1}{2}$  g-Mol. oder  $\frac{1}{2}$  Mol jeder zweibasischen Säure. Es neutralisiert also:

1 ccm Normal säurelösung	{	0,03082 g Natriumoxyd
		0,03976 g Natriumhydroxyd
		0,05574 g Kaliumhydroxyd
		0,04680 g Kaliumoxyd
		0,06864 g kohlenstoffsaures Kalium
		0,05266 g kohlenstoffsaures Natrium usw.
1 ccm Normalnatronlösung	{	0,06255 g Oxalsäure ( $H_2C_2O_4 + aq.$ )
		0,03618 g Salzsäure (HCl)
		0,06257 g Salpetersäure ( $HNO_3$ )
		0,05958 g Essigsäure ( $H_4C_2O_2$ )
		0,04868 g Schwefelsäure ( $H_2SO_4$ )
		0,07446 g Weinsäure ( $C_4H_6O_6$ ) usw.

**Ausführung der Alkalimetrie.** Eine bestimmte Menge der zu untersuchenden Substanz wird abgewogen, in wenig destilliertem Wasser gelöst und mit Lackmüstinktur versetzt; alsdann wird so lange Normal säure zugesetzt, bis die blaue Farbe in Rot übergeht.

Da der Übergang von Blau in Rot nicht so scharf eintritt wie der von Rot in Blau, so setzt man zu der abgewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz von der Probefäure im Überschuß zu, so daß die Flüssigkeit deutlich rot erscheint, und alsdann tropfenweise so lange Natronlösung, bis die blaue Farbe hervortritt. Natürlich muß der durch die Natronlösung gesättigte Überschuß der Säure mit in Berechnung gezogen werden. Bei Anwendung von Normallösungen wird von dem Volumen der verbrauchten Säure das Volumen der Natronlösung abgezogen und aus dem Reste — daher Restmethode genannt — das Alkali berechnet. Besonders eignet sich diese Methode, wenn die zu untersuchende Substanz Kohlendioxyd enthält, indem diese auch auf Sacchmuskintur einwirkt und das Ende der Operation verhüllt. Man übersättigt daher das Alkalikarbonat (Pottasche, Soda) mit der titrierten Säure, treibt das Kohlendioxyd durch Kochen aus und bestimmt den Überschuß der zugesetzten Säure durch Zurücktitrieren mit Natronlauge.

Beispiel. Zur Ermittlung des Alkaligehaltes käuflicher Pottasche werden von dieser 30 g in heißem Wasser gelöst. Die Lösung wird dann in einer Maßflasche bis auf 500 ccm mit Wasser ergänzt und geschüttelt. Von der geklärten Lösung nimmt man mit einer Pipette 50 ccm heraus, die 3 g Pottasche enthalten, läßt sie in ein Kochfläschchen fließen, färbt sie mit Sacchmuskintur blau und läßt aus einer Bürette die Normalensäure, die in der Maßröhre bis auf 0 gestellt ist, einfließen. Nachdem man anfangs rasch, unter beständigem Umschwenken des Fläschchens, so viel der Säure zugesetzt hat, bis sie die violette Färbung zeigt, die durch Kohlenensäure-Anhydrid bewirkt wird, erhitzt man die Flüssigkeit bis zum Sieden, um das Kohlendioxyd auszutreiben, wobei die Flüssigkeit wieder blau wird. Dann läßt man vorsichtiger, immer unter Umschwenken des Fläschchens, die Säure einfließen, bis sich die hellrote (zwiebelrote) Färbung recht deutlich zeigt. Angenommen, man habe 40 ccm Probefäure angewandt. Nun setzt man aus einer zweiten Bürette, die Normalnatronlösung enthält, von dieser sehr vorsichtig tropfenweise so viel zu der Flüssigkeit, bis sie eben wieder blau wird. Da keine Kohlenensäure vorhanden ist, findet der Übergang von Rot zu Blau plötzlich statt, und dieser Punkt ist mit der größten Leichtigkeit und Sicherheit festzustellen. Angenommen, man habe 2,6 ccm Normalnatronlösung verbraucht, also  $(40 - 2,6)$  ccm = 37,4 ccm Normalensäure. Die 3 g Pottasche enthalten also  $37,4 \cdot 0,06864$  g = 2,5671 g oder 85,6 % Kohlen-saures Kalium. Der Wassergehalt der Pottasche wird vor der alkalimetrischen Prüfung durch Austrocknen bestimmt.

## B. Acidimetrie.

Die Bestimmung des Gehaltes an freier Säure in einer Flüssigkeit nennt man Acidimetrie. Man ermittelt den Gehalt an freier Säure entweder a) aus dem spezifischen Gewichte oder b) durch Sättigung der freien Säure mit einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalte.

a) Aus dem spezifischen Gewichte.

In diesem Falle muß die Säure frei von anderweitigen gelösten Stoffen sein. Die Prüfung des spezifischen Gewichtes führt man entweder durch Abwägen gleicher Volumina Wasser und Säure oder mittels Aräometers aus. Tabellen geben die Verhältnisse zwischen dem spezifischen Gewichte und dem Gehalte bei einer bestimmten Temperatur an.

## Tabelle

über das spezifische Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat ( $H_2SO_4$ ) von Bineau, berechnet von Otto für die Temperatur  $15^{\circ} C$ .

Säurehydrat, $H_2SO_4$	Spezifisches Gewicht	Wasserfreie Säure, $SO_3$	Säurehydrat, $H_2SO_4$	Spezifisches Gewicht	Wasserfreie Säure, $SO_3$	Säurehydrat, $H_2SO_4$	Spezifisches Gewicht	Wasserfreie Säure, $SO_3$
100	1,8426	81,63	66	1,578	53,87	33	1,2476	26,94
99	1,842	80,81	65	1,557	53,05	32	1,239	26,12
98	1,8406	80,00	64	1,545	52,24	31	1,231	25,30
97	1,840	79,18	63	1,534	51,42	30	1,223	24,49
96	1,8384	78,36	62	1,523	50,61	29	1,215	23,67
95	1,8376	77,55	61	1,512	49,79	28	1,2066	22,85
94	1,8356	76,73	60	1,501	48,98	27	1,198	22,03
93	1,834	75,91	59	1,490	48,16	26	1,190	21,22
92	1,831	75,10	58	1,480	47,34	25	1,182	20,40
91	1,827	74,28	57	1,469	46,53	24	1,174	19,58
90	1,822	73,47	56	1,4586	45,71	23	1,167	18,77
89	1,816	72,65	55	1,448	44,89	22	1,159	17,95
88	1,809	71,83	54	1,438	44,07	21	1,1516	17,14
87	1,802	71,02	53	1,428	43,26	20	1,144	16,32
86	1,794	70,10	52	1,418	42,45	19	1,136	15,51
85	1,786	69,38	51	1,408	41,63	18	1,129	14,69
84	1,777	68,57	50	1,398	40,81	17	1,121	13,87
83	1,767	67,75	49	1,3886	40,00	16	1,1136	13,06
82	1,756	66,94	48	1,379	39,18	15	1,106	12,24
81	1,745	66,12	47	1,370	38,36	14	1,098	11,42
80	1,734	65,30	46	1,361	37,55	13	1,091	10,61
79	1,722	64,48	45	1,351	36,73	12	1,083	9,79
78	1,710	63,67	44	1,342	35,82	11	1,0756	8,98
77	1,698	62,85	43	1,333	35,10	10	1,068	8,16
76	1,686	62,04	42	1,324	34,28	9	1,061	7,34
75	1,675	61,22	41	1,315	33,47	8	1,0536	6,53
74	1,663	60,40	40	1,306	32,65	7	1,0464	5,71
73	1,651	59,59	39	1,2976	31,83	6	1,039	4,89
72	1,639	58,77	38	1,289	31,02	5	1,032	4,08
71	1,637	57,95	37	1,281	30,20	4	1,0256	3,26
70	1,615	57,14	36	1,272	29,38	3	1,019	2,445
69	1,604	56,32	35	1,264	28,57	2	1,013	1,63
68	1,592	55,59	34	1,256	27,75	1	1,0064	0,816
67	1,580	54,69						

b) Durch Sättigung der freien Säuren mit einer alkalischen Flüssigkeit von bekanntem Gehalte — maßanalytisches Verfahren.

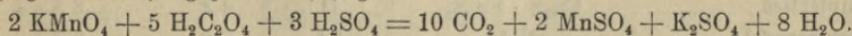


Die rote Farbe des übermangansauren Kaliums wird so lange verschwinden, bis alles Ferrosalz in Ferrisalz übergeführt ist. Sobald dieser Punkt erreicht ist, bringt ein Tropfen der überschüssigen Lösung des Kaliumpermanganats eine rote Färbung hervor, die nicht mehr verschwindet. Hat man nun eine Auflösung von übermangansaurem Kalium, von der man weiß, wieviel Eisen man mit 100 ccm aus dem Zustande des Oxyduls in den des Oxyds überzuführen vermag, so kann man damit eine unbekannte Menge Eisen leicht bestimmen.

Es kommt also zunächst darauf an, den Titre der Chamäleonlösung festzustellen, was entweder mit metallischem Eisen oder mit Oxalsäure geschieht. Nach der ersten Methode wägt man etwa 0,2 g dünnen, blanken und rostfreien Klavierfaltendraht genau ab, bringt ihn in einen kleinen langhalsigen Kolben, fügt etwa 20 ccm verdünnte Schwefelsäure und ebensoviel Wasser hinzu, befestigt den Kolben in schiefer Lage mittels eines Retortenhalters, leitet einen langsamen Strom Kohlen säure-Anhydrid hindurch und erhitzt alsdann die Flüssigkeit zum gelinden Sieden. Nachdem sich alles Eisen gelöst hat, läßt man sie im Kohlen säurestrom erkalten, füllt den Kolben mit destilliertem Wasser bis zu zwei Dritteln an, bestreicht den Rand mit einer dünnen Talgschicht, gießt alsdann den Inhalt vorsichtig in einen etwa 400 ccm fassenden Stehkolben aus und spült wiederholt mit kaltem Wasser nach. Die Gesamtmenge der Flüssigkeit betrage etwa 200 ccm. Um die Farbenveränderung besser zu erkennen, hält man den Stehkolben über ein weißes Papier. Ferner füllt man die 30 ccm fassende, in  $\frac{1}{10}$  ccm geteilte Gay-Lussac'sche oder Geißler'sche Bürette bis an den Nullpunkt mit Chamäleonlösung und tröpfelt diese zur Eisenlösung unter Umschütteln zu. Die roten Tropfen der Chamäleonlösung verschwinden anfangs sehr rasch, allmählich langsamer, und die farblose Eisenlösung wird nach und nach gelblich. Nach dem Zusatz von einem überschüssigen Tropfen tritt plötzlich eine auch beim Umschütteln bleibende rötliche Färbung ein, — die Reaktion ist beendet. Man stellt die Chamäleonlösung nun so, daß 30 ccm für 0,2 g Eisen genügen.

Beispiel. Bestimmung des Eisengehaltes in einem Brauneisenstein. Man erwärme 5 g fein geriebenen, bei 100° C getrockneten Brauneisenstein mit starker Salzsäure bis zur vollständigen Lösung des Eisenoxyds, verdünne, filtriere, bringe die Lösung auf 500 ccm und mische sie durch Schütteln. Je 100 ccm dieser Lösung reduziert man mit Zink im Kohlen säurestrom und bestimmt das entstandene Eisenchlorür mittels der titrierten Chamäleonlösung.

Will man den Titre der Chamäleonlösung mit Oxalsäure bestimmen, so ist folgende Gleichung zu berücksichtigen:



Löst man 6,3 g reine kristallisierte Oxalsäure in 1 l Wasser, so entsprechen 50 ccm dieser Lösung 0,315 g kristallisierter Oxalsäure oder 0,20 g Eisen.

## 3. Übersicht der wichtigsten Mineralien.

## Erste Klasse: Elemente.

## 1. Gruppe: Metalloide.

Name	Zusammensetzung	Kristallsyst. <sup>1</sup>	Spez. G.	Härte
Diamant . . . . .	C	I	3,5—3,6	10
Graphit . . . . .	C mit SiO <sub>2</sub> , CaO	VI	1,9—2,25	0,5—1
Schwefel . . . . .	S	III u. IV	2,05	1,5—2,5

## 2. Gruppe: Metalle.

Antimon . . . . .	Sb mit As	VI	6,7	3—3,5
Arsen . . . . .	As mit Sb	VI	5,7	3,5
Blei . . . . .	Pb	I	11,4	1,5
Eisen . . . . .	Fe mit Ni	I	7—7,8	4,5
Gold . . . . .	Au mit Ag	I	15,6—19,5	2,5
Kupfer . . . . .	Cu	I	8,5—8,9	2,5—3
Palladium . . . . .	Pd mit Pt, Ir	I u. IV	11,3—11,8	4,5—5
Platin . . . . .	Pt mit Fe	I	17—18	5
Quecksilber . . . . .	Hg	—	13,6	—
Silber . . . . .	Ag mit Au	I	10—11	2,5—3
Tellur . . . . .	Te	VI	6,1—6,3	2—2,5
Wismut . . . . .	Bi mit As	VI	9,7	2,5

## Zweite Klasse: Schwefel- (und Arsen-) Verbindungen.

## 1. Gruppe: Sulfide.

Antimonglanz <sup>2</sup> . . . . .	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	III	4,6	2
Arsen kies <sup>3</sup> . . . . .	FeAsS	III	6	6
Auripigment . . . . .	As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	III	3,5	1,5—2
Bleiglanz . . . . .	PbS	I	7,5	2,5
Buntkupfererz . . . . .	3 Cu <sub>2</sub> S · Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	I	5	3
Kobaltglanz <sup>4</sup> . . . . .	CoAsS	I	6	5,5
Kupferglanz . . . . .	Cu <sub>2</sub> S	III	5,7	2,5—3
Kupfer kies . . . . .	Cu <sub>2</sub> S · Fe <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	II	4,2	3,5—4
Kupfernickel <sup>5</sup> . . . . .	NiAs	VI	7,5	5,5
Magnetkies . . . . .	Fe <sub>7</sub> S <sub>8</sub>	VI	4,5	4
Markasit <sup>6</sup> . . . . .	FeS <sub>2</sub>	III	4,7	6,5
Realgar . . . . .	As <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	IV	3,5	1,5—2
Schwefelkies <sup>7</sup> . . . . .	FeS <sub>2</sub>	I	5	6—6,5

<sup>1</sup> I reguläres System, II quadratisches, III rhombisches, IV monoklines, V triklines und VI hexagonales.

