

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

II

L. inw. ....

2376

LEITFADEN  
DER  
ANORGANISCHEN CHEMIE  
FÜR DIE  
V. KLASSE DER REALSCHULEN  
VON  
HANS HUBER.

—+—  
PREIS K 2.80.

INNSBRUCK,  
VERLAG DER WAGNER'SCHEN UNIV.-BUCHHANDLUNG.

Magnesiumgruppe  
Zinnferngruppe

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297293

Ab,

Stefan R. v. Lisbrowski

I Jahrgang

Eingrub

6910



LEITFADEN  
DER  
ANORGANISCHEN CHEMIE

FÜR DIE  
FÜNFTE KLASSE DER REALSCHULEN.

VON

HANS HUBER,

DIREKTOR DER K.K. STAATS-OBERREALSCHULE IM FÜNFTEN WIENER GEMEINDEBEZIRKE.

Mit hohem Ministerial-Erlasse v. 30. Juni 1907, Z. 26953, zum Unterrichtsgebrauche  
an den Realschulen mit deutscher Unterrichtssprache allgemein zugelassen.

---

MIT 46 ABBILDUNGEN UND 1 SPEKTRALTAFEL IN FARBENDRUCK.

ZWEITE, VERBESSERTE AUFLAGE.

---

PREIS GEHEFTET K 2<sup>50</sup>, GEBUNDEN K 2<sup>80</sup>.



INNSBRUCK.  
VERLAG DER WAGNER'SCHEN UNIVERSITÄTSBUCHHANDLUNG.  
1907.

D/59

Das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen wird vorbehalten.

**BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
KRAKÓW**

112376

**Akc. Nr.** 1316/49

DRUCK DER WAGNERSCHEN UNIV.-BUCHDRUCKEREI.

# Inhaltsangabe.

## Einleitung.

	Seite
Aufgabe der Chemie . . . . .	1
Einteilung der Chemie . . . . .	2
Einfache und zusammengesetzte Körper . . . . .	2
Chemische Prozesse . . . . .	4
Teilbarkeit der Materie; Molekül, Atom . . . . .	5
Messen der Gase . . . . .	6
Molekulargewicht . . . . .	9
Atomgewicht . . . . .	10
Affinität oder chemische Anziehungskraft . . . . .	10
Chemische Formeln . . . . .	10
Chemische Gleichungen . . . . .	11

## Spezielle Chemie.

<b>I. Klasse: Wasserstoff und die Nichtmetalle</b> . . . . .	12
1. Wasserstoff . . . . .	12
Stöchiometrische Gesetze . . . . .	16
2. Sauerstoff . . . . .	16
Ozon . . . . .	18
Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff . . . . .	20
Verbrennung . . . . .	23
Stöchiometrische Gesetze . . . . .	25
Wertigkeit der Elemente . . . . .	26
Gesetz der multiplen Proportionen . . . . .	27
Einteilung der Oxyde . . . . .	27
Begriff Säure, Base und Salz . . . . .	28
3. Stickstoff . . . . .	29
Atmosphärische Luft . . . . .	30
Verbindungen des Stickstoffs . . . . .	35

	Seite
4. Kohlenstoff . . . . .	46
Leuchtgasbereitung . . . . .	50
Leucht- und Heizflammen . . . . .	54
Verbindungen des Kohlenstoffs . . . . .	57
5. Gruppe der Halogene . . . . .	61
Fluor . . . . .	61
Chlor . . . . .	63
Brom . . . . .	71
Jod . . . . .	72
6. Schwefelgruppe . . . . .	74
Schwefel . . . . .	74
Selen . . . . .	84
Tellur . . . . .	84
7. Borgruppe . . . . .	84
Bor . . . . .	84
8. Phosphorgruppe . . . . .	87
Phosphor . . . . .	87
Arsen . . . . .	93
Antimon . . . . .	98
9. Silizium . . . . .	101
Anhang: Das periodische System der Elemente . . . . .	106
<b>II. Klasse: Metalle . . . . .</b>	<b>110</b>
1. Gruppe: Alkalimetalle . . . . .	111
Natrium . . . . .	111
Kalium . . . . .	119
Lithium, Cäsium, Rubidium . . . . .	123
Anhang: Die Spektralanalyse . . . . .	124
2. Gruppe: Erdalkalimetalle . . . . .	126
Kalzium . . . . .	126
Strontium . . . . .	131
Baryum . . . . .	131
Anhang: Die Glasfabrikation . . . . .	133
3. Gruppe: Metalle der Magnesiumgruppe . . . . .	136
Beryllium . . . . .	136
Magnesium . . . . .	136
Zink . . . . .	138
Kadmium . . . . .	140
Quecksilber . . . . .	141
4. Gruppe: Kupfergruppe . . . . .	145
Kupfer . . . . .	145
Silber . . . . .	149
Gold . . . . .	153
5. Gruppe: Aluminiumgruppe . . . . .	156
Aluminium . . . . .	156
6. Gruppe: Bleigruppe . . . . .	163
Zinn . . . . .	163
Blei . . . . .	166





## Einleitung.

**Aufgabe der Chemie.** Die Chemie befaßt sich mit jenen Erscheinungen, bei denen eine dauernde stoffliche Veränderung der Körper auftritt. Die Aufgabe der Chemie besteht daher einerseits darin, die Körper in ihre Bestandteile zu zerlegen (Elektrolyse der Salzsäure; Zerlegung von Quecksilberoxyd durch Erhitzen) — „Analyse“\*) im engeren Sinne“, oder wenigstens die Bestandteile zu ermitteln, aus denen ein Körper zusammengesetzt ist (Nachweis der Bestandteile des Natriumchlorids, Kupfersulfats) — „Analyse im weiteren Sinne“ —, andererseits darin, die Körper aus ihren Bestandteilen, soweit es eben möglich ist, zusammensetzen (Bildung von Quecksilberoxyd, Natriumchlorid, Schwefeleisen), — „Synthese“\*\*) — und zugleich die dabei stattfindenden Vorgänge — chemische Prozesse genannt — zu erklären.

Meistens ist mit der stofflichen Veränderung eines Körpers auch eine deutliche Veränderung seines Aussehens verbunden (Rosten des Eisens an feuchter Luft; Erhitzen von Kupfer oder Verbrennen von Schwefel an der Luft). Manchmal ist dies aber nicht der Fall (Neutralisation von Säuren durch Ammoniak oder Laugen) und man hat dann als einziges Kennzeichen für eine chemische Erscheinung bloß die hierbei auftretende Wärmeentwicklung. Diese kann aber in einzelnen Fällen so gering sein, daß sie kaum beobachtet wird. Auch tritt sie oft bei rein physikalischen

\*) Analyse = Auflösung.

\*\*) Synthesis = Zusammensetzung.

Erscheinungen auf (Mischen von Schwefelsäure mit Wasser; Absorption von Ammoniak- oder Salzsäuregas durch Wasser; Auflösen von Kalium- oder Natriumhydroxyd in Wasser), ja manchmal ist gerade umgekehrt zur Hervorrufung einer chemischen Erscheinung die Anwendung von Wärme nötig (Vereinigung von Schwefel und Eisen; Zerlegung von Quecksilberoxyd; Kalkbrennen u. v. a.)

In das Gebiet der Chemie gehören deshalb jene Erscheinungen, mit denen eine dauernde, tiefgreifende Veränderung der materiellen Beschaffenheit der aufeinander einwirkenden Körper verbunden ist.

Die Chemie klärt daher zunächst solche Vorgänge auf, die sich täglich vor unseren Augen abspielen (Anlaufen der Metalle, Verbrennen von Gas, Holz und Kohle, Atmung, Kochen unserer Speisen, Wachstum und Gedeihen der Pflanzen und Tiere), dann aber auch solche, die in verschiedenen Gewerben und Fabrikationszweigen absichtlich hervorgerufen werden (Fabrikation von Säuren, Seifen, Glas, Farben, Parfümerien, Medikamenten; Gewinnung von Metallen).

**Einteilung der Chemie.** Einer alten Überlieferung folgend, unterscheidet man heute noch zwischen anorganischer und organischer Chemie. Die anorganische betrachtet zunächst die in der unbelebten Natur — im Mineralreiche — vorkommenden Stoffe; sie behandelt daher alle Elemente und deren Verbindungen mit Ausnahme jener des Kohlenstoffs, von dem bloß die Verbindungen mit Sauerstoff und Schwefel sowie die Salze der hypothetischen Kohlensäure in der anorganischen Chemie besprochen werden; die übrigen zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs sind Gegenstand der organischen Chemie.

**Einfache und zusammengesetzte Körper.** Die Körper, die bei chemischen Prozessen in Betracht kommen, sind entweder solche, die in zwei oder mehrere stofflich verschiedene Bestandteile zerlegt werden können (Quecksilberoxyd), oder solche, bei denen eine derartige Zerlegung durch die uns zu Gebote stehenden Hilfsmittel nicht möglich ist (Sauerstoff, Quecksilber). Die letztgenannten sind die einfachen Körper, Grundstoffe oder Elemente, während zu den erstgenannten die chemischen Verbindungen (Schwefelsäure), Legierungen (Messing) und Gemenge (Schießpulver) gehören.

Die Elemente, von denen man gegenwärtig 78 mit Sicherheit kennt, teilt man in Metalloide und Metalle ein.

Man bezeichnet sie der Einfachheit und Übersichtlichkeit wegen mit dem Anfangsbuchstaben ihres griechischen oder lateinischen Namens, dem man, wenn zwei oder mehrere Elemente mit demselben Buchstaben beginnen, noch einen zweiten charakteristischen Buchstaben

aus ihrem Namen hinzugefügt. So bezeichnet man den Schwefel (Sulfur) mit *S*, das Selen mit *Se*, das Silizium mit *Si*, das Strontium mit *Sr*, das Antimon (Stibium) mit *Sb*, das Samarium mit *Sa*, das Skandium mit *Sc* und das Zinn (Stannum) mit *Sn*. Diese Bezeichnung, Symbol genannt, drückt aber nicht bloß den Namen des Elements, sondern auch die geringste Gewichtsmenge desselben aus, die in dem kleinsten Teilchen einer chemischen Verbindung enthalten sein kann.

Die nachfolgende Tabelle enthält diese 78 Elemente nebst ihren Symbolen und den dadurch ausgedrückten Gewichtsmengen und zwar bezogen auf die als Einheit angenommene Gewichtsmenge Wasserstoff.

Name	Symbol	Gewichtsmenge	Name	Symbol	Gewichtsmenge
Aluminium . . . .	Al	26·9	Kadmium . . . .	Cd	111·6
Antimon (Stibium). .	Sb	119·3	Kalium . . . . .	K	38·86
Argon . . . . .	A	39·5	Kalzium . . . . .	Ca	39·8
Arsen . . . . .	As	74·4	Kobalt (Cobaltum) . .	Co	58·56
Baryum . . . . .	Ba	136·4	Kohlenstoff (Carbonium)	C	11·91
Beryllium . . . . .	Be	9·03	Krypton . . . . .	Kr	81·2
Blei (Plumbum). . .	Pb	205·35	Kupfer (Cuprum) . .	Cu	63·1
Bor . . . . .	B	10·9	Lanthan . . . . .	La	137·9
Brom . . . . .	Br	79·36	Lithium . . . . .	Li	6·98
Cäsium . . . . .	Cs	132·00	Magnesium . . . . .	Mg	24·18
Cerium . . . . .	Ce	139·00	Mangan . . . . .	Mn	54·6
Chlor . . . . .	Cl	35·18	Molybdän . . . . .	Mo	95·3
Chrom . . . . .	Cr	51·7	Natrium . . . . .	Na	22·88
Eisen (Ferrum). . .	Fe	55·5	Neodym . . . . .	Nd	142·5
Erbium . . . . .	Er	164·8	Neon . . . . .	Ne	19·9
Fluor . . . . .	F	18·9	Nickel . . . . .	Ni	58·3
Gadolinium . . . . .	Gd	155·00	Niobium . . . . .	Nb	93·3
Gallium . . . . .	Ga	69·5	Osmium . . . . .	Os	189·6
Germanium . . . . .	Ge	71·9	Palladium . . . . .	Pd	105·7
Gold (Aurum) . . .	Au	195·7	Phosphor . . . . .	P	30·77
Helium . . . . .	He	4·00	Platin . . . . .	Pt	193·3
Indium . . . . .	In	114·1	Praseodym . . . . .	Pr	139·5
Iridium . . . . .	Ir	191·5	Quecksilber (Hydrar-		
Jod . . . . .	J	125·9	gyrum) . . . . .	Hg	198·5

Name	Symbol	Gewichtsmenge	Name	Symbol	Gewichtsmenge
Radium . . . . .	Ra	223·3	Thallium . . . . .	Tl	202·6
Rhodium . . . . .	Rh	102·2	Thorium . . . . .	Th	230·8
Rubidium . . . . .	Rb	84·8	Thulium . . . . .	Tu	169·7
Ruthenium . . . . .	Ru	100·9	Titan . . . . .	Ti	47·7
Samarium . . . . .	Sa	148·9	Uran . . . . .	U	236·7
Sauerstoff (Oxygenium)	O	15·88	Vanadium . . . . .	V	50·8
Skandium . . . . .	Sc	43·8	Wasserstoff (Hydroge-		
Schwefel (Sulfur) . . . . .	S	31·83	nium) . . . . .	H	1·00
Selen . . . . .	Se	78·6	Wismut (Bismutum) . . . . .	Bi	206·9
Silber (Argentum) . . . . .	Ag	107·12	Wolfram . . . . .	W	182·6
Silizium . . . . .	Si	28·2	Xenon . . . . .	X	127·00
Stickstoff (Nitrogenium)	N	13·93	Ytterbium . . . . .	Yb	171·7
Strontium . . . . .	Sr	86·94	Yttrium . . . . .	Y	88·3
Tantal . . . . .	Ta	181·6	Zink . . . . .	Zn	64·9
Tellur . . . . .	Te	126·4	Zinn (Stannum) . . . . .	Sn	118·1
Terbium . . . . .	Tb	158·8	Zirkonium . . . . .	Zr	89·9

Die chemischen Verbindungen sind durch und durch gleichartige, nach bestimmten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzte Stoffe, deren Bestandteile weder mit freiem noch bewaffnetem Auge erkannt und nicht auf mechanischem, sondern nur auf chemischem Wege voneinander getrennt werden können.

Die Legierungen gleichen ihrem Aussehen nach den chemischen Verbindungen, unterscheiden sich aber von diesen dadurch, daß sie nicht immer nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen zusammengesetzt sind.

Als Gemenge bezeichnet man jene aus zwei oder mehreren Stoffen bestehenden Körper, bei denen man die einzelnen Bestandteile mit freiem oder bewaffnetem Auge erkennen kann (Granit, Gneis, Mörtel) und die sich auf bloß mechanischem Wege mehr oder weniger vollkommen trennen lassen (Schießpulver, Siegelack, Milch, Eisenfeile und Schwefelblumen).

**Chemische Prozesse.** Die chemischen Vorgänge oder Prozesse teilt man nach der Aufgabe der Chemie zunächst in Analysen und Synthesen ein.

Ihrem Wesen nach zerfallen sie in 4 Arten: 1. direkte, durch die Wärme oder Elektrizität bewirkte Zerlegungen der zusammengesetzten Stoffe in einfachere Bestandteile (Quecksilberoxyd, Kaliumchlorat, Kalkstein, angesäuertes Wasser, Salzsäure); 2. Additionsprozesse (Bildung von Schwefeleisen, Schwefeldioxyd, Kupferoxyd, u. v. a. Verbindungen aus den betreffenden Elementen); 3. einfache Substitutionen (Einwirkung von Eisen auf Quecksilbersulfid in der Hitze; Einwirkung von Chlorwasser auf Natriumjodidlösung); 4. wechselseitige oder doppelte Substitutionen (Einwirkung von Salzsäure auf Schwefeleisen, von Schwefelwasserstoff auf Kupfersulfatlösung, von Natronlauge auf Ferrichloridlösung).

Bei den direkten Zerlegungen durch die Wärme oder Elektrizität zerfallen die zusammengesetzten Stoffe entweder in ihre Elemente (Quecksilberoxyd in Hg und O) oder in Elemente und einfacher zusammengesetzte Verbindungen (Kaliumchlorat in Sauerstoff und Kaliumchlorid), oder endlich nur in einfacher zusammengesetzte Verbindungen (Kalkstein oder Kalziumkarbonat in Kalziumoxyd und Kohlendioxyd).

Bei den Additionsprozessen treten zwei oder mehrere einfache oder zusammengesetzte Stoffe zu einer chemischen Verbindung zusammen (Kupfer und Sauerstoff zu Kupferoxyd; Ammoniak und Chlorwasserstoff zu Ammoniumchlorid; Natriumkarbonat, Wasser und Kohlendioxyd zu Natriumhydrokarbonat).

Bei den einfachen Substitutionen tritt ein im freien Zustande befindliches Element oder eine Elementengruppe — auch zusammengesetztes Radikal genannt — an die Stelle eines zweiten Elements oder einer Elementengruppe, die in einer chemischen Verbindung enthalten sind und dadurch in Freiheit gesetzt werden (Eisen an die Stelle des Quecksilbers im Quecksilbersulfid; Siliziumdioxyd an die Stelle des Kohlendioxyds des Kaliumkarbonats beim Zusammenschmelzen von Quarzpulver und Pottasche).

Bei den wechselseitigen oder doppelten Substitutionen vertreten sich zwei Elemente oder Elementengruppen zweier Verbindungen gegenseitig (Wasserstoff und Eisen bei der Einwirkung von Salzsäure auf Schwefeleisen; die Ammoniumgruppe und Baryum bei der Einwirkung von Ammoniumsulfat auf Baryumchlorid).

**Teilbarkeit der Materie.** — Molekül. Alle Körper können auf mechanischem Wege geteilt werden, jedoch nur bis zu einer be-

stimmten Grenze. Die dabei erhaltenen Teilchen, die mechanisch unteilbar sind, nennt der Physiker **Moleküle** oder **Molekeln** (molécula = kleine Masse); sie sind sinnlich nicht mehr wahrnehmbar.

Von der Größe, oder besser gesagt, von der Kleinheit der Moleküle bekommt man annähernd eine Vorstellung, wenn man beobachten kann, wie Tausende von winzigen kleinen Staubteilchen, die noch lange kein Molekül, sondern ein Aggregat von Molekülen — Moles genannt — vorstellen, in einem Sonnenstrahl schwingen, der in einen nach unseren Begriffen staubfreien Raum eindringt. Der Begriff „Molekül“ gilt aber nur für die kleinsten, mechanisch nicht mehr teilbaren Teilchen eines Elements oder einer chemischen Verbindung; man bezeichnet daher mit Molekül das kleinste Massenteilchen eines Elements oder einer chemischen Verbindung, das für sich bestehen und an einem chemischen Prozesse teilnehmen kann.

**Atom.** In einem Molekül einer Verbindung, z. B. des Chlorwasserstoffs, müssen Teilchen von Chlor und Wasserstoff enthalten sein, die noch kleiner sind, als das Molekül selbst ist; denn was von einer sinnlich noch wahrnehmbaren Menge Chlorwasserstoff gilt, daß sie aus zwei Elementen — Chlor und Wasserstoff — besteht, muß auch für das kleinste Massenteilchen dieser Verbindung, für das Molekül gelten. Diese im Molekül enthaltenen kleineren, weder chemisch noch mechanisch teilbaren Teilchen der Elemente nennt man **Atome** (átomos = unteilbar).

Man bezeichnet daher mit Atom jene geringste Menge eines Elements, die in dem Molekül einer Verbindung enthalten sein kann.

**Messen der Gase.** Bekanntermaßen dehnen sich fast alle Körper durch den Einfluß der Wärme aus; ganz besonders gilt dies von den Gasen. Ihr Volumen ist aber auch noch ganz bedeutend abhängig von dem Drucke, der auf ihnen lastet, und wir wissen, daß ein Gasvolumen um so kleiner wird, je größer der auf ihm lastende Druck ist. In einem und demselben Gasvolumen, z. B. in einem Liter, wird daher bei verschiedenen Temperaturen und unter verschiedenen Druckverhältnissen eine verschiedene Anzahl von Molekülen enthalten sein und zwar befinden sich in demselben Volumen unter gleichem Drucke bei höherer Temperatur weniger Moleküle als bei niedrigerer Temperatur und bei derselben Temperatur unter höherem Drucke mehr als unter geringerem Drucke. Tritt nun an uns die Aufgabe heran, die Gewichte von Gasräumen miteinander zu vergleichen, so müßte man die verschiedenen

*Das verhalte  
un sich*

Gase unbedingt unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen messen und wägen. Dies dürfte wohl nur in den seltensten Fällen durchführbar sein, da die Temperatur- und Druckverhältnisse sich ungemein rasch ändern. Daher ist es wohl notwendig, jene Gesetze kennen zu lernen, die es uns ermöglichen, alle Volumangaben auf die sogenannten Normalverhältnisse, worunter man die Normaltemperatur von  $0^{\circ}$  C. und den Normaldruck oder den Druck einer Quecksilbersäule von 760 mm Höhe versteht, umzurechnen; es sind dies das Gay-Lussacsche und das Boyle-Mariottesche, beziehungsweise das kombinierte Gay-Lussac-Mariottesche Gesetz.

Das Gay-Lussacsche\*) Gesetz belehrt uns über die Ausdehnung der Gase bei Temperaturänderungen und sagt uns, daß das Volumen aller Gase beim Erwärmen um  $1^{\circ}$  C. sich um  $\frac{1}{273}$  oder 0.003665 seines Volumens bei  $0^{\circ}$  C. ausdehnt, bezw. bei der Abkühlung um  $1^{\circ}$  C. um dasselbe Volumen sich zusammenzieht, vorausgesetzt, daß der Luftdruck unverändert geblieben ist. Mit Hilfe des in Fig. 1 abgebildeten Apparates kann dieses Gesetz rasch bewiesen werden. Wenn wir mit  $t^{\circ}$  die herrschende Temperatur und mit  $V_t$  das bei dieser Temperatur gemessene Gasvolumen bezeichnen, so bekommen wir für dieses Volumen, falls wir mit  $V_0$  das Gasvolumen bei  $0^{\circ}$  C. ausdrücken, den allgemeingiltigen Ausdruck:

$$1) V_t = V_0 + \frac{V_0}{273} \times t = V_0 \left( 1 + \frac{t}{273} \right)$$

$$\text{oder} = V_0 (1 + 0.003665 t)$$

$$\text{Daraus folgt, daß } V_0 = \frac{V_t}{1 + \frac{t}{273}}$$

$$\text{oder} = \frac{V_t}{1 + 0.003665 t}$$

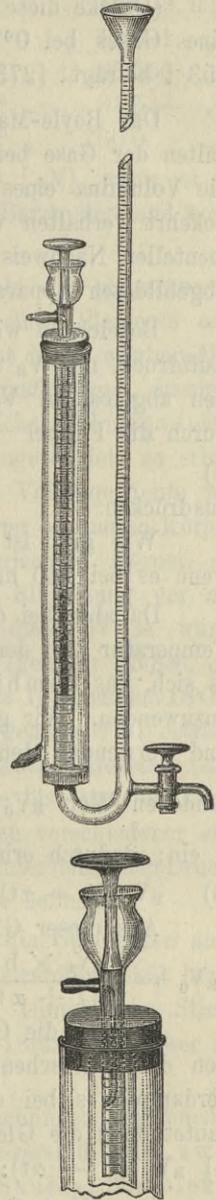


Fig. 1.

\*) Gay-Lussac, geb. 1778, wirkte von 1808 bis 1850 als Professor der Physik und Chemie in Paris.

(Drücke diese Formel durch Worte aus und berechne das Volumen eines Gases bei 0° C., wenn es bei + 20° C. 293 l, bei — 20° C. 253 l beträgt! [273 l]).

Das Boyle-Mariottesche\*) Gesetz unterrichtet uns über das Verhalten der Gase bei Veränderungen des Luftdrucks; es lehrt uns, daß die Volumina eines Gases bei gleichbleibender Temperatur sich umgekehrt verhalten wie die auf ihnen lastenden Drücke. Zum experimentellen Nachweis dieses Gesetzes benutzen wir auch den in Fig. 1 abgebildeten Apparat.

Bezeichnen wir mit B den Normaldruck, mit b den herrschenden Luftdruck, mit  $V_B$  und  $V_b$  die bei den entsprechenden Barometerständen abgelesenen Volumina, so können wir das Mariottesche Gesetz durch die Formel

$$2) \quad V_B : V_b = b : B$$

ausdrücken.

Wie groß ist das Volumen eines Gases bei Normaldruck [ $V_B$ ], wenn es bei 740 mm Barometerstand 38 l mißt? [37 l]).

Da aber bei den meisten Messungen der Gase sowohl Druck als Temperatur von den Normalverhältnissen abweichen dürften, empfiehlt es sich, das kombinierte Gay-Lussac-Mariottesche Gesetz anzuwenden. Wir gehen von der Gleichung:  ${}_B V_t : {}_b V_t = b : B$  aus und verwenden den nach dem Gay-Lussacschen Gesetze für  ${}_B V_t$  gefundenen Wert  ${}_B V_0 \left(1 + \frac{t}{273}\right)$  und setzen für  $\frac{1}{273}$  den Buchstaben  $\alpha$  ein; dadurch erhalten wir die Gleichung:

$$3) \quad {}_B V_0 (1 + \alpha t) : {}_b V_t = b : B.$$

Aus dieser Gleichung erhalten wir für  ${}_B V_0$  den Wert:

$${}_B V_0 = \frac{{}_b V_t \times b}{B (1 + \alpha t)}, \text{ bzw. für } {}_b V_t \text{ den Wert: } {}_b V_t = \frac{{}_B V_0 (1 + \alpha t) B}{b}$$

Werden die Gase im feuchten Zustande gemessen, so muß noch von dem herrschenden Luftdrucke b die Maximalspannung des Wasserdampfes s bei der Temperatur  $t^0$  abgezogen werden; demzufolge lautet dann die Gleichung 3:

$$4) \quad {}_B V_0 (1 + \alpha t) : {}_b V_t = (b - s) : B.$$

Der Wert für s ist je nach der Temperatur verschieden und beträgt z. B.

\*) Dieses Gesetz wurde von Robert Boyle (geb. 1627, gest. 1691) 1662 gefunden und von Edme Mariotte (geb. 1620, gest. 1684) 1679 durch Versuche bestätigt.

bei $- 10^{\circ}$ C. . . . .	2·093 mm	bei $+ 15^{\circ}$ C. . . . .	12·699 mm
" $- 5^{\circ}$ " . . . . .	3·113 "	" $+ 20^{\circ}$ . . . . .	17·391 "
" $- 0^{\circ}$ " . . . . .	4·6 "	" $+ 25^{\circ}$ " . . . . .	23·550 "
" $+ 5^{\circ}$ " . . . . .	6·534 "	" $+ 30^{\circ}$ " . . . . .	31·548 "
" $+ 10^{\circ}$ " . . . . .	9·165 "	" $+ 100^{\circ}$ " . . . . .	760·0 "

(Berechne das Normalvolumen eines Gases [ $_{B}V$ ], wenn es im feuchten Zustande bei  $+ 15^{\circ}$  C. und 732·7 mm Barometerstand einen Raum von 111·36 l einnimmt! [100 l]).

**Molekulargewicht.** Die Moleküle sind als die kleinsten, im physikalischen Sinne unteilbaren Massenteilchen eines Elements oder einer chemischen Verbindung selbstverständlich nicht direkt wägbare. Man kann aber wohl ganz bestimmte Volumina von gasförmigen, flüssigen und festen Körpern wägen. Werden hiebei gleiche Volumina unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen angewendet, so erhält man durch Vergleichung der dadurch erhaltenen Volumgewichte mit jenem des Wasserstoffs, des leichtesten der bisher bekannten Körper, die auf Wasserstoff bezogenen Gasdichten derjenigen Körper, die im unzersetzten, gasförmigen Zustande unter Einhaltung der obgenannten Bedingungen gewogen wurden. Auf diese Weise wurde gefunden, daß die Gasdichte des Sauerstoffs 16 (genauer 15·88), des Stickstoffs 14 (genauer 13·93), des Chlorwasserstoffs 18 (genauer 18·09), des Wassers 9 (genauer 8·94), des Ammoniaks 8·5 (genauer 8·46) beträgt.

Auf Grund des Gay-Lussacschen und Mariotteschen Gesetzes (siehe Seite 7!) stellte Avogadro\*) im Jahre 1811 die bis jetzt unbestrittene Hypothese auf, daß sich in gleichen Räumen verschiedener einfacher (elementarer) oder zusammengesetzter Gase unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen gleich viele Moleküle befinden.

Infolge dieser Hypothese ergibt sich, daß die Gasdichten auch die Dichten der einzelnen Moleküle, auf das Wasserstoffmolekül bezogen, angeben, d. h. daß ein Molekül Sauerstoff 16mal, ein Stickstoffmolekül 14mal, ein Chlorwasserstoffmolekül 18mal so schwer ist als ein Molekül Wasserstoff.

Wenn wir nun an der aus näheren Untersuchungen gewonnenen Annahme festhalten, daß das Molekül des Wasserstoffs aus zwei Atomen besteht, so muß zugegeben werden, daß das Sauerstoffmolekül 32mal, das Stickstoffmolekül 28mal, das Chlorwasserstoffmolekül 36mal usw. so schwer ist als ein Wasserstoffatom. Diese unbenannten Zahlen, nennen wir die Molekulargewichts-

\*) Avogadro, ein ital. Physiker, geb. 1776, gest. 1856.

zahlen. Sie drücken kein absolutes, sondern bloß ein relatives Gewicht aus, da sie uns anzeigen, wievielmals schwerer ein Molekül eines Körpers ist als ein Wasserstoffatom, dessen nicht bestimmbares Gewicht als die Vergleichseinheit gesetzt wird; die Molekulargewichtszahlen betragen daher das Doppelte der Gasdichten.

**Atomgewicht.** Das absolute Gewicht der Atome läßt sich ebensowenig wie jenes der Moleküle bestimmen. Wenn wir an der Hypothese von Avogadro und an der Annahme festhalten, daß nicht bloß das Wasserstoffmolekül, sondern auch die Moleküle der meisten anderen gasförmigen Elemente aus zwei Atomen bestehen, so haben wir in den Gasdichten der Elemente die relativen Atomgewichte oder die Atomgewichtszahlen, die uns anzeigen, wievielmals das Atom eines Elements schwerer ist, als das Wasserstoffatom.

**Affinität oder chemische Anziehungskraft.** Der Grund für die Vereinigung der Atome zu Molekülen ist eine den Atomen innewohnende Kraft, die allgemein die chemische Affinität oder besser chemische Anziehungskraft genannt wird. Diese Kraft kann durch verschiedene Umstände beeinflusst werden, so z. B. durch die Wärme (Fe und S vereinigen sich beim Erwärmen), durch den Aggregatzustand (Hg und J vereinigen sich im dampfförmigen Zustande), durch den Status nascendi (N und H vereinigen sich zu Ammoniak beim Erhitzen eines Gemenges von Salpeter, Kaliumhydroxyd und Eisen; Reduktion von Silberchlorid, wenn es mit Zink und verdünnter Schwefelsäure zusammengebracht wird), durch das direkte, natürliche oder künstliche Licht (Vereinigung von H und Cl). Die Affinität eines Elements zu allen anderen ist nicht gleich; so zeigt z. B. der Schwefel eine viel größere Affinität zum Quecksilber als zum Kupfer, der Sauerstoff zum Kalium und Natrium eine größere als zu den anderen Metallen.

**Chemische Formeln.** Die chemischen Verbindungen werden der Einfachheit wegen durch Zusammenstellung der bei den Elementen angeführten Symbole ausgedrückt; einen solchen Ausdruck nennt man eine chemische Formel, z. B.  $\text{HCl}$  = Chlorwasserstoff.

Diese Formel drückt uns zunächst ein Molekül der Chlorwasserstoffsäure aus; sie sagt uns auch, daß es aus einem Atom, bzw. 1 Gewichtsteil Wasserstoff und aus einem Atom, bzw. 35.18 Gewichtsteilen Chlor besteht und daß das Molekulargewicht der Chlorwasserstoffsäure 36.18 beträgt.

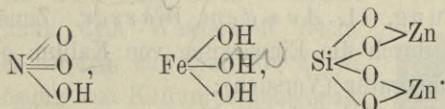
Enthält das Molekül einer Verbindung mehrere Atome des einen oder andern Elements, so drückt man die Anzahl dieser Atome durch eine Ziffer aus, die hinter das betreffende Symbol gesetzt wird, z. B.  $\text{H}_2\text{O}$  = Wasser,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  = Schwefelsäure. Will man mehrere Moleküle einer Verbindung ausdrücken, so schreibt man ihre Zahl vor die Formel, z. B.  $3\text{HNO}_3$  = drei Moleküle Salpetersäure.

Aus der chemischen Formel läßt sich leicht die prozentliche Zusammensetzung der betreffenden Verbindung ermitteln, indem man bloß zu berechnen hat, wie viele Gewichtsteile der die Verbindung zusammensetzenden Elemente in 100 Gewichtsteilen der Verbindung enthalten sind, wenn in ihrem Molekulargewicht die durch die Symbole und deren Indizes ausgedrückten Gewichtsmengen der Elemente vorkommen. Ein einfaches Beispiel möge dies erläutern.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  bedeutet ein Molekül Phosphorsäure und sagt uns, daß in 98 (genauer 97.65) Gewichtsteilen Phosphorsäure 3 G. T. Wasserstoff, 31 G. T. Phosphor und 64 G. T. Sauerstoff enthalten sind; demnach enthalten 100 Gewichtsteile Phosphorsäure 3.06 G. T. oder 3.06% Wasserstoff, 31.6 G. T. oder 31.6% Phosphor und 65.3 G. T. oder 65.3% Sauerstoff.

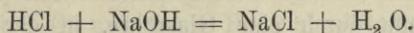
Nach der Art und Weise, wie die chemischen Formeln geschrieben werden, unterscheidet man empirische und rationale oder Struktur-Formeln.

Die empirischen Formeln, wie  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$  u. s. w., drücken bloß die Molekulargröße aus, d. h. die Anzahl der Atome und die Gewichtsmengen der im Molekül enthaltenen Elemente.

Die rationellen oder Struktur-Formeln geben uns neben der Molekulargröße noch ein Bild der vermutlichen Aneinanderlagerung der einzelnen Atome, wie



**Chemische Gleichungen.** Mit Hilfe der chemischen Formeln lassen sich chemische Vorgänge in sehr einfacher Weise durch sogenannte Reaktionsgleichungen ausdrücken. So schreiben wir z. B. die Einwirkung von Salzsäure auf Natronlauge kurz folgendermaßen:



Die linke Seite der Gleichung enthält die Symbole und Formeln jener Stoffe, die aufeinander einwirken, und die rechte Seite die Symbole und Formeln jener Stoffe, die durch die Einwirkung entstanden

sind. Außerdem geben uns diese Reaktionsgleichungen auch das Verhältnis der Gewichtsmengen der aufeinander wirkenden und der dabei entstehenden Stoffe an und zeigen, daß bei einem chemischen Prozesse weder etwas an Masse gewonnen noch verloren wird; sie sind daher der bestimmteste Ausdruck für das Gesetz der Erhaltung der Masse. Endlich ermöglichen sie uns die Berechnung jener Gewichtsmengen von Stoffen, die man anwenden muß, um eine bestimmte Menge einer Verbindung zu erhalten; z. B. welche Menge Kalkstein ist erforderlich, um 11·2 kg Kalziumoxyd zu erhalten?

Nach der Reaktionsgleichung:  $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$  wissen wir, daß 100 G. T. Kalkstein 56 G. T. Kalziumoxyd geben; daher erhalten wir die Proportion  $x : 100 = 11·2 : 56$ , woraus  $x = 20$  kg folgt.

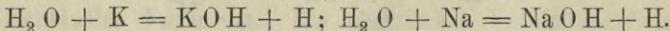
## Spezielle Chemie.

### I. Klasse: Wasserstoff und die Nichtmetalle oder Metalloide.

#### 1. Wasserstoff oder Hydrogenium\*); H = 1.

Vorkommen. Wie die Spektralanalyse erwiesen hat, kommt der Wasserstoff im freien Zustande in großen Mengen im Weltraume, so namentlich auf der Sonne und auf den Fixsternen vor. Das Spektrum des Wasserstoffs (sieh Seite 125!) zeigt eine rote, eine grüne und eine violette Linie. — In geringen Mengen findet er sich in den Gasausströmungen der Vulkane und im Carnallit zu Staßfurt. Chemisch gebunden finden wir ihn im Wasser (etwas mehr als  $\frac{1}{9}$  des Gewichts oder genauer 11·19%), in den meisten pflanzlichen und tierischen Stoffen sowie als wesentlichen Bestandteil aller Säuren und Basen.

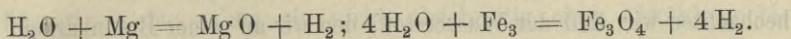
Darstellung. 1. *Aus dem Wasser.* Zunächst erhält man ihn aus diesem durch die Einwirkung von Kalium oder Natrium bei gewöhnlicher Temperatur (Versuch):



Andere Metalle zersetzen das Wasser erst bei höherer Temperatur, so z. B. Magnesium und Eisen.

Zu dem Zwecke bringt man in ein Kölbchen Magnesiumpulver und Wasser und erwärmt den Kolbeninhalt zum Sieden, oder man leitet Wasserdämpfe durch eine Glasröhre, in der Eisenspäne zum Glühen gebracht werden:

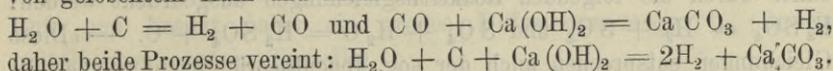
\*) *hýdor* = Wasser; *gennáo* = ich erzeuge, daher Wasserbildner; er wurde von Cavendish im Jahre 1766 entdeckt.



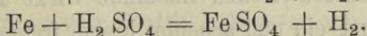
Auch der Kohlenstoff ist bei voller Glühhitze im stande, das Wasser zu zersetzen, wobei man ein Gemenge von Wasserstoff und Kohlenmonoxyd — das sog. Wassergas\*) — erhält:



Diese Reduktionserscheinung benutzt man zur Darstellung von Wasserstoff im Großen, indem man durch einen geeigneten Stoff — Kalziumhydroxyd oder gelöschten Kalk — das entstandene Kohlenmonoxyd bindet, wobei das CO als Säureradikal an Stelle des Hydroxylwasserstoffs der Base, Ca (OH)<sub>2</sub>, tritt. Dieser Vorgang wird in der Weise ausgeführt, daß man Wasserdampf über ein erhitztes Gemenge von gelöschtem Kalk und Anthrazit leitet:



2. *Aus Säuren.* Der in den Säuren enthaltene Wasserstoff läßt sich durch Metalle vertreten. Man kann daher durch Einwirkung von Metallen auf Säuren im verdünnten Zustande (warum verdünnt?) recht bequem den Wasserstoff darstellen. Am besten eignen sich hiezu die Salz- oder Schwefelsäure und das Metall Zink oder Eisen (Versuch):



Der hiebei gewonnene Wasserstoff zeigt meistens einen eigentümlichen Geruch, der von Wasserstoffverbindungen jener Elemente herührt, die sich im Zink oder Eisen befinden. Dieser Geruch kann dem Wasserstoff leicht dadurch genommen werden, daß man ihn durch eine alkalische Lösung von Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ , leitet.

Verdünnte Säuren lassen sich auch meistens leicht durch den elektrischen Strom zerlegen — Elektrolyse —, wobei man sehr reinen Wasserstoff erhält. Am vorteilhaftesten verwendet man als Elektrolyt eine wässrige Lösung der Schwefelsäure (1 Vol.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  auf 12 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$ ) und den in Fig. 2 abgebildeten Apparat. Hiebei

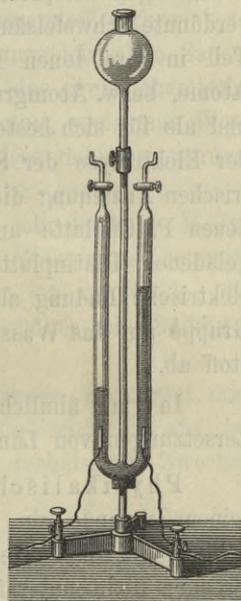


Fig. 2.

\*) Dieses benutzt man vorzugsweise als Heizgas zur Erzeugung hoher Temperaturen, vielfach auch als Leuchtgas, indem man seine nicht leuchtende Flamme durch Karburieren mit Erdölrückständen leuchtend macht. Leuchtend-

beobachten wir, daß der Wasserstoff, den wir an seiner Brennbarkeit erkennen, als elektropositiver Bestandteil oder Kation\*) an der Stromaustrittsstelle oder Kathode\*\*) auftritt, während an der Stromeintrittsstelle oder Anode\*\*\*) sich Sauerstoff als elektronegativer Bestandteil oder Anion\*) entwickelt, der bekanntermaßen nicht brennt, aber das Brennen unterhält. (Man vergleiche hiebei fortwährend die auftretenden Gasvolumina!)

Den dabei stattfindenden Vorgang drückt man durch die einfache, aber nicht ganz richtige Reaktionsgleichung:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{O}$  aus, indem ja nicht das Wasser als solches, sondern das in der Schwefelsäure enthaltene Konstitutionswasser zerlegt wird. Der Prozeß sollte daher durch die folgenden Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden:  $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2 + \text{SO}_4$  und  $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$ . — Diese Gleichungen entsprechen auch der sog. Iontentheorie, nach welcher die verdünnte Schwefelsäure infolge ihrer elektrolytischen Dissoziation zum Teil in ihre Ionen  $\text{H}_2$  und  $\text{SO}_4$  gespalten sei. Diese Ionen sind Atome, bzw. Atomgruppen, die entgegengesetzt elektrisch geladen sind und als für sich bestehend angenommen werden. Wird nun zum Zwecke der Elektrolyse der Strom geschlossen, so wandern infolge der elektrischen Anziehung die negativ geladenen  $\text{SO}_4$  Ionen zur positiv geladenen Platinplatte und die positiv geladenen  $\text{H}_2$  Ionen zur negativ geladenen Platinplatte. Die Ionen geben an die Platinplatten ihre elektrische Ladung ab und im unelektrischen Zustande wirkt die  $\text{SO}_4$  Gruppe auf das Wasser zersetzend ein und scheidet hiebei freien Sauerstoff ab.

In ganz ähnlicher Weise können auch die übrigen elektrolytischen Zersetzungen von Laugen und Salzlösungen erklärt werden.

Physikalische Eigenschaften. Der Wasserstoff ist im reinen Zustande ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das mit heißer und nicht leuchtender bläulicher Flamme brennt, aber das Brennen nicht unterhält. (Versuch mit einem brennenden Holzspan!) Er ist in Wasser nur wenig löslich (11 Wasser löst  $19\text{ cm}^3$  Wasserstoff) und läßt sich bei einer Temperatur von  $-234.5^\circ\text{C}$ . durch einen Druck von 20 Atmosphären zu einer farblosen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten. — Gase können selbst durch den größten Druck nicht

---

machen der Wasserstofflamme, indem man Wasserstoff durch Terpentinöl leitet.

\*) Anion und Kation bedeuten hinauf-, bzw. hinabwandernd.

\*\*) katá = unten, hodós = Weg, káthodos = der Weg hinab.

\*\*\*) aná = oben; ánodos = Weg nach oben.

verflüssigt werden, wenn sie nicht gleichzeitig einer Abkühlung bis auf eine bestimmte Temperatur unterworfen werden. Diese Temperatur, die für jedes Gas eine ganz bestimmte ist, heißt die kritische Temperatur und der Druck, durch den ein Gas wenig unterhalb seiner kritischen Temperatur verdichtet wird, der kritische Druck.

Wenn man flüssigen Wasserstoff im Vakuum verdampfen läßt, erhält man festen Wasserstoff in weißen Kristallen, die bei etwa  $-259^{\circ}$  C. schmelzen.

Der Wasserstoff ist der leichteste aller bekannten Stoffe; 1 l wiegt bei Normaldruck (760 mm) und Normaltemperatur ( $0^{\circ}$  C.)  $0\cdot08995$  g oder 1 Krith\*), bezw. nimmt 1 g Wasserstoff einen Raum von ungefähr 11 l ein; er ist  $14\cdot5$  mal leichter als die atmosphärische Luft und besitzt daher ein großes Diffusionsvermögen\*\*) (Beweis mittels einer porösen Tonzelle).

Chemische Eigenschaften. Der Wasserstoff verbrennt an der Luft zu Wasser, indem er sich mit dem atmosphärischen Sauerstoff verbindet. Er besitzt daher zum Sauerstoff eine große chemische Verwandtschaft, die auch dann zum Ausdruck kommt, wenn man Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde leitet, wobei diese reduziert werden, z. B.  $\text{Cu O} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2 \text{O}$ .

Die Temperatur der Wasserstoffflamme ist sehr hoch — Heizflamme —; die durch Verbrennung von 1 g Wasserstoff erzeugte Wärmemenge beträgt 34462 Kalorien, d. h. sie ist im stande, die Temperatur von  $34\cdot462$  l Wasser um  $1^{\circ}$  C. zu erhöhen oder  $344\cdot62$  g Wasser von  $0^{\circ}$  C. bis zum Sieden zu erhitzen.

Anwendung. Außer zu Reduktionswirkungen verwendet man den Wasserstoff zur Füllung von Luftballons (große Steigkraft) und zur Erzeugung hoher Temperaturen zu bestimmten technischen Zwecken (Knallgasgebläse).

Normalelement. Da der Wasserstoff das geringste spezifische Gewicht besitzt, nimmt man sein Volum- und Atomgewicht als die Einheit für die Bestimmung der betreffenden Gewichte der anderen Elemente an. Auch zur Bestimmung des Äquivalentgewichts und der Größe der atombindenden Kraft der anderen Elemente bezieht man sich immer auf das Atom des Wasserstoffs und nennt infolgedessen den Wasserstoff das Normal- oder Vergleichselement.

(Was für Arten von chemischen Prozessen haben wir bei der Darstellung des Wasserstoffs kennen gelernt? Bei welchem Vorgange

\*) krithé = Gerste, Gerstenkorn.

\*\*) diffundo = ich gieße aus, ergieße.

konnte eine doppelte Substitution beobachtet werden? Welche Salze haben wir hier kennen gelernt? Auf welche Weise entstanden Zinkchlorid und Eisensulfat und auf welche Weise Kalziumkarbonat?)

**Stöchiometrische\*) Gesetze.** Die Elektrolyse des angesäuerten Wassers bietet eine günstige Gelegenheit, zwei wichtige Gesetze zu beobachten, die bei allen chemischen Prozessen auftreten. Man sieht, daß die zwei Gasvolumina in jedem Moment der Elektrolyse zueinander in demselben Verhältnis stehen, da der entwickelte Wasserstoff stets einen doppelt so großen Raum einnimmt als der hierbei auftretende Sauerstoff. Durch Wägung der entwickelten Gasvolumina finden wir, daß sich jederzeit das Gewicht des Wasserstoffvolumens zu jenem des Sauerstoffvolumens wie 1 : 8 verhält. Wir können diese Gesetzmäßigkeit folgendermaßen ausdrücken:

1. Die aus einer Verbindung gewonnenen Grundstoffe stehen immer in einem bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnisse (**Gesetz der konstanten Gewichtsverhältnisse**) und

2. falls sie gasförmig sind, auch in einem bestimmten, unveränderlichen Raumverhältnisse (**Gesetz der konstanten Raumverhältnisse**).

## 2. Sauerstoff oder Oxygenium\*\*); O = 15·81.

Vorkommen. Der Sauerstoff ist das in der Natur am weitesten verbreitete und in den größten Mengen vorkommende Element. Im freien Zustande finden wir ihn in der atmosphärischen Luft, die im trockenen Zustande nahezu 21 Volumprocente davon enthält. Im gebundenen Zustande findet er sich in der festen Erdrinde, die 44 bis 48, und im Wasser, das 88·8 Gewichtsprocente Sauerstoff enthält, sowie in den pflanzlichen und tierischen Organismen.

Darstellung. a. *Aus sauerstoffreichen Verbindungen.*

1. Aus dem angesäuerten Wasser durch Elektrolyse; sieh S. 13!

2. Aus dem Quecksilberoxyd, das bei einer Temperatur über 360° C. in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt (Versuch);  $\text{HgO} = \text{Hg} + \text{O}$ .

3. Aus dem Kaliumchlorat, das beim Erhitzen bis etwas über seinen Schmelzpunkt in Kaliumchlorid und Sauerstoff zerlegt wird (Versuch);  $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_3$ .

Dieser Versuch verläuft viel weniger stürmisch und bei niedrigerer Temperatur, wenn dem Kaliumchlorat gut ausgeglühter Braun-

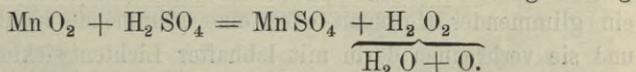
\*) stoicheïon = Grundstoff und métron = Maß.

\*\*\*) oxy's = sauer; er wurde von Josef Priestley im Jahre 1774 entdeckt.

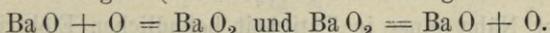
stein beigemischt wird. Der Braunstein verändert sich hiebei nicht, sondern begünstigt nur den Zersetzungsprozeß, ohne sich direkt an ihm zu beteiligen; man sagt, er übe eine katalytische Wirkung aus und nennt ihn daher einen katalytischen Stoff oder Katalysator. Der Vorgang selbst heißt Katalyse.

4. Aus dem Braunstein oder Mangandioxyd, auch Mangansuperoxyd genannt. Dieses gibt bei hoher Temperatur ein Drittel seines Sauerstoffs ab:  $3\text{Mn O}_2 = \text{Mn}_3 \text{O}_4 + \text{O}_2$ .

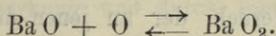
Mischt man Braunstein mit Schwefelsäure und erhitzt die Mischung, so erhält man auch Sauerstoff im Sinne der Reaktionsgleichung:



b. *Aus der Luft.* 1. Baryumoxyd nimmt beim gelinden Erhitzen aus kohlendioxydfreier Luft Sauerstoff auf, verwandelt sich hiebei in Baryumsuperoxyd, das bei höherer Temperatur den aufgenommenen Sauerstoff wieder abgibt (Verfahren nach Boussingault 1851):



Es ist das eine umkehrbare Reaktion, die einfach in nachfolgender Weise ausgedrückt wird:



2. Durch Druck und Abkühlung ist es C. Linde 1896 gelungen, die Luft zu verflüssigen. (Sein Verfahren sieh S. 32!). Diese enthält nur mehr die Elemente Stickstoff und Sauerstoff. Da der Stickstoff bei tieferer Temperatur verdampft (bei  $-194^\circ \text{C}$ .) als der Sauerstoff (bei  $-180^\circ \text{C}$ .), kann man aus der flüssigen Luft nahezu reinen Sauerstoff gewinnen. Dieser wird im komprimierten Zustande in stählernen Bomben in den Handel gebracht.

**Physikalische Eigenschaften.** Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das durch Druck und Abkühlung zu einer hellblauen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden kann. Sein kritischer Druck beträgt 50 Atmosphären und seine kritische Temperatur liegt bei  $-119^\circ \text{C}$ . Seine Löslichkeit in Wasser ist gering; 1 l Wasser löst bei  $15^\circ \text{C}$ .  $29 \text{ cm}^3$  Sauerstoff. Er ist 15·88mal schwerer als Wasserstoff und 1·1mal so schwer als die atmosphärische Luft; 1 l Sauerstoff wiegt unter normalen Druck- und Temperaturverhältnissen 1·429 g; daher nimmt 1 g unter denselben Verhältnissen einen Raum von 0·699 l ein.

**Chemische Eigenschaften.** Der Sauerstoff kann sich mit allen Elementen mit Ausnahme des Fluors, Argons und Heliums ver-

binden. Manche Elemente verbinden sich mit ihm schon bei gewöhnlicher Temperatur, z. B. Phosphor; bei den meisten erfolgt aber die chemische Vereinigung erst bei höherer Temperatur. (Versuche mit Schwefel, Kohle, Magnesium, Natrium und Eisen). Die Vereinigung der Stoffe mit Sauerstoff nennt man Oxydation und die Verbindungen des Sauerstoffs mit anderen Elementen Oxyde.

Erkennung des Sauerstoffs. Man erkennt ihn daran, daß in ihm brennbare Körper viel rascher sowie mit viel glänzenderer Lichterscheinung und mit einer bedeutend höheren Wärmeentwicklung als in der atmosphärischen Luft verbrennen; so z. B. entflammt ein glimmender Holzspan oder eine glimmende Kohle im Sauerstoff und sie verbrennen darin mit lebhafter Lichtentwicklung.

Verwendung. Den Sauerstoff benutzt man vorzüglich zur Hervorbringung hoher Temperaturen, zur Erzeugung des Knallgases, zu Oxydationen und in der Medizin zu Inhalationen.

#### *Ozon oder aktiver Sauerstoff.*

In der Nähe einer in Tätigkeit befindlichen Elektrisiermaschine nimmt man einen ähnlichen Geruch wahr wie in einer Flasche, auf deren Boden ein Stück blanken Phosphors nur halb von Wasser bedeckt liegt. Dieser Geruch, der an jenen des Schwefeldioxyds erinnert, rührt von einem Sauerstoff her, der zum Husten reizt und im stande ist, ein blankes Silberstück zu schwärzen. Schönbein, der ihn im Jahre 1840 entdeckte, nannte ihn Ozon\*).

Vorkommen. Ozon findet sich, wie schon erwähnt wurde, in der Nähe von in Tätigkeit befindlichen Elektrisiermaschinen, in der über großen Wasser- oder Waldflächen befindlichen sowie in der durch heftige Gewitter gereinigten atmosphärischen Luft. Auch in dem bei der Elektrolyse des Wassers erhaltenen Sauerstoff ist Ozon enthalten.

Darstellung. Am besten erhält man ozonisierten, d. h. ozonhaltigen Sauerstoff, wenn man zwischen zwei ineinander gesenkte Glasröhren (Siemensche Ozonröhre), Fig. 3, von denen die innere an einem Ende zugeschmolzen und auf der Innenseite mit Stanniol belegt ist, während die äußere den Stanniolbelag auf der Außenseite hat, einen langsamen Strom von gut getrocknetem Sauerstoff durchleitet und die Stanniolbeläge mit den Polen eines kräftigen Induktionsapparates verbindet.

Der austretende Sauerstoff ist aber nicht reines Ozon, sondern enthält von diesem bloß einige — ungefähr 6 — Prozente beigemengt.

\*) ózo == ich rieche.

Leitet man dieses Gemisch durch eine Röhre, die durch flüssigen Sauerstoff abgekühlt ist, so verdichtet sich das Ozon zu einer kornblumenblauen Flüssigkeit, die sich bei  $-110^{\circ}$  C. in ein blaues Gas verwandelt, das ziemlich leicht explodiert und hiebei unter Wärmeentwicklung in gewöhnlichen Sauerstoff übergeht.

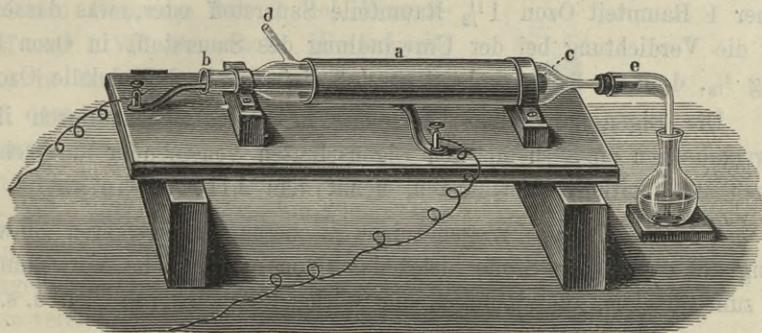


Fig. 3.

**Eigenschaften.** Außer den soeben und gleich eingangs erwähnten Eigenschaften zeichnet sich das Ozon durch seine besonders energische Oxydationswirkung und durch seine Löslichkeit in Terpeninöl aus.

Es oxydiert die verschiedensten Stoffe schon bei gewöhnlicher Temperatur; so verwandelt es Bleisulfid in Bleisulfat, Manganoxydul in Mangansuperoxyd, Silber in Silbersuperoxyd u. v. a. (Versuche!); ferner macht es aus Jodkalium das Jod frei (Versuch mit Jodkalium und Stärkekleister), das den Stärkekleister blau färbt. Durch den Einfluß der Hitze geht es wieder in gewöhnlichen Sauerstoff über.

**Erkennung.** Die sicherste Erkennung des Ozons beruht wohl nur auf seiner Eigenschaft, Silber in schwarzes Silbersuperoxyd überzuführen, da die übrigen oxydierenden Wirkungen auch einigen anderen Stoffen zukommen.

**Allotropie.** Ozon ist nichts anderes als Sauerstoff, der andere chemische und physikalische Eigenschaften zeigt als der gewöhnliche Sauerstoff (Geruch, heftig oxydierende Wirkung bei gewöhnlicher Temperatur, Entfärbung von Indigolösung); man nennt es einen allotropen Zustand des Sauerstoffs, dessen Molekül aus 3 Atomen besteht.

(Zur Ermittlung der Zusammensetzung des Ozons dienten zwei einfache Versuche. Man brachte in zwei Röhren zwei gleiche Raummengen von möglichst ozonreichem Sauerstoff. In die eine Röhre gab man dann etwas Terpeninöl, wodurch beim Umschütteln das Ozon ab-

sorbiert und das Gasvolumen verkleinert wurde. Die zweite Röhre wurde auf ungefähr 300° C. erhitzt, wodurch das vorhandene Ozon in Sauerstoff verwandelt wurde. Nach dem Abkühlen zeigte sich, daß das Gasvolumen in der zweiten Röhre genau um die Hälfte der Volumverminderung in der ersten Röhre vergrößert worden war; es lieferte daher 1 Raumteil Ozon  $1\frac{1}{2}$  Raumteile Sauerstoff oder, was dasselbe ist, die Verdichtung bei der Umwandlung des Sauerstoffs in Ozon betrug  $\frac{2}{3}$ , d. h. je 3 Moleküle Sauerstoff lieferten je 2 Moleküle Ozon).

Die Eigenschaft eines Elements, in verschiedenen, durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften voneinander unterschiedenen Modifikationen aufzutreten, nennt man Allotropie\*).

**Verwendung.** Wegen seiner rascheren und stärkeren Einwirkung auf oxydierbare Stoffe findet das Ozon mannigfache Verwendung, so zum Bleichen, zum Reinigen der Stärke, Verharzen von Ölen u. s. w.

#### Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff.

Der Sauerstoff bildet mit dem Wasserstoff zwei Verbindungen; die eine ist das Wasserstoffoxyd oder Wasser und die andere das Wasserstoffsuperoxyd. *Wasserstoffoxyd*  
*Wasserstoffsuperoxyd*

**Das Wasser.** Vorkommen. Das Wasser kommt in allen drei Aggregatzuständen in der Natur vor. Im festen Zustande bedeckt es als Schnee oder Eis die Polargegenden und die hohen Gipfel der Berge. Als tropfbar flüssiges Wasser finden wir es als Quellwasser, Flußwasser und Seewasser auf der Erdoberfläche und als Grundwasser in der Erde. Im gasförmigen Zustande kommt es in der Luft als unsichtbarer Wasserdunst vor, aus dem durch Verdichtung auf der Erde Tau und Reif, in der Luft Nebel und Wolken gebildet werden, aus denen es dann wieder als Regen, Hagel oder Schnee auf die Erde gelangt. Auch im Erdreich findet man es sowie in allen Tier- und Pflanzenorganismen, zu deren Aufbau es unentbehrlich ist.

**Bildung.** Das Wasser entsteht bei der Verbrennung des Wasserstoffs an der Luft oder im Sauerstoff sowie bei der Reduktion sauerstoffhaltiger Stoffe durch Wasserstoff (Kupferoxyd, Eisenoxyd). Bei diesen Prozessen können wir mit Hilfe der Wage die Beobachtung machen, daß sich immer je 2 G. T. Wasserstoff mit 16 G. T. Sauerstoff zu 18 G. T. Wasser vereinigen.

Zur weiteren Bestätigung dieser Tatsache sowie zur Ermittlung der Raumverhältnisse, unter denen sich die zwei Elemente miteinander

\*) álos = anders: trépo = ich wende.

vereinigen, dient der folgende Versuch. In die in Fig. 4 abgebildete, etwa 1 m lange und 10 bis 12 mm weite Glasröhre, die nahe dem obern, zugeschmolzenen Ende mit Funken-drähten versehen ist, bringe man über Quecksilber Knallgas, das ist das explosive Gemenge von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Hierauf leite man in den Raum zwischen der Röhre und dem sie umhüllenden Glasmantel die Dämpfe einer über  $100^{\circ}$  C. siedenden Flüssigkeit. Sobald das Gasvolumen in der Röhre sich nicht mehr ausdehnt, lasse man den elektrischen Funken durch das Gasgemenge hindurchschlagen. Die beiden Gase vereinigen sich zu Wasserdampf, der nach Ausgleich des Drucks  $\frac{2}{3}$  des Gasvolumens einnimmt.

Dieser Versuch lehrt uns, daß sich 2 Volumina Wasserstoff und 1 Volumen Sauerstoff zu 2 Volumina Wasserdampf vereinigt haben. Da nun ein Volumen Sauerstoff 16 mal schwerer ist, als das gleiche Wasserstoffvolumen unter denselben Druck- und Temperaturverhältnissen, so folgt auch, daß sich 2 G. T. Wasserstoff mit 16 G. T. Sauerstoff zu 18 G. T. Wasserdampf vereinigt haben und daß 1 Vol. Wasserdampf 9mal schwerer ist als ein gleiches Wasserstoffvolumen unter denselben Druck und Temperaturverhältnissen.

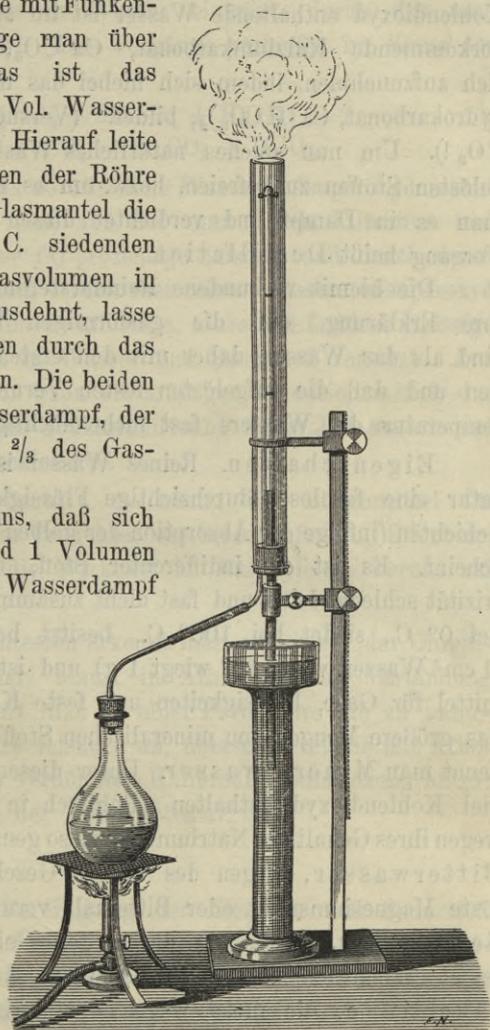


Fig. 4.

Herstellung reinen Wassers. Das in der Natur vorkommende Wasser ist niemals ganz rein, da es viele von den Stoffen, mit denen es in Berührung kommt, auflöst. Schon aus der Luft nimmt es Gase, wie Kohlendioxyd und Ammoniak, auf. Aus dem Erdreich kann es dann mehr oder weniger leicht lösliche Salze (Chloride,

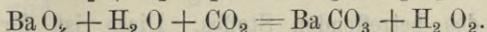
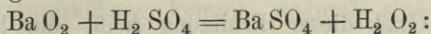
Nitrate und Sulfate) und aus dem Humus, der fruchtbaren Ackererde, wieder das darin enthaltene Kohlendioxyd aufnehmen. Das Kohlendioxyd enthaltende Wasser ist im stande, das in dem Erdreich vorkommende Kalziumkarbonat,  $\text{Ca CO}_3$ , in begrenzter Menge in sich aufzunehmen, indem sich hierbei das im Wasser lösliche Kalziumhydrokarbonat,  $\text{Ca}(\text{H CO}_3)_2$ , bildet. (Versuch mittels Kalkwassers und  $\text{CO}_2$ !). Um nun solches natürliches Wasser von den fremden, aufgelösten Stoffen zu befreien, bzw. um es rein darzustellen, verwandelt man es in Dampf und verdichtet diesen durch Abkühlung. Dieser Vorgang heißt Destillation.

Die hiemit verbundene Reindarstellung des Wassers findet darin ihre Erklärung, daß die gasförmigen Verunreinigungen flüchtiger sind als das Wasser, daher mit den ersten Dämpfen mitgerissen werden und daß die aufgelösten festen Verunreinigungen bei der Siedetemperatur des Wassers fast nicht flüchtig sind, daher zurückbleiben.

Eigenschaften. Reines Wasser ist bei gewöhnlicher Temperatur eine farblose, durchsichtige Flüssigkeit, die in 6—8 m dicken Schichten (infolge der Absorption der gelben und roten Strahlen) blau erscheint. Es ist ein indifferenten Stoff, der die Wärme und Elektrizität schlecht leitet und fast nicht zusammendrückbar ist. Es erstarrt bei  $0^\circ \text{C}$ ., siedet bei  $100^\circ \text{C}$ ., besitzt bei  $4^\circ \text{C}$ . die größte Dichte ( $1 \text{ cm}^3$  Wasser von  $4^\circ \text{C}$  wiegt 1 g) und ist das allgemeinste Lösungsmittel für Gase, Flüssigkeiten und feste Körper. Natürliches Wasser, das größere Mengen von mineralischen Stoffen in sich aufgelöst enthält, nennt man Mineralwasser. Unter diesen gibt es Säuerlinge, die viel Kohlendioxyd enthalten (Rohitsch in Steiermark), Solquellen, wegen ihres Gehalts an Natriumchlorid so genannt (Ischl in Oberösterreich), Bitterwasser, wegen des bitteren Geschmacks, den das darin gelöste Magnesiumsulfat oder Bittersalz verursacht (Ofener Bitterwasser), Schwefelquellen, die durch den Gehalt an Schwefelwasserstoff leicht erkenntlich sind (Baden bei Wien), Stahlquellen oder Eisensäuerlinge, die meist wegen der darin vorkommenden Eisensalze durch einen tintenartigen Geschmack ausgezeichnet sind (Pywarth in Niederösterreich), u. m. a.

**Das Wasserstoffsperoxyd.** Vorkommen. Das vom französischen Chemiker Thénard im Jahre 1818 entdeckte Wasserstoffsperoxyd findet sich nach Gewittern und starken Schneefällen in sehr geringer Menge in der atmosphärischen Luft, im Regen und Schnee und bildet sich bei der Elektrolyse des Wassers und aus Ozon bei Gegenwart von Wasser.

**Darstellung.** Eine reine wässrige Lösung von Wasserstoff-superoxyd erhält man, wenn man Baryumsuperoxyd in verdünnte, kalt gehaltene Schwefelsäure oder in Wasser einträgt, durch das man Kohlendioxyd leitet (Versuch). Die Vorgänge verlaufen im Sinne der Reaktionsgleichungen:



**Eigenschaften.** Das so erhaltene Wasserstoffsuperoxyd macht etwa 3 Prozent der Lösung aus, aus der man durch Filtration und Konzentration bei 75° C. eine 50 prozentige Lösung und durch deren Destillation unter vermindertem Druck fast reines Wasserstoffsuperoxyd darstellen kann. Dieses ist eine dickflüssige, klare und farblose Flüssigkeit, die sich ziemlich bald in Wasser und Sauerstoff zersetzt. Aus diesem Grunde ist es wie das Ozon ein kräftiges Oxydationsmittel, das Pflanzenfarben bleicht und aus Jodkaliumlösung freies Jod ausscheidet (Versuch mit Jodkaliumstärkekleister).