<sup>2</sup> Grauspießglanz.

<sup>3</sup> Mißpichel.

<sup>4</sup> Glanzkobalt.

<sup>5</sup> Rotnickelkies.

<sup>6</sup> Strahlkies.

<sup>7</sup> Eisenkies, Pyrit.

Name	Zusammensetzung	Kristallsyst.	Spez. G.	Härte
Silberglanz <sup>1</sup>	Ag <sub>2</sub> S	I	7	2
Speiskobalt	CoAs <sub>2</sub>	I	7	5,5
Zinkblende	ZnS	I	4	3,5—4
Zinnober	HgS	VI	8,1	2—2,5

2. Gruppe: Sulfosalze.

Antimon Silberblende <sup>2</sup>	3 Ag <sub>2</sub> S · Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	VI	5,8	2—2,5
Arsen Silberblende <sup>3</sup>	2 Ag <sub>2</sub> S · As <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	VI	5,5	2—2,5
Fahlerz	Q <sub>2</sub> S <sub>3</sub> · 4 RS*	I	4,4—5,4	3—4

Dritte Klasse: Oxide und Hydroxide.

Arsenikblüte	As <sub>4</sub> O <sub>6</sub>	I	3,7	1,5
Brauneisenerz	2 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · 3 H <sub>2</sub> O	—	3,4—3,9	5—5,5
Braunit	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	II	4,7—4,8	6—6,5
Braunstein	MnO <sub>2</sub>	III	4,7—5	2—2,5
Chromeisenerz	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · FeO	I	4,5	5,5
Eisenglanz <sup>4</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VI	5,2	5,5—6,5
Goethit <sup>5</sup>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	III	4	5—5,5
Häusmannit	Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	II	4,8	5—5,5
Korund <sup>6</sup>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VI	4	9
Magneteisenerz	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	I	4,9—5,2	5,5—6,5
Manganit	Mn <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · H <sub>2</sub> O	III	4,3	3,5—4
Opal	SiO <sub>2</sub> **	—	1,9—2,3	5,5—6,5
Quarz	SiO <sub>2</sub>	VI	2,5—2,8	7
Rotkupfererz	Cu <sub>2</sub> O	I	5,7—6	3,5—4
Rutil	TiO <sub>2</sub>	II	4,2	6—6,5
Saffolin	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	V	1,4	1
Spinell	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · MgO	I	3,5—4,1	8
Titaneisenerz	(Fe, Ti) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	VI	4,3—5,2	5—6
Zinnstein	SnO <sub>2</sub>	II	6,9	6—7
Zirkon <sup>7</sup>	ZrO <sub>2</sub> · SiO <sub>2</sub>	II	4,5	7,5

Vierte Klasse: Haloidsalze.

Flußspat <sup>8</sup>	CaF <sub>2</sub>	I	3,18	4
Hornsilber	AgCl	I	5,6	1—1,5
Karnallit	KCl · MgCl <sub>2</sub> + 6 H <sub>2</sub> O	III	1,62	—
Kryolith	AlF <sub>3</sub> · 3 NaF	IV	2,96	2,5—3
Salmiak	NH <sub>4</sub> Cl	I	1,5	1,5—2
Steinsalz	NaCl	I	2,1—2,2	2
Sylvin	KCl	I	2	2

<sup>1</sup> Glaserz.

<sup>2</sup> Dunkles Rotguldigerz.

<sup>3</sup> Leichtes Rotguldigerz.

<sup>4</sup> Roteisenerz.

<sup>5</sup> Nadeleisenerz.

<sup>6</sup> Saphir, Rubin, Smirgel.

<sup>7</sup> Hyazinth.

<sup>8</sup> Fluorit.

\* Q = Sb, As; R = Cu<sub>2</sub>, Fe, Zn, Ag<sub>2</sub>, Hg<sub>2</sub>, Pb.

\*\* Mit wechselndem Wassergehalte.

## Fünfte Klasse: Sauerstoffsalze.

## 1. Gruppe: Schwefelsaure (und Chromsaure) Salze.

Name	Zusammensetzung	Kristallsyst.	Spez. G.	Härte
Alaun . . . . .	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ + 24 aq.	I	1,8	2—2,5
Alaunstein . . . . .	$K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3$ + 4 $Al(OH)_3$	VI	2,8	3,5—4
Anhydrit . . . . .	$CaSO_4$	III	2,8—3	3—3,5
Bittersalz . . . . .	$MgSO_4$ + 7 aq.	III	1,75	2—2,5
Bleivitriol . . . . .	$PbSO_4$	III	6,3	3
Cholestin . . . . .	$SrSO_4$	III	4	3—3,5
Eisenvitriol . . . . .	$FeSO_4$ + 7 aq.	IV	1,85	2
Gips . . . . .	$CaSO_4$ + 2 aq.	IV	2,3	1,5—2
Glaubersalz . . . . .	$Na_2SO_4$ + 10 aq.	IV	1,5	1,5—2
Kainit . . . . .	$MgSO_4 \cdot KCl$ + 3 aq.	IV	2,2	2,5
Kieserit . . . . .	$MgSO_4$ + aq.	IV	2,5	3
Kupfervitriol . . . . .	$CuSO_4$ + 5 aq.	V	2,2	2,5
Rotbleierz . . . . .	$PbCrO_4$	IV	6	2,5—3
Schwerspat . . . . .	$BaSO_4$	III	4,48	3—3,5
Zinkvitriol . . . . .	$ZnSO_4$ + 7 aq.	III	2	2—2,5

## 2. Gruppe: Salpetersaure, phosphorsaure, bor-saure Salze.

Apatit <sup>1</sup> . . . . .	$3 Ca_3P_2O_8$ + $Ca(Cl, F)_2$	VI	3,16—3,22	5
Boracit . . . . .	$2 Mg_3B_3O_{15}$ + $MgCl_2$	I	3	7
Kalialpeter . . . . .	$KNO_3$	III	2	2
Natronalpeter . . . . .	$NaNO_3$	VI	2,1	1,5—2
Pyromorphit <sup>2</sup> . . . . .	$3 Pb_3P_2O_8$ + $PbCl_2$	VI	7	3,5—4
Zinkal . . . . .	$Na_2B_4O_7$ + 10 aq.	IV	1,75	2—2,5

## 3. Gruppe: Kohlen-saure Salze.

Aragonit . . . . .	$CaCO_3$	III	2,9—3	3,5—4
Dolomit . . . . .	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	VI	2,9	3,5—4,5
Kalkspat . . . . .	$CaCO_3$	VI	2,72	3
Kupferlasur . . . . .	$2 CuCO_3$ + $Cu(OH)_2$	IV	3,7	3,5—4
Magnesiapat . . . . .	$MgCO_3$	VI	3	4—4,5
Malachit . . . . .	$CuCO_3$ + $Cu(OH)_2$	IV	4	3,5—4
Manganapat . . . . .	$MnCO_3$	VI	3,3—3,6	3,5—4,5
Soda . . . . .	$Na_2CO_3$ + 10 aq.	IV	1,4	1,5
Spateisenstein . . . . .	$FeCO_3$	VI	3,8	3,5—4,5
Strontianit . . . . .	$SrCO_3$	III	3,7	3,5
Weißbleierz . . . . .	$PbCO_3$	III	6,5	3—3,5
Witherit . . . . .	$BaCO_3$	III	4,3	3—3,5
Zinkspat <sup>3</sup> . . . . .	$ZnCO_3$	VI	4,5	5

<sup>1</sup> Phosphorit ist erdiger Apatit.<sup>2</sup> Buntbleierz.<sup>3</sup> Eöler Galmei.

4. Gruppe: Kieselsaure Salze.

Name	Zusammensetzung	Kristallsyst.	Spez. G.	Härte
Albit <sup>1</sup>	NaAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	V	2,6	6—6,5
Amphibol <sup>2</sup>	(Ca, Mg, Fe)SiO <sub>3</sub>	IV	3	5—6
Analcim	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> + 2 aq.	I	2,15	5,5
Anorthit <sup>3</sup>	CaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub>	V	2,7	6
Apophyllit	4 [H <sub>2</sub> Ca(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + aq.] + KF	II	2,4	4,5—5
Beryll <sup>4</sup>	Be <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>6</sub>	VI	2,7	7,5—8
Granat	R <sub>3</sub> R <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> *	I	3,1—4,3	6,5—7,5
Garnotom	H <sub>2</sub> (Ba, K <sub>2</sub> )Al <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>15</sub> + 4 aq.	IV	2,5	4,5
Kaliglimmer	H <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Al <sub>6</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub>	IV	2,76—3,1	2—3
Kieselzinkerz	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	III	3,4	5
Sajurstein <sup>5</sup>	—	I	2,4	5,5
Zeucit	KAl(SiO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	II**	2,5	5,5—6
Meerschäum	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> · 2 SiO <sub>3</sub> H <sub>2</sub>	—	0,9—1,16	2—2,5
Natrolith	Na <sub>2</sub> Al <sub>2</sub> Si <sub>5</sub> O <sub>10</sub> + 2 aq.	III	2,2	5—5,5
Olivin	(Mg, Fe) <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	III	3,3—3,5	6,5—7
Orthoklas <sup>6</sup>	KAlSi <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	IV	2,53—2,58	6
Serpentin	Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Mg <sub>3</sub> · 2 H <sub>2</sub> O	—	2,5—2,7	3—4
Talk <sup>7</sup>	H <sub>2</sub> Mg <sub>3</sub> (SiO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	IV	2,7—2,8	1
Topas	5 Al <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> + Al <sub>2</sub> SiFe <sub>10</sub>	III	3,5	8
Turmalin	(R <sub>6</sub> <sup>I</sup> , R <sub>3</sub> <sup>II</sup> , R <sub>2</sub> <sup>III</sup> )SiO <sub>5</sub> ***	VI	2—3,2	7—7,5

Sechste Klasse: Organische Verbindungen.

Anthracit	C (gegen 95%)	—	1,4—1,7	2—2,5
Asphalt	C (etwa 76%)	—	1,1—1,2	2
Bernstein	(fossiles Harz)	—	1—1,1	2—2,5
Braunkohle	C (55—75%)	—	1,2—1,4	—
Steinkohle	C (74—96%)	—	1,2—1,5	2—2,5
Steinöl	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	—	0,7—0,9	—

<sup>1</sup> Natronfeldspat.    <sup>2</sup> Strahlstein, Hornblende, Asbest.    <sup>3</sup> Kalifeldspat.

<sup>4</sup> Smaragd.    <sup>5</sup> Lapis Lazuli.    <sup>6</sup> Kalifeldspat.

<sup>7</sup> Steatit oder Speckstein ist dichter Talk.

\* R = Ca, Mg, Fe, Mn; R = Al, Fe, Cr.

\*\* Scheinbar I.

\*\*\* R = H, K, Na, Li; R = Mg, Fe, Mn, Ca; R = Al, B.





## Atomgewichte der chemischen Elemente

bezogen I. auf O = 16 und II. auf H = 1.

		I. O = 16 (H = 1,008)		II. H = 1. (O = 15,88)				I. O = 16 (H = 1,008)		II. H = 1. (O = 15,88)	
1	Aluminium . . . . .	Al	27,1	26,9	38	Neon . . . . .	Ne	20,2	20,05		
2	Antimon . . . . .	Sb	120,2	119,3	39	Nickel . . . . .	Ni	58,68	58,24		
3	Argon . . . . .	A	39,88	39,58	40	Niobium . . . . .	Nb	93,5	92,8		
4	Arsen . . . . .	As	74,96	74,40	41	Osmium . . . . .	Os	190,9	189,5		
5	Barium . . . . .	Ba	137,37	136,34	42	Palladium . . . . .	Pd	106,7	105,9		
6	Beryllium . . . . .	Be	9,1	9,03	43	Phosphor . . . . .	P	31,04	30,8		
7	Blei . . . . .	Pb	207,10	205,55	44	Platin . . . . .	Pt	195,2	193,74		
8	Bor . . . . .	B	11,0	10,9	45	Praseodym . . . . .	Pr	140,6	139,55		
9	Brom . . . . .	Br	79,92	79,32	46	Quecksilber . . . . .	Hg	200,6	199,1		
10	Cadmium . . . . .	Cd	112,40	111,6	47	Radium . . . . .	Ra	226,4	224,7		
11	Calcium . . . . .	Ca	40,07	39,77	48	Rhodium . . . . .	Rh	102,9	102,13		
12	Cäsium . . . . .	Cs	132,81	131,81	49	Rubidium . . . . .	Rb	85,45	84,81		
13	Cer . . . . .	Ce	140,25	139,2	50	Ruthenium . . . . .	Ru	101,7	100,9		
14	Chlor . . . . .	Cl	35,46	35,19	51	Sauerstoff . . . . .	O	16,00	15,88		
15	Chrom . . . . .	Cr	52,0	51,61	52	Scandium . . . . .	Sc	44,1	43,8		
16	Eisen . . . . .	Fe	55,84	55,42	53	Schwefel . . . . .	S	32,07	31,83		
17	Erbium . . . . .	Er	167,7	166,44	54	Selen . . . . .	Se	79,2	78,6		
18	Fluor . . . . .	F	19,0	18,9	55	Silber . . . . .	Ag	107,88	107,07		
19	Gallium . . . . .	Ga	69,9	69,38	56	Silicium . . . . .	Si	28,3	28,09		
20	Germanium . . . . .	Ge	72,5	71,9	57	Stickstoff . . . . .	N	14,01	13,90		
21	Gold . . . . .	Au	197,2	195,7	58	Strontium . . . . .	Sr	87,63	86,97		
22	Helium . . . . .	He	3,99	3,96	59	Tantal . . . . .	Ta	181,0	179,6		
23	Indium . . . . .	In	114,8	113,94	60	Tellur . . . . .	Te	127,5	126,5		
24	Jod . . . . .	J	126,92	125,97	61	Thallium . . . . .	Tl	204,0	202,47		
25	Iridium . . . . .	Ir	193,1	191,65	62	Thor . . . . .	Th	232,4	230,66		
26	Kalium . . . . .	K	39,10	38,81	63	Titan . . . . .	Ti	48,1	47,7		
27	Kobalt . . . . .	Co	58,97	58,53	64	Uran . . . . .	U	238,5	236,7		
28	Kohlenstoff . . . . .	C	12,00	11,91	65	Vanadin . . . . .	V	51,0	50,62		
29	Krypton . . . . .	Kr	82,9	82,28	66	Wasserstoff . . . . .	H	1,008	1,000		
30	Kupfer . . . . .	Cu	63,57	63,09	67	Bismut . . . . .	Bi	208,0	206,4		
31	Lanthan . . . . .	La	139,0	138	68	Wolfram . . . . .	W	184,0	182,6		
32	Lithium . . . . .	Li	6,94	6,89	69	Xenon . . . . .	X	130,2	129,22		
33	Magnesium . . . . .	Mg	24,32	24,14	70	Ytterbium . . . . .	Yb	172,0	170,7		
34	Mangan . . . . .	Mn	54,93	54,52	71	Yttrium . . . . .	Y	89,0	88,3		
35	Molybdän . . . . .	Mo	96,0	95,3	72	Zink . . . . .	Zn	65,37	64,88		
36	Natrium . . . . .	Na	23,00	22,83	73	Zinn . . . . .	Sn	119,0	118,1		
37	Neodym . . . . .	Nd	144,3	143,22	74	Zirkon . . . . .	Zr	90,6	89,9		

\* Aufgestellt von dem Internationalen Atomgewichts-Ausschusse (Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft für das Jahr 1912).