**Anwendung.** Man benutzt es häufig als Bleichmittel für Pflanzenfarbstoffe und tierische Produkte, wie Straußenfedern, Elfenbein, dunkle Haare u. dgl.; auch die Wirkung der Rasenbleiche beruht auf seiner Gegenwart.

**Nachweis.** Am leichtesten erkennt man es mittels der Chromsäure, die damit eine intensiv blaue, in Äther lösliche Verbindung bildet. Zu dem Zwecke säuert man in einer Proberöhre die zu untersuchende Flüssigkeit mit Schwefelsäure an, überschichtet sie mit Äther und setzt einen Tropfen einer verdünnten Kaliumdichromatlösung hinzu; beim Umschütteln färbt sich der Äther intensiv blau.

**Verbrennung.** Die Vereinigung der Elemente mit Sauerstoff geht, wie wir bereits gesehen haben, meistens unter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich; wir nennen daher einen derartigen Vorgang eine Verbrennung und zwar eine Verbrennung im engern Sinne während jede chemische Vereinigung der anderen Elemente, die mit Licht- und Wärmeentwicklung verbunden ist, eine Verbrennung im weitern Sinne heißt. Die Verbrennungen im engern Sinne sind daher direkte Oxydationserscheinungen, zu denen auch alle jene Prozesse gehören, die wir im gewöhnlichen Leben als Verbrennungen bezeichnen, wie die von Holz, Kohle, Gas, Öl usw. Zu den Verbrennungen im weitern Sinne werden dann die später zu besprechenden Vereinigungen mancher Elemente, wie Wasserstoff, Arsen,

Antimon, Phosphor und Natrium mit Chlor gehören, da hierbei auch eine Licht- und Wärmeentwicklung auftritt.

Wir sahen bei den Oxydationsversuchen, daß es notwendig war, die betreffenden Stoffe zuerst bis zu einem gewissen Grade zu erhitzen, damit sie sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung vereinigen. Der Grad dieser Erhitzung heißt die Entzündungstemperatur des betreffenden Stoffes. Diese ist für verschiedene Stoffe auch verschieden; so entzündet sich Phosphor bei  $60^{\circ}$  C., Schwefel bei  $260^{\circ}$  C. Nur wenige Stoffe vereinigen sich ohne äußere Wärmezufuhr mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung, wie z. B. frisch reduziertes, fein verteiltes Eisen; solche Stoffe nennt man Pyrophore oder Feuerträger.

Ebenso ist die bei der Oxydation verschiedener Stoffe erzeugte Wärmemenge und die dadurch bedingte Temperatur — Verbrennungstemperatur — verschieden; sie ist in der Regel höher als die Entzündungstemperatur.

Wenn nun einem brennenden Körper die Sauerstoffzufuhr abgeschnitten oder durch irgend ein Mittel so viel Wärme entzogen wird, daß seine Temperatur unter dessen Entzündungstemperatur sinkt, so wird er sicher aufhören zu brennen (Feuerlöschen mittels Extinkteurs oder Wassers).

Das Verbrennen der Körper geschieht entweder mit Flamme — Holz, Leuchtgas, Wasserstoff — oder ohne Flamme — reiner Kohlenstoff, Eisen; in diesem Falle sagt man, sie erglühen. Die Flamme selbst ist ein brennendes Gas; dies sieht man sehr gut, wenn man ein Stückchen Holz so lange über den Zylinder einer brennenden Lampe hält, bis das durch die Wärme aus dem Holz erzeugte Gas oberhalb des Holzes zu brennen anfängt. Jene Körper, die nicht an und für sich gasförmig sind, oder die bei der Verbrennungstemperatur sich nicht in Gase verwandeln, bezw. nicht gasförmige Zersetzungsprodukte liefern, können nicht mit einer Flamme verbrennen, sondern bloß erglühen.

Die Flamme ist entweder leuchtend, z. B. die Magnesiumflamme, oder nicht leuchtend, wie die Wasserstoffflamme. Das Leuchten der Flamme wird hauptsächlich durch nichtflüchtige, in der Flamme fein verteilte, weißglühende Substanzen hervorgebracht; bei den gewöhnlichen Beleuchtungsflammen bewirkt dies der fein verteilte Kohlenstoff, bei der Magnesiumflamme das als Verbrennungsprodukt entstandene Magnesiumoxyd.

Mit den Verbrennungen im engern Sinne sind dann noch die stillen Verbrennungen, zu denen die Atmung der Menschen und Tiere und die Verwesung organischer Stoffe gehören, verwandt. Auch sie sind Oxydationsprozesse, die mit Wärmeentwicklung verbunden sind, allein sie gehen viel langsamer vor sich, so daß es nicht zu jener Temperaturerhöhung kommt, wodurch eine Lichterscheinung hervorgerufen wird.

**Stöchiometrische Gesetze.** (Wiederhole die bei der Elektrolyse des angesäuerten Wassers ermittelten stöchiometrischen Gesetze!) Bei der Bildung der Oxyde haben wir wieder Gelegenheit, einige Gesetzmäßigkeiten bei chemischen Prozessen kennen zu lernen.

In erster Linie können wir mit Hilfe der Wage die Beobachtung machen, daß stets nur ganz bestimmte Gewichtsmengen von Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff, Magnesium und Eisen sich mit ganz bestimmten Gewichtsmengen Sauerstoff zu den betreffenden Oxyden vereinigen und daß das Gewicht der entstandenen Oxyde gleich ist der Summe der Gewichtsmengen des Sauerstoffs und jenes Elements, das sich mit ihm zum Oxyd vereinigt hat. Diese zwei Gesetzmäßigkeiten nennen wir das **Gesetz der konstanten Gewichtsverhältnisse** und das **Gesetz der Erhaltung der Menge der Materie**.

Das erste lautet: die Elemente vereinigen sich nur nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen zu chemischen Verbindungen.

Das zweite sagt uns: das Gewicht einer chemischen Verbindung ist gleich der Summe der Gewichtsmengen ihrer Bestandteile, oder mit anderen Worten: bei einem chemischen Prozesse wird an Masse nichts gewonnen und nichts verloren.

Diese zwei Gesetze bestätigt uns auch der Versuch über die Synthese des Wassers (Seite 20), wenn man die Gewichte der hiebei verwendeten Gasvolumina und das Gewicht des entstandenen Wasserdampfes berücksichtigt.

Die Synthese des Wassers macht uns aber noch mit einer andern Gesetzmäßigkeit der chemischen Vorgänge bekannt. Wir sehen nämlich, daß stets ganz bestimmte Volumina von gasförmigen Stoffen sich miteinander vereinigen, in unserm Falle 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff. Wir erhärten diese Gesetzmäßigkeit noch dadurch, indem wir den Versuch in der Weise wiederholen, daß wir einmal etwas

mehr Wasserstoff nehmen, als das doppelte Volumen des Sauerstoffs beträgt, und ein andermal mehr Sauerstoff, als das halbe Volumen des Wasserstoffs ausmacht. Im ersten Falle bleibt uns nach der Vereinigung der Gase so viel freier Wasserstoff übrig, als wir zu viel genommen hatten, das zweitemal so viel freier Sauerstoff, als von diesem zu viel in die Röhre gebracht wurde. Das Wasserdampfvolumen wird daher scheinbar zu groß ausfallen, weil entweder noch freier Wasserstoff oder Sauerstoff beigemischt ist.

Wir nennen diese Gesetzmäßigkeit **das Gesetz der konstanten Volumverhältnisse** und sagen: Alle gasförmigen Elemente vereinigen sich nur nach ganz bestimmten Volumverhältnissen.

**Wertigkeit der Elemente.** Bei der Synthese des Wassers machten wir die Beobachtung, daß aus 2 Raumteilen Wasserstoff und 1 Raumteil Sauerstoff 2 Raumteile Wasserdampf entstanden. Nach der Hypothese von Avogadro müssen daher ebensoviele Wasserdampfmoleküle entstanden sein, als Wasserstoffmoleküle vorhanden waren. Dementsprechend können daher in einem Wasserdampfmolekül bloß ein Molekül Wasserstoff und ein halbes Molekül oder ein Atom Sauerstoff enthalten sein, woraus wir schließen müssen, daß das Sauerstoffmolekül aus wenigstens zwei Atomen bestehe.

Die Aneinanderlagerung oder Verbindung der 2 Wasserstoffatome mit 1 Sauerstoffatom erklären wir uns in der Weise, daß wir dem Sauerstoffatom eine zweimal so große bindende Kraft zuerkennen als dem Wasserstoffatom, und wir versinnlichen uns die Zusammensetzung des Wassermoleküls durch das nachfolgende Schema:  $\text{(H)} - \text{(O)} - \text{(H)}$ .

Wenn wir daher dem Wasserstoffatom **eine** Bindungseinheit zuerkennen, so muß das Sauerstoffatom **zwei** solcher Bindungseinheiten besitzen. Nennen wir nun das Wasserstoffatom, dem wir nur eine Bindungseinheit zuerkennen, **einwertig**, so muß das Sauerstoffatom als **zweiwertig** bezeichnet werden.

Die Größe der atombindenden Kraft eines Elements nennt man seine chemische Valenz oder Wertigkeit.

Sie wird durch die Anzahl der Wasserstoffatome gemessen, die ein Atom des betreffenden Elements binden oder vertreten kann. Dementsprechend unterscheidet man einwertige oder monovalente, zweiwertige oder bivalente, dreiwertige oder trivalente, vierwertige oder tetravalente bis achtwertige oder oktovalente Elemente. Die Wertigkeit der Elemente ist aber nicht

konstant, sie kann sich vielmehr ändern, so z. B. beim Schwefel, dessen Atom zwei-, vier- und sechswertig auftreten kann, wie man aus den Formeln  $\overset{\text{II}}{\text{SH}_2}$ ,  $\overset{\text{IV}}{\text{SO}_2}$  und  $\overset{\text{VI}}{\text{SO}_3}$  ersieht.

**Gesetz der multiplen Proportionen** von Dalton\*). Wir haben seinerzeit gehört, daß sich die Elemente nur nach ganz bestimmten, unabänderlichen Gewichtsverhältnissen miteinander zu einer und derselben Verbindung vereinigen. Nun lernten wir aber zwei Verbindungen des Wasserstoffs mit Sauerstoff kennen; in der einen finden wir mit 2 G. T. Wasserstoff stets 16 G. T. Sauerstoff, in der zweiten aber mit derselben Gewichtsmenge Wasserstoff 2 mal 16 oder 32 G. T. Sauerstoff verbunden. Diese Erscheinung lehrt uns, daß zwei Elemente unter verschiedenen Bedingungen sich in mehr als einem Gewichtsverhältnisse zu verschiedenen Verbindungen vereinigen können und daß bei gleichbleibender Menge des ersten Elements die untereinander verschiedenen Gewichtsmengen des zweiten zueinander in einem einfachen Verhältnisse stehen. Diese Gesetzmäßigkeit nennt man das Gesetz der multiplen Proportionen von Dalton.

**Einteilung der Oxyde.** Die bei der Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel, Natrium und Magnesium im Sauerstoff erhaltenen Verbindungen nennen wir Oxyde. Es ist dies das Wasserstoffoxyd oder Wasser, das Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd, Natriumoxyd und Magnesiumoxyd, deren Bildung wir durch die folgenden Reaktionsgleichungen ausdrücken:  $\text{H}_2 + \text{O} = \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ ;  $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$ ;  $\text{Na}_2 + \text{O} = \text{Na}_2\text{O}$ ;  $\text{Mg} + \text{O} = \text{MgO}$ .

(Erkläre diese Reaktionsgleichungen!)

Die 4 letztgenannten Oxyde können wir in Wasser mehr oder weniger vollständig lösen und ihre Lösungen auf ihr Verhalten zu Lackmuspapier prüfen. Dabei beobachten wir, daß die Lösung des Kohlendioxyds und des Schwefeldioxyds blaues Lackmuspapier **rot**, die des Natrium- und Magnesiumoxyds hingegen rotes Lackmuspapier **blau** färbt, während das reine Wasser weder die Farbe des blauen noch die des roten Lackmuspapiers verändert.

Die erstgenannten Oxyde bilden mit Wasser sauer reagierende Verbindungen und werden daher **säurebildende Oxyde** genannt.

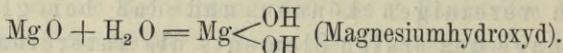
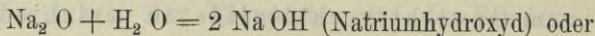
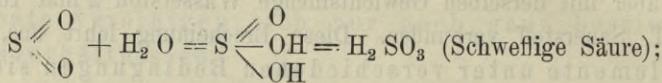
Das Natrium- und Magnesiumoxyd bilden hingegen mit Wasser basisch oder alkalisch reagierende Verbindungen und sie heißen

(\* Dalton, ein englischer Physiker und Chemiker, entdeckte dieses Gesetz 1807.

deshalb **basenbildende Oxyde**, während das Wasserstoffoxyd zu den **indifferenten Oxyden** gehört.

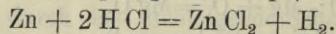
*Begriff Säure, Base und Salz.*

Die Vereinigung der Oxyde mit Wasser zu sauerstoffhaltigen Säuren oder Basen ist in der Weise aufzufassen, daß aus einem Sauerstoffatom des säure- oder basenbildenden Oxyds und aus einem Molekül Wasser sich zwei einwertige Wasserreste — OH, Hydroxyl genannt, bilden, die statt dieses Sauerstoffatoms in das säure-, bezw. basenbildende Oxyd eintreten:



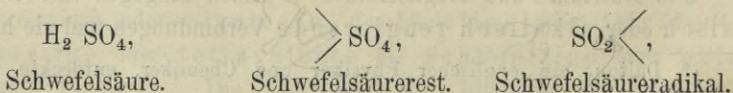
Säure. Außer den sauerstoffhaltigen oder Oxysäuren gibt es auch sauerstofffreie Säuren. Sie bestehen aus Wasserstoff und einem andern Metalloid, wie Fluor, Chlor, Brom, Jod oder Schwefel: es sind dies die reinen Wasserstoffsäuren.

Beiden Säurearten kommt das gemeinsame Merkmal zu, daß sie wasserstoffhaltige Verbindungen sind, die, wenn sie in Wasser löslich sind, einen sauren Geschmack haben, blaue Lackmustinktur rot färben und in denen der Wasserstoff ganz oder teilweise durch Metalle vertreten werden kann, wodurch dann Salze entstehen:



Nach der Anzahl der Wasserstoffatome, die in einer Säure überhaupt vorkommen, teilt man sie in mono-, di-, tri- und tetrahydriche ein; nach der Anzahl der durch Metalle vertretbaren oder basischen Wasserstoffatome unterscheidet man ein-, zwei-, drei- und vierbasische Säuren. Bei den Oxysäuren kann bloß der in den Hydroxylen enthaltene Wasserstoff durch Metalle vertreten werden.

Die mit dem basischen Wasserstoff verbundene Atomgruppe einer Säure nennt man den Säurerest, die mit den Hydroxylen verbundene Atomgruppe das Säureradikal; z. B.:



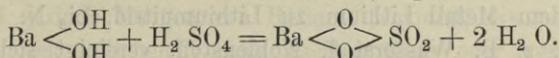
Bei den reinen Wasserstoffsäuren decken sich beide Begriffe.

Das säurebildende Oxyd nennt man auch das Säureanhydrid (Säure ohne Wasser).

Base. Die Basen sind auch wasserstoffhaltige Verbindungen, die, falls sie sich im Wasser lösen, rote Lackmustinktur blau färben und meistens einen laugenhaften Geschmack besitzen.

Nach der Anzahl der Hydroxyle unterscheidet man mono-, di- und polyhydrische oder ein-, zwei- und mehrsaurige Basen.

Die Hydroxyle der Basen können durch Säurereste, beziehungsweise die Hydroxylwasserstoffatome der Basen durch Säureradikale vertreten werden, wodurch wieder Salze entstehen; z. B.:



Salz. Das Salz kann man daher als eine Verbindung ansehen, die entweder aus einer Säure entstanden ist, in der ein Metall den basischen Wasserstoff ganz oder teilweise vertreten hat, oder aber aus einer Base, in der die Hydroxyle durch Säurereste, bzw. die Hydroxylwasserstoffatome durch Säureradikale ganz oder teilweise vertreten wurden.

Dementsprechend gibt es neutrale, saure und basische Salze, z. B.  $\text{Na}_2 \text{SO}_4$ ,  $\text{NaHSO}_4$  und  $\text{Bi}(\text{OH})_2 \text{NO}_3$ .

Erkläre an den drei Beispielen den Begriff normales, saures und basisches Salz! Wiederhole die bekannten stöchiometrischen Gesetze! Erkläre die Begriffe Allotropie und Katalyse! Gib die Arten der Oxyde an! Worin besteht das Wesen der Verbrennung im engern Sinne und was versteht man unter Verwesung?

### 3. Stickstoff oder Nitrogenium\*); N = 13.93.

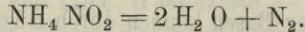
Vorkommen. Der Stickstoff kommt im freien Zustande in der atmosphärischen Luft vor, die 78.1 Volumprocente davon enthält; ferner findet er sich chemisch gebunden im Ammoniak und seinen Verbindungen, in den Nitraten und in vielen Verbindungen des Tier- und Pflanzenreichs.

Darstellung. Gewöhnlich stellt man ihn dar, indem man der durch Natronkalk gereinigten Luft dadurch den Sauerstoff entzieht,

\*) nitrum = Salpeter. Als Entdecker des Stickstoffs kann Rutherford (1772) angesehen werden, obgleich auch Priestley zur gleichen Zeit den Stickstoff aus der atmosphärischen Luft durch glühende Kohle gewonnen hatte.

daß man sie über glühendes Kupfer leitet (Versuch). Auch durch Verbrennen von Phosphor oder Alkohol in einem abgeschlossenen Luftvolumen kann man Stickstoff erhalten (Versuch). Der atmosphärische Stickstoff ist jedoch nicht chemisch rein, sondern enthält noch ungefähr ein Volumprozent **Argon**<sup>\*</sup>).

Chemisch reinen Stickstoff erhält man durch Erhitzen von Ammoniumnitrit,  $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_2$ , das dabei in Wasser und Stickstoff zerfällt (Versuch):



**Eigenschaften.** Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, das den anderen Elementen gegenüber sich bei gewöhnlicher Temperatur indifferent verhält; es vereinigt sich bei dieser nur mit dem Metall Lithium zu Lithiumnitrid,  $\text{Li}_3 \text{N}$ . Mit anderen Elementen, z. B. Wasserstoff, Kohlenstoff, vereinigt sich der Stickstoff nur im Entstehungszustande (Bildung von Ammoniak, Cyangas), mit anderen, z. B. Magnesium, Bor, nur bei höherer Temperatur. Er unterhält das Atmen und Brennen nicht und brennt auch selbst nicht; in Wasser ist er noch weniger löslich als der Sauerstoff (1 l Wasser löst bei 10° C. bloß 16·1 cm<sup>3</sup> Stickstoff). Durch Abkühlung bei entsprechendem Druck kann der Stickstoff zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden; seine kritische Temperatur liegt bei — 146° C. und sein kritischer Druck beträgt 35 Atmosphären. Ein Liter atmosphärischen Stickstoffs wiegt 1·2562 g, während das Litergewicht des chemisch reinen Stickstoffs bloß 1·2521 g beträgt.

#### *Atmosphärische Luft.*

**Zusammensetzung.** Die Luft ist ein Gemenge von rund 21 Raumteilen Sauerstoff, 78·1 Raumteilen Stickstoff und 0·9 Raumteilen Argon.

Daß die Luft ein Gemenge ist, beweisen folgende Tatsachen:

1. Tritt beim Vermengen des Stickstoffs und Sauerstoffs in jenem Verhältnis, in dem beide in der Luft vorkommen, weder eine Temperatur- noch eine Volumveränderung ein, welche Erscheinung bei der Vereinigung zwei ungleicher Raumteile verschiedener Gase zu einer chemischen Verbindung immer beobachtet werden kann.

2. Es entspricht weder das gefundene Raum- noch das diesem entsprechende Gewichtsverhältnis (23:77) der zwei Elemente jenen

<sup>\*</sup>) Das Argon wurde von Lord Rayleigh, geb. 1842, Prof. der Physik, und Ramsay, geb. 1852, Prof. der Chemie in London, im Jahre 1894 entdeckt und dargestellt, indem sie atmosphärischen Stickstoff durch erhitzte Röhren leiteten, in denen sich Magnesium befand.

Verhältniszahlen, die bei den bekannten Stickstoffsauerstoffverbindungen beobachtet werden.

3. Die im Wasser aufgelöste Luft enthält 34·9 Volumprocente Sauerstoff und bloß 65·1 Volumprocente Stickstoff; sie ist also sauerstoffreicher. (Dies erklärt sich aus der größeren Löslichkeit des Sauerstoffs im Wasser). Diese Erscheinung wäre nicht möglich, wenn die Luft eine chemische Verbindung der zwei Elemente N und O wäre.

4. Bleibt beim Verdampfen der flüssigen Luft nahezu reiner Sauerstoff zurück, wenn die Temperatur unter  $-180^{\circ}$  C. gehalten wird, da der Stickstoff bei tieferer Temperatur (bei  $-194^{\circ}$  C.) verdampft als der Sauerstoff (bei  $-180^{\circ}$  C.).

Außer den genannten drei Bestandteilen enthält die Luft stets noch äußerst geringe Mengen von Helium, Krypton, Neon und Xenon und je nach den örtlichen Verhältnissen größere oder geringere Beimengungen von Wasserdampf, Kohlendioxyd, Ammoniak und Staubtheilchen aus allen drei Naturreichen, hie und da auch Ozon und Wasserstoffsuroxyd, namentlich nach heftigen Gewittern.

Eigenschaften. Die Luft ist ein farbloses Gasmengenge und im trockenen Zustande ein schlechter Wärme- und Elektrizitätsleiter; sie ist 14·43 mal schwerer als Wasserstoff und 773 mal leichter als Wasser, denn 1 Liter trockener Luft wiegt unter Normalverhältnissen 1·293 g. Bei niedriger Temperatur (ihre kritische Temperatur liegt bei  $-140^{\circ}$  C.) läßt sie sich zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bereits bei  $-191^{\circ}$  C. siedet und sich nur in offenen Gefäßen aufbewahren läßt. Hierzu eignen sich besonders die Dewar-Weinholdschen doppelwandigen Gefäße, Fig. 5., deren Hohlmantel

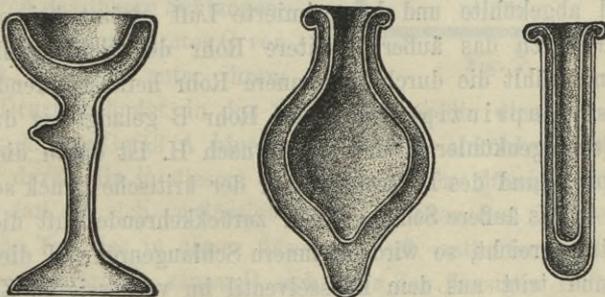


Fig. 5.

zur Verminderung der Wärmeleitung vollkommen luftleer gemacht ist. Um auch die Wärmestrahlung so viel als möglich abzuhalten, wird die Innenwand des äußern Gefäßes mit einem Silberbelag versehen.

Zur Verflüssigung der Luft benutzt C. Linde den in Fig. 6 abgebildeten Apparat. Bei A wird die atmosphärische Luft, die durch ein Ventil, das in der Zeichnung fehlt, einströmt, durch die Saug- und Druckpumpe C angesogen und zunächst in den Schlangenkühler R, der

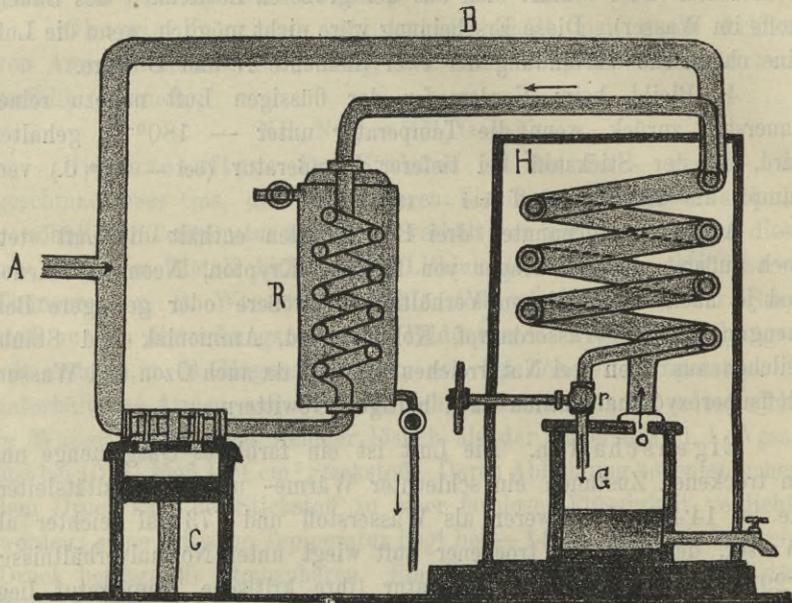


Fig. 6.

von kaltem Wasser umspült wird, gepumpt. Von da aus gelangt sie in das innere, engere Rohr des zweiten Schlangenkühlers H, passiert bei r das Drosselventil und kommt in den Rezipienten G. Die entsprechend abgekühlte und komprimierte Luft strömt bei o aus dem Gefäße G durch das äußere, weitere Rohr des Schlangenkühlers H hinauf und kühlt die durch das innere Rohr herabströmende Luft ab (Gegenstromprinzip). Durch das Rohr B gelangt sie dann wieder in den Schlangenkühler R und weiter nach H. Ist durch die Wirkung der Pumpe C und des Drosselventils r der kritische Druck sowie durch die bei o in das äußere Schlangenrohr zurückkehrende Luft die kritische Temperatur erreicht, so wird im innern Schlangenrohr H die Luft verflüssigt und tritt aus dem Drosselventil im verflüssigten Zustande in den Rezipienten G. Ein Teil der verflüssigten Luft kehrt im gasförmigen Zustande wieder bei o durch das äußere Schlangenrohr zurück, während der größere Teil im flüssigen Zustande im Gefäße G bleibt und in Dewarsche Gefäße abgelassen werden kann. Wegen des gleichzeitig verdichteten, in der atmosphärischen Luft enthaltenen Kohlen-

dioxyds erscheint die verflüssigte Luft milchig getrübt und muß durch Filtrieren vom festen Kohlendioxyd befreit werden.

Linde hat auch einen Apparat konstruiert, der zur Trennung des Stickstoffs und Sauerstoffs aus der verflüssigten Luft dient und in Fig. 7 abgebildet ist. Das Gefäß A, in dessen Boden sich mehrere unter offene, oben geschlossene kupferne Röhren befinden, ist luftdicht mit dem Gefäße B verbunden. Durch e wird zunächst verflüssigte Luft in das Gefäß A strömen gelassen. Da

sich diese hier unter den eben herrschenden Temperatur- und Druckverhältnissen befindet, entweicht in erster Linie der bei  $-194^{\circ}$  C. siedende Stickstoff durch das äußere Schlangenrohr des Gegenstromapparates G und kann bei n mittels Kompressoren in Stahlbomben gefüllt werden. Ist nahezu aller Stickstoff entwichen, so beginnt der bei  $-180^{\circ}$  C. siedende Sauerstoff an demselben Wege aus dem Gefäße A zu entweichen und kann bei o in gleicher Weise wie der Stickstoff, nachdem man die Öffnung bei n geschlossen hat, in Stahlbomben gefüllt werden. Ist A von e aus mit flüssiger Luft entsprechend gefüllt, so wird durch das innere Schlangenrohr des Gegenstromapparates G von a aus Luft, die sich unter ihrem

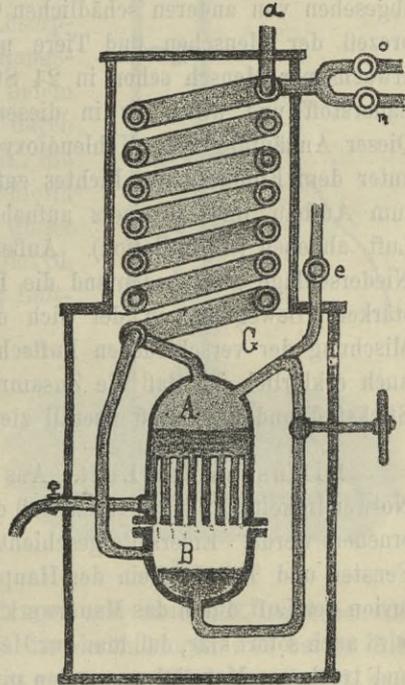


Fig. 7.

kritischen Druck befindet, in das Gefäß B gepreßt; diese wird in den Röhren, die in das Gefäß A hineinragen und die abkühlende Oberfläche vergrößern, durch die in diesem Gefäße befindliche flüssige Luft derart abgekühlt, daß sie sich verflüssigt und am Boden des Gefäßes B ansammelt. Ein Teil des in dieser flüssigen Luft enthaltenen Stickstoffs wird wieder gasförmig, sammelt sich über der flüssigen Luft an und drückt diese bei dem geöffneten Ventil e wieder in das Gefäß A. Allfällige Verluste an flüssiger Luft können dann durch Zufießenlassen von e aus ersetzt werden.

Bedeutung der Luft für den Lebensprozeß. Während der Stickstoff der atmosphärischen Luft hauptsächlich als Verdün-

nungsmittel des atmosphärischen Sauerstoffs dient und eine allzuenergische Oxydation verhindert, ist der Sauerstoff der Luft zur Atmung, Verbrennung und Verwesung unbedingt notwendig. Dieser wird der Luft bei den vorgenannten Prozessen entzogen und ihr zum Teil als Wasserdampf, hauptsächlich aber als Kohlendioxyd von den Menschen und Tieren wieder zugeführt. Wären nur solche Lebewesen auf der Welt, so müßte die Luft bald derart mit Kohlendioxyd, abgesehen von anderen schädlichen Gasen, erfüllt sein, daß der Lebensprozeß der Menschen und Tiere unmöglich wäre; braucht doch ein erwachsener Mensch schon in 24 Stunden  $\frac{3}{4}$  kg oder mehr als  $0.5 \text{ m}^3$  Sauerstoff und atmet er in dieser Zeit  $542.4 \text{ l}$  Kohlendioxyd aus. Dieser Anhäufung von Kohlendioxyd wirken die grünen Pflanzen unter dem Einflusse des Lichtes entgegen, indem sie das Kohlendioxyd zum Aufbau ihres Körpers aufnehmen und dafür Sauerstoff an die Luft abgeben (Assimilation). Außerdem reinigen die atmosphärischen Niederschläge ganz bedeutend die Luft und auch die schwächere oder stärkere Bewegung, in der sich die Luft stets befindet, trägt zur Mischung der verschiedenen Luftschichten entschieden bei, weshalb es auch erklärlich ist, daß die Zusammensetzung der Luft in Bezug auf Stickstoff und Sauerstoff überall ziemlich konstant gefunden wird.

**Diffusion der Luft.** Aus dem vorher Gesagten ergibt sich die Notwendigkeit, dafür zu sorgen, daß die Luft in unseren Wohnräumen stets erneuert werde. Einerseits geschieht dies wohl durch fleißiges Öffnen der Fenster und Türen, allein der Hauptsache nach muß dies durch die Diffusion der Luft durch das Mauerwerk der Wohnungen geschehen. Dadurch wird auch sofort klar, daß man zur Herstellung des Mauerwerks ein poröses und trockenes Material verwenden muß, zumal die im Baumaterial etwa enthaltene Feuchtigkeit den Durchgang der Luft verhindern würde. Feuchte Wohnungen sind daher schon aus diesem Grunde für den Menschen ungesund.

**Luftprüfung.** Will man die Güte der Luft eines Raumes beurteilen, so muß man in erster Linie den Gehalt an Sauerstoff bestimmen. Dabei ist selbstverständlich auch auf den Gehalt an Kohlendioxyd Rücksicht zu nehmen, vorausgesetzt, daß nicht andere schädliche Gase die Luft an einem Orte verderben; denn Luft, die im Liter über  $1 \text{ cm}^3$  Kohlendioxyd enthält, ist von nachteiligem Einfluß auf den Menschen. Am einfachsten kann man sich von dem Verhältnis des Sauerstoffs zum Stickstoff dadurch überzeugen, daß man in ein abgemessenes und durch Wasser abgesperrtes Luftvolumen mit Hilfe

eines Kupferdrahtes ein Stückchen blanken Phosphors bringt (Fig. 8) und durch 24 Stunden stehen läßt (Versuch). Der Phosphor verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft, während der Stickstoff zurückbleibt und nach Entfernung des Phosphors gemessen werden kann.

Das Kohlendioxyd und der Wasserdampf werden am besten durch Absorption mittels Kaliumhydroxyds, beziehungsweise Kalziumchlorids bestimmt, indem man ein bestimmtes Luftvolumen durch gewogene Glasröhren streichen läßt, die mit Kaliumhydroxyd, bzw. Kalziumchlorid gefüllt sind. Die Gewichtszunahme dieser Röhren gibt den Gehalt an Kohlendioxyd, bzw. an Wasserdampf im gemessenen Luftvolumen an (Versuch).

#### **Verbindungen des Stickstoffs.**

Der Stickstoff bildet mit den früher besprochenen Elementen drei Arten von Verbindungen:

1. Die Verbindungen mit Wasserstoff, z. B. das Ammoniak,  $\text{NH}_3$ , und die Stickstoffwasserstoffsäure,  $\text{HN}_3$ ; 2. die Verbindungen mit Sauerstoff, zu denen die Stickstoffoxyde gehören, und 3. die Verbindungen mit beiden Elementen, zu denen man die Salpetersäure,  $\text{HNO}_3$ , und die salpetrige Säure,  $\text{HNO}_2$ , zählt.

Da die Salpetersäure in ihren Salzen in großen Mengen in der Natur vorkommt und gewissermaßen den Ausgangspunkt zur Darstellung der anderen Stickstoffverbindungen bildet, dürfte es zweckdienlich sein, die Salpetersäure zuerst zu betrachten.

### **1. Salpetersäure, $\text{HNO}_3$ oder $\text{NO}_2\cdot\text{OH}$ .**

Vorkommen und Bildungsweise. Das wichtigste Salz der Salpetersäure, das Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$ , findet sich in großen Mengen in der regenarmen Wüste Atakama als Mineral, das als Chilesalpeter die wichtigste Quelle zur Darstellung der Salpetersäure ist. In geringen Mengen bildet sie sich aus der atmosphärischen Luft, wenn durch diese, wie das bei Gewittern der Fall ist, der elektrische Funke

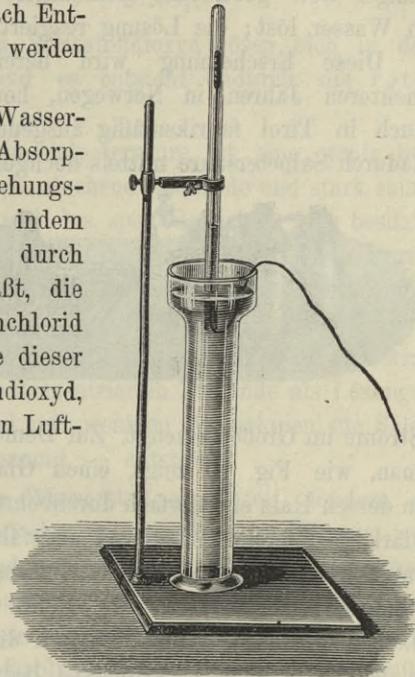


Fig. 8.

schlägt. (Der Vorgang kann mit Hilfe des in Fig. 9 abgebildeten Apparates gezeigt werden, indem man den elektrischen Funken durch trockene Luft schlagen läßt und die nach einiger Zeit gebildeten rotbraunen Dämpfe in Wasser löst; die Lösung reagiert sauer).

Diese Erscheinung wird bereits seit mehreren Jahren in Norwegen, heutzutage auch in Tirol fabriksmäßig ausgenutzt und dadurch Salpetersäure mittels hochgespannter

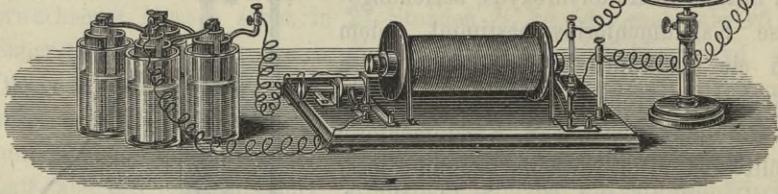


Fig. 9.

Ströme im Großen erzeugt. Zur Demonstration dieses Vorganges benutze man, wie Fig. 10 zeigt, einen Glasballon von ungefähr 5 l Inhalt, in dessen Hals ein vierfach durchbohrter Kork steckt, durch welchen zwei starke Kupferelektroden von ungefähr 5 mm im Durchmesser und zwei Gasleitungsröhren hindurchgehen. Durch die Röhre a wird Luft eingeblasen, während durch die Röhre b das entstandene Stickstoffoxyd, bezw. Stickstoffperoxyd in Absorptionsapparate strömt.

Darstellung. Außer durch das soeben erwähnte elektrotechnische Verfahren wird die Salpetersäure durch Einwirkung von Schwefelsäure auf das natürlich vorkommende Natriumnitrat unter mäßigem Erhitzen gewonnen (Versuch). Im Großbetriebe verwendet man dazu gußeiserne Zylinder, die mit einer Reihe von Steinzeugkrügen, in welchen die Salpetersäuredämpfe verdichtet werden, in Verbindung stehen. Der hiebei stattfindende Prozeß findet in der nachfolgenden Reaktionsgleichung seinen Ausdruck:

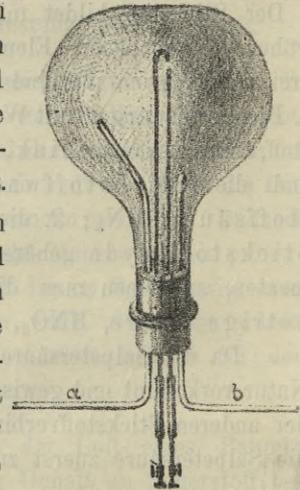
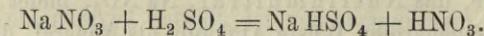
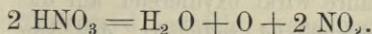


Fig. 10.



Das dabei erhaltene Natriumhydrosulfat wird zur Bereitung des normalen Natriumsulfats (siehe Seite 112!) verwendet

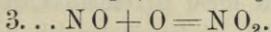
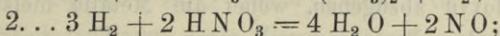
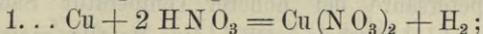
Wird bei der Darstellung der Salpetersäure die Temperatur zu sehr gesteigert, so zersetzt sich dadurch ein Teil der frei gewordenen Salpetersäure im Sinne der Reaktionsgleichung:



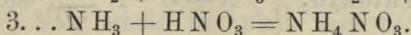
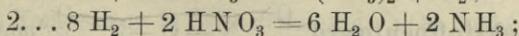
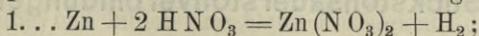
Die rotbraunen Dämpfe von Stickstoffdioxyd lösen sich in der unzersetzten Salpetersäure auf und es entsteht dadurch die rote, rauchende Salpetersäure.

Eigenschaften. Die reine Salpetersäure ist eine wenig beständige, farblose und sehr flüchtige, stechend riechende und stark saure Flüssigkeit, die bei 86° C. siedet und das spez. Gewicht 1.56 g besitzt; ihre Dämpfe bilden mit dem Wasserdampf der Luft weiße Nebel. Durch Wärme sowie durch direktes Sonnenlicht wird sie im Sinne der oben angeführten Reaktionsgleichung in Wasser, Sauerstoff und Stickstoffdioxyd zerlegt. Sie mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser und wird sowohl im verdünnten als auch im konzentrierten Zustande als Lösungsmittel für Metalle verwendet, wobei mit wenigen Ausnahmen die Salze der Salpetersäure — Nitrate genannt — entstehen.

Dabei wird aber häufig der Wasserstoff nicht frei, sondern er verbindet sich mit dem Sauerstoff der Salpetersäure zu Wasser, wodurch verschiedene Reduktionsprodukte entstehen. Zur Beobachtung dieser Reduktionserscheinungen übergießen wir zwei bekannte Metalle: Kupfer und Zink mit verdünnter Salpetersäure. Im ersten Falle sehen wir die Entwicklung eines farblosen Gases, das sich bei Luftzutritt intensiv braun färbt; diese Vorgänge können wir uns durch die nachfolgenden Reaktionsgleichungen erklären:



Im zweiten Falle können wir weder eine Wasserstoff- noch eine Stickstoffoxydentwicklung beobachten; es tritt hingegen eine Stickstoffwasserstoffverbindung, das Ammoniak, auf, das sich mit der überschüssigen Salpetersäure zu Ammoniumnitrat vereinigt:



Nachweis. Freie Salpetersäure erkennt man an den braunen Dämpfen, die bei der Einwirkung auf Kupfer auftreten, an dem Vermögen, blaue Indigolösung zu entfärben, oder viele organische Stoffe, wie Haut, Wolle, Federn, Kork, gelb zu färben (Versuch).

Um die gebundene Salpetersäure in ihren Salzen zu erkennen, muß sie zunächst durch Schwefelsäure freigemacht werden. Nachher überschichtet man die Flüssigkeit mit Eisenvitriollösung; die freigewordene Salpetersäure wirkt oxydierend auf das Ferrosulfat ein und wird hiebei zu Stickstoffoxyd reduziert, das von der überschüssigen Eisenvitriollösung unter Braunfärbung absorbiert wird (Versuch).

**Verwendung.** Wegen ihrer leichten Reduzierbarkeit wird sie in erster Linie als energisches Oxydationsmittel verwendet, so z. B. wird Antimon in Antimonoxyd übergeführt. Dann verwendet man sie zur Darstellung der salpetersauren Salze aus den Metallen und aus deren Oxyden, Hydroxyden, Sulfiden usw. Endlich verwendet man sie auch zum Nitrieren, d. h. zur Einführung der einwertigen Nitrogruppe —  $\text{NO}_2$  in verschiedene organische Verbindungen, z.B. zur Darstellung von Nitrobenzol oder künstlichem Bittermandelöl.

Da die Salpetersäure wohl Silber zu lösen, d. h. Silber in das lösliche Silbernitrat überzuführen, nicht aber Gold zu lösen vermag, heißt sie auch Scheidewasser und wird deshalb zur Trennung der genannten Metalle in ihren Legierungen benutzt.

**Salze der Salpetersäure.** Da die Salpetersäure nur eine Hydroxylgruppe, daher auch nur ein basisches Wasserstoffatom enthält, bildet sie nur eine Reihe von Salzen von der Formel  $\overset{\text{I}}{\text{M}}\text{NO}_3$ ,  $\overset{\text{II}}{\text{M}}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\overset{\text{III}}{\text{M}}(\text{NO}_3)_3$  usw. Die Nitate sind in Wasser mehr oder weniger leicht löslich und zeigen die Fähigkeit, ähnlich der freien Salpetersäure bei höherer Temperatur Sauerstoff, bezw. auch Stickstoffoxyd abzugeben, wobei die Metalle meist als Metalloxyde zurückbleiben.

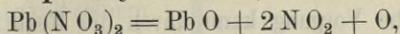
Auf der leichten Sauerstoffabgabe beruht auch die wichtigste Verwendung der Nitate als Oxydationsmittel.

## 2. Stickstoffsauerstoffverbindungen.

Das **Stickstoffpentoxyd**,  $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} - \text{O} - \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ , oder Salpetersäureanhydrid erhält man aus der Salpetersäure, indem man ihr mittels Phosphorpentoxyds die Elemente des Wassers entzieht:  $2\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_5$ , zu welchem Zwecke man das Gemenge der Destillation unterwirft und das Destillat in einer gut gekühlten Vorlage auf-

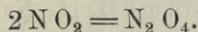
fängt. Es bildet sehr unbeständige, farblose rhombische Säulen, die bei 30° C. schmelzen und sich mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung zu Salpetersäure vereinigen.

Das **Stickstoffperoxyd** entsteht, wenn man Bleinitrat erhitzt:



in Form von rotbraunen Dämpfen. Leitet man die gasförmigen Zersetzungsprodukte (welche?) durch eine mit Eis und Kochsalz abgekühlte Vorlage, so verdichten sich die rotbraunen Dämpfe zu einer nahezu farblosen Flüssigkeit, während der frei gewordene Sauerstoff entweicht.

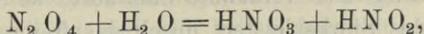
Die farblose Flüssigkeit hat die Zusammensetzung  $\text{N}_2 \text{O}_4$  und ist durch Polymerisation des rotbraunen Gases von der Zusammensetzung  $\text{N O}_2$  entstanden:



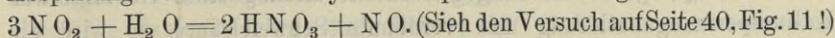
Die Zusammensetzung  $\text{N O}_2$  gilt aber für die rotbraunen Dämpfe erst bei einer Temperatur von 150° C. und darüber, während sie zwischen 0° und 150° C. aus den Verbindungen  $\text{N O}_2$  und  $\text{N}_2 \text{O}_4$  bestehen.

Demzufolge nennen wir die farblose Flüssigkeit von der Zusammensetzung  $\text{N}_2 \text{O}_4$  das **Stickstofftetroxyd**, die dunkelrotbraunen Dämpfe von der Zusammensetzung  $\text{N O}_2$  das **Stickstoffdioxyd** und die helleren rotbraunen Dämpfe von der Zusammensetzung  $x \text{N O}_2 + x' \text{N}_2 \text{O}_4$  das **Stickstoffperoxyd**.

Das **Stickstofftetroxyd** verwandelt sich auf Zusatz von eiskaltem Wasser in ein Gemenge von Salpetersäure und salpetriger Säure:



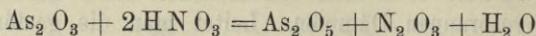
während das **Stickstoffdioxyd** beim Zusammentreffen mit Wasser unter Abspaltung von Stickstoffoxyd in Salpetersäure übergeführt wird:



Das **Stickstofftrioxyd**,  $\text{O} = \text{N} - \text{O} - \text{N} = \text{O}$ , oder das **Salpetrigsäureanhydrid** ist erst bei einer Temperatur unter — 21° C. beständig und bildet eine blaue Flüssigkeit, die sich oberhalb der genannten Temperatur in **Stickstoffdioxyd**,  $\text{N O}_2$ , und **Stickstoffoxyd**,  $\text{N O}$ , zersetzt. Man erhält es, wenn man Stücke von **Arsentrioxyd** mit Salpetersäure übergießt, das Gemenge erwärmt und das aus  $\text{N O}_2$  und  $\text{N O}$  bestehende rotbraune Dampfmenge durch zwei U-förmige Röhren leitet, von denen die erste durch Wasser von ungefähr + 8° C., die zweite durch eine aus Schnee und Kochsalz bestehende Kälte-

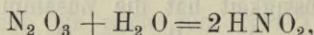
mischung abgekühlt wird. In der zweiten Röhre befindet sich dann das flüssige, blau gefärbte Stickstofftrioxyd, während sich in der ersten Röhre eine grünlich gefärbte Flüssigkeit verdichtet, die durch einige Tropfen Eiswasser in die blaue Flüssigkeit übergeführt werden kann.

Der chemische Vorgang kann durch die Reaktionsgleichung:



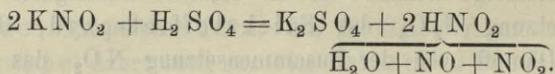
ausgedrückt werden. Das entstandene Wasser wird vom Arsenpentoxyd gebunden.

Mit Wasser vereinigt sich das Stickstofftrioxyd zur salpetrigen Säure:



die nur in wässriger Lösung bekannt ist. Unter ihren Salzen, den Nitriten, sind das Natriumnitrit,  $\text{NaNO}_2$ , das durch Erhitzen des Natriumnitrats unter Abgabe von Sauerstoff entsteht, und das Silbernitrit,  $\text{AgNO}_2$ , am wichtigsten.

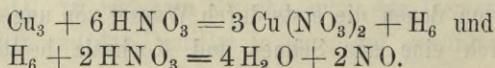
Die Nitrite werden durch verdünnte Säuren unter Entwicklung roter Dämpfe zersetzt, weil die frei werdende Säure bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser, Stickstoffoxyd und Stickstoffdioxyd zerfällt (Versuch):



Die salpetrige Säure wirkt im freien Zustande teils oxydierend, teils reduzierend. Diese Wirkungen zeigen folgende zwei Versuche.

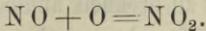
Setzt man zu der wässrigen Lösung eines Nitrits etwas Jodkalium, Stärkekleister und verdünnte Salzsäure, so kann man sofort die Blaufärbung des Stärkekleisters durch das frei gewordene Jod beobachten (Oxydation):  $2\text{KJ} + 2\text{NaNO}_2 + 2\text{HCl} = 2\text{NaCl} + 2\text{KOH} + 2\text{NO} + \text{J}_2$ ; gibt man hingegen zu der Lösung eines Nitrits etwas Kaliumpermanganatlösung und verdünnte Schwefelsäure, so wird die rote Permanganatlösung entfärbt (Reduktion):  $5\text{NaNO}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} + 5\text{NaNO}_3$ .

Das **Stickstoffoxyd**,  $\text{NO}$ , erhält man aus der Salpetersäure, wenn man diese im verdünnten Zustande zu Kupferspänen bringt (Versuch). Das Kupfer vertritt den Wasserstoff der Salpetersäure und dieser reduziert im Entstehungszustande die noch vorhandene Salpetersäure:



Eigenschaften. Das farblose Gas kann über Wasser aufgefangen werden. Von Eisenvitriollösung wird es unter Braunfärbung absorbiert; durch Erhitzen dieser Lösung erhält man es dann im chemisch reinen Zustande.

Vermengt man es mit seinem halben Volumen Sauerstoff, so verwandelt es sich unter Bildung von braunen Dämpfen in Stickstoffdioxyd:



Schüttelt man diese braunen Dämpfe mit durch Lackmus blau gefärbtem Wasser, so dringt dieses höher in den Ballon, Fig. 11, in dem sich die Dämpfe befanden, und färbt sich rot. Das übrig ge-

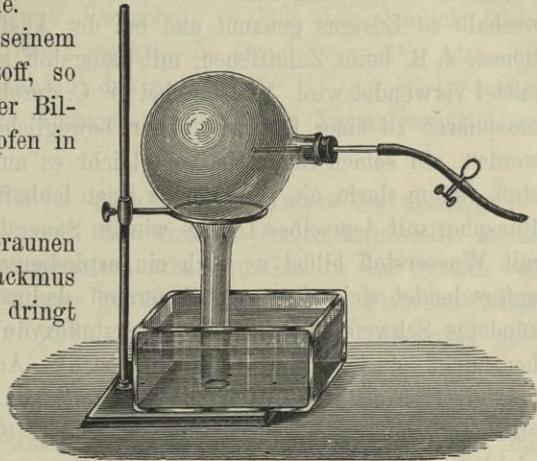
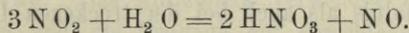


Fig. 11.

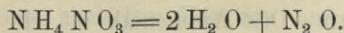
bliebene Volumen des nun wieder farblosen Gases ist kleiner als das ursprüngliche; es enthält aber nicht mehr Stickstoffdioxyd, sondern Stickstoffoxyd, da es auf Zutritt von Sauerstoff wieder braune Dämpfe bildet. Das Wasser hat also einen Teil des entstandenen Stickstoffdioxyds zu Salpetersäure gelöst:



Stickstoffoxyd unterhält das Brennen nicht (ein brennender Holzspan erlischt im Stickstoffoxyd), brennt jedoch, mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff gut gemischt, mit sehr hellem blauweißem Lichte, das sehr reich an chemisch wirksamen Strahlen ist (Versuch). Ein Gemenge von gleichen Raumteilen Stickstoffoxyd und Wasserstoff verbrennt ohne jede Explosion (Versuch). Bei  $-11^\circ \text{C}$ . konnte es durch einen Druck von 104 Atmosphären verflüssigt werden.

Das **Stickstoffoxydul**,  $\begin{array}{c} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{array} \text{O}$ , wird durch Erhitzen von Am-

moniumnitrat,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , gewonnen, das sich hiebei in Wasser und Stickstoffoxydul spaltet (Versuch):



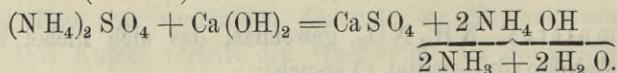
(Man achte auf das verschiedene Verhalten der Nitate: Blei-, Natrium- und Ammoniumnitrat beim Erhitzen!)

Eigenschaften. Das Stickstoffoxydul ist ein farb- und geruchloses Gas, das 1·52 mal schwerer als die Luft ist und sich in kaltem Wasser leichter löst als in warmem; es besitzt einen süßlichen Geschmack, erregt eingeatmet ein heiteres Gefühl und Bewußtlosigkeit, weshalb es Lustgas genannt und bei der Ausführung leichterer Operationen, z. B. beim Zahnziehen, mit Sauerstoff gemengt, als Betäubungsmittel verwendet wird. Es kann bei 0° C. durch einen Druck von 30 Atmosphären zu einer farblosen, sehr beweglichen Flüssigkeit verdichtet werden. In seinen Eigenschaften gleicht es auch teilweise dem Sauerstoff, indem darin ein glimmender Span lebhaft zu brennen anfängt und Phosphor mit demselben Glanze wie im Sauerstoff verbrennt (Versuche); mit Wasserstoff bildet es auch ein explodierendes Gemenge (Versuch), unterscheidet sich aber vom Sauerstoff dadurch, daß ein bloß angezündetes Schwefelstückchen im Stickstoffoxydul erlischt, wenn es vorher nicht stark erhitzt wurde (Versuch). Andererseits kann man die beiden Gase auch mit Hilfe des Stickstoffoxyds unterscheiden, da Sauerstoff mit diesem braune Dämpfe bildet, Stickstoffoxydul hingegen nicht (Versuch).

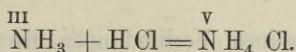
### 3. Stickstoffwasserstoffverbindungen.

Das **Ammoniak**,  $\text{NH}_3$ , entsteht durch direkte Vereinigung der Elemente Stickstoff und Wasserstoff im Entstehungszustande (Erhitzen eines Gemenges von Eisenfeile, Salpeter und Kaliumhydroxyd) und zwar sowohl bei der Fäulnis als auch bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen (Steinkohlen, Braunkohlen, Knochen). Deshalb kommt es im Leuchtgas vor und wird aus ihm durch Waschen mittels Wassers gewonnen. Das so erhaltene Gaswasser enthält das Ammoniak hauptsächlich als Ammoniumkarbonat.

Darstellung. Zu diesem Zwecke bringt man zum Gaswasser gebrannten Kalk, erhitzt dann das Gemenge und leitet das entweichende Gas in verdünnte Schwefelsäure, wodurch das Ammoniumsulfat entsteht. Aus diesem Salz kann dann reines Ammoniak dadurch erhalten werden, daß man es mit gelöschtem Kalk mischt und das Gemenge erhitzt (Versuch):



Eigenschaften. Das Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das basisch reagiert und unter Wärmeentwicklung sich direkt mit Säuren zu den Ammoniumsalzen vereinigt:



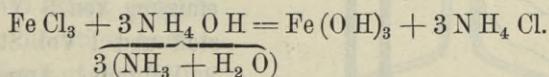
Von Wasser wird es unter Erwärmung begierig absorbiert (bei 15° C. 728 Vol. NH<sub>3</sub> von 1 Vol. H<sub>2</sub>O); für sich allein brennt es nicht, wohl aber mit Sauerstoff gemengt (Versuche); es läßt sich ziemlich leicht verflüssigen (bei gew. Temp. genügt ein Druck von 6½ Atm., bei gew. Luftdruck eine Abkühlung bis auf — 40° C.) und ist 0·586mal leichter als Luft; 1 Liter Ammoniak wiegt unter Normalverhältnissen 0·76 193 g.

Seine Lösung in Wasser ist unter dem Namen Salmiakgeist oder Ätzammoniak bekannt. Sie wird im Großen dargestellt, indem man das aus den Ammoniumsalzen erhaltene Gas in ein System von gut gekühlten und mit Wasser gefüllten Woulffschen Flaschen leitet. Aus dieser Lösung kann durch Erhitzen das ganze Ammoniak ausgetrieben werden.

Ammoniak kann auch durch den Sauerstoff der Luft bei Gegenwart starker Basen zu Nitraten oxydiert werden, eine Eigenschaft, die die Bildung des Mauersalpeters in Viehställen und Aborten erklärt und die die Grundlage zur ungarischen Salpeterfabrikation gegeben hat. Den Prozeß kann man durch die Gleichung:

$2\text{NH}_3 + \text{CaCO}_3 + 4\text{O}_2 = \text{Ca(NO}_3)_2 + \text{CO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$   
ausdrücken.

Verwendung. Das Ammoniak verwendet man zur Neutralisation von Säuren und als Reagens auf verschiedene Metalle, indem es aus deren Salzlösungen das Metall als Metallhydroxyd fällt; zur Erklärung dieser Reaktion kann man statt des Ammoniaks und Wassers die allerdings noch nicht mit Bestimmtheit nachgewiesene Verbindung „Ammoniumhydroxyd“ in die Reaktionsgleichungen einsetzen:



Man benutzt es ferner als Reinigungsmittel, in der Färberei und in anderen Gewerben sowie zur Eiserzeugung in den Apparaten von Carré, da flüssiges Ammoniak beim Verdunsten sehr viel Wärme absorbiert.

Nachweis. Freies Ammoniak erkennt man an seinem stechenden Geruch, an seiner basischen Reaktion und an der Bildung von weißem Salmiakrauch mit Salzsäuregas. Das chemisch gebundene Ammoniak muß zuerst durch stärkere Basen — Alkali- oder Kal-

ziumhydroxyd — aus seinen Verbindungen freigemacht werden und kann dann an den erwähnten Reaktionen erkannt werden.

**Zusammensetzung.** Durch die Elektrolyse einer durch Kochsalz leitend gemachten konzentrierten Ammoniaklösung in dem in Fig. 12 abgebildeten Apparate erhalten wir an der Anode 1 Volumen Stickstoff und an der Kathode 3 Volumina Wasserstoff. Durch Wägung der Gasvolumina finden wir, daß das eine Volumen Stickstoff  $4\frac{2}{3}$  mal so viel wiegt als die drei Volumina Wasserstoff; daher verhalten sich die Gewichte der im Ammoniak miteinander verbundenen Wasserstoff- und Stickstoffmengen wie 3:14.

Durch die Zerlegung eines bestimmten Volumens trockenen Ammoniakgases in dem in Fig. 13 abgebildeten U-förmigen Eudiometer mittels des Induktionsfunken können wir auch einen Schluß auf die Verdichtung der Gasvolumina ziehen. Wir sehen, daß nach etwa 15 bis 20 Minuten lang andauernder Elektrolyse die ursprüngliche Gasmenge auf das doppelte Volumen gebracht wurde, welches

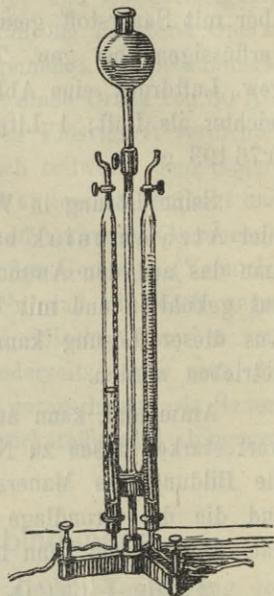


Fig. 12.

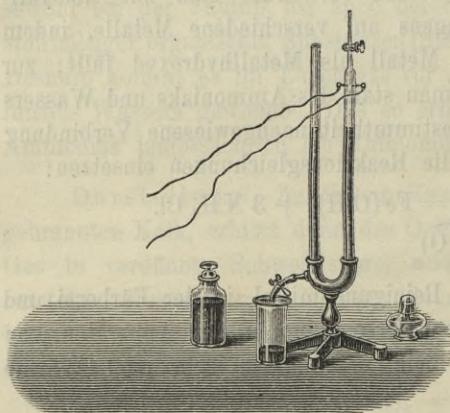


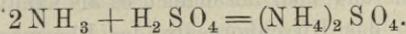
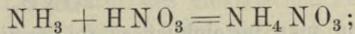
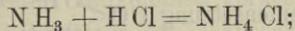
Fig. 13.

Gasvolumen nicht mehr die Eigenschaften des Ammoniaks besitzt, da es in seine Bestandteile gespalten wurde. Demzufolge müssen bei der Vereinigung von 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff nur 2 Volumina Ammoniak entstehen, d. h. das Ammoniak nimmt nur den halben Raum ein, den die sich zu Ammoniak vereinigenden Elemente Wasserstoff und Stickstoff im freien Zustande erfüllen.

**Salze des Ammoniaks.** Diese entstehen allgemein, wenn man die verdünnte Säure durch Ammoniak neutralisiert. Hierbei entsteht aus einem Molekül Ammoniak und einem basischen Wasser-

stoffatom der betreffenden Säure die einwertige At. Gruppe —  $\text{NH}_4$ , Ammonium genannt, die zum Unterschied von Ammoniak das fünfwertige Stickstoffatom enthält; diese Ammoniumgruppen treten an die Stelle der basischen Wasserstoffatome der Säuren und bilden mit den Säureresten die Ammoniumsalze.

Auf die angeführte Weise kann man zunächst das Ammoniumchlorid, Ammoniumnitrat und Ammoniumsulfat darstellen. Die hiebei stattfindenden chemischen Vorgänge finden in den nachstehenden Reaktionsgleichungen ihren Ausdruck:



Die Ammoniumgruppe verhält sich ganz ähnlich wie die einwertigen Metalle und kann auch Metalle vertreten, beziehungsweise durch Metalle vertreten werden. Auf dieser Eigenschaft beruht eine technische Darstellung des Salmiaks oder Ammoniumchlorids.

Dieses wird durch Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumsulfat und Natriumchlorid in flachen, zugedeckten eisernen Kesseln erhalten:  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{NH}_4\text{Cl}$ .

Der hiebei entstandene Salmiak sublimiert und setzt sich am Deckel des Kessels an. Er ist in Wasser leicht löslich und schmeckt scharf salzig. Der Salmiak zeigt uns in ganz besonderer Weise jene Erscheinung, die man mit dem Namen „Dissoziation“ bezeichnet, d. h. er wird durch starkes Erhitzen in Ammoniak und Salzsäuregas zerlegt, die sich beim Sinken der Temperatur wieder zu Chlorammonium vereinigen. Zur Demonstration dieses Vorganges dient der in Fig. 14 abgebildete Apparat.

Der in der Röhre bei A befindliche Salmiak wird stark erhitzt; das leichter flüchtige Ammoniakgas diffundiert durch den unmittelbar neben dem Salmiak liegenden Asbestpfropfen nach dem Röhrchen b und färbt das darin befindliche rote Lackmuspapier blau, während das Salzsäuregas nach dem Röhrchen s streicht und dort das blaue Lackmuspapier rot färbt.

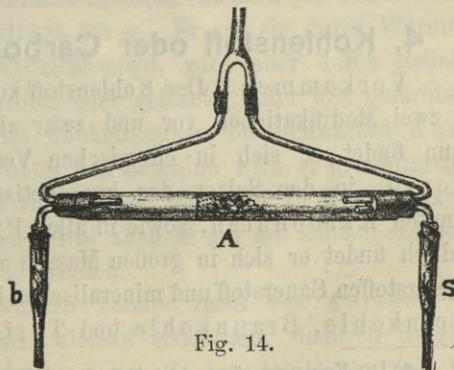
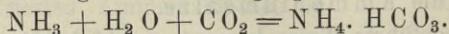


Fig. 14.

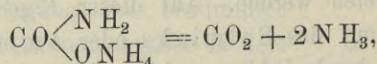
Läßt man die aus den Röhren b und s austretenden Gase zusammentreten, so entstehen wieder weiße Nebel von Salmiak.

Das Ammoniumkarbonat,  $(\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ , ist sehr unbeständig; dagegen ist das Ammoniumhydrokarbonat,  $\text{NH}_4 \cdot \text{HCO}_3$ , recht beständig; es entsteht durch Einleiten von Kohlendioxyd in konzentrierte Ammoniaklösung bis zur Sättigung:



Beim Erhitzen eines Gemenges von Ammoniumsulfat und Kalziumkarbonat entsteht ein weißes Sublimat, das sich als ein Gemenge von Ammoniumhydrokarbonat und karbaminsaurem\*) Ammonium erweist.

Diesem kann die Zusammensetzung  $\text{CO} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$  und  $\text{CO} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{ONH}_4 \end{matrix}$  zugesprochen werden und man bezeichnet es als käufliches Ammoniumkarbonat oder als das Hirschhornsalz der Pharmazeuten. Da das karbaminsaure Ammonium an der Luft nach und nach in Ammoniak und Kohlendioxyd zerfällt:



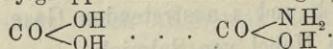
so riecht das käufliche Ammoniumkarbonat sehr stark nach Ammoniak.

Die **Stickstoffwasserstoffsäure**,  $\begin{matrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{matrix} \rangle \text{NH}$ , wurde 1890 von Th. Curtius entdeckt; sie zeigt uns die ringförmige Bindung der Stickstoffatome und bildet eine farblose, unangenehm stechend riechende und sehr leicht flüchtige Flüssigkeit, die bei  $37^\circ \text{C}$ . siedet, stark sauer reagiert, kristallisierte Salze bildet und wie diese sehr leicht explodiert. Sie gehört zu den reinen Wasserstoffsäuren; da sie nur ein durch Metalle ersetzbares Wasserstoffatom besitzt, ist sie eine einbasische Säure.

#### 4. Kohlenstoff oder Carbonium\*\*); $\text{C} = 11 \cdot 91$ .

Vorkommen. Der Kohlenstoff kommt in der Natur als Mineral in zwei Modifikationen vor und zwar als Diamant und Graphit; dann findet er sich in chemischen Verbindungen, so im Kohlendioxyd, in den Salzen der hypothetischen Kohlensäure, den sogenannten Karbonaten, sowie in allen Pflanzen- und Tierstoffen; endlich findet er sich in großen Massen angehäuft zugleich mit Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und mineralischen Bestandteilen als Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle und Torf.

\*) Die Karbaminsäure leitet man von der hypothetischen Kohlensäure durch Austausch einer Hydroxylgruppe durch die Amidogruppe  $\text{NH}_2$  ab:



\*\*\*) carbo = die Kohle.

Künstlich erhält man ihn, wenn ein organischer Stoff, z. B. Zucker, Stärke, bei Luftabschluß geglüht (trockene Destillation), oder ein kohlenstoffreicher Stoff (Holz, Kohlenarten) bei nicht genügendem Luftzutritt verbrannt wird; es ist dies der amorphe Kohlenstoff.

Demzufolge kann der Kohlenstoff in drei allotropen Zuständen auftreten und zwar als Diamant, Graphit und als amorpher Kohlenstoff.

**Eigenschaften.** Der Kohlenstoff bildet in allen drei Modifikationen einen festen, vollkommen geruch- und geschmacklosen Stoff, der sich bei der Temperatur des elektrischen Flammenbogens, d. i. bei ungefähr 3500° C., verflüchtigen läßt, welche Eigenschaft bei elektrischen Glühlampen, die durch eine große Anzahl von Brennstunden im Gebrauche waren, deutlich zu beobachten ist; ihre Glaswandungen haben sich infolge teilweiser Verdampfung des Kohlenfadens dunkel bis schwarz gefärbt. Unter Anwendung eines hohen Druckes kann er bei der genannten Temperatur auch geschmolzen werden. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er unlöslich, löst sich aber im geschmolzenen Eisen. Die einzelnen Modifikationen sind verschieden leicht, beziehungsweise schwer verbrennlich und liefern als Verbrennungsprodukt an der Luft oder in reinem Sauerstoffgas das Kohlendioxyd.