Tabelle II.

# Übersicht der Lötrohr-Reaktionen nach Landauer.

Behandlung der Substanz.	Man achtet und schließt auf:	Behandlung der Substanz.	Man achtet und schließt auf:					
1) Im Glasstolben.	Wasserabgabe: Kristallwasser, alkal. Reaktion = $H_3N$ ; saure R. = flüchtige Säuren. Gasentwicklung: O, $SO_2$ , $H_2S$ , $NO_2$ , $CO_2$ , CO, CN, $NH_3$ , HF, J, Br. Sublimatbildung: weiß = $NH_4Cl$ , $Hg_2Cl_2$ , $HgCl_2$ , $Sb_4O_6$ , $As_4O_6$ , $TeO_2$ ; grauschwarz = As, Hg, Te. farbige: heiß gelbbraun, kalt gelb = S; h. schwarz, f. rotbraun = Antimonjulfide; h. braunrot, f. rotgelb = Arsenjulfide; schwarz, beim Reiben rot = Zinnober; rötlichschwarz (dunkelrotes Pulver) = Se. Farbenwechsel: weiß-gelb-weiß = $ZnO$ , weiß-gelb-braun-hellgelb = $SnO_2$ , weiß-braunrot-gelb = $PbO$ , weiß-oranger-bleißgelb = $Bi_2O_3$ , rot-schwarz-rot (flüchtig) = $HgO$ , rot-schwarz-rot (nicht flüchtig) = $Fe_2O_3$ . Schmelzen: Alkalisalze. Verkohlen: Organische Substanzen. Phosphoreszenz: Alkal. Erden, Erden, $ZnO$ , $SnO_2$ . Ammoniakentwicklung beim Erhitzen mit Soda: Ammonium- und organ. Stickstoff-Verbindungen.	5) Auf Platindraht mit Borax.	Farbe der Perle.	Oxydationsflamme		Reduktionsflamme		
					heiß	kalt	heiß	kalt
2) In der offenen Röhre.	Geruch: nach $SO_2$ = S und Sulfide; nach saurem Nettiich = Se und Selenmetalle (stahlgraues Sublimat mit rotem Anfluge). Sublimatbildung: weiß, kristallinisch = As; Metallkügelchen = Hg; weißer Rauch, Sublimat zum Teil flüchtig = Sb; weißer Rauch, Sublimat zu farblosen Tropfen schmelzbar = Te.	6) Auf Platindraht mit Phosphorsalz.	gelb (schw. gef.) " (ft. gef.) rot (schw. gef.) " (ft. gef.) braun violett blau grün	Fe, U, Ce, Cr, Mo	—	Ti, Mo	Ti	
				Mo V, Ti, W, Pb, Bi, Sb, Zn, Cd	Fe, U, Ce	W	—	
3) Auf Kohle für sich.	Schmelzbar: Von nicht metall. Körpern = Alkali- und einige Erddalkalisalze. Von Metallen: leicht = Sb, Pb, Cd, Te, Bi, Zn, Sn; schwer = Cu, Au, Ag. Unschmelzbar: Von nicht metallischen Körpern — Salze der Erden und alkal. Erdmetalle, $SiO_2$ . Von Metallen: Fe, Co, Ni, Mo, Pt, Jr, Rh, Os, W. Verpuffen: Salpetersäure, chlorsf., jodf. und bromf. Salze. Aufblähen, Wasserabgabe: Bor-saure Salze und Alaun. Geruch: S, As, Se, Te. Flammenfärbung: gelb = Na; gelbrot = Ca; rot = Li, Sr; grün = Ba, $B_2O_3$ , $P_2O_5$ , $MoO_3$ , Cu; blau = $CuCl_2$ , Se, As, Pb; violett = K. 1) Korn ohne Beschlag. 2) Korn mit Beschlag. Beschlag bläulichweiß, flüchtig = Sb; " heiß orange, kalt zitronengelb = Bi; " zitronengelb, kalt schwefelgelb = Pb; " gelblich, kalt weiß = Sn; " dunkelrot = Ag. 3) Beschlag ohne Korn. Beschlag weiß, flüchtig = As; " heiß gelb, kalt weiß = Zn; " rötlichbraun, bunt angelauten = Cd; " stahlgrau = Se; " weiß mit rotem Rande = Te; " heiß gelb, kalt weiß, beim Anblasen erst blau, dann dunkelrot = Mo (entsteht nur im Oxydationsfeuer)	7) Auf Platindraht nach Befuchten mit HCl erhitzt.	gelb (schw. gef.) " (ft. gef.) rot (schw. gef.) " (ft. gef.) braun violett blau grün	Fe, U, V, Ce, Ag, U, V, W, Ti, Ag, Pb, Bi, Sb, Zn, Cd	V, Ni V, Ni	Ti, Fe Ti	Ni Ni	
				Ni, Cr Fe, Ce, Ni, Cr	Fe (bräunt)	Cr Fe, Cr, Ni V	Cu Cu —	
4) Auf Kohle mit Soda.	Separ: Schwefelsaure Salze und Sulfide. Metallreduktion und Beschlag wie 3. Abkürzungen: h. = heiß; f. = kalt; schw. gef. = schwach gesättigt; ft. gef. = stark gesättigt. — Siehe S. 145.	8) Auf Platinblech mit Soda und Salpeter.	gelbe Schmelze	Flammenfärbung: gelb = Na; durch blaues Glas unsichtbar bis blau; durch grünes orange-gelbrot = Ca; verhindert durch Ba, d. bl. Gl. grüngrau; d. gr. Gl. gelbgrün. rot = Li; verh. d. Na; d. bl. Gl. violett; d. gr. Gl. unsichtbar. rot = Sr; verh. d. Ba; d. bl. Gl. violettrot; d. gr. Gl. verschwindend gelblich. grün = Cu, $B_2O_3$ , $P_2O_5$ ; Ba (d. gr. Gl. blaugrün), $MoO_3$ , Tl. blau = $CuCl_2$ (später grün), In, Se, As, Pb, Sb. violett = K; verh. d. Na; d. bl. Gl. purpurrot; d. gr. Gl. blau-grün.				
				Cr, grüne Schmelze = Mn.	9) Auf Kohle mit Kobaltlösung (1 Gl. $CoN_2O_6$ + aq. in 6 Gl. In $H_2O$ ).	blaue, unschmelzbare Masse = $Al_2O_3$ , $SiO_2$ und phosphori. und kieself. Erden; blaues Glas = phosphori. borf. und kiesel-saure Alkalien; grüne Masse = $ZnO$ , $TiO_2$ , $SnO_2$ , $Sb_2O_3$ ; fleischrote Masse = $MgO$ ; braune Masse = $BaO$ ; graue Masse = $BeO$ , $CaO$ , $SrO$ ; violett = $ZrO_2$ .		
11) Mit $H_2SO_4$ oder $HKSO_4$ im Kölbchen.	farbig Dämpfe: braune = $N_2O_5$ , gelbgrüne = $ClO_2$ , violette = J, rotbraune = Br; riechende Gase: $SO_2$ , HCl, HF, $H_2S$ ; farb- und geruchlose Gase: $CO_2$ , CO.	10) Mit $Na_2S_2O_3$ in bereinsseitig geschlossenen Röhre.	weiß = $ZnO$ ; gelb = $As_4O_6$ , $CdO$ ; grün = $Cr_2O_3$ , $MnO$ ; rot = $Sb_4O_6$ ; braun. Glas = $SnO_2$ ; schwarz = $PbO$ , $Fe_2O_3$ , $CoO$ , $CuO$ , $NiO$ , $UO_2$ , $Bi_2O_3$ , $Ag_2O$ , $HgO$ .	12) Mit Zn und HCl nach vorheriger Aufschließung.		die Flüssigkeit färbt sich blau-grün-schwarzbraun = $MoO_3$ ; blau-kupferrot = $WO_3$ ; blau-grün-violett = $V_2O_5$ ; grün = $CrO_4$ ; violett = $TiO_2$ .		

Tabelle III.

# Qualitative Analyse der in Wasser löslichen Salze.

## a) Auffuchung des elektropositiven Bestandteiles.

1) HCl	2) H <sub>2</sub> S zur angesäuerten Lösung		3) AmSH und AmOH fällen		4) Am <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> bei Gegenwart von NH <sub>4</sub> Cl	
	Niedererschlag löslich in AmSH	Niedererschlag unlöslich in AmSH	als Schwefelmetalle:	als Oxyhydrat:	fällt	fällt nicht
<p>Ag<sub>2</sub>O — N.* weiß löslich in AmOH.                      Hg<sub>2</sub>O — N. weiß, wird durch AmOH geschwärzt.                      PbO — N. weiß, bleibt durch AmOH unverändert.</p>	<p>Sb<sub>4</sub>O<sub>6</sub> } N. orange.                      Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> }                      As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> } N. gelb.                      As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> }                      SnO<sub>2</sub> }                      SnO — N. braun.</p>	<p>HgO } N. schwarz.                      CuO }                      CdO — N. gelb.                      Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — N. braun.</p>	<p>NiO }                      CoO } N. schwarz.                      FeO }                      Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> }                      MnO — N. fleischrot.                      ZnO — N. weiß.</p>	<p>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — N. farblos oder weiß.                      Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — N. grün.</p>	<p>BaO } N. weiß                      SrO } (kohlen-saure Salze).                      CaO }</p>	<p>a) Fällbar durch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> und AmOH: MgO — N. kristallinisch.                      b) Nicht fällbar durch Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>:                      K<sub>2</sub>O — färbt die Flamme violett.                      Na<sub>2</sub>O — " " " gelb.                      Li<sub>2</sub>O — " " " rot.                      AmOH — " " " nicht;                      mit KOH erhitzt, Geruch nach NH<sub>3</sub>.                      Unterscheidung mittels des Spektroskop. Siehe Spektraltafel.</p>
	<p>Entstand ein gelber N., so setzt man zur ursprünglichen Lösung AgNO<sub>3</sub>:                      As<sub>4</sub>O<sub>6</sub> — gelber N.                      As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> — rotbrauner N.                      SnO<sub>2</sub> — kein N.</p>	<p>Entstand ein schwarzer N., so setzt man zur ursprünglichen Lösung AmOH:                      CuO — blaue Lösung.                      HgO — weißer N.                      H<sub>2</sub>S gibt in den HgO-Lösungen in geringer Menge weiße, gelbe oder gelbrote Niederschläge, in größerer Menge schwarzes HgS.</p>	<p>Entstand ein schwarzer N., so setzt man zur ursprünglichen Lösung AmOH:                      NiO — grünes Ni(OH)<sub>2</sub>, löslich in AmOH mit rötlich-blauer Farbe.                      CoO — blaues CoO, löslich in AmOH mit brauner Farbe.                      FeO — schmutzig-grüner N.                      Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — braunroter N.</p>	<p>Als Salze, auch durch AmOH fällbar:                      a) Bei Gegenwart von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>: MgO — N. kristallinisch.                      b) Bei Gegenwart von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:                      CaO } N. weiß (phosphor-saure oder oxalsaure Salze).                      SrO }                      BaO }</p>	<p>Man setzt zur ursprünglichen Lösung CaSO<sub>4</sub> kein N. bei CaO.                      Weißer N. bei BaO bei SrO (färbt die Flamme gelbgrün).                      (färbt die Flamme karminrot).</p>	
				<p>Entstand ein weißer N., so prüft man auf H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Sind diese nicht vorhanden, so setzt man zur ursprünglichen Lösung AmOH:                      ZnO — N. löslich in AmOH.                      Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> — N. nicht löslich in AmOH.</p>		

## b) Auffuchung des elektronegativen Bestandteiles.

<p>1) Bei Zusatz von HCl:                      CO<sub>2</sub> — Aufbrausen.                      S, gelblich oder weiß unter Entwicklung von H<sub>2</sub>S aus Schwefelmetallen.                      J, aus einer Lösung eines Jodmetalles.</p> <p>2) BaCl<sub>2</sub>:                      H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, weiß, unlöslich in Säuren.</p> <p>3) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Cu unter Erhitzen:                      HNO<sub>3</sub>, braunrote Dämpfe.</p> <p>4) MgSO<sub>4</sub> bei Gegenwart von NH<sub>4</sub>Cl und NH<sub>3</sub>:                      H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, weiß, in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> löslich.                      H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, weiß; mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhitzt, sich schwärzend.</p>	<p>5) AgNO<sub>3</sub>:                      Der Niederschlag ist</p> <p>löslich in verdünnter HNO<sub>3</sub>:                      H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, gelb, durch MgSO<sub>4</sub>, nebst NH<sub>4</sub>Cl und NH<sub>3</sub> fällbar.                      H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, weiß, unlöslich in Essigsäure, durch CaO fällbar.                      H<sub>4</sub>C<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, weiß aus konzentrierten, neutralen Lösungen. Beim Erhitzen mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> Geruch nach Essig.</p>	<p>unlöslich in verdünnter HNO<sub>3</sub>:                      HCl, weiß, in AmOH und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löslich.                      HBr, gelblich-weiß, in AmOH und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löslich. Die ursprüngliche Verbindung färbt CS<sub>2</sub> rotgelb.                      HJ, gelblich, in AmOH unlöslich, in Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löslich. Die ursprüngliche Verbindung gibt mit salpetriger Säure und Stärkemehl blaue Jodstärke.                      HCy, weiß, in AmOH und Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> löslich. Die ursprüngliche Verbindung gibt mit Eisenchlorid sofort Berlinerblau.</p>
---	--	--

\* Abkürzung: N. = Niederschlag.

## Alphabetisches Sachverzeichnis.

- Abdampfen 47.  
 Abraumfalze 170.  
 Absorption 47.  
 Abtreiben 244.  
 Acetylen 141.  
 Achat 164.  
 Acidimetrie 318.  
 Acidum carbonicum 150.  
   — chloro-nitrosum 96.  
   — hydrochloricum 24.  
   — muriaticum 24.  
   — nitricum 92.  
   — nitricum fumans 94.  
   — oxalicum 159.  
   — phosphoricum 113.  
   — phosphoricum glaciale 114.  
   — sulfuricum 65.  
 Aerugo nobilis 251 254.  
 Aes Cyprium 248.  
 Affinieren 276.  
 Affinität 5.  
 Alabaster 195.  
 Alaun 204 324, konzen-  
   trierter 205.  
 Alaunschiefer 204.  
 Alaunstein 204 324.  
 Albit 183 325.  
 Alcohol sulfuris 160.  
 Alfenid 252.  
 Algarotpulver 125.  
 Alkalimetalle 168.  
 Alkalimetrie 316.  
 Allotropie 43.  
 Alpacka 252.  
 Aluminate 203.  
 Aluminium 199.  
 Aluminiumacetat 205.  
 Aluminiumborid 126.  
 Aluminiumbronzen 202.  
 Aluminiumchlorid 203.  
 Aluminiumhydroxyd 203.  
 Aluminiumoxyd 203.  
 Aluminiumsilikat 205.  
 Aluminiumsulfat 204.  
 Aluminothermie 201.  
 Amalgam 167 272.  
 Amalgamation 266.  
 Amide 87.  
 Ammoniak 85.  
 Ammoniakfodaprozeß 179.  
 Ammoniak-Synthese (Haber-  
   sche) 85.  
 Ammonium 86 186.  
 Ammonium carbonicum 187.  
   — chloratum 186.  
 Ammonium, molybdänsaures  
   113 263.  
   — phosphormolybdänsaures  
   113.  
 Ammoniumsalaun 204.  
 Ammoniumamalgam 186.  
 Ammoniumchlorid 186.  
 Ammoniumhydroxyd 186.  
 Ammoniumhydroxyd 186.  
 Ammoniumkarbonat 187.  
 Ammonium-Magnesium-  
   phosphat 198.  
 Ammoniumnitrat 187.  
 Ammoniumphosphat 188.  
 Ammoniumphosphormolyb-  
   dat 113.  
 Ammoniumplatinchlorid 281.  
 Ammoniumsulfat 188.  
 Ammoniumsulfid 186.  
 Amorph 60.  
 Analyse 4.  
 Anhydride 17.  
 Anhydrit 195 324.  
 Anilin 140.  
 Anorthit 325.  
 Anthracit 131 325.  
 Antichlor 182.  
 Antimon 122.  
 Antimonglanz 122 322.  
 Antimonhydroxyd 123.  
 Antimonoxyd 123.  
 Antimonpentachlorid 125.  
 Antimonpenta-sulfid 124.  
 Antimonpentoxyd 124.  
 Antimonfalze 124.  
 Antimon-sulfat 124.  
 Antimontetroxyd 124.  
 Antimontrichlorid 125.  
 Antimontrioxyd 123.  
 Antimontrisulfid 124.  
 Antimonwasserstoff 123.  
 Antimonylhydroxyd 124.  
 Antimonylkaliumtartrat 125.  
 Antimonylsalze 124.  
 Antimonylsulfat 124.  
 Apatit 195 324.  
 Aqua plumbi 248.  
   — regia 96.  
   — regis 96.  
 Äquimolekulare Lösungen  
   291 294.  
 Äquivalentgewichte 7.  
 Aragonit 195 324.  
 Aräometer von Baumé 72.  
 Arbor Dianae 271.  
 Argentan 252.  
 Argentum nitricum fusum  
   270.  
 Argon 80 102.  
 Argyrodit 260.  
 Arsen 117.  
 Arsendisulfid 119.  
 Arseniate 119.  
 Arsenicum album 119.  
 Arsenige Säure 119.  
 Arsenit 119.  
 Arsenikaltes 117.  
 Arsenikblüte 323.  
 Arsenite 119.  
 Arsenites 117 322.  
 Arsenkobalt 237.  
 Arsenoxyd 118.  
 Arsenpenta-sulfid 120.  
 Arsenpentoxyd 119.  
 Arsensäure 119.  
 Arsentrichlorid 120.  
 Arsentrioxyd 118.  
 Arsentrisulfid 119.  
 Arsenwasserstoff 117.  
 Asbest 325.  
 Asche 131.  
 Asseptin 128.  
 Asphalt 128 131 325.  
 Äthylen 137.  
 Äthylenchlorid 138.

- Atmolyse 152.  
 Atmosphäre 80.  
 Atmungsprozeß 39.  
 Atom 8.  
 Atomgewicht 9.  
 Atomwärme 286.  
 Ammoniak 86.  
 Äthali 169.  
 Äthalk 193.  
 Äthnatron 177.  
 Äthsublimat 274.  
 Auer's Glühlicht 144.  
 Aufgaben, stöchiometrische 307, thermochemische 302.  
 Auflösen 47.  
 Augenwasser 242.  
 Aurate 278.  
 Aurichlorid 278.  
 Aurihydroxyd 278.  
 Auroxyd 278.  
 Auripigment 119 322.  
 Auriverbindungen 278.  
 Auroaurisulfid 278.  
 Aurochlorid 278.  
 Aurooxyd 278.  
 Aurosulfid 278.  
 Auroverbindungen 278.  
 Aurum foliatum 277.  
 Avogadro'sche Regel 25 284.  
 Azotum 79.  
  
**Barium** 189.  
 Bariumchlorid 190.  
 Bariumferrat 230.  
 Bariumhydroxyd 190.  
 Bariumcarbonat 191.  
 Bariumoxyd 190.  
 Bariumplatinchlorid 281.  
 Bariumsulfat 190.  
 Bariumsulfid 190.  
 Bariumsuperoxyd 190.  
 Baryt 190.  
 Barytweiß 191.  
 Bafis 16.  
 Baum'sches Aräometer 72.  
 Bauxit 203.  
 Becquerel'strahlen 209 262 263.  
 Bengalisches Feuer 192.  
 Bergblau 254.  
 Berggold 276.  
 Berlinerblau 232.  
 Beryll 325.  
 Beryllium 208.  
 Bessmerstahl 224.  
 Bessmer-Verfahren 224.  
 Bildungswärme 300.  
 Birkeland - Gyde - Verfahren 93 101 196.  
  
 Bismutum hydrico-nitricum 256.  
 Bittererde 197.  
 Bittersalz 198 324.  
 Blackband 214.  
 Blanc d'Espagne 256.  
 — de Perle 256.  
 — fixe 191.  
 Blättchenpulver 95.  
 Blattgold 251 277.  
 Blattsilber 258 268.  
 Blaufarbenwerk 238.  
 Blausäure 161.  
 Blausstein 253.  
 Blei 243.  
 Bleiacetat 248.  
 Bleiasche 244.  
 Bleibaum 248.  
 Bleibromid 247.  
 Bleichlorid 246.  
 Bleichromat 236 248.  
 Bleiodoxyd 246.  
 Bleiglanz 246 322.  
 Bleiglätte 245.  
 Bleihydroxyd 245.  
 Bleiige Säure 246.  
 Bleijodid 247.  
 Bleikammerkristalle 67 71.  
 Bleikammern 67.  
 Bleikammerprozeß 67.  
 Bleifarbonat 247.  
 Bleinitrat 248.  
 Bleioxyd 245.  
 Bleipflaster 245.  
 Bleisäure 246.  
 Bleisäures Calcium 108 246.  
 Bleisesquioxyd 246.  
 Bleistift 130.  
 Bleisuboxyd 245.  
 Bleisulfat 248.  
 Bleisulfid 246.  
 Bleisuperoxyd 246.  
 Bleivitriol 324.  
 Bleiwasser 248.  
 Bleiweiß 247.  
 Bleizucker 248.  
 Bliesilber 267.  
 Blutlaugensalz, gelbes 231, rotes 231.  
 Blutstein 214.  
 Bohnerz 214.  
 Bolus 205.  
 Bor 125.  
 Boracit 324.  
 Boraluminium 126.  
 Borax 127 182.  
 Boroglycerin 128.  
 Bor säure 127.  
 Bor säure-Anhydrid 127.  
  
 Bortrioxyd 127.  
 Borwasserstoff 126.  
 Brauneisenstein 214 230.  
 Braunit 211 323.  
 Braunkohle 131 325.  
 Braunstein 211 323.  
 Brechweinstein 125.  
 Brenner 147.  
 Britanniametall 123 258.  
 Brom 28.  
 Bromblei 247.  
 Bromkalium 171.  
 Bromnatrium 179.  
 Bromsilber 270.  
 Bromwasserstoff 29.  
 Bronze 251 258.  
 Bronzefarben 251.  
 Brunnenwasser 49.  
 Buchdruckerletzen 123 245.  
 Bunsen'scher Brenner 145.  
 Buntkupfererz 249 322.  
 Butyrum antimonii 125.  
  
**Cadmium** 243.  
 Calcaria chlorata 196, usta 193.  
 Calcium 192.  
 Calciumchlorid 194.  
 Calciumcyanamid 101 196.  
 Calciumfluorid 195.  
 Calciumhydroxyd 193.  
 Calciumhypochlorit 196.  
 Calciumkarbid 101 141 196.  
 Calciumcarbonat 195.  
 Calciumnitrat 196.  
 Calciumorthoplumbat 108 246.  
 Calciumoxyd 193.  
 Calciumphosphat 195.  
 Calciumsulfat 195.  
 Calciumsulfid 194.  
 Caput mortuum 72 230.  
 Carbonium sulfuratum 160.  
 Cäsium 175.  
 Celluloïd 95.  
 Cellulose 131.  
 Cer 208.  
 Chalcedon 164.  
 Chamäleon, mineralisches 212.  
 Chemie 2, Ableitung des Wortes 5, allgemeine 283, Einteilung 10, organische 133, spezielle 11.  
 Chemische Harmonika 52.  
 Chilisilpeter 181.  
 Chinasilber 252.  
 Chlor 20.  
 Chlorammonium 186.