Der **Diamant** findet sich kristallisiert im Oktaëder, Triakisoktaëder und Hexakisoktaëder im angeschwemmten Lande, dem sogenannten Seifengebirge von Brasilien, Ostindien, Kapland und im Ural; er besitzt den 10. Härtegrad, das größte Lichtbrechungsvermögen und daher ein unnachahmbares Farbenspiel (Feuer), den höchsten Glanz (Diamantglanz) und eine vollkommene Spaltbarkeit nach den Flächen des Oktaëders; sein spez. Gew. beträgt 3.5 g. Er ist ein guter Wärmeleiter, leitet hingegen die Elektrizität nicht, wird aber durch Reiben elektrisch. Er ist entweder farblos oder gefärbt; unter den gefärbten Diamanten fallen besonders die dunkelbraunen bis schwarzen Karbonados auf. Durch Glühen unter Luftabschluß wird er graphitartig, während er bei Weißglut unter Zutritt von Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbrennt. Wegen seiner großen Härte kann er nur mit seinem eigenen Pulver (Diamantbord) geschliffen werden.

Künstliche Diamanten wurden bereits 1893 von Moissan\*), allerdings nur in mikroskopisch kleinen Kristallen, dadurch hergestellt, daß er den durch Verkohlung von Zucker gebildeten und in Eisen gelösten Kohlenstoff unter großem Druck auskristallisieren ließ.

\*) Henri Moissan, geb. 1852, gest. 1907 in Paris, war Professor der Chemie an der Pariser Universität.

Der **Graphit** kommt nur selten kristallisiert in dünnen hexagonalen Blättchen, meistens in dichten oder blättrig kristallinischen Massen im südlichen Böhmen, südwestl. von Krumau, im bayrischen Walde nördlich von Passau, auf Ceylon, in Sibirien und Kanada vor. Er besitzt eine schwarzgraue Farbe, Metallglanz und den 1. Härtegrad, weshalb er auf Papier abfärbt; sein spez. Gew. beträgt 1·8 bis 2·1 g. Der Graphit fühlt sich fettig an; im Gegensatz zum Diamanten ist er ein guter Elektrizitätsleiter. Unter Luftabschluß bleibt er selbst bei den höchsten Temperaturen unverändert; im Sauerstoffstrome verbrennt er zu Kohlendioxyd, jedoch noch schwieriger als der Diamant; er ist daher die feuerbeständigste Abart des Kohlenstoffs. Durch ein oxydierend wirkendes Gemenge von Salpetersäure und Kaliumchlorat wird er in eine glänzende, gelbe, kristallinische Masse, die Graphitsäure, verwandelt. Künstlich kann er durch langsame Abkühlung von geschmolzenem Eisen, das Holzkohle in Lösung enthält, gewonnen werden.

(Welche Verwendung finden Diamant und Graphit?)

Der **amorphe Kohlenstoff**, der ein Zersetzungsprodukt organischer Stoffe durch Glühen bei Luftabschluß oder durch unvollständige Verbrennung ist, kommt als Ruß, Gaskohle, Koks, Holzkohle, Tierkohle usw. im Handel vor.

Ruß (Kien- oder Lampenruß) entsteht durch Verbrennen kohlenstoffreicher Substanzen bei beschränktem Luftzutritt (Versuch mit einer Petroleumlampe und Verbrennen von Terpentinöl in einem hohen Glaszylinder); er ist ziemlich reiner Kohlenstoff, der zur Bereitung der Druckerschwärze, Tusche und Stiefelwiche dient.

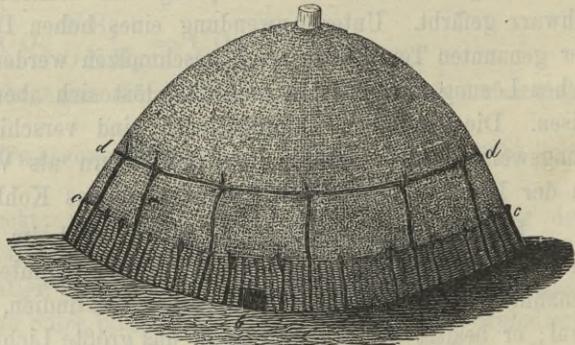


Fig. 15.

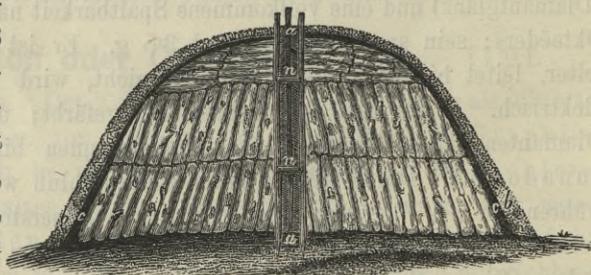


Fig. 16.

Gaskohle setzt sich bei der Gasfabrikation an den heißen Retortenwänden ab und entsteht durch Zersetzung eines Teiles der dabei gebildeten Kohlenwasserstoffe; sie ist auch fast reiner Kohlenstoff, der Metallglanz besitzt und die Elektrizität gut leitet; man verwendet sie deshalb allgemein in Platten- und Stiffform zu Elektroden.

Koks bildet sich als Nebenprodukt bei der Leuchtgaserzeugung aus den natürlich vorkommenden Steinkohlen, besitzt ein blasiges, metallisches Aussehen, ist ein guter Wärme- und Elektrizitätsleiter und enthält ungefähr 91·5 % Kohlenstoff. Koks ist ein vorzügliches Heizmaterial und findet besonders bei metallurgischen Arbeiten als Reduktionsmittel häufige Verwendung.

Holzkohle wird durch Verkohlen von Holz in Meilern oder Retorten erhalten und zeigt noch die Struktur des Holzes. Fig. 15 zeigt das Äußere, Fig. 16 das Innere eines Meilers; dieser ist ein aus sorgfältig gestellten und gelegten Holzschaltern aufgerichteter stumpfer Kegel, der außen eine poröse Decke aus Erde und Kohlenpulver, innen einen Kanal enthält. Da bei dieser Art der Holzkohlengewinnung die wertvollen Nebenprodukte, wie Holzessig und Leuchtgas, verloren gehen, ist es vorteilhafter, die Verkohlung in eisernen Retorten vorzunehmen.

Die Holzkohle ist sehr porös, absorbiert Gase (Versuch mit Ammoniak), daher auch Riechstoffe (Verwendung zur Konservierung des Fleisches und des Wassers bei Seereisen, zur Filtration von übelriechendem Wasser), ist aber ein schlechter Wärme- und Elektrizitätsleiter.

Tierkohle (Blut und Knochenkohle) entsteht beim Verkohlen tierischer Substanzen und besitzt in großem Maße die Fähigkeit, gefärbten Flüssigkeiten die Farbstoffe zu entziehen (Versuch mit Lackmullösung), weshalb sie als Entfärbungsmittel im Laboratoriums- und Fabriksbetriebe allgemein Verwendung findet.

Die natürlich vorkommenden Kohlen, wie Anthrazit, Steinkohle, Braunkohle und Torf, enthalten 96—60 % Kohlenstoff neben Wasserstoff, Sauerstoff und wenig Stickstoff sowie mineralische Beimengungen, die bei der Verbrennung größtenteils als Asche zurückbleiben.

Die verschiedenen Kohlen bilden ein ausgezeichnetes Brennmaterial; sie finden außerdem ziemlich allgemein Verwendung zur Reduktion der Erze bei der Metallgewinnung und die besonders gasreichen, wie die sogenannte Backkohle, zur Darstellung des Leuchtgases durch trockene Destillation.

### Leuchtgasbereitung.

Die Bereitung des Leuchtgases aus Steinkohlen und dessen Anwendung verdanken wir dem Engländer Murdoch, der 1792 das Gas zur Beleuchtung des Hauses und der Werkstätte benutzte. Im Jahre 1812 wurde die Beleuchtung der Straßen Londons eingeführt, wozu

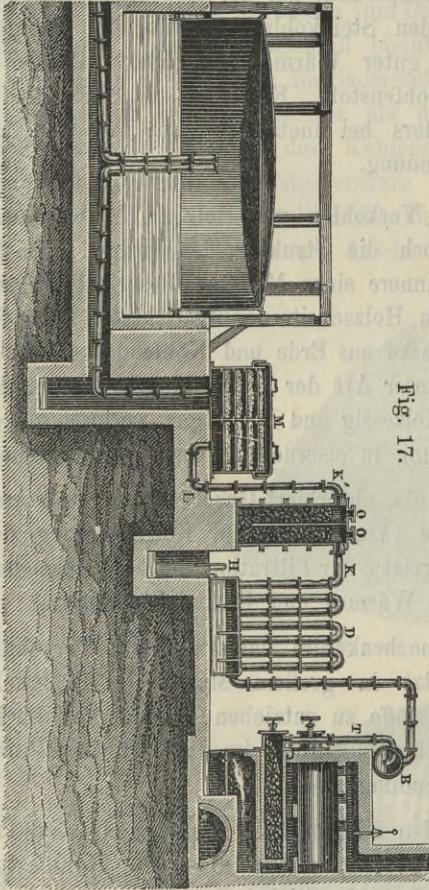


Fig. 17.

Samuel Clegg die heute noch nach seinen Prinzipien benutzten Apparate — Retorte, Hydraulik, Kondensator, Reiniger, Regulator, Gasbehälter und Gasuhr — schuf. In Wien wurde die Gasbeleuchtung im Jahre 1816 am damaligen polytechnischen Institute, der jetzigen technischen Hochschule, vom damaligen Direktor Prechtel eingeführt. Die Destillation geschieht heutzutage fast ausschließlich in Chamotte-Retorten von eiförmigem Querschnitt, von denen 5 bis 9 (bei Öfen neuerer Konstruktion nicht horizontal, sondern schief liegend) in einem Ofen eingemauert sind; die aus dem Ofen heraus ragenden Enden sind offen und durch luftdicht passende Deckel verschließbar. Von der obern Seite des vordern Endes einer jeden Retorte führt ein vertikales Steigrohr T, Fig. 17, dessen oberes

Ende umgebogen ist, die Gase und Dämpfe in ein horizontales Gefäß, die Vorlage oder Hydraulik B, während der feste Rückstand, Koks genannt, in den Retorten zurückbleibt. Die Vorlage muß immer so weit mit dem sich hier verdichtenden Teer gefüllt sein, daß die Enden der Steigrohre unterhalb der Teeroberfläche münden, damit die einzelnen Retorten von der Hauptgasleitung abgeschlossen sind. Ein an der Vorlage angebrachtes Abflußrohr reguliert den Teerstand in

dieser. Aus der Vorlage gelangen die Gase und Dämpfe in den Kühler oder Kondensator D, d. i. ein System von weiten, vertikal gestellten Röhren, die von kaltem Wasser, das in vielen, im Innern angebrachten Röhren fließt, gekühlt werden, wodurch die Gase abgekühlt und die Dämpfe größtenteils kondensiert werden; die flüssigen Kondensationsprodukte, Teer und Gaswasser, fließen in die Sammelbehälter H. Aus dem Kühler gelangen die Gase in die Wäscher oder Skrubber O, O, d. s. eiserne Türme, die mit Holzgitterböden oder eisernen Siebböden versehen sind; auf diesen liegen Koksstücke, über die von oben das im Kondensator gewonnene und geklärte ammoniakalische Gaswasser, durch Brausen verteilt, herabrieselt und die von unten aufsteigenden Gase noch weiter von Ammoniak und Ammoniumsalzen reinigt. Auf die Wäscher folgt in der Regel der Exhaustor, der die Gase, um sie nicht zu lange dem Einflusse der heißen Retortenwandungen auszusetzen, aus den Retorten durch die Kühler und Wäscher saugt und gleichzeitig weiter durch die trockenen Reiniger M hindurch zum Gasbehälter drückt.

Die letzte Reinigung, namentlich die von Schwefel- und Cyanverbindungen, geht in den Reinigern vor sich. Das sind große viereckige eiserne Kasten, in denen sich auf Holzgittern ein Gemenge von fein gemahlenem Raseneisenstein  $[\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe}(\text{OH})_3]$  und Sägespänen befindet, und die zur Entfernung des Schwefelkohlenstoffs und des Kohlendioxyds noch mit einer oder mehreren Lagen von gelöschtem Kalk beschickt sind. In der Regel werden 4 Reiniger verwendet und zwar so, daß 3 im Gebrauche sind, während der 4. frisch gefüllt wird. Aus den Reinigern gelangt das Leuchtgas in die Gasbehälter; das sind große eiserne Glocken, die in ausgemauerte und mit Wasser gefüllte Becken — Bassins — tauchen und durch über Rollen laufende Ketten oder Drahtseile gehalten werden. Aus den Gasbehältern strömt das Gas in die Druckregler, von diesen in die Rohrleitung und zur Bestimmung der verbrauchten Menge durch Gasuhren.

Fig. 18 zeigt uns das Prinzip einer neuen Gasuhr; diese besteht aus einem Gehäuse, das mit einer Sperrflüssigkeit bis über die Hälfte gefüllt ist und mit einer um eine horizontale Achse drehbaren Trommel, Fig. 19, versehen ist. Diese Trommel ist durch eigentümlich geformte Querwände in 4 Kammern,  $k_1, k_2, k_3, k_4$ , geteilt und besitzt in der Mitte noch eine zylinderförmige Abteilung. Die vier Kammern stehen einerseits durch die schlitzförmigen Öffnungen  $s$  mit dem Raume zwischen der Trommel und dem äußern Gehäuse, anderseits durch die ähnlichen Öffnungen  $s^1$  mit der innern zylinderförmigen Abteilung in Verbindung.

Die zu einer und derselben Kammer gehörigen Schlitze liegen so, daß sie sich niemals zu gleicher Zeit außerhalb der Sperrflüssigkeit befinden können. Durch die horizontale Trommelachse führt ein Rohr *e* (Fig. 18), dessen offenes Ende nach oben gekrümmt ist, so daß seine Mündung *m*

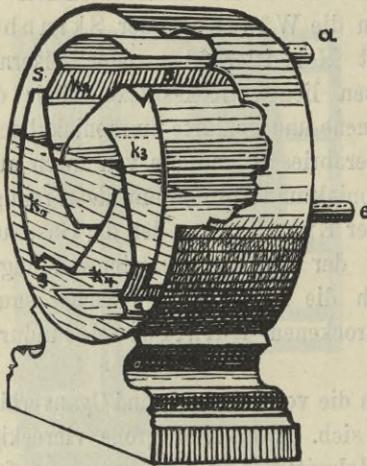


Fig. 18.

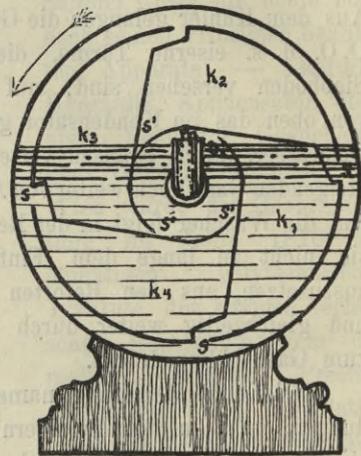


Fig. 19.

in Fig. 19 über dem Spiegel der Sperrflüssigkeit liegt. Das durch dieses Rohr eintretende Gas gelangt durch den Schlitz  $s^1$  in die Kammer  $k_1$  und dreht die Trommel in der Richtung des Pfeils, wodurch das in den Kammern  $k_2$  und  $k_3$  befindliche Gas infolge der durch die Schlitze *s* eindringenden Sperrflüssigkeit durch die Schlitze *s* in den zwischen der Trommel und dem äußeren Gehäuse gelegenen Raum getrieben wird und von dort durch das Rohr *a* (Fig. 18) entweicht.

Der Spiegel der Sperrflüssigkeit muß so bemessen sein, daß das bei *m* eintretende Gas in die nächste Kammer, z. B.  $k_1$ , gelangt, sobald die Auslassöffnung *s* der Kammer  $k_2$  sich über den Flüssigkeitsspiegel erhebt und das darin befindliche Gas in den Zwischenraum tritt; der Inhalt der Kammer entspricht dann der Raummenge des durchgelassenen Gases. Die Drehungen der Trommel werden durch ein Räderwerk gezählt und dadurch der Gasverbrauch angegeben.

Aus dem Gesagten geht hervor, daß man bei der Leuchtgasbereitung aus Steinkohlen auf den festen Rückstand sowie auf die flüssigen und gasförmigen Destillationsprodukte Rücksicht nehmen muß.

Der feste Rückstand, Koks genannt, ist schwer entzündlich, rußt und raucht beim Brennen nicht und hat einen sehr hohen Heizwert; 1 kg liefert 7000 bis 8000 Kalorien\*).

Die flüssigen Destillationsprodukte sind der dickflüssige Teer, der hauptsächlich ein Gemenge verschiedener Verbindungen aus der aromatischen oder Benzolreihe enthält, sowie das dünnflüssige Gaswasser, das die Quelle zur Darstellung des Ammoniaks und der Ammoniumsalze ist und alkalisch reagiert.

Die gasförmigen Destillationsprodukte enthalten 40—55 Vol. % Kohlenwasserstoffe (Methan,  $\text{CH}_4$ , Äthan,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , Äthylen,  $\text{C}_2\text{H}_4$ , Azetylen,  $\text{C}_2\text{H}_2$ , usw.), 20—40 Vol. % Wasserstoff, 5—10 Vol. % Kohlenmonoxyd und als Verunreinigungen Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Kohlendioxyd, Schwefelkohlenstoff und Cyanverbindungen, die durch das Reinigungsverfahren nahezu ganz entfernt werden.

Leuchtgas aus Holz wird nur dort erzeugt, wo das Holz sehr billig und die Steinkohlen sehr teuer sind. Das Holzleuchtgas ist reich an Kohlendioxyd (30—40 Vol. %) und Kohlenmonoxyd (bis zu 25 Vol. %), aber frei von Schwefelverbindungen. Die flüssigen Destillationsprodukte enthalten hauptsächlich Holzteer, Holzgeist sowie Holzessig und reagieren sauer. (Versuch: Man unterwerfe einerseits Steinkohle, andererseits Holz der trockenen Destillation und vergleiche die entstehenden Destillationsprodukte).

Auch bei der trockenen Destillation von Knochen erhält man Leuchtgas als Nebenprodukt, während als Hauptprodukt die Knochenkohle oder das Spodium und der Knochenteer gewonnen werden.

Zur Beleuchtung kleinerer Fabriken und der Eisenbahnwagen wird häufig das Öl- oder Fettgas benutzt, das man durch trockene Destillation verschiedener Fette, Harze und der dickflüssigen Petroleumrückstände gewinnt.

Die Leuchtkraft des Leuchtgases hängt hauptsächlich von seinem Gehalte an Äthylen und Azetylen ab, während das Kohlenmonoxyd vornehmlich seine Giftigkeit bedingt. Holzgas wird daher eine geringe Leuchtkraft, aber eine größere Giftigkeit besitzen als das Steinkohlengas.

Schwachleuchtendes Gas kann aber in Bezug auf seine Leuchtkraft verbessert werden, wenn man ihm einen flüchtigen, kohlenstoffreichen

\*) Unter einer Kalorie versteht man jene Wärmemenge, die man 1 kg Wasser zuführen muß, um seine Temperatur um  $1^\circ \text{C}$ . zu erhöhen; die kleine Kalorie bezieht sich auf 1 g Wasser und beträgt den 1000. Teil einer gewöhnlichen oder großen Kalorie. (Vergleiche hiemit das beim Wasserstoff auf Seite 15 Gesagte!)

Stoff beimischt (d. h. karburiert). Versuch: leitet man Wasserstoff durch die Röhre R (Fig. 20), in der sich mit Terpentinöl oder

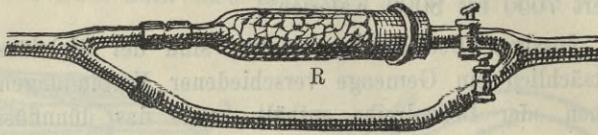


Fig. 20.

Benzol befeuchtete Watte befindet, so brennt derselbe, wenn man ihn an der Austrittsstelle anzündet, mit leuchtender Flamme.

### *Leucht- und Heizflammen.*

Die gewöhnliche Verbrennung ist im allgemeinen eine Vereinigung des brennbaren Stoffes mit Sauerstoff unter einer Licht- und Wärmeerscheinung; in diesem Sinne ist sie also eine Oxydation. Hierbei zeigen alle brennbaren gasförmigen Stoffe, z. B. Wasserstoff, Leuchtgas, eine Flamme; die flüssigen und festen Stoffe zeigen nur dann eine Flamme, wenn sie bei höherer Temperatur dampf- oder gasförmig werden, wie Schwefel, Spiritus, oder aber gas- oder dampfförmige Zersetzungsprodukte liefern, wie Holz, Steinkohle, Fette u. dgl. — Holzkohle und Koks brennen nie mit einer Flamme, weil sie keine gas- oder dampfförmigen Zersetzungsprodukte liefern können; sie werden daher nur glühen.

Es können aber auch nicht brennbare Gase, z. B. Luft, zum Verbrennen gebracht werden, wenn man sie in zweckentsprechender Weise mit einem brennbaren Gas, z. B. Leuchtgas, zusammenbringt. Diese Erscheinung, die man die Umkehrung der Flamme nennt, kann durch folgenden Versuch gezeigt werden. Man leite bei a in den in Fig. 21 abgebildeten, doppel-tubulierten, in vertikaler Stellung befindlichen Ballon Leuchtgas, das nach dem Verdrängen der Luft an den Enden der Röhren b und c angezündet wird. Bringt man hierauf den Ballon in die horizontale Lage, so daß die Röhren b und c vertikal stehen, so brennt die obere Leuchtgasflamme unverändert weiter,

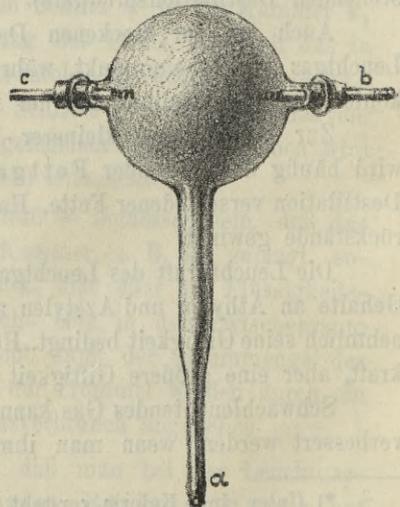


Fig. 21.

während die untere an das innere Röhrenende schlüpft und hier zur Luftflamme wird. Diese bringt die Platindrahtspirale zum Glühen und wird dadurch sichtbar. Wird der Ballon in seiner horizontalen Lage um  $180^\circ$  gedreht, so daß die vertikalen Röhren b und c ihren Platz wechseln, so wechseln auch die Flammen; die äußere Leuchtgasflamme wird zur innern Luftflamme und umgekehrt die innere Luftflamme zur äußern Leuchtgasflamme.

Die Flamme ist nun entweder eine Leucht- oder Heizflamme.

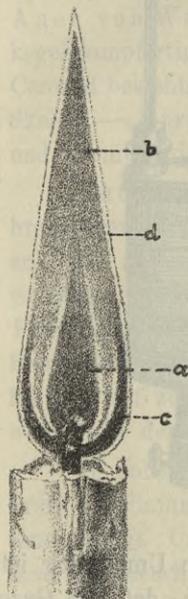


Fig. 22.

An einer Kerzenflamme kann man, wie Fig. 22 zeigt, vorzugsweise drei Teile unterscheiden: einen dunklen Kern a, der aus unverbranntem Gas besteht, das durch trockene Destillation des vom Dochte aufgesaugten, geschmolzenen Kerzenmaterials (Stearin, Paraffin, Wachs, Talg) entstanden ist, einen helleuchtenden Kegel b, der den dunklen Kern umgibt und weißglühende Kohlenteilchen enthält, und eine blaue Hülle c am Grunde der Flamme, vom brennenden Kohlenoxyd herrührend; endlich ist noch ein sehr lichtschwacher Mantel d zu beobachten, der den leuchtenden Kegel umhüllt.

Daß in dem dunklen Kern unverbranntes Gas enthalten ist, kann man dadurch beweisen, daß man entweder eine zweimal knieförmig gebogene, an beiden Enden offene Glasröhre hineinhält und das durch

sie aufsteigende Gas anzündet, Fig. 23 a, oder daß man, wie Fig. 23 b zeigt, das unverbrannte Gas in eine Woulffsche Flasche saugt und nachher verbrennt.



Fig. 23 a.

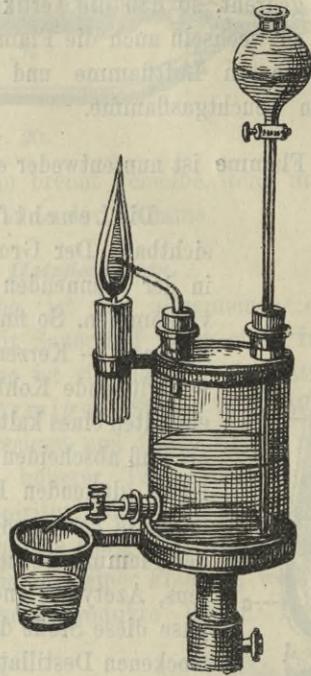


Fig. 23 b.

Am Grunde der Flamme und in der äußersten Umhüllung ist der Zutritt des Luftsauerstoffs in dem Maße möglich, daß die Gase vollkommen zu Kohlendioxyd und Wasser verbrennen; in den Lichtkegel kann aber der Luftsauerstoff nicht in genügender Menge eintreten, weshalb nur eine teilweise Verbrennung der Gase vor sich geht, während ein Teil derselben unter Abscheidung von Kohlenstoff zerlegt wird.

Betrachten wir eine leuchtende Gasflamme, so können wir an ihr die gleichen Teile wie bei der Kerzenflamme beobachten. Dies ändert sich aber sofort, wenn wir, wie es bei den Bunsen-Brennern und ähnlichen Vorrichtungen leicht möglich ist, zum Leuchtgas eine solche Menge Luft zutreten lassen, daß sich kein Kohlenstoff ausscheiden kann und sofort eine vollständige Verbrennung stattfindet. Die Flamme ist jetzt kaum sichtbar, strahlt fast gar kein Licht aus, ist aber im stande, eine bedeutend höhere Temperatur — ungefähr

eine solche von  $1200^{\circ}$  C. — zu erzeugen; sie ist zu einer Heizflamme geworden. Da in ihr überschüssiger Luftsauerstoff enthalten ist, wirkt sie oxydierend und heißt daher auch Oxydationsflamme, während die an glühendem Kohlenstoff reiche Leuchtflamme stark reduzierend wirkt und daher auch Reduktionsflamme genannt wird.

Die Heizflamme kann aber auch zu Beleuchtungszwecken verwendet werden, wenn man durch sie unverbrennliche feste und lichtausstrahlende Körper zum Glühen bringt. Diese Erscheinung findet bei dem jetzt ziemlich allgemein angewendeten Gasglühlicht von Auer von Welsbach Verwendung. Hierbei wird ein engmaschiges, kegelstumpffartiges Gewebeskelett, das namentlich aus Thorium- und Ceroyd besteht, mittels einer Heizflamme zum Glühen gebracht. Dieses Skelett — Strumpf genannt — wird durch Glühen eines mit Thorium- und Cernitrat imprägnierten Baumwollgewebes hergestellt.

Entzündungs- und Flammentemperatur. Damit ein brennbarer Stoff zur Verbrennung gebracht werden könne, muß er zuerst bis zu einer bestimmten Temperatur, der Entzündungstemperatur erwärmt werden; diese ist nicht für alle Stoffe gleich (für Phosphor bei  $60^{\circ}$  C., für Schwefel bei  $270^{\circ}$  C). Wird umgekehrt ein brennender Stoff bis unter seine Entzündungstemperatur abgekühlt, so hört er auf zu brennen, oder er erlischt. Dies tritt auch dann ein, wenn man den Zutritt der Luft verhindert.

Je vollständiger die Verbrennung ist, desto größer wird die Heizkraft der Flamme, eine um so höhere Temperatur besitzt sie (Flammentemperatur). Um eine möglichst hohe Flammentemperatur zu erzielen, muß der Leuchtgasflamme die richtige Menge Luft zugeführt werden, wie dies z. B. bei der Gebläse- oder der Lötrohrflamme geschieht. Wird der Flamme zu viel Luft zugeführt, so wird ihre Temperatur erniedrigt, weil ein Teil der Wärme zur Erwärmung des Luftüberschusses verbraucht wird.

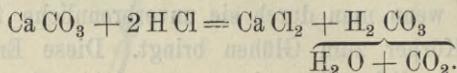
#### *Verbindungen des Kohlenstoffs.*

Von den zahlreichen Verbindungen des Kohlenstoffs sollen hier nur das Kohlendioxyd,  $\text{CO}_2$ , die Säze der hypothetischen Kohlensäure oder die Karbonate und das Kohlenmonoxyd,  $\text{CO}$ , angeführt werden.

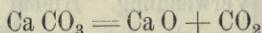
Das **Kohlendioxyd**,  $\text{CO}_2$ , bildet sich bei der Verbrennung von Kohlenstoff in atmosphärischer Luft oder im Sauerstoff, bei der Gärung, Verwesung und Fäulnis organischer Stoffe sowie bei der Atmung. In geringer Menge, bis zu  $0.04\%$ , findet es sich in der atmosphärischen Luft, in etwas größerer Menge im Quellwasser, besonders in den

Säuerlingen; auch strömt es in manchen vulkanischen Gegenden, z. B. in der Hundsgrotte zu Neapel aus dem Boden; endlich kommt es gebunden in den Karbonaten vor.

Darstellung. Man stellt das Kohlendioxyd meistens durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf das natürlich vorkommende Kalziumkarbonat dar (Versuch):



Zu technischen Zwecken wird es durch Glühen des Kalksteins:

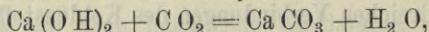


oder durch Verbrennen von Koks:  $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$  gewonnen (Versuche).

Eigenschaften. Das Kohlendioxyd ist ein farbloses Gas von prickelndem Geruch und schwach säuerlichem Geschmack; es ist  $1\frac{1}{2}$  mal schwerer als die atmosphärische Luft (1 l wiegt 1.971 g), brennt weder für sich, noch kann es das Brennen und Atmen unterhalten (Versuch) und führt daher, in größeren Mengen eingeatmet, den Tod durch Ersticken herbei. In Wasser ist es löslich und zwar vermag ein Liter Wasser bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnissen rund 2 g Kohlendioxyd aufzulösen; bei Erhöhung des Druckes wird auch die Absorptionsfähigkeit des Wassers für Kohlendioxyd derart erhöht, daß 1 Liter Wasser unter dem Drucke von 2, 3 bzw. n Atmosphären im stande ist, 2, 3 bzw. n mal 2 g Kohlendioxyd aufzulösen. Nimmt der Druck ab, so entweicht das Kohlendioxyd aus seiner Lösung.

Die Lösung im Wasser kann man als die hypothetische, im freien Zustande nicht existierende Kohlensäure,  $\text{H}_2 \text{CO}_3$ , ansehen, die den zahlreichen, natürlich vorkommenden und künstlich dargestellten Karbonaten zu grunde liegt.

Nachweis. Das Kohlendioxyd erkennt man leicht daran, daß es, durch Kalk- oder Barytwasser geleitet, in diesem einen weißen Niederschlag von Kalzium- oder Baryumkarbonat erzeugt:



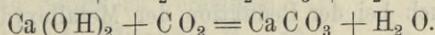
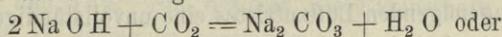
der auf Zusatz von verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen, das vom entweichenden Kohlendioxyd herrührt, löslich ist (Versuch).

Sodawasser. Dieses ist nichts anderes als Brunnenwasser, in dem eine bedeutende Menge Kohlendioxyd unter Anwendung von Druck aufgelöst ist. Zu seiner Erzeugung entwickelt man durch Übergießen von Magnesit,  $\text{Mg CO}_3$ , mit verdünnter Schwefelsäure Kohlendioxyd, wäscht dieses in Wasser, leitet es in einen Gasbehälter und pumpt

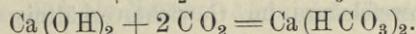
es dann in eine mit Wasser größtenteils gefüllte Trommel, die mit einem Rührwerk versehen ist, von wo aus das kohlendioxidreiche Wasser durch den Druck des Kohlendioxids in eigene Gefäße gefüllt wird.

**Flüssiges Kohlendioxid.** Durch starken Druck konnte Natterer\*) im Jahre 1844 mit Hilfe seiner Kompressionspumpe das Kohlendioxid in den flüssigen Zustand überführen; seine kritische Temperatur beträgt  $30.9^{\circ}\text{C}$ . und sein kritischer Druck  $73.6$  Atmosphären. Bei  $-65^{\circ}\text{C}$ . erstarrt das flüssige Kohlendioxid zu einer weißen, schneeähnlichen Masse, die man am besten durch Ausströmenlassen von flüssigem Kohlendioxid erhält, indem ein Teil sich verflüchtigt und dadurch eine solche Wärmemenge bindet, daß der andere Teil erstarrt. Flüssiges Kohlendioxid wird jetzt allgemein in Stahlzylindern in den Handel gebracht und für verschiedene industrielle Zwecke, wie zur Erzeugung von Kälte, als Druckmittel für Feuerspritzen und beim Bierausschank sowie zur Darstellung von moussierenden Getränken verwendet. (Versuche: Erzeugung von Sodawasser, Herstellung der Kältemischung mit Äther u. dgl.).

**Karbonate.** Diese leiten sich von der zweibasischen hypothetischen Kohlensäure,  $\text{CO}(\text{OH})_2$ , ab. Man unterscheidet zunächst normale und saure oder Bi-Karbonate. Bei den normalen Carbonaten ist der ganze Wasserstoff der hypothetischen Kohlensäure durch ein Metall ersetzt; sie entstehen z. B., wenn Kohlendioxid im Sinne der nachstehenden Reaktionsgleichungen auf ein Metallhydroxyd oder dessen Lösung im Wasser einwirkt:



Läßt man hingegen Kohlendioxid im Überschuß einwirken, so entsteht das saure Carbonat:

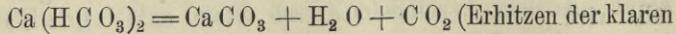
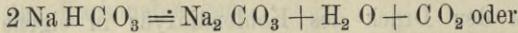


Man kann sich davon sehr leicht durch den Versuch überzeugen, indem man Kohlendioxid in Kalkwasser leitet; zuerst entsteht ein weißer Niederschlag von Kalziumcarbonat, der sich auf weiteres Einleiten von Kohlendioxid löst, da es in das leichter lösliche Kalziumhydrogencarbonat übergeführt wurde.