- Chlorblei 246.  
 Chlorhydrat 21.  
 Chlorige Säure 56.  
 Chlorkalium 170.  
 Chlorkalk 196.  
 Chlormonoxyd 55.  
 Chlornatrium 177.  
 Chlornickel 240.  
 Chlorperoxyd 56.  
 Chlorprozeß Deacons 20.  
 Chlorssäure 56.  
 Chlor Silber 269.  
 Chlor Silicium 163.  
 Chlorstickstoff 90.  
 Chlortrioxyd 56.  
 Chlorwasserstoff 24.  
 Chlorzink 242.  
 Chrombleimetall 252.  
 Chrom 234.  
 Chromalaun 235.  
 Chromate 235.  
 Chromchlorid 235.  
 Chromchlorür 235.  
 Chromeisenstein 214 234 323.  
 Chromgelb 236 248.  
 Chromhydroxyd 235.  
 Chromhydroxydul 234.  
 Chromichlorid 235.  
 Chromochlorid 235.  
 Chromoxyd 235.  
 Chromoxydul 234.  
 Chromrot 248.  
 Chromsäure-Anhydrid 235.  
 Chromstahl 228.  
 Chromtrioxyd 235.  
 Cölestin 191 324.  
 Cremor tartari 175.  
 Cuprichlorid 253.  
 Cuprihydroxyd 253.  
 Cuprioxyd 253.  
 Cuprisulfid 253.  
 Cuprerverbindungen 252.  
 Cuprochlorid 253.  
 Cuprohydroxyd 252.  
 Cuprooxyd 252.  
 Cuprosulfid 253.  
 Cuproverbindungen 252.  
 Cuprum aceticum 254.  
 — sulfuricum 253.  
 Cyan 160.  
 Cyankalium 160 171.  
 Cyanstickstoffitan 261.  
 Cyanwasserstoffsäure 161.  
 Daguerrotypie 270.  
 Dampfdruckverminderung  
 einer Lösung 289.  
 Davy'sche Glühlampe 280  
 282.  
 Davy'sche Sicherheitslampe  
 135.  
 Deacons Chlorprozeß 20.  
 Defrepitationswasser 48.  
 Delftware 207.  
 Deltametall 251.  
 Denitrifikateur 67.  
 Depression einer Lösung 287.  
 Depressionskoeffizient 287.  
 Desoxydation 37.  
 Destillation 46, fraktionierte  
 85, trockene 86.  
 Diamant 129 322.  
 Diamid 88.  
 Dianenbaum 271.  
 Diaspor 203.  
 Didym 208.  
 Diffusion der Gase 152.  
 Dimorph 60.  
 Dinatriumphosphat 113 183.  
 Dischwefelsäure 72.  
 Dissoziation 187.  
 Dithionige Säure 73.  
 Dithionsäure 73.  
 Döbereiner'sche Zündmaschine  
 48 52.  
 Dolomit 195 197 324.  
 Doppelspat 195.  
 Dornstein 178.  
 Dowsongas 157.  
 Druck, kritischer 46.  
 Drummond'sches Kalflicht 51  
 144.  
 Dufstein 194.  
 Dynamit 94.  
 Eau de Javelle 182.  
 — de Labarraque 182.  
 Edelgase 102.  
 Eintränken 276.  
 Eisen 213.  
 Eisenbestimmung 320.  
 Eisenchlorid 231.  
 Eisenchlorür 231.  
 Eisenchyanid 231.  
 Eisenchyanür 231.  
 Eisendisulfid 230.  
 Eisenerze 214.  
 Eisenglanz 214 229 323.  
 Eisenhydroxyd 229.  
 Eisenhydroxydul 229.  
 Eisentarbid 168 176.  
 Eisenties 59 65 230 322.  
 Eisenmonoxyd 229.  
 Eisenoxyd 229.  
 Eisenoxydhhydrat 229.  
 Eisenoxydhydroxydul 230.  
 Eisenoxydul 229.  
 Eisensäure 230.  
 Eisen säure-Anhydrid 230.  
 Eisensequioxyd 229.  
 Eisen silikat 214.  
 Eisen spat 214.  
 Eisentrioxyd 230.  
 Eisen vitriol 232 324.  
 Eka-Aluminium 208 296.  
 Eka-Bor 208 296.  
 Eka-Silicium 261 296.  
 Ebschglas 137.  
 Elektrische Stahlerzeugung  
 226.  
 Elektrochemie 297.  
 Elektrochemische Äquivalente  
 305.  
 Elektrolyt 16.  
 Elektrolitische Dissoziation  
 305.  
 Elektro Stahl 226.  
 Element 4; Einteilung der  
 Elemente 18.  
 Email 185.  
 Emanation 264.  
 Endothermische Reaktionen  
 303.  
 Energie 1.  
 Entwickler 270.  
 Entzündungstemperatur 38.  
 Erbium 208.  
 Erdalkalimetalle 189.  
 Erdmetalle 199, seltene 208.  
 Essigsäure 158.  
 Eudiometer 81.  
 Exothermische Reaktionen  
 304.  
 Fäherze 249 265 323.  
 Fällungsanalyse 320.  
 Faulbruch 220.  
 Fahence 207.  
 Feinbrennen 267.  
 Feinforneisen 221.  
 Ferrichlorid 231.  
 Ferrichyanid 231.  
 Ferrichyan kalium 231.  
 Ferriferocyanid 232.  
 Ferrihydroxyd 229.  
 Ferrinitrat 233.  
 Ferrioxyd 229.  
 Ferrisalze 233.  
 Ferrisulfat 233.  
 Ferrisulfid 231.  
 Ferrochlorid 231.  
 Ferrochyanid 231.  
 Ferrochyan kalium 231.  
 Ferroferrioxxyd 230.  
 Ferrohydroxyd 229.  
 Ferrokarbonat 232.  
 Ferromangan 219.

- Ferrooxyd 229.  
 Ferrosalze 233.  
 Ferrosulfat 232.  
 Ferrosulfid 230.  
 Ferro-Vanadium 257.  
 Ferrum chloratum 231.  
 — hydricum 229.  
 — sesquichloratum 231.  
 — sulfuricum 232.  
 Fette 170.  
 Feuerlöschboxen 64.  
 Feuerstein 164.  
 Feuerwerkfäße 192.  
 Filtrieren 49.  
 Fixieren 270.  
 Flamme 37 144.  
 Fliegenstein 117.  
 Flintglas 184.  
 Flores sulfuris 58.  
 Fluor 31.  
 Fluorcalcium 195.  
 Fluorilicium 163.  
 Fluorwasserstoff 32.  
 Flußeisen 216 224.  
 Flußspat 195 323.  
 Flußstahl 224.  
 Flußwasser 49.  
 Franklinit 214.  
 Französisches Kalstickstoffver-  
 fahren 101 196.  
 Frischprozeß 220 221.  
 Fuchsin 140.  
 Fumarolen 127.  
 Gadolinit 208.  
 Galeerenofen 72.  
 Gallium 208 296.  
 Galmei 240.  
 Galvanoplastik 255.  
 Garnierit 239.  
 Gas, Bildendes 138.  
 Gasometer 40.  
 Gasjelbstzünder 147 277.  
 Gay-Lussacurium 68.  
 Gelatinedynamit 95.  
 Gelatine Silberplatte 270.  
 Gelbleierz 265.  
 Gelbeisenstein 214.  
 Gelbguß 251.  
 Generatorgas 156.  
 Germanium 260 296.  
 Gesetz der Elektrolyse 304.  
 — der größten Arbeit 303.  
 — der konstanten Propor-  
 tionen 6 283.  
 — der konstanten Wärme-  
 summen 299.  
 — der multiplen Propor-  
 tionen 6 283.  
 Gesetz der Verbindungs-  
 gewichte 7 283.  
 — von Boyle-Mariotte 312.  
 — von Dulong und Petit 286.  
 — von Gay-Lussac 312.  
 Gesetze d. Dampfdruckvermin-  
 derung von Lösungen 289.  
 — der Gefrierpunktserniedrig-  
 ung von Lösungen 287.  
 — der Siedepunktserhöhung  
 von Lösungen 290.  
 — des osmotischen Druckes  
 291.  
 Gewichtsanalyse 315.  
 Gichtgase 218.  
 Giftgänge 118.  
 Gistmehl 118.  
 Gips 195 324.  
 Glacialin 128.  
 Glanzkobalt 117 237 322.  
 Glas 183.  
 Glaserz 263 323.  
 Glasfabrikation 183.  
 Glaskopf 214.  
 Glaubersalz 182 324.  
 Glockenspeiße 251.  
 Gloverturm 67.  
 Glühfrischen 229.  
 Gold 276.  
 Goldchlorid 278.  
 Goldchlorür 278.  
 Goldhydroxyd 278.  
 Goldmünzen 277.  
 Goldoxyd 278.  
 Goldoxydul 278.  
 Goldpurpur 278.  
 Goldscheideung 276.  
 Goldschmidtsches Verfahren  
 201.  
 Goldschwefel 125.  
 Goldtropfen 231.  
 Goldwäsche 276.  
 Gradierwerke 177.  
 Grammmolekel 286.  
 Granat 325.  
 Graphit 130 322.  
 Graupießglanz 122 322.  
 Grubengas 135.  
 Grundstoff 4.  
 Grünspan, destillierter 254,  
 edler 251 254.  
 Gußeisen 215 219.  
 Haarkies 239.  
 Haberisches Hochdruck-Synthese  
 des Ammoniaks 85.  
 Halbdurchlässige Wand 291.  
 Halbschwefelkupfer 253.  
 Halogene 33.  
 Haloidsalze 75.  
 Haloidsäuren 17.  
 Hämatit 214.  
 Härte des Wassers 49.  
 Härtungskohle 215.  
 Hausmannit 211 323.  
 Helium 81 103.  
 Hepar sulfuris 170.  
 Héroultofen 227.  
 Héroultsches Verfahren 200.  
 Hirschhornsalz 187.  
 Hochofen 217.  
 Hochofenschläcle 218.  
 Höllestein 270.  
 Holzfaser 131.  
 Holzkohle 131.  
 Hornblei 246.  
 Hornblende 325.  
 Hornsilber 265 270 323.  
 Hydrargillit 203.  
 Hydrargyrum bichloratum  
 corrosivum 274.  
 — chloratum mite 274.  
 — nitricum oxydulatum 275.  
 — sulfuratum nigrum 273.  
 — sulfuratum rubrum 273.  
 Hydratwasser 48.  
 Hydrazin 88, =hydrat 88.  
 Hydroperoxyd 54.  
 Hydrosulfide 16.  
 Hydrosulphyl 16.  
 Hydroxyde 16.  
 Hydroxyl 16.  
 Hydroxylamin 99.  
 Hydrostatische Körper 45.  
 Hypochweilige Säure 73.  
 Indium 208.  
 Iridium 282.  
 Isomorphie 204.  
 Iotonische Lösungen 291.  
 Iod 29.  
 Iodblei 247.  
 Iodkalium 171.  
 Iodnatrium 179.  
 Iodphosphonium 110.  
 Iodphosphor 31.  
 Iodsilber 270.  
 Iodstickstoff 91.  
 Iodtinktur 30.  
 Iodwasserstoff 31.  
 Iod 16.  
 Radium f. Cadmium 243.  
 Rainit 171 197 324.  
 Kali causticum fusum 169.  
 Kalifeldspat 174.  
 Kaliglimmer 168 325.  
 Kalihydrat 169.

- Kalisalpeter 173 324.  
 Kalium 168.  
 — bicarbonicum 172.  
 — bromatum 171.  
 — carbonicum 171.  
 — chloratum 170.  
 — chloricum 174.  
 — jodatum 171.  
 — nitricum 173.  
 — sulfuricum 172.  
 — tartaricum 175.  
 Kaliumalaun 204.  
 Kaliumaluminat 203.  
 Kaliumaurat 278.  
 Kaliumbifarbonat 172.  
 Kaliumbromid 171.  
 Kaliumchlorat 174.  
 Kaliumchlorid 170.  
 Kaliumchromat 235.  
 Kaliumchromisulfat 235.  
 Kaliumcyanid 171.  
 Kaliumdichromat 236.  
 Kaliumferrat 230.  
 Kaliumhydrogensulfid 170.  
 Kaliumhydroxyd 169.  
 Kaliumhypochlorit 174.  
 Kaliumjodid 171.  
 Kaliumkarbonat 171.  
 Kaliumkobaltinitrit 238.  
 Kaliumkobaltisulfat 238.  
 Kaliummanganat 212.  
 Kaliummetaplumbat 246.  
 Kaliummonosulfid 170.  
 Kaliumnatriumtartrat 269.  
 Kaliumnitrat 173.  
 Kaliumoxalat 174.  
 Kaliumoxyd 170.  
 Kaliumpentasulfid 170.  
 Kaliumpermanganat 212.  
 Kaliumplatinchlorid 281.  
 Kaliumplatincyanür 281.  
 Kaliumpolythionat 170.  
 Kaliumsilikat 174.  
 Kaliumsulfarseniat 120.  
 Kaliumsulfat 172.  
 Kaliumsuperoxyd 170.  
 Kaliumtartrat 175.  
 Kaliumthoriumchlorid 209.  
 Kaliumwasserstoffsulfid 31.  
 Kaliwasserglas 174.  
 Kalk 193.  
 Kalkfeldspat 325.  
 Kalkmilch 193.  
 Kalköfen 193.  
 Kalksalpeter 102 196.  
 Kalkspat 195 324.  
 Kalkstein 195.  
 Kalkstickstoff 101 196.  
 Kalkwasser 193.  
 Kalomel 274.  
 Kalorie 38.  
 Kaltbruch 220.  
 Kanonenmetall 252.  
 Kaolin 205.  
 Karat 277.  
 Karborundum 166.  
 Karnallit 170 197 323.  
 Katalysator 35 280.  
 Katalyse 35 280.  
 Kelp 29.  
 Keramik 206.  
 Kerzenflamme 149.  
 Kesselstein 49.  
 Kienstücke 267.  
 Kiesel 162.  
 Kieselisenstein 214.  
 Kieselerde 164. [163.  
 Kieselfluorwasserstoffsäure  
 Kieselgur 94.  
 Kieselssäure 164.  
 Kieselssäure-Anhydrid 164.  
 Kieselwasserstoff 163.  
 Kieselzinkerz 240 325.  
 Kieserit 171 198 324.  
 Kippischer Apparat 62.  
 Kjellinofen 227.  
 Klee Salz 174.  
 Knallgas 48.  
 Knallgasgebläse 51.  
 Knallgold 278.  
 Knallquecksilber 275.  
 Knallsilber 269.  
 Kobalt 237.  
 Kobaltblüte 237.  
 Kobaltchlorür 237.  
 Kobaltcyanür 237.  
 Kobaltglanz 237 322.  
 Kobaltcyanalkalium 238.  
 Kobaltisalz 237.  
 Kobaltchlorid 237.  
 Kobaltochyanid 237.  
 Kobaltochyanalkalium 238.  
 Kobaltonitrat 238.  
 Kobaltosalze 237.  
 Kochsalz 177.  
 Koeffizient der Dampfdruck-  
 vermindern 289.  
 Kohlendioxyd 150.  
 Kohlendisulfid 160.  
 Kohleneisenstein 214.  
 Kohlenoxyd 155.  
 Kohlenensäure 153.  
 Kohlenensäure-Anhydrid 150.  
 Kohlenstaubexplosion 135.  
 Kohlenstoff 128.  
 Kohlenstoffmonoxyd 155.  
 Kohlenwasserstoff, leicht  
 134, schwerer 137.  
 Kohlensäure 226.  
 Koks 132.  
 Kolkothar 72 230.  
 Kollobium 95, -wolle 94.  
 Kollobiumsilberplatte 270.  
 Kolumbit 264.  
 Komposition 260.  
 Kondensieren 46.  
 Königswasser 96.  
 Konstantan 252.  
 Konstanz der Materie und  
 der Energie 1.  
 Kontaktverfahren 66.  
 Kontaktwirkung 35 280.  
 Konversionsalpeter 173.  
 Konverter 224.  
 Konzentrationsstein 250.  
 Körperwärme 39.  
 Korund 203 323.  
 Kreide 195.  
 Kristallglas 184.  
 Kristallwasser 48.  
 Kritik 12.  
 Kritische Temperatur 46.  
 Kritischer Druck 46.  
 Kronglas 184.  
 Kryolith 31 199 323.  
 Kryolithsodaprozeß 180 205.  
 Krypton 81 104.  
 Kupellation 268.  
 Kupfer 249, hammergare  
 250, Raffinierung 251.  
 Kupferacetat 254.  
 Kupferarsenit 254.  
 Kupferchlorid 253.  
 Kupferchlorür 253.  
 Kupferglanz 249 322.  
 Kupferhydroxyd 253.  
 Kupferhydroxydul 252.  
 Kupferkarbonat 254.  
 Kupferkies 249 322.  
 Kupferlasur 249 254 324.  
 Kupfermünzen 251.  
 Kupfernichel 117 239 322.  
 Kupfernitrat 254.  
 Kupferoxyd 253.  
 Kupferoxydul 252.  
 Kupferschiefer 249.  
 Kupferstein 249.  
 Kupfersulfat 253.  
 Kupfersulfid 253.  
 Kupfersulfür 253.  
 Kupfervitriol 253 324.  
 Kurkuma 16 86.  
 Lac sulfuris 59.  
 Lachgas 98.  
 Lackmuskintur 16 17 86 317.  
 Lana philosophica 241.