Die sauren oder Hydrogencarbonate entstehen aus der hypothetischen Kohlensäure dadurch, daß nur die Hälfte des basischen Wasserstoffs

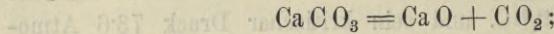
\*) Dr. med. Joh. Aug. Natterer, geb. 1821 in Wien, gest. 1901 in Wien.

durch ein Metall vertreten wird; sie gehen beim Erhitzen unter Abspaltung von Wasser und Kohlendioxyd in die normalen Karbonate über:



Lösung des Kalziumhydrokarbonats).

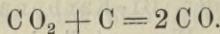
Die normalen Karbonate zerfallen beim Glühen in Kohlendioxyd und das betreffende Metalloxyd:



nur die normalen Alkalikarbonate machen hievon eine Ausnahme, da sie feuerbeständig sind, d. h. ohne eine Zersetzung zu erleiden, über ihren Schmelzpunkt erhitzt werden können.

Mit Ausnahme der normalen und sauren Alkalikarbonate und der sauren Karbonate des Kalziums, Baryums, Strontiums, Magnesiums und einiger Schwermetalle, z. B. Eisen, sind die Karbonate in Wasser unlöslich; mit verdünnten Säuren liefern sie entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erwärmen unter Aufbrausen Kohlendioxyd, da die hiedurch frei werdende hypothetische Kohlensäure sofort in Wasser und Kohlendioxyd zerfällt.

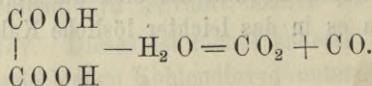
**Kohlenmonoxyd**, CO, entsteht aus dem Kohlendioxyd, wenn es mit glühender Kohle in Berührung kommt:



Dies ist der Fall, wenn man Kohlendioxyd in einer Glasröhre über glühende Kohlenstücke leitet (Versuch), oder wenn in einem Ofen oder einem Herde sich nur mehr glühende Kohlen befinden, bezw. wenn infolge ungenügenden Luftzutrittes eine unvollständige Verbrennung vor sich geht. Auch bei der Reduktion der Metalloxyde durch Kohlenstoff entsteht es im Sinne der Reaktionsgleichung:  $\text{M O} + \text{C} = \text{M} + \text{C O}$ , wobei M ein zweiwertiges Metall bedeutet.

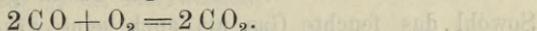
Darstellung. Für gewöhnlich stellt man es dar, indem man Oxalsäure mit Schwefelsäure im Gewichtsverhältnis 1:5.5 übergießt und das Gemenge erhitzt (Versuch).

Die Schwefelsäure entzieht der Oxalsäure die Elemente des Wassers und man erhält gleiche Volumina Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd:



Um das Kohlenmonoxyd in reinem Zustande zu erhalten, leitet man das Gasgemenge durch konzentrierte Kalilauge, die das Kohlendioxyd absorbiert.

**Eigenschaften.** Das Kohlenmonoxyd ist ein farb-, geschmack- und geruchloses Gas, das äußerst giftig ist, indem es sich direkt mit dem Hämoglobin der roten Blutkörperchen zu Kohlenoxydhämoglobin verbindet, das die Bildung des Oxyhämoglobins verhindert (Vergiftung durch Kohlenpfannen, durch vorzeitiges Schließen der Ofenklappen). Angezündet verbrennt es mit blaßblauer Flamme zu Kohlendioxyd und zwar vereinigen sich 2 Raumteile CO mit 1 Raumteil O zu 2 Raumteilen CO<sub>2</sub>:



Das Kohlenmonoxyd läßt sich nur schwer verflüssigen; seine kritische Temperatur liegt bei — 141° C. und sein kritischer Druck beträgt 35 Atmosphären.

Wegen seines Bestrebens, sich höher zu oxydieren, wirkt es stark reduzierend, weshalb sein Auftreten bei metallurgischen Prozessen, z. B. bei der Gewinnung des Roheisens im Hochofen, von großer Wichtigkeit ist.

Es vereinigt sich auch direkt mit Chlor in gleichen Raummengen unter Einwirkung des Lichtes, besonders des direkten Sonnenlichtes, zu Karbonylchlorid oder Phosgengas:  $\text{CO} + \text{Cl}_2 = \text{COCl}_2$ .

Dieses ist bei mittlerer Temperatur ein farbloses, unangenehm und erstickend riechendes Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichtet, die bei 8° C. siedet.

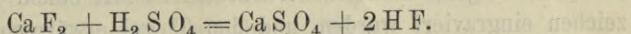
## 5. Gruppe der Halogene (Salzbildner).

Hierher rechnet man die vier einwertigen Elemente Fluor Chlor, Brom und Jod. Sie besitzen die Eigenschaft, sich direkt mit den Metallen zu Salzen zu vereinigen.

### 1. Fluor\*); F = 18.9.

**Vorkommen.** Das Fluor findet sich in der Natur nur im gebundenen Zustande vor und zwar hauptsächlich als Kalziumfluorid oder Flußspat, CaF<sub>2</sub>, und als Natrium-Aluminiumfluorid oder Kryolith, Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>.

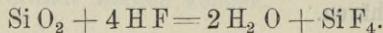
**Fluorwasserstoff.** Beim schwachen Erwärmen eines Gemenges von Flußspatpulver und überschüssiger konzentrierter Schwefelsäure in Blei- oder Platinretorten (Versuch) entsteht das Flußsäuregas oder der Fluorwasserstoff, HF:



\*) fluo = ich fließe; das Fluor wurde von dem französischen Chemiker H. Moissan 1886 dargestellt.

Eigenschaften. Der Fluorwasserstoff ist ein farbloses, auf die Atmungsorgane äußerst schädlich wirkendes Gas, das auch die Haut angreift. Da es die Feuchtigkeit begierig anzieht, bildet es an der Luft weiße Dämpfe und wird vom Wasser in großer Menge absorbiert; hiebei entsteht die stark sauer reagierende Flußsäure.

Durch eine Kältemischung läßt sich der gasförmige Fluorwasserstoff zur wasserfreien Säure verflüssigen, die bei  $+ 19^{\circ}$  C. siedet. Mit Ausnahme von Blei, Gold und Platin greift er alle Metalle an. Sowohl das feuchte Gas als auch seine wässrige Lösung ätzen das Glas, indem sich aus dem darin enthaltenen Silizium eine gasförmige Verbindung, das Siliziumtetrafluorid, bildet:



Die wässrige Lösung kann daher nur in Platin-, Blei-, Gutta-percha- oder Paraffingefäßen aufbewahrt werden. Glasgefäße, in denen man ein lösliches Fluorid (Salz der Fluorwasserstoffsäure) aufbewahren will, müssen im Innern mit Paraffin überzogen sein.

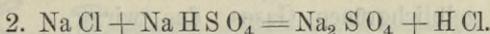
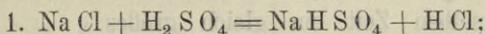
Darstellung und Eigenschaften des Fluors. Unterwirft man die verflüssigte, wasserfreie Fluorwasserstoffsäure, die durch Zusatz von Fluorkalium für den elektrischen Strom leitend gemacht wird, in einem U-Rohr aus Platiniridium oder Kupfer, das oberflächlich in Kupferfluorid verwandelt und dadurch vor einer weiteren Einwirkung des Fluors geschützt wird, der Elektrolyse, so erhält man das Element Fluor als ein schwach grüngelb gefärbtes Gas. Dieses greift die Schleimhäute stark an und zersetzt Wasser unter Entwicklung von Ozon und Fluorwasserstoff; bei  $- 187^{\circ}$  C. geht es in den flüssigen Zustand über, bei  $- 223^{\circ}$  C. wird es fest. Es vereinigt sich mit den Metalloiden und vielen Metallen schon bei gewöhnlicher, mit einigen erst bei höherer Temperatur; nur Gold und Platin widerstehen seiner Einwirkung bis zu einer Temperatur von  $300^{\circ}$  C. Vollständig indifferent gegenüber dem Fluor verhält sich bloß der Sauerstoff.

Nachweis. Fluorverbindungen lassen sich leicht daran erkennen, daß sie ein Glasröhrchen, in dem sie mit Schwefelsäure übergossen und erwärmt werden, deutlich ätzen (Versuch). Man kann das Fluorid auch in einem Blei- oder Platintiegel mit Schwefelsäure mischen, auf den Tiegel eine mit einer Wachsschicht überzogene Glasplatte legen, in welche Wachsschicht mit einem Holzstift Schriftzeichen eingraviert wurden, und den Tiegel erwärmen; das hiebei frei werdende Fluorwasserstoffgas ätzt die Schriftzeichen in das Glas ein (Versuch).

## 2. Chlor\*); Cl = 35.18.

Vorkommen. Das Chlor kommt nur in Verbindungen in der Natur vor. Seine wichtigste Verbindung, das Natriumchlorid oder Salz schlechtweg, Na Cl, findet sich teils im reinen Zustande in großen Massen für sich (Wieliczka und Bochnia) oder mit anderen Mineralien, wie Gips, Kalkstein, Ton oder Sandstein gemengt (Salzkammergut, Hall), in geringer Menge aufgelöst in den Quellen und Flüssen, in größerer Menge (zirka 2.5%) im Meerwasser.

Darstellung von Chlorwasserstoff. Beim Übergießen von Natriumchlorid mit konzentrierter Schwefelsäure und nachherigem Erhitzen erhält man das **Salzsäuregas** oder die **Chlorwasserstoffsäure**:



Selbst bei einem Überschuß von Natriumchlorid bildet sich zuerst Natriumhydrosulfat, das dann beim Erhitzen auf das unzersetzte Natriumchlorid einwirkt. Im Großen gewinnt man sie als Nebenprodukt bei der Darstellung des Natriumsulfats oder Glaubersalzes in den sogenannten Sulfatöfen. (Sieh Seite 112!)

Ihre Synthese aus den beiden Elementen läßt sich zeigen, indem man von zwei gleichgroßen Glaszylindern den einen mit Chlor, den andern mit Wasserstoff füllt, sie mit ihren Mündungen übereinanderstellt und das durch wiederholtes Umschwenken entstandene Gasgemenge anzündet, wobei dieses unter Explosion verbrennt.

Eigenschaften. Der Chlorwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das sauer reagiert, weder selbst brennt, noch das Brennen unterhält, mit dem Wasserdampf der Luft weiße Nebel bildet und vom Wasser begierig absorbiert; wird 1 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O löst 500 cm<sup>3</sup> HCl (Versuch mit der Stammerschen Röhre). Seine Lösung in Wasser heißt Salzsäure. Bei — 80° C. läßt sich der Chlorwasserstoff beim gewöhnlichen Atmosphärendruck zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten.

Im Chlorwasserstoff sind, wie dies schon die oben angeführte Synthese wahrscheinlich macht, gleiche Volumina Chlor und Wasserstoff miteinander verbunden. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu erhärten, kann man folgende Versuche ausführen:

\*) chlorós = gelblichgrün; Scheele entdeckte das Chlor im Jahre 1774.

1. In dem in Fig. 24 abgebildeten und mit Kohlenelektroden versehenen Apparate unterwirft man Salzsäure, in der man Chlorkalzium bis zur Sättigung aufgelöst hat, der Elektrolyse. An der Kathode entwickelt sich sofort Wasserstoff, während sich an der Anode anfangs bloß eine schwache, nach und nach immer stärker werdende Gasentwicklung und eine gelblichgrüne Färbung der Flüssigkeit zeigt. Nach ungefähr 15 Minuten tritt bei genügend starkem elektrischem Strome auch an der Anode eine kräftige Gasentwicklung auf und man wird jetzt die Glashähne, die einstweilen offen geblieben waren, schließen; da zeigt sich nun, daß auch an der Anode in derselben Zeit ein gleich großes Volumen des gelblichgrünen Gases, das wir Chlor nennen, entwickelt wird, wie an der Kathode, vorausgesetzt, daß man durch einen am mittleren Steigrohr befindlichen Glashahn, der in der Abbildung weggelassen ist, so viel Salzsäure abfließen läßt, daß diese in allen drei Röhren gleich hoch steht.

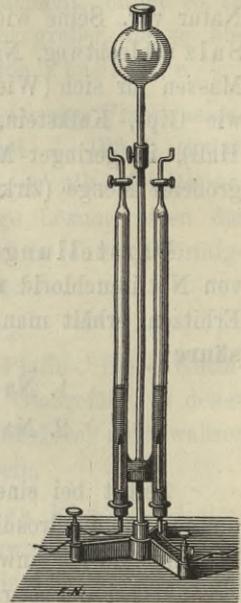


Fig. 24.

2. Man ordne den unter 1. beschriebenen Versuch in der Weise an, daß die bei der Elektrolyse der Salzsäure erhaltenen Gase nicht getrennt aufgefangen werden, sondern durch eine an beiden Enden mit

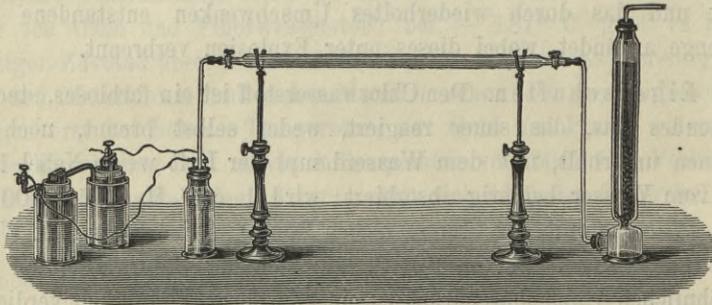


Fig. 25.

Hähnen versehene Glasröhre strömen, wie Fig. 25 zeigt. Diese Glasröhre, die zur Vorsicht mit einem schwarzen Tuche verhüllt wird, um sie vor der Einwirkung des Sonnenlichtes zu schützen, wird nach einiger Zeit mit einem Gasgemenge, das aus gleichen Raumteilen Chlor und Wasserstoff besteht und elektrolytisches Chlorknallgas genannt wird, gefüllt sein. Nachdem man die Glashähne geschlossen hat,

nimmt man sie von der Zersetzungszelle weg und verbindet sie mit einer zweiten Röhre A in Fig. 26. Diese Röhre enthält Jodkaliumlösung, die nach dem Öffnen des Hahnes a in die Röhre B fließt und sie bis zur Hälfte erfüllt. Dies geschieht aus dem Grunde, weil das Chlor vermöge seiner größeren Affinität zum Kalium das Jod im Jodkalium substituiert und freimacht; das ausgeschiedene Jod löst sich zum Teil in der überschüssigen Jodkaliumlösung auf und färbt diese gelb, zum Teil schwimmt es darin in Form von dunkeln Flocken umher. Bringt man dann die wieder geschlossene Röhre B in einen mit Wasser gefüllten Zylinder, öffnet zuerst den untern und nach erfolgtem Eintauchen bis zum obern Hahn auch diesen, so dringt

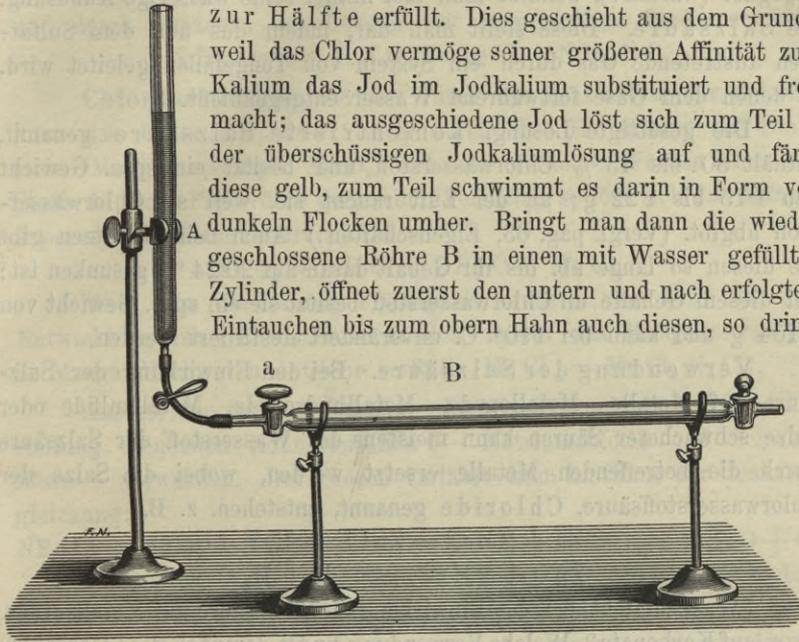


Fig. 26.

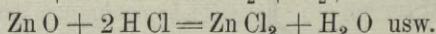
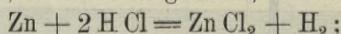
das Wasser in die Röhre B ein und erfüllt sie vollständig, während der Wasserstoff am obern Röhrenende entweicht und angezündet werden kann.

3. Man leite elektrolytisches Chlorknallgas durch die in Fig. 27 auf Seite 68 abgebildete, mit zwei Glashähnen versehene Glasröhre, bis sie vollständig von dem Gase erfüllt ist. Setzt man diese Röhre nach dem Füllen mit Chlorknallgas, sobald man die Hähne geschlossen hat, durch einige Stunden der Einwirkung des hellen Tageslichtes aus, so vereinigen sich die beiden Gase ohne jede Volumveränderung zu Chlorwasserstoff. Zum Beweise hiefür bringe man die Röhre in einen mit Quecksilber gefüllten Zylinder und öffne nach dem Eintauchen des untern Röhrenendes den untern Hahn: man sieht, daß weder Quecksilber in die Röhre eindringt, noch Gasblasen aus der Röhre durch das Quecksilber entweichen. Bringt man jetzt Wasser auf die Oberfläche des Quecksilbers und hebt die Röhre so weit, daß die untere Öffnung über die Quecksilberoberfläche zu stehen kommt, so dringt das Wasser in die Röhre wie in einen luftleeren Raum und erfüllt sie vollständig.

Darstellung und Eigenschaften der Salzsäure. Da die Verwendung des gasförmigen Chlorwasserstoffs vielen Schwierigkeiten begegnet (warum?), benutzt man fast immer seine wässrige Auflösung, die Salzsäure. Diese stellt man dar, indem das aus dem Sulfatofen austretende Gas durch ein System von Tongefäßen geleitet wird, in denen dem Gase fortwährend Wasser entgegenfließt.

Die gesättigte Lösung, konzentrierte Salzsäure genannt, enthält 30 bis 43 % Chlorwasserstoff und besitzt ein spez. Gewicht von 1.15 bis 1.22 g; an der Luft raucht sie, weil sie Chlorwasserstoff abgibt. (Vergl. pag. 63, Eigenschaften!) Auch beim Erhitzen gibt sie diesen so lange ab, bis ihr Gehalt daran auf 20.24 % gesunken ist; bei diesem Gehalte an Chlorwasserstoff besitzt sie ein spez. Gewicht von 1.104 g und kann bei 110° C. unverändert destilliert werden.

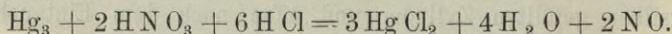
Verwendung der Salzsäure. Bei der Einwirkung der Salzsäure auf Metalle, Metalloxyde, Metallhydroxyde, Metallsulfide oder Salze schwächerer Säuren kann meistens der Wasserstoff der Salzsäure durch die betreffenden Metalle ersetzt werden, wobei die Salze der Chlorwasserstoffsäure, Chloride genannt, entstehen, z. B.:



(Was entsteht bei der Einwirkung der Salzsäure auf Metallsulfide, bezw. auf Karbonate? Welche Verwendung findet demnach die Salzsäure?)

Dieser Einwirkung widerstehen die Metalle Gold, Platin, Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei und Wismut.

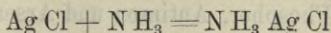
Um diese Metalle in die Chloride überzuführen, verwendet man ein Gemenge von 3 Raumteilen Salzsäure und 1 Raumteil Salpetersäure, das, da es beim Erwärmen im stande ist, das Gold, den „König der Metalle“, zu lösen, Königswasser genannt wird. Hierbei wird zunächst der Wasserstoff der zwei Säuren auf Kosten eines Teils des Sauerstoffs der Salpetersäure zu Wasser oxydiert; das dadurch frei werdende Chlor kann sich mit dem Metall vereinigen und Stickstoffoxyd entweicht:



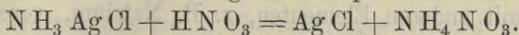
Eigenschaften der Metallchloride. Die Chloride der meisten Metalle sind in Wasser leicht löslich, nur das Bleichlorid  $\text{PbCl}_2$ , ist schwer, das Silberchlorid,  $\text{AgCl}$ , und das Merkurochlorid,  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , sind gar nicht löslich.

Nachweis. Die freie Salzsäure und ihre löslichen Salze geben mit Silbernitratlösung einen weißen, käsigen Niederschlag von Silberchlorid:

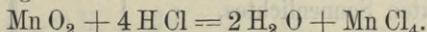
$\text{HCl} + \text{AgNO}_3 = \text{HNO}_3 + \text{AgCl}$ ,  
 das in verdünntem Ammoniak zu Silberammoniumchlorid löslich ist:



und durch Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure wieder erscheint:

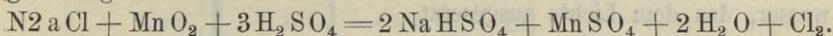


**Chlordarstellung.** Außer durch die Elektrolyse der Salzsäure kann das Chlor aus dieser auch durch ihre Einwirkung auf Braunstein (Mangansuperoxyd,  $\text{MnO}_2$ ) erhalten werden. Werden diese zwei Stoffe in einer Proberöhre gemischt (Versuch), so löst sich das Mangansuperoxyd zu Mangantetrachlorid:



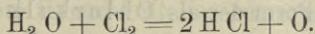
Wird nun die braune Flüssigkeit erwärmt, so wird sie unter Entwicklung von Chlor nahezu farblos, indem das Mangantetrachlorid in Mangandichlorid und Chlor zerfällt:  $\text{MnCl}_4 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$ .

Anstatt der fertigen Salzsäure kann man auch die zu ihrer Darstellung dienenden Rohmaterialien — Natriumchlorid und Schwefelsäure — verwenden. Der Prozeß verläuft dann im Sinne der Reaktionsgleichung:



Heutzutage wird das Chlor im Großen fast ausschließlich durch Elektrolyse von Natriumchloridlösung dargestellt, wobei die beiden Elektroden durch ein Diaphragma aus Asbestpappe voneinander getrennt sein müssen. Das Natriumchlorid wird hierbei in seine Bestandteile, Na und Cl, zerlegt; das an der Kathode auftretende Natrium wirkt auf das Wasser der Salzlösung im bekannten Sinne ein und das dadurch erzeugte Natriumhydroxyd muß durch das oben angeführte Diaphragma von dem an der Anode auftretenden Chlor getrennt werden.

**Eigenschaften des Chlors.** Das Chlor ist bei gewöhnlicher Temperatur ein gelblichgrünes, eigentümlich riechendes Gas, das die Atmungsorgane heftig reizt, in größeren Mengen eingeatmet, Bluthusten, ja selbst den Tod herbeiführt. Bei  $0^\circ \text{C}$ . und einem Druck von 6 Atmosphären oder bei  $-35^\circ \text{C}$ . und dem gewöhnlichen Luftdruck kann es zu einer dunkelgrüngelben Flüssigkeit verdichtet werden, die bei  $-102^\circ \text{C}$ . erstarrt. Da verflüssigtes Chlor das Eisen nicht angreift, kann es in Stahlflaschen in den Handel gebracht werden. Kaltes Wasser löst etwas mehr als das doppelte Volumen Chlor auf; diese Lösung, Chlorwasser genannt, muß im Dunkeln aufbewahrt werden, da das Chlor unter dem Einfluß des Lichtes, besonders des direkten Sonnenlichtes, den Sauerstoff des Wassers substituiert (Versuch):



Chlor zeigt eine große Verwandtschaft zu den meisten Elementen so z. B. vereinigt es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Feuererscheinung mit Phosphor, Antimon und Arsen zu den betreffenden Chloriden, wenn man diese Elemente in eine Chloratmosphäre bringt (Versuche); mit anderen Elementen, z. B. Natrium, vereinigt es sich erst, wenn man Chlor über das erhitzte Metall leitet (Versuch). Wasserstoff verbrennt in einer Chloratmosphäre mit fahler Flamme zu Chlorwasserstoff (Versuch); zu gleichen Raumteilen gemengt, vereinigen sich Wasserstoff und Chlor unter dem Einfluß des direkten Sonnenlichtes, bezw. des Magnesium- oder Schwefelkohlenstoff-Stickoxydlichtes unter heftiger Explosion (Versuch mit kleinen Glaskugeln, die mit Chlorknallgas gefüllt sind; sieh Fig. 27!)

Die substituierende Wirkung des Chlors, die man beim Chlorwasser, das dem Lichte ausgesetzt war, sehen konnte, kann auch gezeigt werden, wenn man Leuchtgas in einer Chloratmosphäre verbrennt, oder Chlor über erhitztes Kalziumoxyd leitet.

Auch die bleichende Wirkung sowie das Zerstören von  
Riechstoffen  
durch feuchtes  
Chlor haben

ihren Grund darin, daß das Chlor vermöge seiner großen Verwandtschaft zum Wasserstoff den Sauerstoff freimacht und daß dieser naszierende Sauerstoff den Farb-, bezw. Riechstoff vernichtet; Chlor wirkt daher auf feuchte Stoffe indirekt oxydierend [Versuche mit feuchten Kattunstreifen, Schwefelwasserstoffwasser, Parfüms usw.].

Verwendung des Chlors. Außer zum Bleichen der Pflanzenfaser (Baumwolle, Linnen) benutzt man das Chlor auch als Desinfektionsmittel, namentlich in Form der als Chlorkalk bekannten Verbindung,

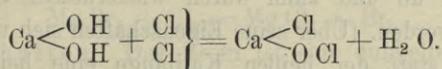


Fig. 27.

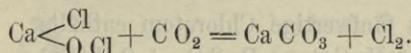
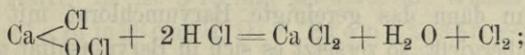
sowie zur Herstellung der Bleichlaugen und der chlorsauren Salze oder Chlorate.

**Darstellung des Chlorkalks.** Durch Zuleiten von Chlor zu Kalziumhydroxyd, das wenig überschüssiges Wasser enthält und in Bleikammern ausgebreitet ist, entsteht jenes Produkt, das unter dem Namen Chlorkalk in den Handel gebracht wird und als das Kalziumsalz der Chlorwasserstoffsäure und der unterchlorigen Säure,

$\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{O Cl} \end{smallmatrix}$ , angesehen werden kann:

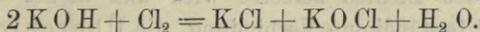
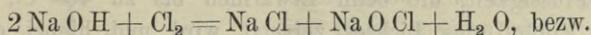


Der Chlorkalk bildet ein lockeres, weißes Pulver, das bei der Einwirkung verdünnter Säuren, ja selbst des Kohlendioxyds der Luft, Chlor abspaltet:

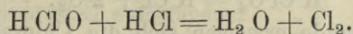


**Darstellung der Bleichlaugen.** Beim Einleiten von Chlor in verdünnte Natron-, bezw. verdünnte Kalilauge erhält man eine bleichend wirkende Flüssigkeit, die unter dem Namen Labarraquesche, bezw. Javellesche Lauge in den Handel gebracht wird.

Der Prozeß verläuft im Sinne der Reaktionsgleichung:

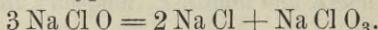


Bringt man in eine solche Bleichlauge einen bunten Kattunstreifen, so wird er entfärbt oder gebleicht (Versuch) und zwar durch das in der Bleichlauge enthaltene unterchlorigsaure Natrium,  $\text{Na O Cl}$ , bezw. Kalium,  $\text{K O Cl}$ . Diese unterchlorigsauren Salze oder Hypochlorite sind sehr unbeständig und werden sowohl durch das Kohlendioxyd der Luft als auch durch ganz verdünnte Säuren zersetzt, wobei sich zuerst die unterchlorige Säure,  $\text{H Cl O}$ , bildet, die unter dem Einflusse einer Säure Chlor abspaltet:

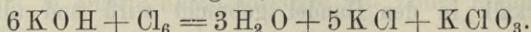


**Darstellung von Chloraten.** Beim Erhitzen der Bleichlaugen entsteht aus dem Hypochlorit das entsprechende Chlorat, indem ein Teil des Hypochlorits unter Abgabe von Sauerstoff in das be-

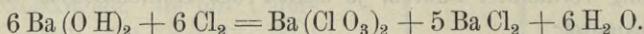
treffende Chlorid übergeht und der naszierende Sauerstoff das noch unverändert gebliebene Hypochlorit zum Chlorat oxydiert:



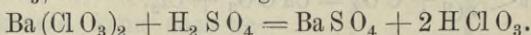
Diese Erscheinung machte man sich zu nutze, um aus Laugen sofort das entsprechende Chlorat darzustellen; man verwendet hiezu heiße, konzentrierte Laugen, in die man Chlor einleitet (Versuch):



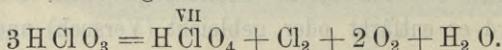
Da das Kaliumchlorat schwerer löslich ist als das Kaliumchlorid, so scheidet es sich beim Abkühlen der heißen Lösung in Form von weißen Blättchen ab und kann durch wiederholtes Umkristallisieren leicht gereinigt werden. (Über seine Eigenschaften sieh unter Kalium!) Verwendet man statt der heißen Kalilauge eine heiße Lösung von Baryumhydroxyd, so entsteht neben Baryumchlorid das Baryumchlorat:



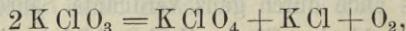
Wenn man dann das gereinigte Baryumchlorat mit verdünnter Schwefelsäure übergießt, so zersetzt es sich in Baryumsulfat und Chlorsäure,  $\text{H Cl O}_3$ , die das fünfwertige Chloratom enthält:



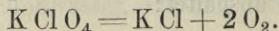
Die Chlorsäure wird durch Abgießen (Dekantation) vom Baryumsulfat getrennt und unter der Luftpumpe über konzentrierter Schwefelsäure zu einer sirupdicken Substanz eingengt, die 40% Chlorsäure enthält und ihrer Zusammensetzung nach der Formel  $\text{H Cl O}_3 + 7 \text{ H}_2 \text{ O}$  entspricht. Sie bildet eine farb- und geruchlose, stark sauer reagierende, sirupdicke Flüssigkeit, die beim Erwärmen bis zu 40° C., ja selbst durch den Einfluß des Lichtes zersetzt wird und hiebei eine noch sauerstoffreichere und beständigere Verbindung, die Überchlorsäure, bildet, die das siebenwertige Chloratom enthält:



Wie die Chlorsäure selbst, so gehen auch ihre Salze, die Chlorate, beim Erhitzen zunächst in Salze der Überchlorsäure oder Perchlorate über:



die bei der Schmelztemperatur den ganzen Sauerstoff abspalten:



Aus diesem Grunde erweisen sich die Chlorsäure und ihre Salze als energisch wirkende Oxydationsmittel. (Man hüte sich wohl, Kaliumchlorat mit leicht oxydablen Stoffen, wie Schwefel, Sulfide, Zucker u. dgl. m. zusammen zu verreiben!)

### 3. Brom\*); Br = 79·36.

Vorkommen. Das Brom ist in der Natur ziemlich verbreitet und ein steter Begleiter des Chlors; es kommt wie dieses nur in Verbindungen, namentlich als Natrium- und Magnesiumbromid im Meerwasser (0·006%, d. i. 60 g Br in 1 m<sup>3</sup>), in manchen Solen Deutschlands und Amerikas sowie in den Staßfurter Abraumsalzen\*\*) vor.

Gewinnung. Das meiste Brom, etwa  $\frac{2}{3}$  des ganzen, wird zu Staßfurt aus der Mutterlauge\*\*\*) der Abraumsalze, in der es als Magnesiumbromid bis zu 3 $\frac{1}{2}$  kg im Kubikmeter (= 0·3%) vorkommt, gewonnen, indem man in diese Chlor einleitet:



Eigenschaften. Das Brom ist eine dunkelbraune, schon bei gewöhnlicher Temperatur ungemein flüchtige Flüssigkeit, die dem Chlor sehr ähnlich riecht und ebenso die Geruchs- und Atmungsorgane angreift, bei 63° C. siedet und bei — 7° C. zu metallisch glänzenden Schuppen erstarrt. Es ist 3·19 mal schwerer als Wasser und in diesem etwas löslich (1 g Br in 33 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>O) — Bromwasser —; leichter löslich ist es in Alkohol, besonders aber in Äther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff, weshalb es durch diese Lösungsmittel der wässrigen Lösung entzogen werden kann (Versuche). Mit Metallen vereinigt es sich direkt zu den entsprechenden Bromiden (Versuch mit Brom und Kalium sowie mit Bromwasser und Zinkstaub); es besitzt aber nicht jene starke Affinität wie das Chlor, sondern wird vielmehr von diesem aus seinen Verbindungen ausgeschieden (Versuch mit Natriumbromid, Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff).

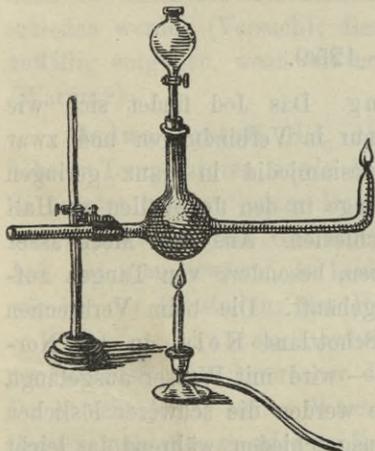


Fig. 28.