- Santhan 208.  
 Lapis causticus 169.  
 — infernalis 270.  
 — Lazuli 206.  
 Saphirstein 206.  
 Seblanc-Prozeß 179.  
 Regierung 167.  
 Sehm 206.  
 Seidener Blau 238.  
 Seuchtfarbe 190.  
 Seuchtgas 138.  
 Siebig'scher Gästrug 154.  
 Simonit 214.  
 Sindes Verfahren 83.  
 Sinsenerz 214.  
 Liquor ammonii caustici 86.  
 Lithargyrum 245.  
 Lithionglimmer 186.  
 Lithium 186.  
 Stötrohr 145.  
 Stötwasser 241.  
 Suft 80.  
 Suftmörtel 194.  
 Suftsalpeter 102.  
 Suftstickstoff, seine Nutzbar-  
 machung 100.  
 Suppe 222.  
 Suftgas 98.  
 Magisterium Bismuti 256.  
 Magistral 264.  
 Magnalium 202.  
 Magnesia 197.  
 Magnesia alba 198.  
 — usta 197.  
 Magnesiapat 198 324.  
 Magnesit 197.  
 Magnesium 197.  
 Magnesium carbonicum 198.  
 — sulfuricum 197.  
 Magnesiumaluminat 203.  
 Magnesiumhydroxyd 197.  
 Magnesiumkarbonat 198.  
 Magnesiumnitrid 103.  
 Magnesiumoxyd 197.  
 Magnesiumphosphat 198.  
 Magnesiumsilikat 198.  
 Magnesiumsulfat 197.  
 Magneteseisenstein 214 230  
 323.  
 Magnetkies 231 322.  
 Majolita 207.  
 Malachit 249 254 324.  
 Mangan 210.  
 Manganhydroxyd 211.  
 Manganhydroxydul 211.  
 Manganchlorid 212.  
 Manganin 252.  
 Manganit 323.  
 Mangankupfer 252.  
 Manganochlorid 212.  
 Manganofarbnat 212.  
 Manganosulfat 212.  
 Manganosulfid 212.  
 Manganoxyd 211.  
 Manganoxydorydul 211.  
 Manganoxydul 211.  
 Manganpat 212 324.  
 Manganperoxyd 211.  
 Manganum hyperoxydatum  
 211.  
 Mannheimer Gold 251.  
 Marienglas 195.  
 Markasit 230 322.  
 Marmor 195.  
 Marsh'scher Apparat 120.  
 Martinstahl 224.  
 Maßanalyse 315.  
 Massicot 245.  
 Materie 1.  
 Mauersalpeter 173 196.  
 Mauvein 140.  
 Meerſchaum 198 325.  
 Melinit 95.  
 Mennige 246.  
 Mergel 195 205.  
 Merkuribromid 274.  
 Merkurichlorid 274.  
 Merkurijodid 274.  
 Merkurinitrat 275.  
 Merkurioxyd 273.  
 Merkurisulfid 273.  
 Merkuriverbindungen 273  
 275.  
 Merkurobromid 274.  
 Merkuorchlorid 274.  
 Merkurijodid 274.  
 Merkuronitrat 275.  
 Merkurioxyd 273.  
 Merkuerverbindungen 273  
 275.  
 Meßing 251.  
 Metableisäure 246.  
 Metalle 4 167.  
 Metalloide 4.  
 Metantimonsäure 124.  
 Metaphosphorsäure 114.  
 Metazinnſäure 259.  
 Meteorstein 213.  
 Methan 134.  
 Methylwasserstoff 134.  
 Mineralgrün 254.  
 Mineral. Chamäleon 212.  
 Mineralquellen 49 152.  
 Minette 214.  
 Miſchſtahl 224.  
 Moiré métallique 258.  
 Mol 286.  
 Molekel 8.  
 Molekulardepression 287.  
 Molekulare Dampfdruckver-  
 minderung 290.  
 Molekulargewicht 27.  
 Molekularvolumen 286.  
 Molekulärwärme 287.  
 Möller 216.  
 Molybdän 265.  
 Monazit 209.  
 Monox 165.  
 Mörstel 194.  
 Mouffieren 152.  
 Muftgold 259.  
 Mutterlauge 47.  
 Natrium 176.  
 Natrium bicarbonicum 181.  
 — carbonicum 179.  
 — chloratum 177.  
 — nitricum 181.  
 — sulfuricum 182.  
 Natriumbicarbonat 181.  
 Natriumbromid 179.  
 Natriumchlorid 177.  
 Natriumdichromat 236.  
 Natriumhydroſulfid 177.  
 Natriumhydroxyd 177.  
 Natriumhypochlorit 184.  
 Natriumjodid 179.  
 Natriumkarbonat 179.  
 Natriumnitrat 181.  
 Natriumoxyd 177.  
 Natriumphosphat, einſch-  
 ſaures 183.  
 Natriumphosphorid 281.  
 Natriumphosphorborat 182.  
 Natriumſilikat 183.  
 Natriumſtannat 257.  
 Natriumsulfat 182.  
 Natriumsulfid 177.  
 Natriumsulfit 182.  
 Natriumſuperoxyd 55 177.  
 Natriumthioſulfat 182.  
 Natriumwolframat 261.  
 Natronſelſpat 183 325.  
 Natronlauge 177.  
 Natronſalpeter 181 324.  
 Natronwaſſerglas 183.  
 Natriumhydroxyd 177.  
 Natterer'scher Apparat 151.  
 Neodym 208.  
 Neon 81 105.  
 Neßler'sches Reagens 86.  
 Neuſilber 252.  
 Neutralkation 76.  
 Neuwieder Grün 254.  
 Nickel 239.  
 Nickelchlorür 240.

- Nickelglanz 239.  
 Nickelhydroxydul 240.  
 Nickelin 252.  
 Nickeloxyd 240.  
 Nickeloxydul 240.  
 Nickelstahl 228 239.  
 Niederschlagsarbeit 244.  
 Niederschlagsmembran 291.  
 Niob 265.  
 Nitragin 79.  
 Nitramid 99.  
 Nitrate 92.  
 Nitrite 92.  
 Nitrocellulose 94.  
 Nitroglycerin 94.  
 Nitroprussidnatrium 232.  
 Nitrosulfonsäure 67.  
 Nitrosylchlorid 96.  
 Nitrosylschwefelsäure 67.  
 Norgesalpetar 102.  
 Normallösung 315.  
 Normalnatronlösung 317.  
 Normaloxalsäure 317.  
 Normalschwefelsäure 317.  
 Ocker 205.  
 Ohr 214.  
 Opal 164 323.  
 Operment 117 119.  
 Orthoantimon säure 124.  
 Orthobleisäure 246.  
 Orthoklas 174 325.  
 Orthophosphorsäure 113.  
 Osmium 282.  
 Osmiumlampe 282.  
 Osmotische Spannung 291.  
 Oxalsäure 159.  
 Oxybasen 16.  
 Oxyd 36.  
 Oxydation 36.  
 Oxydationsstufen 37.  
 Oxydations- und Reduktions-  
 analysen 320.  
 Oxyfalze 74.  
 Oxy Säuren 17.  
 Ozon 43.  
 Ozonmeter 44.  
 Packung 252.  
 Palladium 282.  
 Palladiumwasserstoff 13.  
 Patentnickel 252.  
 Patina 254.  
 Pattinsonieren 267.  
 Pauschen 257.  
 Pentathionsäure 73.  
 Perchlor säure 56.  
 Periodisches System 294.  
 Perlweiß 256.  
 Permanentweiß 191.  
 Perusilber 252.  
 Phenolphthalein 16 86.  
 Phlogiston 39.  
 Phosphate 113.  
 Phosphatmehl 225.  
 Phosphin 110.  
 Phosphite 116.  
 Phosphor 105, gewöhnlicher  
 oder weißer 106, metalli-  
 scher 107, „roter“ 107.  
 Phosphorbronze 252.  
 Phosphorcalcium 111.  
 Phosphorige Säure 116.  
 Phosphorigsäure = Anhydrid  
 115.  
 Phosphorit 195 324.  
 Phosphorpentachlorid 112.  
 Phosphorpentoxyd 112.  
 Phosphorsalz 113 188.  
 Phosphorsäure 113, glasige  
 114.  
 Phosphorsäure = Anhydrid  
 112.  
 Phosphortrichlorid 112.  
 Phosphortrioxyd 115.  
 Phosphorwasserstoff 110,  
 fester 111, flüssiger 111.  
 Photographie 270.  
 Physis 260.  
 Pikratpulver 95.  
 Pikrinsäure 95.  
 Pinksalz 260.  
 Pistole, elektrische 52.  
 Platin 279.  
 Platinchlorid 281.  
 Platinchlorür 281.  
 Platinchlorwasserstoffsäure  
 281.  
 Platinerze 279.  
 Platinchlorid 281.  
 Platinhydroxydul 281.  
 Platinisulfid 281.  
 Platinmetalle 279 282.  
 Platinmohr 280.  
 Platinmünzen 280.  
 Platinochlorid 281.  
 Platinoxid 281.  
 Platinoxidul 281.  
 Platinsalmiak 281.  
 Platinschwamm 279 280.  
 Platinschwarz 280.  
 Platinisulfid 281.  
 Plattieren 268 277.  
 Plumbate 246.  
 Plumbite 246.  
 Plumbum aceticum 248.  
 — jodatum 247.  
 Porzellan 206.  
 Pottasche 171.  
 Präparierfalze 259.  
 Praseodym 208.  
 Proust 265.  
 Prozeß, chemischer 4.  
 Puddelofen 221.  
 Puddelprozeß 221.  
 Puzzolan 194.  
 Pyrragyril 265.  
 Pyrit 230 322.  
 Pyroantimon säure 124.  
 Pyrobor säure 127.  
 Pyrolusit 211.  
 Pyrophor 38.  
 Pyrophosphorsäure 114.  
 Pyroschwefelsäure 72.  
 Quartation 277.  
 Quarz 164 323.  
 Quarzglas 165 185.  
 Quarzgut 165 185.  
 Quecksilber 271.  
 Quecksilberbromid 274.  
 Quecksilberbromür 274.  
 Quecksilberchlorid 274.  
 Quecksilberchlorür 274.  
 Quecksilberjodid 274.  
 Quecksilberjodür 274.  
 Quecksilberoxyd 273.  
 Quecksilberoxydul 273.  
 Quecksilbersulfid 273.  
 Quellwasser 49.  
 Radioaktivität 209 262;  
 induzierte 264.  
 Radium 263.  
 Raseneisenstein 214.  
 Rauchgelb 119.  
 Reagentien 24.  
 Reaktion, umkehrbare 230.  
 Realgar 117 119 322.  
 Reduktion 37.  
 Regenwasser 49.  
 Regulus antimonii stellatus  
 122.  
 Reißblei 130.  
 Respirationsmittel 39.  
 Rhodium 282.  
 Riechsalz 187.  
 Rinmannsches Grün 238.  
 Roburit 188.  
 Roggenerz 214.  
 Roheisen 216, graues 219,  
 halbiertes 219, weißes 219.  
 Rohstein 249.  
 Rosisches Metall 255.  
 Rosettenkupfer 250.  
 Rosiersalz 260.  
 Rosolsäure 16 86.

- Rost 215.  
 Röstarbeit 243.  
 Röstfen 63.  
 Rotbleierz 324.  
 Rotbruch 220.  
 Roteisenstein 214 323.  
 Rötel 205.  
 Rotgüldigerz 265 323.  
 Rotguß 251.  
 Rottkupfererz 249 323.  
 Rubidium 175.  
 Rubin 90 203 323.  
 Ruß 132.  
 Ruthenium 282.  
 Rutil 261 323.  
 Safflor 237.  
 Saigern 122 267.  
 Sal petrae 173.  
 Salmiak 186 323.  
 Salmiakgeist 86.  
 Salpeter 173.  
 Salpeterplantagen 173.  
 Salpetersäure 92, rauchende 94.  
 Salpetersäure-Anhydrid 91.  
 Salpetrige Säure 97.  
 Salpetrigsäure-Anhydrid 97.  
 Salz 177.  
 Salzbildner 20 33.  
 Salze 74, basische 77, Bildungsweisen der Salze 75, einfachsaure 77, Einteilung der Salze 76, Löslichkeit der Salze 77, neutrale 76, normale 76, saure 77, zweifachsaure 77.  
 Salzgärten 178.  
 Salzsäure 24.  
 Salzjole 177.  
 Saphir 203 323.  
 Saffolin 323.  
 Sättigungsanalyse 316.  
 Säuerlinge 49 152.  
 Sauerstoff 35.  
 Sauerstoffsalze 74.  
 Säure 17.  
 Säurerefte 74.  
 Scandium 208 296.  
 Schaleneisenstein 213.  
 Schaumgold 251.  
 Scheele'sches Grün 254.  
 Scheelit 261.  
 Scheidewasser 93.  
 Scherbenkobaht 117.  
 Schießbaumwolle 94.  
 Schießpulver 173, rauchschwaches 94.  
 Schlackenmehl 225.  
 Schmelzofen 146.  
 Schmelzeisen 215 220 226 227.  
 Schminke 256.  
 Schminkeweiß 256.  
 Schnelleisigfabrikation 158.  
 Schnelllot 258.  
 Schönit 171.  
 Schrot 225 245.  
 Schwarzkupfer 250.  
 Schwarzpulver 173.  
 Schwedisch Grün 254.  
 Schwefel 57, amorpher 59, monokliner 59, rhombischer 59.  
 Schwefelammonium 186.  
 Schwefelblei 246.  
 Schwefelchlorür 62.  
 Schwefeldioxyd 63.  
 Schwefeleisen 230.  
 Schwefelesquioxyd 73.  
 Schwefelkalium 170.  
 Schwefelkies 57 63 65 230 322.  
 Schwefelkohlenstoff 160.  
 Schwefelkupfer 253.  
 Schwefelleber 170.  
 Schwefelmangan 212.  
 Schwefelmilch 60.  
 Schwefelperoxyd 73.  
 Schwefelregeneration 180.  
 Schwefelsalze 74.  
 Schwefelsäure 65, rauchende 72.  
 Schwefelsäure-Anhydrid 65.  
 Schwefelsilber 269.  
 Schwefeltrioxyd 65.  
 Schwefelwasserstoff 60.  
 Schwefelwismut 255.  
 Schwefelzink 242.  
 Schweflige Säure 63.  
 Schwefligsäure-Anhydrid 63.  
 Schweinfurter Grün 254.  
 Schweißisen 216 220 222.  
 Schweißofen 222.  
 Schweißstahl 220.  
 Schwerpat 191 324.  
 Seifengold 276.  
 Seifenfiederei 170.  
 Seignettesalz 269.  
 Selen 73.  
 Serpentin 198 325.  
 Sicherheitslampe, Davy'sche 135.  
 Sicherheitszündhölzchen 107.  
 Siedepunktserhöhung einer Lösung 290.  
 Siemens-Martin-Verfahren 225.  
 Silber 265.  
 Silberantimonid 123.  
 Silberbaum 271.  
 Silberbestimmung 320.  
 Silberbromid 270.  
 Silberchlorid 269.  
 Silberglanz 265 323.  
 Silberjodid 270.  
 Silberkupferglanz 265.  
 Silbermünzen 268.  
 Silbernitrat 270.  
 Silberoxyd 269.  
 Silberprobe 268.  
 Silberspiegel 269.  
 Silbersulfid 269.  
 Silicium 162.  
 Siliciumdioxyd 164.  
 Siliciumkarbid 166.  
 Siliciumkohlenstoff 166.  
 Siliciumkupfer 252.  
 Siliciummonoxyd 165.  
 Siliciumtetrachlorid 163.  
 Siliciumtetrafluorid 163.  
 Siliciumwasserstoff 163.  
 Similor 251.  
 Smalte 238.  
 Smaragd 325.  
 Smirgel 203 323.  
 Soda 179 205 324.  
 Solquellen 177.  
 Solvayverfahren 179.  
 Spateisenstein 214 232 324.  
 Speckstein 198 325.  
 Speer kies 230.  
 Speisestobalt 117 237 323.  
 Spektralanalyse 147.  
 Spezifisches Gewicht 14.  
 Sphärosiderit 214.  
 Spiegel 258.  
 Spiegeleisen 219.  
 Spießglanzkönig 122.  
 Spinell 203 323.  
 Spiritus fumans Libavii 260.  
 Spritzen 268.  
 Sprengelatine 95.  
 Spröddglaserz 265.  
 Spurfstein 250.  
 Stabeisen 222.  
 Stahl 215 221 226 227.  
 Stahlstein 214.  
 Stahlwasser 232.  
 Stangenschwefel 59.  
 Stannichlorid 260.  
 Stanniol 258.  
 Stannioxyd 259.  
 Stannioxyd 259.  
 Stannochlorid 259.  
 Stannoxyd 259.  
 Stannosulfid 259.

- Stannum 257.  
 Staffanoofen 227.  
 Status nascendi 97.  
 Steinkohle 131 325.  
 Steinöl 325.  
 Steinsalz 177 323.  
 Steinszeug 207.  
 Stibium 122. [124.  
 — sulfuratum aurantiacum  
 Stickoxyd 98.  
 Stickoxydul 98.  
 Stickstoff 78, Kreislauf des  
 Stickstoffs 78.  
 Stickstoffammonium 88.  
 Stickstoffdiammonium 88.  
 Stickstoffdioxyd 98.  
 Stickstoffmonoxyd 98.  
 Stickstoffnatrium 88.  
 Stickstoffoxyd 98.  
 Stickstoffpentoxyd 91.  
 Stickstoffperoxyd 97.  
 Stickstoffsilber 88.  
 Stickstofftetroxyd 97.  
 Stickstofftrioxyd 98.  
 Stickstoffwasserstoffsäure 87.  
 Stöchiometrie 283.  
 Stöchiometrische Aufgaben  
 307.  
 Strahlies 322.  
 Strichprobe 268.  
 Strontianit 191 324.  
 Strontium 191.  
 Strontiumchlorid 191.  
 Strontiumhydroxyd 191.  
 Strontiumcarbonat 191.  
 Strontiumnitrat 192.  
 Strontiumoxyd 191.  
 Strontiumsulfat 191.  
 Strontiumsulfid 191.  
 Strontiumsuperoxyd 191.  
 Strukturchema 16.  
 Stückgut 252.  
 Sublimat 274.  
 Sublimieren 30.  
 Suffionen 127.  
 Sulfanhydride 17.  
 Sulfarsenige Säure 120.  
 Sulfarsensäure 120.  
 Sulfobasen 16.  
 Sulfosalze 74.  
 Sulfosäuren 17.  
 Sulfur praecipitatum 59.  
 — sublimatum 58.  
 Sumpferz 214.  
 Sumpfgas 135.  
 Superphosphat 196.  
 Sylvin 171 323.  
 Synthese 4.  
 System, periodisches 294.
- Tabelle über das spezifische  
 Gewicht der Schwefelsäure  
 319.  
 Talk 198 325.  
 Talkerde 197.  
 Talmigold 240.  
 Tantal 264.  
 Tantalit 264.  
 Tantallampe 264.  
 Tartarus stibiatus 125.  
 Teer 139.  
 Teerfarben 140.  
 Tellur 74.  
 Tellurwasserstoff 74.  
 Temperatur, kritische 46.  
 Tempern 229.  
 Terrakotten 207.  
 Tetrathionsäure 73.  
 Thallium 210.  
 Thénards Blau 238.  
 Thermen 49.  
 Thermit 202.  
 Thermochemie 297.  
 Thermochemische Aufgaben  
 302.  
 — Beobachtungsmethoden  
 297.  
 Thermoneutralität der Salz-  
 lösungen 304.  
 Thiochwefelsäure 73.  
 Thomaschlacke 225.  
 Thomasverfahren 225.  
 Thorerde 209.  
 Thorit 209.  
 Thorium 209.  
 Thoriumchlorid 209.  
 Thoriumdioxyd 209.  
 Tierkohle 131.  
 Tinctura jodi 30.  
 Zinkal 182 324.  
 Zinte, sympathetische 237.  
 Titan 261.  
 Titaneisenstein 214.  
 Titre 315.  
 Titriermethode 315.  
 Titrierte Flüssigkeiten 315.  
 Tombat 251.  
 Ton 205.  
 Toneisenstein 214.  
 Tonerde 203.  
 Tonwaren 206.  
 Topas 325.  
 Töpferwaren 207.  
 Torf 131.  
 Traßstein 194.  
 Treibherd 244.  
 Triaden 34.  
 Trithionsäure 73.  
 Trona 181.
- Tropfstein 195.  
 Turmalin 325.  
 Turnbullsblau 232.
- Ü**berchlorssäure 56.  
 Überchromsäure 236.  
 Übermangansäure 211 213.  
 Überschwefelsäure 73.  
 Ultramarin 206.  
 Unterchlorige Säure 55.  
 Unterphosphorige Säure 117.  
 Unterphosphorische Säure 116.  
 Untersalpetersäure 97.  
 Untersalpetrige Säure 99.  
 Unterschwefelsäure 73.  
 Unterschweiflige Säure 73.  
 Uran 262.  
 Uranpecherz 103 262.  
 Urao 181.
- V**alenz 15.  
 Vanadin 257.  
 Vanadinstahl 228 257.  
 Vasec 29.  
 Verbindung, chemische 5.  
 Verbindungen, gesättigte, un-  
 gesättigte 16.  
 Verbindungsgewichte 7 283.  
 Verbrennung 37.  
 Verbrennungstemperatur 38.  
 Verbrennungswärmen 39.  
 Verdichten 46.  
 Vergoldung 277.  
 Vermillon 278.  
 Versilberung 269.  
 Verwandtschaft 5.  
 Verwandtschaftslehre 297.  
 Vitriol, blauer 253.  
 Vitriolöl 65, Nordhäuser-  
 72.  
 Vitriolstein 72.  
 Volumgewicht 14.
- W**alkerde 205.  
 Walzwerk 221.  
 Wärmetönung 297.  
 — und chemische Verwandt-  
 schaft 303.  
 Waschgold 276.  
 Wasser 45, Kreislauf des  
 Wassers 48, Elektrolyse,  
 Synthese des Wassers 52.  
 Wassergas 159.  
 Wasserglas 174 183.  
 Wasserkies 230.  
 Wassermörtel 194.  
 Wasserstoff 11.  
 Wasserstoffplatinchlorid 281.

- Wasserstoffsuperoxyd 54.  
 Wasserstoffsuperulfid 62.  
 Weinstein 175.  
 Weißbleierz 243 324.  
 Weißkupfer 252.  
 Werkblei 244.  
 Wertigkeit 15.  
 Wetter, schlagende 135.  
 Wickersheimer'sche Flüssigkeit 119.  
 Widmannstätten'sche Figuren 213.  
 Wiener Grün 254.  
 Wiesenerz 214.  
 Wismut 255.  
 Wismutbutter 256.  
 Wismuthlorid 256.  
 Wismutglanz 255.  
 Wismuthydroxyd 256.  
 Wismutnitrat 256.  
 Wismutocker 255.  
 Wismutoxyd 256.  
 Wismutoxydul 256.  
 Wismutpentoxyd 256.  
 Wismutsäure-Anhydrid 256.  
 Wismutulfid 256.  
 Wismuttrichlorid 256.  
 Wismuttrioxyd 256.  
 Witherit 191.  
 Wolfram 261.  
 Wolframit 261.  
 Wolframstahl 228 262.  
 Woods'sche Legierung 243 256.  
 Wotanlampe 262.  
 Woulf'sche Flasche 14.  
 Xenon 81 104.  
 Ytterbium 208 295.  
 Yttrium 208 295.  
 Zaffer 237.  
 Zellstoff 131.  
 Zement 194.  
 Zementation 250.  
 Zementstahl 226.  
 Zerfließliche Körper 45.  
 Zerlegung 2.  
 Zerlegungswärme 300.  
 Ziegel 207.  
 Ziegelerz 248.  
 Zincum chloratum 242.  
 — oxydatum 241.  
 — sulfuricum 242.  
 Zink 240.  
 Zinkate 241.  
 Zinkblende 240 323.  
 Zinkchlorid 242.  
 Zinkhydroxyd 241.  
 Zinkkarbonat 242.  
 Zinkoxyd 241.  
 Zinkpat 240 242 324.  
 Zinkstaub 240.  
 Zinkulfat 242.  
 Zinkulfid 242.  
 Zinkvitriol 242 324.  
 Zinkweiß 242.  
 Zinn 257.  
 Zinnasche 258.  
 Zinnchlorid 259.  
 Zinndioxyd 259.  
 Zinndisulfid 259.  
 Zinngeschrei 258.  
 Zinnmonosulfid 259.  
 Zinnmonoxyd 259.  
 Zinnober 271 273 323.  
 Zinnsalz 260.  
 Zinnsäure 259.  
 Zinnseifen 257.  
 Zinnstein 257 323.  
 Zinntetrachlorid 260.  
 Zirkon 323.  
 Zirkonium 209.  
 Zündhölzchen 107, deutsche 108, schwedische 107.  
 Zusammenstellungsformel 16.

In der Herderschen Verlagshandlung zu Freiburg im Breisgau sind erschienen und können durch alle Buchhandlungen bezogen werden:

**Vorscheid, Dr Jakob, Kurzer Grundriß der organischen Chemie** für höhere Lehranstalten, insbesondere für Oberrealschulen und Realgymnasien. Zweite Auflage, vollständig neu bearbeitet von Professor Paul Kunkel. Mit 28 Figuren. gr. 8<sup>o</sup> (VIII u. 124 S.) M 2.—; geb. in Halbleder M 2.50

„Der Verfasser gibt eine kurze, aber doch recht inhaltreiche Darstellung des Systems der organischen Verbindungen. Das Hauptgewicht ist auf die Strukturchemie gelegt, doch kommen auch Technologie und Physiologie zu ihrem Recht. Eine sehr dankenswerte Beigabe ist die Beschreibung zahlreicher, durch besondern Druck hervorgehobener Versuche, die meist den Ausführungen zu Grunde gelegt sind. . . Die sorgfältige Auswahl und die mit sehr wenigen Ausnahmen korrekte Wiedergabe des Stoffes lassen das Lehrbuch für seinen Zweck sehr wohl geeignet erscheinen.“

(Zeitschrift für den physikalischen und chemischen Unterricht, Berlin 1909, 1. Heft.)

— **Kurzer Grundriß der Mineralogie.** Neu bearbeitet von Heinrich Brockhausen. gr. 8<sup>o</sup> (IV u. 28 S.) Steif broschiert M —.60

Dieser Grundriß ist eine Erweiterung des früher als Zugabe zum Lehrbuch der anorganischen Chemie von Professor Dr J. Vorscheid erschienenen Grundriffes. Er ist so zusammengestellt worden, daß er auch als Grundlage des mineralogischen Unterrichtes an Gymnasien Verwendung finden kann.