#### Bromwasserstoff, H Br. Diese

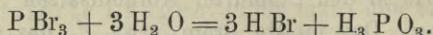
Verbindung erhält man, wenn man Wasserstoff in schwach erwärmtes Brom leitet und das entweichende Gasgemenge anzündet, Fig. 28. Gewöhnlich stellt man es dar, indem

\*) brômos = Gestank; das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlauge der Meerwasserindustrie aufgefunden.

\*\*) Die Abraumsalze setzen sich beim Verdunsten des Meerwassers in teilweise abgeschlossenen Becken über dem Natriumchlorid ab, so daß sie bei der Gewinnung desselben weggeräumt werden müssen.

\*\*\*) Mutterlauge nennt man jene Flüssigkeit, die zurückbleibt, wenn ein Teil der in ihr gelösten Stoffe auskristallisiert ist.

man zu amorphem Phosphor, der sich unter Wasser in einer tubulierten Retorte befindet, durch eine Trichterröhre Brom zutröpfeln läßt und dann erwärmt. Das hierbei entstehende Phosphortribromid,  $P + Br_3 = PBr_3$ , wirkt auf das Wasser unter Bildung von Bromwasserstoff und phosphoriger Säure ein:



Eigenschaften. Bromwasserstoff ist ein farbloses, an feuchter Luft rauchendes und in Wasser leicht lösliches Gas, das bei  $-73^\circ C$ . zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet werden kann, die bei  $-87^\circ C$ . erstarrt. Die Salze des Bromwasserstoffs — Bromide genannt — verhalten sich in Bezug auf ihre Löslichkeit ähnlich wie die Chloride, nur sind die Bromide der Alkalimetalle, des Magnesiums und Kalziums noch leichter löslich, bezw. zerfließlicher als deren Chloride. Die gelösten Bromide geben mit Silbernitratlösung einen gelblichweißen, käsigen Niederschlag von Silberbromid, das in konzentriertem Ammoniak zu Silberammoniumbromid löslich ist und sich beim Ansäuern der Lösung mit Salpetersäure wieder ausscheidet.

#### 4. Jod\*); J = 125.9.

Vorkommen und Gewinnung. Das Jod findet sich wie die Elemente Fluor, Chlor und Brom nur in Verbindungen und zwar hauptsächlich als Natrium- und Magnesiumjodid in ganz geringen Mengen im Meerwasser, in größerer Menge in den Jodquellen zu Hall in Oberösterreich und zu Darkau in Schlesien. Aus dem Meerwasser werden die Jodverbindungen von Pflanzen, besonders von Tangen aufgenommen und in ihren Geweben angehäuft. Die beim Verbrennen dieser Tange erhaltene Asche — in Schottland Kelp, in der Normandie und Bretagne Varec genannt — wird mit Wasser ausgelaugt. Durch teilweises Verdunsten der Lauge werden die schwerer löslichen Verbindungen, z. B. Natriumkarbonat, ausgeschieden, während das leicht lösliche Natrium- und Magnesiumjodid in Lösung bleiben und daraus das Jod durch Einleiten von Chlor gewonnen werden kann.

In der Mutterlauge des Chilesalpeters findet sich Jod in bedeutend größerer Menge — selbst bis zu  $0.5\%$  — und zwar hauptsächlich als Natriumjodat,  $NaJO_3$ ; diese Mutterlauge sind daher für die Jodgewinnung von großer Wichtigkeit.

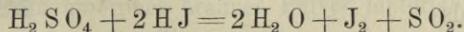
\*) iodés = veilschwarz. Das Jod wurde vom Pariser Salpetersieder Courtois im Jahre 1811 entdeckt.

**Eigenschaften.** Das Jod bildet grauschwarze, metallisch glänzende und eigentümlich riechende Blättchen, die 4·95 mal schwerer sind als Wasser und sich in diesem nur schwer lösen; leichter löslich ist es in Jodidlösungen, besonders aber in Alkohol (Jodtinktur) und Äther — mit brauner — in Chloroform, Benzol und Schwefelkohlenstoff — mit rotvioletter Farbe (Versuche). — Das feste Jod färbt braun ab, verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur, schmilzt zwischen 113 und 115° C. und siedet bei 184° C. unter Bildung von veilchenblauen Dämpfen, die, ohne erst flüssig zu werden, sich zu kleinen Kristallen verdichten (Versuch); es zeigt also die Eigenschaft des Sublimierens. — Seine Lösung färbt Stärke intensiv blau, welche Färbung beim Erhitzen verschwindet, beim Abkühlen wieder erscheint (Versuch).

In chemischer Beziehung gleicht es dem Chlor und Brom; es kann sich also auch direkt mit anderen Elementen vereinigen (Versuch mit Jod und Kalium oder Quecksilber, bezw. mit Jodtinktur und Eisenpulver), jedoch ist seine Affinität noch schwächer als die des Broms, denn es kann aus den löslichen Jodiden durch Bromwasser ausgeschieden werden (Versuch); diese Erscheinung tritt uns dann besonders auffällig entgegen, wenn wir noch etwas Schwefelkohlenstoff hinzufügen (Warum?)

**Jodwasserstoff, HJ.** Da der Jodwasserstoff durch den Einfluß höherer Temperaturen sowie durch Schwefelsäure leicht zersetzt wird, so benutzt man zu seiner Darstellung entweder Phosphortrijodid,  $PJ_3$ , und Wasser oder ein Gemenge von amorphem Phosphor, Wasser und Jod, das man erwärmt. In beiden Fällen erfolgt eine ähnliche Reaktion wie bei der Darstellung des Bromwasserstoffs.

**Eigenschaften.** Jodwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig, kann aber durch geringen Druck verflüssigt werden. Da er sehr leicht seinen Wasserstoff abspaltet, besitzt er eine große Reduktionskraft; so wird z. B. Schwefelsäure durch Jodwasserstoff zu Schwefeldioxyd reduziert (Versuch):



Seine Salze — die Jodide — sind im allgemeinen leicht löslich; schwer löslich ist das Bleijodid, unlöslich sind das Silber-, Merkur-, Merkur- und Kuprojodid. Die löslichen Jodide geben mit Silbernitratlösung einen hellgelben Niederschlag von Silberjodid,  $AgJ$ , das weder in verdünntem noch in konzentriertem Ammoniak löslich ist.

*Chloroform  
Benzol + Jod  
+ Alkohollösung*

Welche Eigenschaften haben die vier Elemente **Fluor, Chlor, Brom und Jod** gemeinsam?

Welche Bezeichnung führen sie daher? In welcher Beziehung steht die Affinität dieser Elemente zu Wasserstoff und den Metallen und in welcher ihr Aggregatzustand zu ihren Atomgewichten? Welche Wertigkeit äußern diese Elemente gegenüber dem Wasserstoff? Was für Verbindungen bilden sie mit ihm und welche Eigenschaften zeigen diese Verbindungen? Wie kann man die einzelnen Elemente in ihren Verbindungen nachweisen?

## 6. Schwefelgruppe.

In diese gehören die zweiwertigen Elemente Schwefel, Selen und Tellur.

### 1. Schwefel; $S = 31.83$ .

Vorkommen und Gewinnung. Der Schwefel kommt in der Natur sowohl im freien Zustande als auch in Verbindungen, den Sulfiden (Kiesen, Glanzen, Blenden), Sulfaten (Gips, Schwerspat) und Eiweißkörpern vor. Im freien Zustande findet er sich entweder kristallisiert in rhombischen Pyramiden oder in derben Massen und eingelagert im Gips, Kalkstein, Ton und anderen Gesteinen in den jüngeren Schichten (Tertiär) unserer Erdrinde sowie als Absatz an Schwefelquellen und den Kratern mancher Vulkane. Die reichsten Schwefelager befinden sich auf Sizilien (Girgenti), in Galizien (Swosowice), Kroatien (Radoboj) und Ungarn (Kalinka).

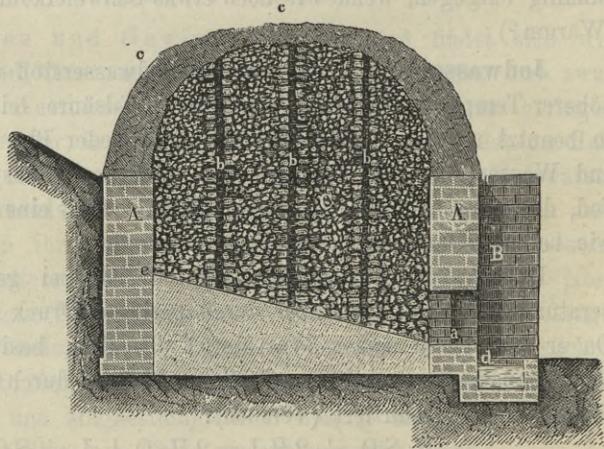
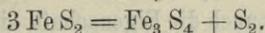


Fig. 29.

In Sizilien gewinnt man den Rohschwefel durch Ausschmelzen aus den ihn begleitenden Gesteinen. Dies geschieht in gemauerten Gruben mit geneigter Sohle, Fig. 29, den sog. Calcaroni, wobei

ein Teil des Schwefels als Heizmaterial verbrennt. Der Rohschwefel wird durch Sublimation oder Destillation gereinigt und kommt dann als Schwefelblumen, bezw. als Stangenschwefel in den Handel.

Auch aus dem Eisen- oder Schwefelkies,  $\text{FeS}_2$ , gewinnt man durch Glühen in Ton- oder Gußeisenröhren  $\frac{1}{3}$  des darin enthaltenen Schwefels (Versuch im Glühröhrchen):



Eigenschaften. Der Schwefel hat eine gelbe Farbe, ist spröde, wird beim Reiben negativ elektrisch, läßt sich nicht fein pulverisieren und ist 2·05 mal schwerer als Wasser. Beim Erhitzen knistert er und schmilzt bei ungefähr  $115^\circ \text{C}$ . zu einer hellgelben, dünnflüssigen Masse, die bei  $150^\circ \text{C}$ . anfängt, dickflüssig und braun zu werden!; zwischen  $200^\circ$  und  $250^\circ \text{C}$ . ist er dunkelbraun und so dickflüssig, daß er aus dem Gefäße, in dem er erhitzt wurde, nicht ausfließt; bei  $330^\circ$  bis  $340^\circ \text{C}$ . wird er wieder dünnflüssig und bei  $450^\circ \text{C}$ . tritt Sieden unter Entwicklung von braunen Dämpfen ein (Versuch).

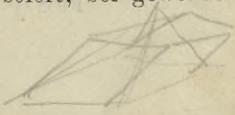
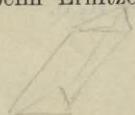
Er löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Schwefelkohlenstoff und kann aus dieser Lösung beim langsamen Verdunsten in rhombischen Pyramiden erhalten werden. Schmelzt man Schwefel in einem größeren Porzellantiegel und gießt man nach dem Durchstechen der erstarrten Decke den darunter befindlichen flüssigen Schwefel aus, so zeigen sich an den Tiegelwandungen schiefe rhombische Prismen, die bloß 1·96 mal schwerer als Wasser sind und erst bei  $120^\circ \text{C}$ . schmelzen. Diese Prismen verwandeln sich allmählich wieder in ein Haufwerk winzig kleiner rhombischer Pyramiden.

Gießt man den wenig über  $115^\circ \text{C}$ . erhitzten, dünnflüssigen Schwefel in kaltes Wasser (Versuch), so erstarrt er zu gelben, spröden Massen; gießt man den durch Erhitzen über  $150^\circ \text{C}$ . braun und zähflüssig gewordenen Schwefel in kaltes Wasser (Versuch), so erstarrt er nicht vollständig, sondern bildet eine braune, elastische Masse — den plastischen Schwefel — der in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich ist und ein amorphes braunes Pulver hinterläßt.

Der Schwefel tritt demnach in drei allotropen Zuständen auf: 1. als rhombischer, 2. als schiefe rhombischer und 3. als amorpher Schwefel. Während der amorphe Schwefel in Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, sind die zwei kristallisierten Modifikationen darin löslich. Der plastische Schwefel ist jedenfalls ein Gemenge von amorphem und kristallinischem Schwefel. Der amorphe Schwefel geht beim Erhitzen bis auf  $100^\circ \text{C}$ . sofort, bei gewöhnlicher

*braun gelblich*

*rhombische gelbe Prismen*



Temperatur erst nach längerer Zeit wieder in den kristallinischen und zwar in den rhombischen Schwefel über. (Welches ist daher die beständigste Modifikation des Schwefels?)

Der Grund für diese Allotropie des Schwefels liegt jedenfalls darin, daß das Schwefelmolekül bei verschiedenen Temperaturen nicht gleich viele Atome besitzt. (Vergleiche hiemit Sauerstoff und Ozon!)

Der Schwefel besitzt auch die Eigenschaft, sich bei höherer Temperatur direkt mit Metallen und Metalloiden, häufig unter Feuererscheinung, zu den betreffenden Sulfiden zu verbinden (Versuch mit Eisenfeile oder Zinkstaub und Schwefelblumen, Kupfer und Schwefeldampf, Wasserstoff und geschmolzenem Schwefel). Beim Erhitzen an der Luft oder im Sauerstoff bis auf  $266^{\circ}$  C. entzündet er sich und verbrennt mit blaßblauer Flamme zu Schwefeldioxyd (Versuch).

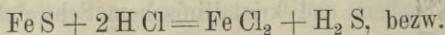
Verwendung. Den Schwefel verwendet man in der Schwefelsäurefabrikation, zur Erzeugung des Schießpulvers, der Schwefelhölzchen und Schwefelfäden, des Schwefelkohlenstoffs, zum Vulkanisieren von Kautschuk und Guttapercha, als Schutzmittel gegen Krankheiten der Tiere und Pflanzen (Krätze, Schimmelpilze).

Nachweis. Um den Schwefel in seinen Metallverbindungen nachzuweisen, schmelzt man diese mit Natriumkarbonat auf der Kohle, bringt das gebildete Natriumsulfid auf ein blankes Silberblech und befeuchtet es mit Wasser; auf dem Silber entsteht dann ein schwarzbrauner Fleck von Silbersulfid,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ; mit Salzsäure entwickeln die meisten Sulfide entweder bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen Schwefelwasserstoff.

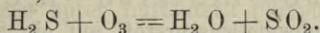
### *Verbindungen des Schwefels.*

Von seinen Verbindungen sind besonders der Schwefelwasserstoff, der Chlorschwefel, das Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd, die schweflige Säure, Schwefelsäure und der Schwefelkohlenstoff zu erwähnen.

**Schwefelwasserstoff,  $\text{H}_2\text{S}$ .** Vorkommen und Darstellung. Schwefelwasserstoff findet sich in den sog. Schwefelquellen (Baden bei Wien) und in den Exhalationsgasen der Vulkane. Er entsteht auf synthetischem Wege, wenn man Wasserstoff in oder über siedenden Schwefel leitet. Zu seiner Darstellung im Laboratorium benutzt man Schwefeleisen, das man mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure übergießt (Versuch):



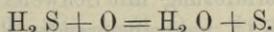
Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulenden Eiern riechendes Gas, das schwerer als Luft ist und sich bei  $-74^{\circ}\text{C}$ . zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, die bei  $-86^{\circ}\text{C}$ . zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt. Er ist nicht atembar und ungemein giftig (0.2% genügen für Versuchstiere); angezündet verbrennt er bei genügendem Luftzutritt mit blauer Flamme zu Wasser und Schwefeldioxyd (Versuch):



Wird die Verbrennung bei ungenügendem Luftzutritt, z. B. in einem engen, hohen Zylinder, vorgenommen, so verbrennt wohl der Wasserstoff, während sich der Schwefel in fein verteiltem Zustande an den Wandungen des Zylinders absetzt (Versuch):

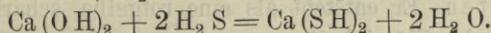
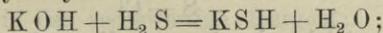


In Wasser ist er löslich (1 Vol.  $\text{H}_2\text{O}$  nimmt ungefähr 3 Vol.  $\text{H}_2\text{S}$  auf); diese Lösung heißt Schwefelwasserstoffwasser; sie reagiert schwach sauer und zersetzt sich unter dem Einfluß des Lichtes und atmosphärischen Sauerstoffs in Wasser und Schwefel:

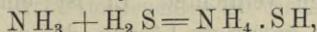


Verwendung. Schwefelwasserstoff ist eine schwache zwei-basische Säure, deren Wasserstoff leicht von Metallen ganz oder teilweise vertreten werden kann. Aus diesem Grunde benutzt man ihn häufig zur Darstellung von Metallsulfiden, bezw. Metallhydro-sulfiden.

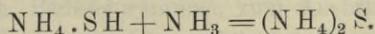
Die Metallhydro-sulfide entsprechen den Metallhydroxyden, enthalten aber statt der Hydroxylgruppe die ebenfalls einwertigen Hydro-sul-fylgruppen — SH; sie sind die sauren Salze der Schwefelwasserstoffsäure und entstehen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Lösungen der betreffenden Hydroxyde, z. B. Kalium- oder Kalziumhydroxyd:



In ähnlicher Weise entsteht aus der wässrigen Lösung von Ammoniak das Ammoniumhydro-sulfid:



das durch Neutralisation mit Ammoniak in Ammoniumsulfid übergeführt wird:

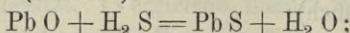


Die Metallsulfide entsprechen den Metalloxyden und enthalten statt des Sauerstoffs das Element Schwefel. Sie sind die normalen

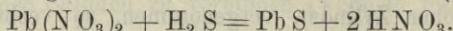
Salze des Schwefelwasserstoffs und entstehen durch verschiedene Reaktionen, so: 1. wenn man über erwärmtes Natrium, das sich in einer Kugelhöhre befindet, trockenen Schwefelwasserstoff leitet (Versuch):



2. wenn man Schwefelwasserstoff über das erhitzte Metalloxyd, z. B. Bleioxyd, leitet (Versuch):

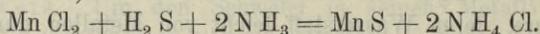


3. wenn man Schwefelwasserstoff auf ein Salz, z. B. Bleinitrat, im trockenen oder gelösten Zustande einwirken läßt (Versuch):

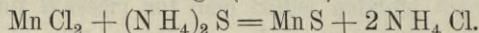


Die unter 2 und 3 angeführte Reaktion würde aber nicht beobachtet werden können, wenn das Metallsulfid in Wasser oder in der frei gewordenen Säure löslich wäre, wie z. B. bei der Anwendung von  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{Mn Cl}_2$  (Versuch).

Bei der Anwendung von Manganchloridlösung entsteht aber das Mangansulfid als fleischroter Niederschlag, wenn man nach dem Sättigen der Manganchloridlösung mit Schwefelwasserstoff noch ein die entstandene Säure, hier  $\text{H Cl}$ , neutralisierendes Reagens, z. B. Ammoniak, hinzugibt (Versuch):



Dies ist auch der Fall, wenn man zur Manganchloridlösung von vornherein Schwefelammonium bringt (Versuch):



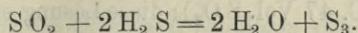
Auf der Eigenschaft des Schwefelwasserstoffs, aus vielen Metallsalzlösungen in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche Metallsulfide zu fällen, beruht seine Verwendung als Reagens in der chemischen Analyse.

**Chlorschwefel**,  $\text{S}_2 \text{Cl}_2$  oder  $\begin{array}{c} \text{S} - \text{Cl} \\ | \\ \text{S} - \text{Cl} \end{array}$ . Darstellung und

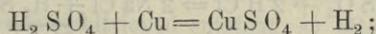
Eigenschaften. Er entsteht als eine rotgelbe, scharf riechende, bei  $139^\circ \text{C}$ . siedende Flüssigkeit, wenn man trockenes Chlor über geschmolzenen Schwefel leitet und die entstandenen Dämpfe in einer kühlgehaltenen Vorlage verdichtet. Er ist ein gutes Lösungsmittel für Schwefel und eine gesättigte Lösung, die ungefähr 67% Schwefel enthält, eignet sich besonders zur Darstellung von vulkanisiertem Kautschuk.

**Schwefeldioxyd** oder **Schwefligsäureanhydrid**,  $\text{SO}_2$ . Vorkommen und Darstellung. Schwefeldioxyd kommt zusammen mit Schwefelwasserstoff in den Gasexhalationen mancher Vulkane vor.

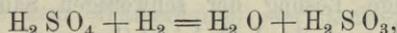
Diese Gase geben infolge der reduzierenden ( $\text{H}_2\text{S}$ ), bezw. oxydierenden Wirkung ( $\text{SO}_2$ ) die Veranlassung zur Ausscheidung des in ihnen enthaltenen Schwefels (Versuch):



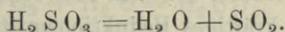
Das Schwefeldioxyd entsteht beim Verbrennen des Schwefels an der Luft oder im Sauerstoff (Versuch), beim Rösten der Metallsulfide, d. h. bei ihrem Erhitzen unter Luftzutritt (Versuch) oder durch Reduktion der Schwefelsäure in der Hitze. Zu diesem Zwecke übergieße man Kupfer oder Quecksilber mit konzentrierter Schwefelsäure und erhitzte das Gemenge. Hierbei dürfte zunächst die Vertretung des Wasserstoffs der Säure durch das Metall erfolgen:



der Wasserstoff wird aber nicht frei, sondern reduziert im Entstehungszustande die überschüssige Schwefelsäure zu schwefliger Säure:



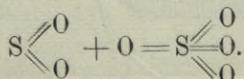
die in der Hitze in Wasser und Schwefeldioxyd gespalten wird:



(Vergleiche hiemit die Wirkung von Salpetersäure auf Kupfer!)

Eigenschaften. Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das unangenehm schmeckt und eingeatmet zum Husten reizt. Durch Abkühlung mittels einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz kann man es zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit verdichten (Versuch), die zur Kälteerzeugung Verwendung findet.

Schwefeldioxyd brennt nicht und unterhält auch nicht das Brennen (Versuch), weshalb es als Feuerlöschmittel benutzt werden kann (Feuerlöschdosen). Bei Gegenwart von erhitzten porösen Körpern (platinirtem Bimsstein oder Asbest) nimmt es Sauerstoff auf und oxydiert sich zu Schwefeltrioxyd (Versuch auf Seite 80!), wobei das vierwertige Schwefelatom in das sechswertige übergeht:

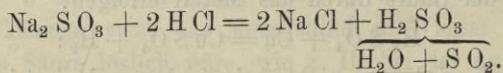


Schwefeldioxyd wirkt im feuchten Zustand vermöge seiner Reduktionskraft bleichend auf organische Farbstoffe (Versuch mit feuchtem Stroh oder mit Fuchsinlösung); man benutzt es daher zum Bleichen von Wolle, Seide, Stroh, Badeschwämmen, zum Ausbringen von Obst- und Weinflecken aus Weißzeug. Die gebleichten Zeuge müssen gut ausgewaschen werden, damit nicht infolge der Einwirkung des Luftsauerstoffs die durch Schwefeldioxyd farblos gewordene Verbindung wieder

oxydiert wird, oder damit nicht die gebleichten Zeuge durch die aus dem Schwefeldioxyd entstandene Schwefelsäure zerstört werden.

In Wasser ist das Schwefeldioxyd leicht löslich (1 Vol.  $H_2O$  löst bei  $0^\circ C.$  79, bei  $15^\circ C.$  47 Vol.  $SO_2$ ); diese Lösung enthält schweflige Säure,  $H_2SO_3$ .

Die schweflige Säure ist im reinen, wasserfreien Zustande nicht bekannt, weil sie sehr leicht in Wasser und Schwefeldioxyd zerfällt. Als zweibasische Säure bildet sie zwei Reihen von Salzen, normale und saure Sulfite, die durch andere Mineralsäuren leicht unter Aufbrausen und Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzt werden (Versuch):



(Vergleiche hiemit die Karbonate!)

Die wässrige Lösung der schwefligen Säure und ihre Salze nehmen beim Stehen an der Luft leicht Sauerstoff auf und verwandeln sich dadurch in Schwefelsäure, bezw. in schwefelsaure Salze; die schweflige Säure ist daher ein kräftiges Reduktionsmittel (Versuch mit Kaliumpermanganat).

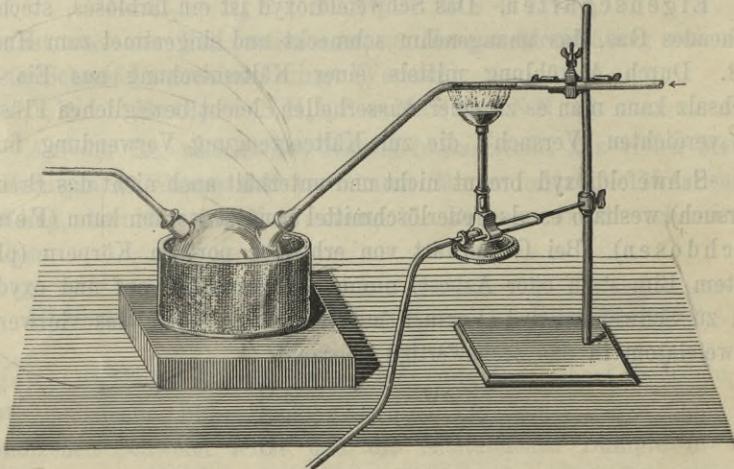


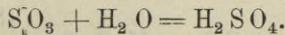
Fig. 30.

**Schwefeltrioxyd** oder **Schwefelsäureanhydrid**,  $SO_3$ . Darstellung. Das durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Sulfiden erhaltene und gereinigte Schwefeldioxyd wird, mit Luft gemengt, durch ein erhitztes Rohr, das fein verteiltes Platin (platinieren Asbest oder Bimsstein) oder Eisenoxyd enthält, geleitet, Fig. 30 aus

dem Rohre entweicht ein Dampf, der an der Luft weiße Nebel bildet (da er die Feuchtigkeit begierig anzieht) und sich in der gekühlten Vorlage zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Das Platin oder das Eisenoxyd betheiligen sich nicht direkt an dem Prozesse, sondern vermitteln nur die Sauerstoffaufnahme des Schwefeldioxyds aus der Luft, die ohne ihre Gegenwart nicht erfolgt; sie wirken daher katalytisch.

**Eigenschaften.** Das Schwefeltrioxyd ist eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit, die bei 46° C. siedet und unter 15° C. zu langen, durchsichtigen, farblosen Prismen erstarrt. Enthält es nur eine Spur von Schwefelsäure, die durch den Einfluß der Luftfeuchtigkeit sehr leicht aus dem Schwefeltrioxyd entsteht, so bildet es feine, weiße, verfilzte Nadeln, die sich beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, unmittelbar in Dampf verwandeln. An der Luft bildet es dichte, weiße Nebel, indem es sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Schwefelsäure vereinigt:

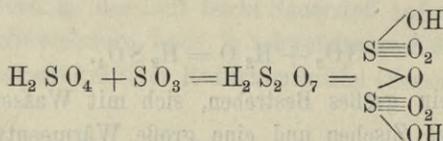


Es zeigt ein großes Bestreben, sich mit Wasser zu vereinigen wobei ein heftiges Zischen und eine große Wärmeentwicklung zu beobachten ist (Versuch). Auch löst es sich in Schwefelsäure zur sogenannten rauchenden Schwefelsäure auf; enthält die rauchende Schwefelsäure 40 und mehr Prozent an Schwefeltrioxyd, so ist sie bei gewöhnlicher Temperatur fest und heißt deshalb auch Kristallsäure.

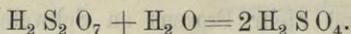
**Schwefelsäure, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.** Vorkommen und Darstellung, Die Schwefelsäure findet sich fast ausschließlich nur in Verbindungen, den Sulfaten, so namentlich als Gips, Anhydrit, Baryt, wird jedoch nicht aus diesen gewonnen, sondern aus Schwefeldioxyd dargestellt. Nach dem alten Verfahren, dem sogenannten Bleikammerprozeß, wird das durch Rösten des Eisenkieses, seltener durch Verbrennung von Schwefel entstandene Schwefeldioxyd, mit Luft gemengt, in die mit Bleiplatten ausgekleideten Kammern geleitet, auf deren Boden sich flache Schalen mit Salpetersäure befinden und in die mittels Röhren Wasserdampf eingeleitet wird. (Versuch: In einer Eprouvette vermische man eine Lösung von schwefliger Säure mit einigen Tropfen Salpetersäure und erwärme das Gemenge: man beobachte die Entwicklung von braunen Dämpfen. Die wieder klar gewordene Flüssigkeit versetze man zum Nachweis der gebildeten Schwefelsäure mit Baryumchloridlösung und versuche, den entstandenen Niederschlag in Salzsäure zu lösen).

Das Schwefeldioxyd gelangt hierbei zuerst in den Flugstaubkanal, in dem das aus arsenhaltigen Kiesen entstandene Arsentrioxyd größtenteils zurückbleibt, von da in einen mit Bleiplatten ausgekleideten und mit säurefesten Steinen gefüllten Turm, den Glover-turm, und aus diesem in die Bleikammern, die wieder mit dem Gay-Lussac-Turm in Verbindung stehen. Dies ist ein mit Koksstücken gefüllter und mit Bleiplatten ausgekleideter Turm, dessen oberer Teil durch ein Rohr mit einem hohen Schornstein in Verbindung steht.

Heute wird dieser Prozeß immer mehr durch das Kontaktverfahren verdrängt und er hat daher eigentlich nur mehr ein historisches Interesse. Das Kontaktverfahren besteht darin, daß man zunächst aus dem Schwefeldioxyd der Röstgase und dem Sauerstoff der Luft in der auf Seite 80 beschriebenen Weise Schwefeltrioxyd herstellt, dieses in 98 prozentige Schwefelsäure leitet, womit es die rauchende Schwefelsäure bildet:



und diese durch Zusatz von Wasser in konzentrierte Schwefelsäure überführt:



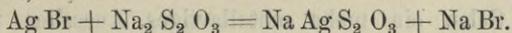
Eigenschaften. Die konzentrierte Schwefelsäure ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die 98·5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält, das spez. Gewicht 1·84 g besitzt und bei 338° C. siedet; ganz reine, wasserfreie Schwefelsäure bildet bei niedriger Temperatur Kristalle, die bei 10·5° C. schmelzen. Sie zieht mit großer Begierde Wasser an; darauf beruht ihre Verwendung als Trockenmittel (Trocknen von Gasen; Anwendung in Exsikkatoren); organische Stoffe, denen sie die Elemente des Wassers entzieht,<sup>o</sup> zerstört sie (Verkohlen von Zucker, Holz u. dgl.). Beim Mischen von Wasser mit Schwefelsäure (stets die Schwefelsäure in dünnem Strahl unter Umrühren ins Wasser gießen!) kann man eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung (Beweis mittels des Ätherthermometers) und zugleich eine deutliche Volumverminderung wahrnehmen. Vermöge ihrer geringen Flüchtigkeit, bzw. ihres hohen Siedepunktes eignet sie sich ganz besonders zur Darstellung anderer Säuren aus deren Salzen (z. B. Salz- und Salpetersäure). Hierbei bildet sie bei Anwendung einer niedern Temperatur saure und erst bei höherer Temperatur normale Sulfate. Unter den normalen Salzen zeichnet sich das Baryum-

*hiesiger  
auslöcher  
Schwefelsäure*

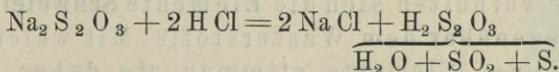
*in konzentrierter  
Schwefelsäure  
mit Gold  
und Platin  
Schmelze  
ist Blei*

sulfat durch seine überaus geringe Löslichkeit aus, weshalb man lösliche Baryumverbindungen zum Nachweis der Schwefelsäure für sich und in den löslichen Sulfaten benutzt. Die unlöslichen Sulfate muß man zuerst mit Salpeter und Pottasche mengen und das Gemenge schmelzen:  $\text{Sr SO}_4 + \text{K}_2 \text{CO}_3 = \text{K}_2 \text{SO}_4 + \text{Sr CO}_3$ , die erstarrte Schmelze mit Wasser auslaugen und in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung die Schwefelsäure durch Baryumchloridlösung nachweisen.

Mit der Schwefelsäure verwandt ist die Thioschwefelsäure  $\text{H}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ , fälschlich unterschweflige Säure genannt; sie enthält anstatt einer Hydroxylgruppe eine Hydrosulfylgruppe — SH — und kommt nie im freien Zustande, sondern nur in Form von Salzen vor. Unter diesen ist das Natriumthiosulfat,  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3$ , das man durch Kochen von Schwefelblumen in einer Natriumsulfidlösung erhält, wegen seiner Anwendung als Fixiermittel (Fixiernatron genannt) in der Photographie am bekanntesten. Es besitzt die Fähigkeit, die vom Lichte nicht veränderten Silberhalogenverbindungen in lösliche Doppelsalze überzuführen (Versuch):



Die Salze der Thioschwefelsäure liefern beim Ansäuern mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure und gelinden Erwärmen Schwefeldioxyd unter Ausscheidung von Schwefel als weißes Pulver (Versuch):



**Schwefelkohlenstoff**,  $\text{S}_2 \text{C}$ . Darstellung. Man erhält ihn durch direkte Vereinigung der beiden Elemente, wenn man Schwefeldämpfe über Holzkohlenstückchen leitet, die in einer Röhre bis zur Rotglut erhitzt sind, und das gasförmige Reaktionsprodukt in einer Kühlvorrichtung verdichtet.

Eigenschaften. Im reinen Zustande bildet er eine farblose, stark lichtbrechende, schwach ätherisch riechende Flüssigkeit, die aber schon unter dem Einflusse des Lichtes eine gelbe Farbe und einen widerwärtigen Geruch nach faulen Rettigen annimmt. Obgleich er erst bei  $47^\circ \text{C}$ . siedet, verdunstet er schon sehr rasch bei gewöhnlicher Temperatur und bewirkt dadurch eine starke Temperaturniedrigung. (Dies zeigt ein einfacher Versuch, indem man durch einen kleinen, aber weithalsigen Kolben, in dem sich etwas Schwefelkohlenstoff und ganz wenig Wasser befindet, einen raschen Luftstrom leitet; infolge der Verdunstungskälte gefriert das Wasser). Der Schwefelkohlenstoff sowie sein Dampf sind sehr leicht entzündlich (Explosionsgefahr. Sein Licht

enthält besonders chemisch wirksame Strahlen — Schwefelkohlenstoff-Stickoxydflamme, Seite 41!) und außerordentlich giftig, weshalb bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff große Vorsicht beobachtet werden muß. Er ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Fette, Harze, Kautschuk, Schwefel, Phosphor, Brom, Jod und findet deshalb häufig Anwendung.