„Durch den Neubearbeiter hat er teilweise eine Erweiterung erfahren, so daß er besonders auf Gymnasien als Grundlage des mineralogischen Unterrichtes dienen kann. . . Er behandelt kurz und klar die kristallographischen Verhältnisse wie die physikalischen und chemischen Eigenschaften der Mineralien und bietet weiterhin eine kurze elementare Übersicht der wichtigsten unter ihnen.“

(Naturwissenschaftl. Rundschau, Braunschweig 1907, Nr 27.)

**Baumhauer, Dr Heinrich, Leitfaden der Chemie,** insbesondere zum Gebrauch an landwirtschaftlichen Lehranstalten. Zwei Teile. gr. 8<sup>o</sup>  
Erster Teil: **Anorganische Chemie.** Sechste Auflage. Mit 34 in den Text gedruckten Abbildungen. (VIII u. 174 S.) M 2.20; geb. in Leinw. M 2.70

Zweiter Teil: **Organische Chemie,** mit besonderer Berücksichtigung der landwirtschaftlich-technischen Nebengewerbe. Vierte Auflage. Mit 17 Abbildungen. (VIII u. 94 S.) M 1.40; geb. M 1.80

„Der Stoff ist in klarer und außerordentlich anregender Weise behandelt, unter gleichzeitiger Berücksichtigung der neuesten Forschungsergebnisse. Neben dem rein wissenschaftlichen ist auch der technische und landwirtschaftliche Teil genügend berücksichtigt und besprochen. Das Buch ist für den Schüler ein ausgezeichnetes Repetitorium, auch der Lehrer findet dort sehr brauchbare Winke für das Experimentieren. Wir können daher das Buch aufs wärmste empfehlen.“

(Landwirtschaftliche Zeitschrift für Elsaß-Lothringen, Straßburg i. E. 1911, Nr 33.)

**Dammann, Dr Kurt, Kurzes Repetitorium der organischen Chemie.** Für Studierende bearbeitet. Schmal-8<sup>o</sup> (XIV u. 266 S.) M 4.—; geb. in Leinw. M 4.50

„Das vorliegende Repetitorium soll als Leitfaden neben den bekannten Lehrbüchern bei Repetitorien dienen und wird besonders bei der Vorbereitung auf Examina, wo es meistens an Zeit fehlt, die umfangreicheren Lehrbücher nochmals durcharbeiten, vorzügliche Dienste tun. . .“

(Allgemeine Chemiker-Zeitung, Lübeck 1907, 7. Sept.)

In der Herderschen Verlagshandlung zu Freiburg im Breisgau sind erschienen und können durch alle Buchhandlungen bezogen werden:

**Dressel, Ludwig, Elementares Lehrbuch der Physik** nach den neuesten Anschauungen. Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage, besorgt von Prof. Joseph Paffrath. Mit 1 Spektraltafel in Farbendruck und 705 Figuren. Zwei Bände. gr. 8° (XXVIII u. 1202 S.) M 20.—; geb. in Leinw. M 22.—

Dressels Physiklehrbuch genießt in Fachkreisen und unter Studierenden hohes Ansehen besonders deshalb, weil es alle, auch die modernsten Forschungsergebnisse in ebenso glücklicher als klarer Darstellungsweise in das System des Lehrstoffes hinein verarbeitet. — Dressel setzt zwar die Anfangsgründe der Physik vielfach voraus und schreibt durchweg für denkende Leser, verzichtet aber auf eine weitere Beziehung der höheren Mathematik.

**Weinschenk, Dr. E.,** a. o. Professor der Petrographie an der Universität München, **Grundzüge der Gesteinskunde.** Zwei Teile. gr. 8°

Erster Teil: **Allgemeine Gesteinskunde als Grundlage der Geologie.** Dritte, verbesserte Auflage. Mit 138 Textfiguren und 6 Tafeln. (XII u. 274 S.) M 6.60; geb. in Leinw. M 7.30

Zweiter Teil: **Spezielle Gesteinskunde mit besonderer Berücksichtigung der geologischen Verhältnisse.** Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 186 Textfiguren und 6 Tafeln. (X u. 362 S.) M 9.60; geb. M 10.30

— **Die gesteinsbildenden Mineralien.** Zweite, umgearbeitete Auflage. Mit 204 Textfiguren und 21 Tabellen. gr. 8° (X u. 226 S.) Geb. in Leinw. M 9.—

— **Petrographisches Vademekum.** Ein Hilfsbuch für Geologen. Zweite, verbesserte Auflage. Mit einer Tafel und 101 Abbildungen. Schmal 8° (VIII u. 210 S.) Geb. in Leinw. M 3.20

— **Anleitung zum Gebrauch des Polarisationsmikroskops.** Mit 167 Textfiguren. Dritte, verbesserte Auflage. gr. 8° (VIII u. 164 S.) M 4.50; geb. in Leinw. M 5.—

„Was wir schon früher Weinschenks Büchern nachrühmten, das gilt auch von diesen: sie zeichnen sich aus durch klare, leichtfaßliche Darstellung bei strenger Wissenschaftlichkeit, durch übersichtliche Gruppierung und anregende Behandlung des Gegenstandes. Wer sich mit der Gesteinskunde beschäftigen will, dem können zur Einführung in dieses Gebiet obige Bücher nur empfohlen werden. Die Ausstattung und Illustrierung sind höchst lobenswert.“

(Rossmoß, Stuttgart 1908, Heft 4 über die Gesteinskunde II. Teil und das Petrographische Vademekum.)

Zu der Herderschen Verlagshandlung zu Freiburg im Breisgau sind erschienen und können durch alle Buchhandlungen bezogen werden:

**Fuß, Konrad, und Georg Hensold, Lehrbuch der Physik** für den Schul- und Selbstunterricht. Allgemeine Ausgabe. Zehnte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit vielen Übungsaufgaben und 475 Abbildungen. gr. 8° (XXII u. 588 S.) M 6.—; geb. in Leinw. M 6.70

Die „Allgemeine Ausgabe“ ist den Bedürfnissen von Anstalten angepaßt, die nach den preussischen Lehrplänen von 1901 der Physik eine ausführlichere Behandlung widmen können. Eine „Gekürzte Ausgabe“ (11. u. 12. Aufl.; geb. M 5.70) ist für Anstalten, die wie in den bairischen Lehrer- und Lehrerinnenbildungsanstalten, für Physik zwei Unterrichtsjahre zur Verfügung haben.

„Das Werk ist entschieden unter die hervorragenderen Erscheinungen seiner Art, von denen wir nicht allzu viele besitzen, zu rechnen. Formell und inhaltlich, namentlich auch was klare, übersichtliche Gruppierung betrifft, gibt es eine mustergültige und angenehm lesbare Darstellung der physikalischen Erscheinungen. Die unterrichtliche Brauchbarkeit wird durch gediegene methodische Durcharbeitung, durch die zahlreichen Hinweise auf praktische Anwendungen der physikalischen Gesetze und durch die den einzelnen Abschnitten angefügten zusammenfassenden Rückblicke noch erhöht. Das reich illustrierte und doch billige Buch kann warm empfohlen werden.“

(Rossmos, Stuttgart 1912, 7. Heft.)

**Geistbeck, Dr Michael, Leitfaden der mathematischen und physischen Geographie** für höhere Lehranstalten. Vierunddreißigste, durchgesehene, und fünfunddreißigste Auflage. Mit 133 Abbildungen. gr. 8° (VIII u. 208 S.) M 2.—; geb. in Leinw. M 2.40

— **Physische Erdkunde** für höhere Lehranstalten. Mit 94 Abbildungen. gr. 8° (VIII u. 120 S.) M 1.30; geb. in Leinw. M 1.80

Eine Sonderausgabe aus dem in 34. und 35., durchgesehener Auflage erschienenen, an mehr als 250 Lehranstalten eingeführten „Leitfaden der mathematischen und physischen Geographie“. Diese Sonderausgabe der drei Abschnitte: Gesteinshülle, Wasserhülle und Lufthülle der Erde ist durch ein Kapitel über „Kartenkunde“ ergänzt und soll solchen Lehranstalten dienen, die auf eine eingehendere Behandlung der mathematischen Geographie verzichten müssen.

**Münch, Dr Peter, Lehrbuch der Physik.** In zwei Teilen neu bearbeitet von Dr H. Lüdtke, Prof. am Reform-Realgymnasium zu Altona.

Erster Teil: **Vorbereitender Lehrgang.** Mit einem Anhang: Von den chemischen Erscheinungen. Zwölfte, verbesserte Auflage. Mit 213 in den Text gedruckten Abbildungen. gr. 8° (XII u. 182 S.) M 2.—; geb. in Leinw. M 2.50

Zweiter Teil: **Ausführlicher Lehrgang.** Mit einem Anhang: Die Grundlehren der mathematischen Geographie. Lehraufgabe der Obersekunda und Prima höherer Lehranstalten. Erste Auflage. Mit 236 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbdruck. gr. 8° (XVI u. 330 S.) M 3.—; geb. M 3.45

Das Lehrbuch von Münch entspricht in seiner Neubearbeitung durchaus dem gegenwärtigen Stande der physikalischen Forschung. Durch Reichhaltigkeit des Inhalts und sorgfältige Ausstattung, besonders auch mit Figuren, durch Klarheit und Faßlichkeit der Darstellung empfiehlt sich das Unterrichtswerk zur Einführung an jeder höheren Schule und auch zum Selbststudium.

In der Herderschen Verlagshandlung zu Freiburg im Breisgau sind erschienen und können durch alle Buchhandlungen bezogen werden:

## Jahrbuch der Naturwissenschaften 1912–1913.

Achtundzwanzigster Jahrgang. Unter Mitwirkung von Fachmännern herausgegeben von Dr Joseph Plafmann. Mit 15 Abbildungen. Lex.-8<sup>o</sup> (XVI u. 468 S.) Geb. in Leinwand M 7.50

Inhalt: Physik, von Dr W. Matthies — Chemie, von Dr R. Dammann — Astronomie, von Dr J. Plafmann — Meteorologie, von Dr E. Kleinschmidt — Anthropologie, Ethnologie und Urgeschichte, von Dr F. Birkner — Mineralogie und Geologie, von Dr S. Stremme — Zoologie, von Dr S. Reeter — Botanik, von Dr J. E. Weiß — Forst- und Landwirtschaft, von F. Schuster — Länder- und Völkerverkunde, von Dr E. Schmidt — Gesundheitspflege und Heilkunde, von Dr S. Moeser — Angewandte Mechanik, Industrie und industrielle Technik, von R. Kuegg — Luftschiffahrt, von A. Hänig — Kraftwagenindustrie — Von verschiedenen Gebieten, von Dr E. Kleinschmidt und Dr J. Plafmann — Himmelserscheinungen, von Dr J. Plafmann — Totenbuch, von Dr J. Plafmann — Personen- und Sachregister.

„... Wer sich schnell über die wichtigsten Erscheinungen aus dem Gesamtgebiete der Naturwissenschaften im weitesten Sinne orientieren will, der wird in dem Buche einen gewissenhaften Ratgeber finden.“

(Entomologische Mitteilungen, Berlin, II. Bd, Nr 7/8 [1. Juli 1913].)

„... Beachtenswert ist in diesem ‚Jahrbuch‘ der Umstand, daß durch das Erscheinen eines Jahrganges die vorhergehenden keineswegs wertlos gemacht werden, weil die einzelnen Bände sich nicht gegenseitig aufheben, sondern wie eine wohlgeordnete Chronik des naturwissenschaftlichen Fortschrittes nur alles dauernd Wertvolle festhalten.“

(Apollo, Dresden 1913, Nr 432.)

„... Ein unveräußerlicher Wissensschatz für jeden, der mit offenen Augen an den Fortschritten der Zeit teilnimmt.“

(Würzburger Journal 1913, Nr 182.)

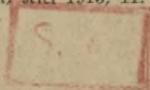
### Himmelskunde.

Versuch einer methodischen Einführung in die Hauptlehren der Astronomie von Professor Dr Joseph Plafmann. Mit einem Titelbild in Farbendruck, 282 Illustrationen und 3 Sternkarten. Zweite und dritte, verbesserte Auflage. gr. 8<sup>o</sup> (XVI u. 572 S.) M 11.—; geb. in Leinwand M 13.—

Die Original-Einbanddecke stellt in reicher Goldpressung das glänzendste Gebiet der nördlichen Milchstraße dar, und zwar nach der berühmten Zeichnung von Heis.

„Unter Voraussetzung der Kenntnis nur der einfachsten Grundlehren der Mathematik und Physik will der Verfasser dem Leser das volle Verständnis der Himmelserscheinungen und die unbedingte Überzeugung von der Richtigkeit der Anschauungen und Theorien, auf denen die Mechanik des Himmels aufgebaut ist, vermitteln. Er legt deshalb besonderes Gewicht auf eine didaktische, folgerichtige Anordnung des Stoffes und läßt die geschichtliche Entwicklung hinter diesem Gesichtspunkte zurücktreten, wenn die Einheitlichkeit des Aufbaues der Lehre es verlangt oder wenn es des leichteren und sichereren Verständnisses wegen wünschenswert ist. Von den 39 Kapiteln des Buches beschäftigen die ersten 14 sich im wesentlichen mit den Lehren der sphärischen Astronomie, Kap. 15–19 behandeln die Probleme der theoretischen Astronomie, Kap. 20–30 das Sonnensystem. Dann folgen 2 Kapitel über Kometen und Meteore und 4 über das Fixsternsystem, seine Anordnung im allgemeinen und im einzelnen, über die Bewegungen in demselben und über die Spezialgebiete, wie Doppelsterne, veränderliche Sterne, Sternhaufen und Nebel. Die letzten drei Kapitel behandeln kosmogonische Fragen, praktische Astronomie und die geschichtliche Entwicklung.“

(Astronom. Nachrichten, Kiel 1913, 11. Heft.)









Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000299205