### 2. Selen; Se = 78·6.

Das Selen kommt nur in Verbindung mit Schwefel und in einigen sehr seltenen Erzen vor. Es wird sowohl aus diesen sowie aus manchen schwedischen und böhmischen Pyriten als auch aus dem Schlamme, der sich in den Bleikammern einiger Schwefelsäurefabriken ablagert, gewonnen. Seine Verbindungen gleichen jenen des Schwefels.

### 3. Tellur; Te = 126·4.

Das Tellur ist ein sehr seltenes Element; es findet sich in ganz geringen Mengen im freien Zustande und in Verbindung mit Gold und Silber als Schrifftellur, mit Gold, Blei, Antimon und Schwefel als Blättererz, mit Wismut und Schwefel als Tellurwismut. Es hat ähnlich dem Selen ein mehr metallartiges Aussehen und zeigt in seinen Verbindungen die größte Ähnlichkeit mit den zwei vorausgehenden Elementen.

Wie verhalten sich die Elemente **Schwefel, Selen und Tellur** gegenüber dem Wasserstoff? Mit welchem früher besprochenen Elemente stimmen sie daher diesbezüglich überein? Inwiefern zeigen die Elemente **Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur** in Bezug auf die Zunahme des Atomgewichts auch eine gewisse Ähnlichkeit mit den Halogenelementen? In welchem Verhältnis stehen die Atomgewichte der Elemente **Schwefel, Selen und Tellur** zu jenem des **Sauerstoffs**?

## 7. Borgruppe.

Diese umfaßt nur das stets dreiwertig auftretende Element Bor.

**Bor; B = 10·9.**

Vorkommen. Das Bor findet sich in der Natur in der Borsäure und ihren Salzen, von denen der Borax unter dem Namen Tinkal schon in den ältesten Zeiten aus Indien nach Europa gebracht wurde.

*obtenen Wagnische  
mit Gold*

### Borsäure, $H_3BO_3$ .

Vorkommen und Gewinnung. Sie kommt im kristallisierten Zustande als Sassolin vor; ferner strömt sie in manchen vulkanischen Gegenden, wie in den Maremmen von Toscana, mit den Wasserdämpfen aus der Erde; man leitet sie in gemauerte Bassins, in denen sich Wasser befindet, das alle 24 Stunden in das nächst tiefer liegende Bassin abfließt. Fig. 31 zeigt die Anlage am Monte Cerboli. A zeigt das unterste Bassin, dessen Wasser ungefähr 2% Borsäure enthält; in B und C klärt sich die Flüssigkeit beim Stehenlassen und wird nachher in den Bleipfannen D, deren wellenförmiger Boden von den heißen Dämpfen bestrichen wird, abgedampft, bis die Säure anfängt auszukristallisieren; dies geschieht dann durch Abkühlen in hölzernen, mit Bleiplatten ausgefütterten Kristallisationskasten. Durch wiederholtes Umkristallisieren kann die rohe Borsäure des Handels gereinigt werden.

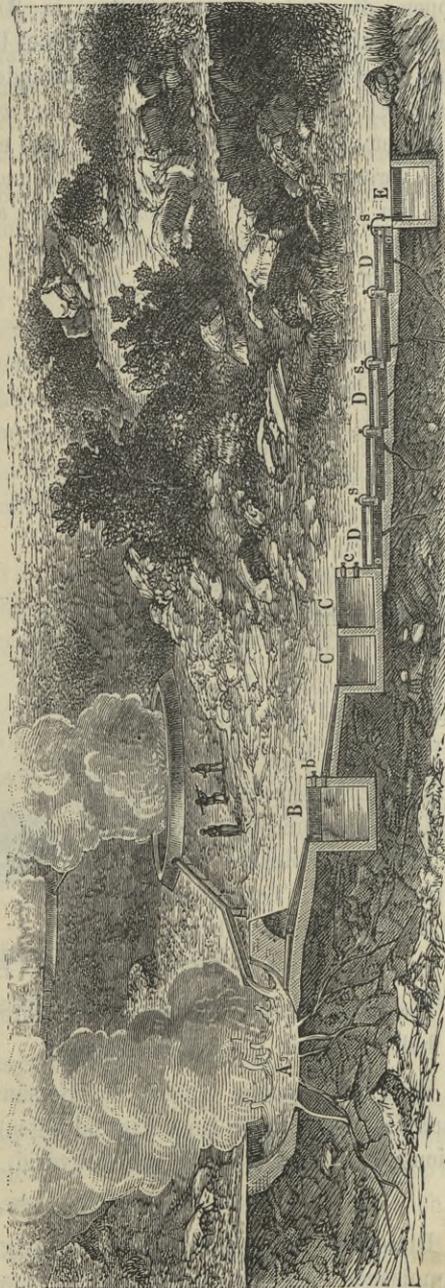
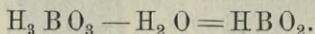


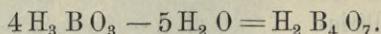
Fig. 31.

Eigenschaften. Die reine Borsäure bildet farblose, glänzende Schuppen, die sich fettig anfühlen, in 3 Teilen kochenden und in 25 Teilen kalten Wassers sowie in Alkohol löslich sind; die alkoholische Lösung brennt, wenn man sie anzündet, mit grüner Flamme. Um die Flüchtigkeit der Borsäure zu zeigen, kann der Apparat, Fig. 32, benutzt werden; im Kölbchen wird eine wässrige und mit etwas Alkohol versetzte Borsäurelösung erhitzt und die entweichenden Dämpfe werden am obern Ende der weiten Röhre angezündet; sie verbrennen mit grüner Farbe. Borsäurelösung färbt blaues Lackmuspapier nur schwach rot, Kurkumapapier hingegen rot und beim Trocknen bei  $100^{\circ}$  C. rotbraun, eine Reaktion, die sonst nur Basen zeigen; diese Reaktion dient zum sichern Nachweis der Borsäure in ihren Salzen, indem man die Säure durch Zusatz von Salzsäure freimacht und den in die Lösung getauchten Kurkumapapierstreifen bei  $100^{\circ}$  C. trocknet.

Durch anhaltendes Erhitzen bis auf  $100^{\circ}$  C. verliert je ein Molekül Borsäure ein Molekül Wasser und verwandelt sich in Metaborsäure:

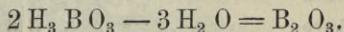


Beim Erhitzen der Borsäure bis auf  $160^{\circ}$  C. entweichen aus je 4 Molekülen Säure 5 Moleküle Wasser und es entsteht die Tetraborsäure, deren Natrium Salz der Borax ist:



Derartige Säuren, die einen Teil ihres Konstitutionswassers verloren haben, heißen Anhydrosäuren.

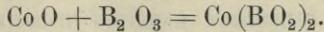
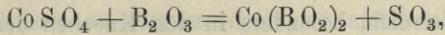
Beim anhaltenden Glühen der Borsäure (Versuch: Schmelzen von Borsäure in der Schleife eines Platindrahtes) verliert sie das ganze Konstitutionswasser und geht in ihr Anhydrid, das Bortrioxyd, über:



Dieses ist feuerbeständig und vermag ebenso wie der Borax im geschmolzenen Zustande Metallsalze zu zersetzen und die Metalloxyde mit charakteristischer Farbe zu Metaboraten aufzulösen:

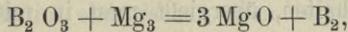


Fig. 32.



Diese Reaktion, die zur Erkennung der Metalle auf trockenem Wege häufig Anwendung findet, zeigt uns, daß die Borsäure in der Hitze viel stärker ist als Schwefel-, ja selbst als Kieselsäure und aus deren Salzen die betreffenden Säureanhydride auszutreiben vermag.

**Darstellung des Bors.** Durch Glühen eines Gemenges von Bortrioxyd und Magnesiumpulver erhält man das amorphe Bor als schwarzes Pulver:



während beim Schmelzen eines Gemenges von Bortrioxyd und Aluminium in einem Kohlentiegel das kristallisierte Bor entsteht, indem sich das durch Reduktion frei gewordene Bor im überschüssigen Aluminium auflöst und beim Erkalten in Kristallen ausscheidet.

**Eigenschaften.** Das amorphe Bor verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Bortrioxyd und wird durch Salpetersäure und Schwefelsäure zu Borsäure oxydiert. Mit den Halogenelementen, ja selbst mit Stickstoff und vielen Metallen verbindet es sich direkt; aus den Metallboriden, z. B. dem Magnesiumborid,  $\text{Mg}_3\text{B}_2$ , kann durch Einwirkung von Salzsäure neben Wasserstoff der übelriechende Borwasserstoff erhalten werden.

Das kristallisierte Bor oder der Bordiamant ist fast so hart wie der Diamant und wird weder durch Hitze noch durch Säuren angegriffen; es ist nie chemisch rein, sondern enthält Spuren von Aluminium und Kohlenstoff. Beim Schmelzen mit Alkalihydroxyden liefern beide Modifikationen die entsprechenden Metaborate unter Wasserstoffentwicklung.

## 8. Phosphorgruppe.

Sie umfaßt die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon.

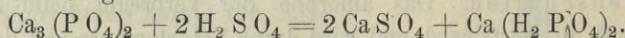
### 1. Phosphor\*); P = 30.77.

**Vorkommen.** Der Phosphor kommt in der Natur nur in den Phosphaten, d. h. in den Salzen der dreibasischen Phosphorsäure,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , vor. Das wichtigste Phosphat ist das Kalziumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , das sowohl im Mineral Apatit als auch im

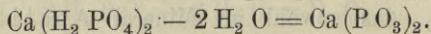
\*) Der Phosphor wurde zuerst vom Alchemisten Brand in Hamburg (im 17. Jahrhundert) im Rückstand des Harns entdeckt; seine Darstellung aus den Knochen verdanken wir dem Chemiker Scheele.

Pflanzen- und Tierreich, besonders in den Knochen der Menschen und Wirbeltiere, vorkommt.

**Gewinnung.** Zur Gewinnung des Phosphors benutzt man hauptsächlich die Knochen, die in eigens konstruierten Öfen, Fig. 33, unter gleichzeitiger Verbrennung der sich dabei entwickelnden, übelriechenden Dämpfe weiß gebrannt werden; gewöhnlich verarbeitet man sie vorher auf Knochenfett und Leim und brennt sie erst nachher, um alle organische Substanz zu zerstören. Die weiß gebrannten und zerkleinerten Knochen, die wesentlich Kalziumphosphat (bis zu 80%) und Kalziumkarbonat enthalten, übergießt man in mit Bleiplatten ausgekleideten Ständern mit kochendem Wasser und unter Umrühren mit Schwefelsäure und läßt die Masse bei öfterem Umrühren 24 Stunden stehen; das Kalziumkarbonat wird unter Kohlendioxydentwicklung in Kalziumsulfat, das Kalziumphosphat in Kalziumsulfat und Kalziumdihydrophosphat übergeführt:



Da das Kalziumsulfat in heißem Wasser schwer, das Kalziumdihydrophosphat hingegen leicht löslich ist, leitet man in das Gemenge Wasserdampf ein und hebt nach 12 stündigem Stehen die klare Lösung vom Bodensatz ab. Die Lösung von Kalziumdihydrophosphat wird in Bleifannen bis zur Sirupdicke eingedampft, mit grobem Holzkohlpulver gemengt und unter sorgfältigem Umrühren in gußeisernen Kesseln bis zum Trocknen erhitzt, wobei es unter Wasserverlust in Kalziummetaphosphat übergeht:



Das Gemenge von Kalziummetaphosphat und Kohle bringt man dann in Retorten von feuerfestem Ton, die langsam bis zur hellen Rotglut erhitzt werden. Bei dieser Temperatur wirkt die Kohle auf

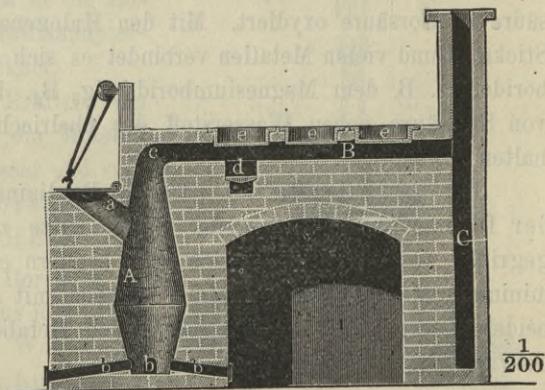
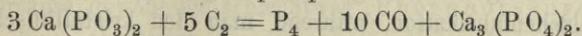


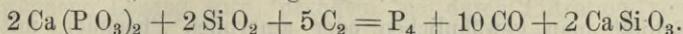
Fig. 33.

A den Schacht, a die Füllung, b die Luftzüge und Abzüge für die gebrannten Knochen, A Kanal, durch den die Dämpfe nach dem Schornstein C strömen, nachdem sie durch das auf d brennende Feuer entzündet und verbrannt sind.

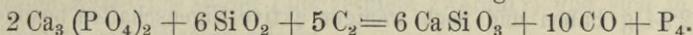
das Kalziummetaphosphat reduzierend ein; es entstehen Phosphordämpfe, die in kühlgehaltenen Vorlagen verdichtet werden, während Kohlenmonoxyd entweicht und Kalziumphosphat in den Retorten zurückbleibt:



Da man auf diese Weise bloß  $\frac{2}{3}$  des Phosphors gewinnt, so empfiehlt es sich, dem Gemenge noch Sand zuzusetzen:



Mit Hilfe des elektrischen Stromes wird heutzutage allgemein der Phosphor direkt aus einem Gemenge von Kalziumorthophosphat, Quarzsand und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt:



Eigenschaften. Der so gewonnene Phosphor ist ein durchscheinender, gelblichroter, kristallinischer Körper, der durch wiederholte Destillation oder durch Schmelzen unter Wasser und Filtration durch Leder oder porösen Stein gereinigt wird und dann als ein durchscheinender, gelblichweißer Körper in Stangenform in den Handel kommt.

Er muß wegen seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff unter Wasser im Dunkeln aufbewahrt werden. Er ist in Wasser unlöslich, in Alkohol und Äther wenig, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Einige Tropfen dieser Lösung, auf Filtrierpapier gebracht, zeigen die leichte Entzündlichkeit des fein verteilten Phosphors (Versuch). Unter Wasser bis auf  $44\cdot5^{\circ}$  C. erhitzt, schmilzt er; in einer  $\text{CO}_2$ -Atmosphäre bis auf  $290^{\circ}$  C. erhitzt, verdampft er; leitet man zu dem unter Wasser geschmolzenen Phosphor Sauerstoff, so brennt er (Versuch) und das Wasser zeigt saure Reaktion. Er ist ungemein giftig und verursacht gefährliche und sehr schwer heilende Brandwunden; der charakteristische Geruch, der ihm anhaftet, dürfte vom Ozon herrühren. Im Dunkeln leuchtet er an der Luft und hat davon den Namen erhalten (Phös = Licht, Phóros = Träger); unter Luftzutritt etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, verbrennt er. Das Volumgewicht des gasförmigen Phosphors beträgt 62; demnach ist sein Molekulargewicht 124. Da das Atomgewicht mit 31 (genauer  $30\cdot77$ ) bestimmt wurde, müssen im Molekül Phosphor im gasförmigen Zustande 4 Atome enthalten sein; sein spez. Gewicht beträgt  $1\cdot83$  g.

Erhitzt man den kristallinischen, gut abgetrockneten Phosphor in einer luftleeren Röhre auf  $250$  bis  $300^{\circ}$  C., so verwandelt er sich in eine rote, pulverige Masse, die nicht giftig und im Schwefelkohlenstoff unlöslich ist, das spez. Gew.  $2\cdot14$  g besitzt, schwer ent-

zündlich und sehr luftbeständig ist; man nennt diese Modifikation den roten oder amorphen Phosphor und verwendet ihn hauptsächlich bei der Darstellung der Halogenverbindungen des Phosphors sowie in der Zündhölzchenfabrikation, während man den kristallinen Phosphor als Ratten- und Mäusegift in Form von phosphorhaltigem Mehlbrei, zur Darstellung von Phosphorperoxyd usw. verwendet.

Erhitzt man gewöhnlichen oder amorphen Phosphor mit Blei in einer zugeschmolzenen Glasröhre bis auf  $580^{\circ}$  C., so löst sich der Phosphor im geschmolzenen Blei auf und scheidet sich beim Erkalten in metallisch glänzenden, schwarzen Kristallen aus, die das spez. Gewicht 2.34 g haben und noch weniger aktive Eigenschaften besitzen als der amorphe Phosphor; man nennt diese Modifikation den schwarzen oder metallischen Phosphor.

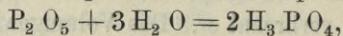
### *Verbindungen des Phosphors.*

Ebenso wie der Stickstoff tritt auch der Phosphor in seinen Verbindungen bald drei-, bald fünfwertig auf. So bildet er z. B. mit Sauerstoff das **Phosphortrioxyd**,  $P_2O_3$ , wenn die Verbrennung des Phosphors bei nicht genügendem, hingegen das **Phosphorperoxyd**,  $P_2O_5$ , wenn sie unter genügendem Luftzutritt vor sich geht (Versuch).

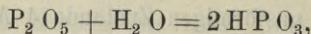
Das Phosphorperoxyd bildet eine weiße, schneeähnliche Masse, die sehr hygroskopisch ist, daher an feuchter Luft rasch zu einem stark sauren Stoffe, der Metaphosphorsäure, zerfließt:  $P_2O_5 + H_2O = 2HPO_3$ . Wegen seiner Hygroskopizität wird es als wasserentziehendes Mittel (vergleiche die Bildung von Stickstoffperoxyd!) besonders bei organischen Synthesen verwendet.

Bringt man das Phosphorperoxyd in Wasser, so verbindet es sich mit diesem und zwar infolge der hierbei auftretenden starken Erhitzung unter Zischen (Versuch).

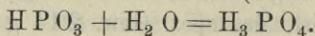
Dabei bildet sich hauptsächlich Orthophosphorsäure:

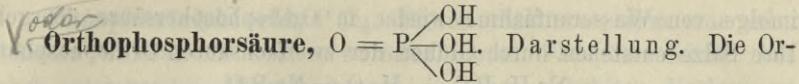


während ein geringer Teil des Phosphorperoxyds in Metaphosphorsäure umgewandelt wird:



die in Form von weißen Flöckchen in der Lösung der Orthophosphorsäure sichtbar ist und sich durch weitere Wasseraufnahme bei gewöhnlicher Temperatur langsam, durch Erhitzen der Flüssigkeit aber rascher in Orthophosphorsäure verwandelt (Versuch):

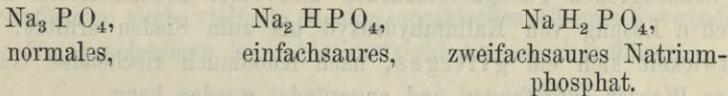




thophosphorsäure, gewöhnlich schlechtweg „Phosphorsäure“ genannt, stellt man durch Oxydation des Phosphors mittels Salpetersäure oder durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Knochenasche dar. Die hierbei gewonnene Lösung wird, nachdem sie durch Filtration von dem Kalziumsulfat befreit ist, zur Sirupdicke eingedampft und der Kristallisation überlassen.

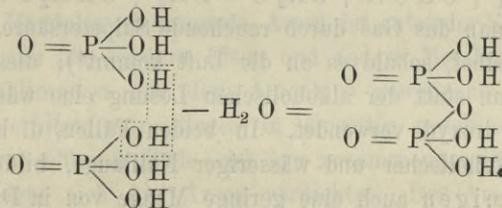
**Eigenschaften.** Die Phosphorsäure bildet eine farblose, kristallinische Masse, die an der Luft zerfließt (warum?) und sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischt.

Als dreibasische Säure vermag sie dreierlei Salze zu bilden: normale, einfachsaure oder Hydrophosphate und zweifachsaure oder Dihydrophosphate, z. B.:



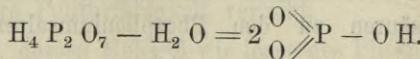
Die zweifachsauren Phosphate sind in Wasser löslich; von den einfachsauren und normalen Phosphaten sind jedoch nur die Salze der Alkalimetalle in Wasser löslich.

Beim Erhitzen bis  $213^\circ C$ . spalten zwei Moleküle Phosphorsäure ein Molekül Wasser ab und geben ein Molekül **Pyrophosphorsäure**,  $H_4 P_2 O_7$ :



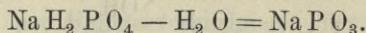
Ihre Salze entstehen durch Glühen der einfachsauren Phosphate  
 $2 Na_2 HPO_4 - H_2 O = Na_4 P_2 O_7$ .

Wird das Erhitzen bis zum Schmelzen der Masse fortgesetzt, so gibt die Pyrophosphorsäure noch ein Molekül Wasser ab und verwandelt sich in die feuerbeständige **Metaphosphorsäure**,  $HPO_3$ , die bei Rotglut unzersetzt destilliert:



Die Metaphosphorsäure bildet eine glasige Masse, die in Wasser leicht löslich ist und im gelösten Zustande wie die Pyrophosphorsäure

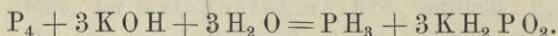
infolge von Wasseraufnahme wieder in Orthophosphorsäure übergeht. Ihre Salze entstehen durch Glühen der zweifachsauren Orthophosphate:



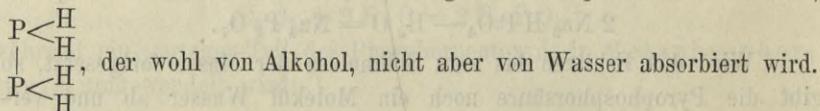
Nachweis der drei Phosphorsäuren. Lösliche Baryumsalze erzeugen in Metaphosphorsäure sowie in den löslichen Salzen der Meta- und Orthophosphorsäure einen weißen Niederschlag von Baryummeta-, bezw. Baryumorthophosphat, welcher Niederschlag in Salzsäure löslich ist. Silbernitratlösung erzeugt in den Salzlösungen der Orthophosphorsäure einen gelben, in jenen der Meta- und Pyrophosphorsäure einen weißen Niederschlag, der je nach der Säure Silberorthophosphat, Silbermeta- oder pyrophosphat ist. Die Lösungen der metaphosphorsauren Salze vermögen überdies noch Eiweißlösung zu koagulieren.

**Phosphorwasserstoff.** Versuch: In einem Kälbehen, das mit Kork und Gasleitungsrohr versehen ist, wird ein Gemenge von 2 bis 3 bohngroßen Phosphorstückchen und einer konzentrierten alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd bis zum Sieden erhitzt; hiebei entwickelt sich ein giftiges, nach Knoblauch riechendes Gas, das über Wasser aufgefangen und angezündet werden kann.

Das sich entwickelnde Gas ist Phosphin oder gasförmiger Phosphorwasserstoff,  $\text{PH}_3$ , während sich im Kälbehen die Lösung von unterphosphorigsaurem Kalium,  $\text{KH}_2\text{PO}_2$ , befindet. Der chemische Vorgang kann durch die nachfolgende Reaktionsgleichung ausgedrückt werden:



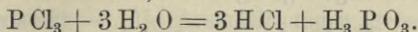
Leitet man das Gas durch rauchende Salpetersäure, so entzündet es sich von selbst, sobald es an die Luft kommt\*); dies ist auch der Fall, wenn man statt der alkoholischen Lösung eine wässrige Lösung von Kaliumhydroxyd verwendet. In beiden Fällen, d. h. bei Anwendung von alkoholischer und wässriger Kalilauge, bildet sich neben dem gasförmigen auch eine geringe Menge von in Dampfform auftretendem, selbstentzündlichem, flüssigem Phosphorwasserstoff,



Das Phosphin gleicht nicht nur in seiner Zusammensetzung dem Ammoniak, sondern auch noch in dem Vermögen, sich direkt mit den Halogenwasserstoffsäuren zu den Phosphoniumsalzen vereinigen zu können.

\*) Das Stickstoffdioxyd der rauchenden Salpetersäure verwandelt das Phosphin durch Wasserstoffentziehung in flüssigen Phosphorwasserstoff.

**Phosphortrichlorid**,  $\text{P Cl}_3$ . Dieses erhält man, wenn man einen trockenen Chlorstrom über erwärmten, roten Phosphor leitet. Die hierbei entstehenden Dämpfe können in einer gekühlten Vorlage zu einer dünnen, wasserhellen Flüssigkeit verdichtet werden. Durch Wasser erleidet das Phosphortrichlorid eine analoge Zersetzung wie das Phosphortribromid (sieh Seite 72!):



**Phosphorpentachlorid**,  $\text{P Cl}_5$ , entsteht, wenn man zum Trichlorid, das sich in einer gekühlten Flasche befindet, trockenes Chlor leitet; es ist ein gelblichweißes, kristallinisches Pulver.

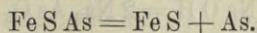
In ähnlicher Weise können auch die Bromide und Jodide des Phosphors dargestellt werden.

Die Halogenverbindungen des Phosphors werden wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit außer zur Darstellung der Brom- und Jodwasserstoffsäure auch vielfach in der organischen Chemie verwendet, um die Halogenelemente in Kohlenstoffverbindungen einzuführen.

## 2. Arsen; As = 74.4.

**Vorkommen und Gewinnung.** Das Arsen findet sich in der Natur im freien Zustande als Scherbenkobalt oder Fliegenstein und in Verbindungen, z. B. im Realgar oder Arsendisulfid,  $\text{As}_2 \text{S}_2$ , im Auripigment oder Arsentrisulfid,  $\text{As}_2 \text{S}_3$ , und im Arsenkies,  $\text{FeS As}$ .

Das im Handel vorkommende Arsen ist entweder Scherbenkobalt, der nie ganz rein ist, sondern Eisen und andere Metalle enthält, oder das durch Sublimation aus dem Arsenkies gewonnene Produkt. Zu dem Zwecke erhitzt man diesen in einseitig geschlossenen irdenen Röhren, in deren offenem Ende sich ein zusammengerolltes Eisenblech befindet, auf dem sich das Arsen verdichtet. Der Arsenkies zerfällt hierbei in Schwefeleisen und Arsen:



**Eigenschaften und Verwendung.** Das Arsen verwendet man außer zur Darstellung des weißen Arsens oder des Arsenioxyds sowie anderer Arsenverbindungen hauptsächlich zur Herstellung des Schrotmetalls, da ein geringer Zusatz von Arsen dem Blei eine größere Härte und bessere Politurfähigkeit verleiht.

Das Arsen, dessen Molekül wie jenes des Phosphors aus 4 Atomen besteht, kommt in mehreren Modifikationen vor; in der beständigsten Modifikation ist es ein grauweißer, spröder, metallischer Körper, dessen

spez. Gew. 5·7 g beträgt und der an feuchter Luft sich ziemlich rasch oxydiert, wobei er sich mit einer dunkelgrauen Schicht überzieht. Beim Erhitzen unter Luftabschluß sublimiert das Arsen (Versuch), während es beim Erhitzen an der Luft mit bläulicher Flamme zu einem weißen Rauch, dem Arsentrioxyd, verbrennt (Versuch). Das Arsen ist wie seine Verbindungen giftig.

### *Verbindungen des Arsens.*

Das Arsen gleicht in seinen Verbindungen dem Phosphor, tritt daher bald drei-, bald fünfwertig auf.

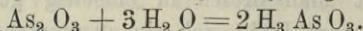
Die bekannteste Arsenverbindung ist das **Arsentrioxyd**,  $\text{As}_2\text{O}_3$ , auch weißes Arsenik genannt, das im Großen als Nebenprodukt beim Rösten arsenhaltiger Erze gewonnen wird, indem man die gas- und dampfförmigen Röstprodukte durch lange Kanäle — Giftkanäle — leitet, in denen sich das Arsentrioxyd als weißes Pulver — Hüttenrauch — absetzt.

Eigenschaften. Das weiße Pulver kann sublimiert werden (Versuch) und das Sublimat bildet eine glasartige, durchscheinende bis durchsichtige, amorphe Masse, das Arsenglas, das beim Aufbewahren wieder kristallinisch wird und in die undurchsichtige porzellanartige Modifikation übergeht. Werden die Dämpfe des Arsentrioxys über glühende Kohle geleitet (Versuch in dem Spitzröhrchen), so wird es reduziert und man erhält an den kühlen Glaswänden einen metallischen Spiegel von reinem Arsen\*):

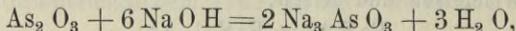


Im Wasser ist das Arsentrioxyd nur wenig löslich.

Diese Lösung reagiert schwach sauer und kann als eine wässrige Lösung der arsenigen Säure,  $\text{H}_3\text{AsO}_3$ , angesehen werden:



Leichter löslich ist es in Ammoniak oder Laugen, womit es arsenigsaure Salze oder Arsenite bildet, z. B.:



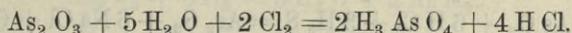
die wie das Arsentrioxyd äußerst heftige Gifte sind.

Verwendung. Das Arsentrioxyd findet sowohl in der chemischen Industrie (Bereitung von Schweinfurter und Scheeleschem Grün, Glasfabrikation) als auch als Heilmittel in der Medizin, als Gift gegen schädliche Tiere (Rattengift) und als Konservierungsmittel für Tierbälge u. dgl. Verwendung.

\*) Die Darstellung des freien Arsens aus dem Arsentrioxyd durch reduzierende Substanzen wurde von Albertus Magnus (1193 bis 1283) zuerst beschrieben.

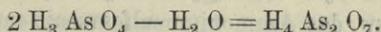
**Arsensäure**,  $H_3 As O_4$ . Da sich das Arsenrioxyd auch oxydieren läßt — es besitzt daher auch reduzierende Eigenschaften — verwendet man es zur Darstellung der Arsensäure. Versuch. In einer Proberröhre erhitzt man ein Gemenge von Arsenrioxyd und Königswasser, neutralisire die entstandene Lösung mit Lauge und füge einige Tropfen Silbernitratlösung hinzu, wodurch ein braunroter Niederschlag von arsen-saurem Silber entsteht — die Arsenitlösungen geben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von arsenigsaurem Silber.

Den chemischen Vorgang drückt uns die nachfolgende Reaktionsgleichung aus:

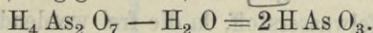


Die Arsensäure bildet im reinen Zustande farblose Kristalle, die sehr leicht zerfließen und sich im Wasser unter starker Kälteentwicklung lösen. In ihrem chemischen Verhalten gleicht sie ganz der Phosphorsäure. Als dreibasische Säure bildet sie wie diese drei Reihen von Salzen: normale, einfach- und zweifachsaure Arsenate.

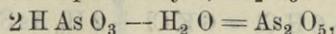
Beim Erhitzen bis auf  $180^\circ C$ . spalten je zwei Moleküle Arsensäure 1 Molekül Wasser ab und liefern ein Molekül Pyroarsensäure,  $H_4 As_2 O_7$ :



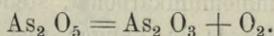
Diese verwandelt sich beim Erhitzen bis auf  $206^\circ C$ . in eine perlmutterglänzende, teigige Masse, die Metaarsensäure,  $H As O_3$ :



Aus dieser entsteht bei schwacher Rotglut unter neuerlicher Wasserabgabe das Arsenpentoxyd,  $As_2 O_5$ :



als eine farblose, amorphe Masse, die an der Luft zerfließt, sich aber in Wasser nur langsam und unter bedeutender Wärmeentwicklung löst; die wässrige Lösung enthält die dreibasische Arsensäure. Beim Erhitzen des Arsenpentoxyds bis zur starken Rotglut gibt es Sauerstoff ab und verwandelt sich wieder in Arsenrioxyd:



(Vergleiche das Phosphor- und Arsenpentoxyd in Bezug auf ihre Bildung und ihr Verhalten!)

**Arsensulfide.** Von den Schwefelverbindungen des Arsens findet

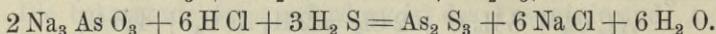
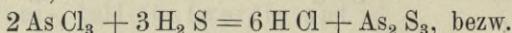
man das Arsendisulfid,  $\begin{array}{c} As = S \\ | \\ As = S \end{array}$ , als Realgar oder Rauschrot

und das Arsentrisulfid,  $\begin{array}{c} As = S \\ \diagup \quad \diagdown \\ S \\ \diagdown \quad \diagup \\ As = S \end{array}$ , als Auripigment oder Rausch-

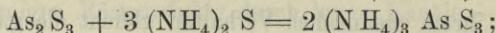
*Sulfid*

gelb in der Natur; sie lassen sich auf trockenem Wege durch Zussammenschmelzen der berechneten Mengen Arsen und Schwefel darstellen und finden in der Malerei, Kattundruckerei und in der Feuerwerkerei, das Arsentrisulfid zugleich mit Ätzkalk auch als Enthaarungsmittel für Felle Verwendung.

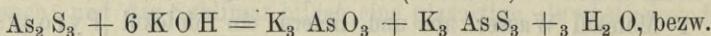
Das Arsentrisulfid kann auch auf nassem Wege erhalten werden, wenn man in eine Lösung von Arsenchlorid, bezw. in eine angesäuerte Lösung eines Arsenits oder Arsenats Schwefelwasserstoff einleitet (Versuch):



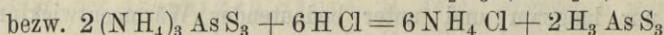
Der hierbei entstehende gelbe Niederschlag löst sich in Schwefelammonium zu Ammoniumsulfoarsenit (Versuch):



in Laugen und in einer frisch bereiteten Ammoniumkarbonatlösung löst er sich zu Alkaliarsenit und -Sulfoarsenit, bezw. zu Ammoniumarsenit und -Sulfoarsenit (Versuche):



$\text{As}_2 \text{S}_3 + 3 (\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3 = (\text{NH}_4)_3 \text{AsO}_3 + (\text{NH}_4)_3 \text{AsS}_3 + 3 \text{CO}_2.$   
Daß das Alkali-, bezw. das Ammoniumsulfoarsenit entstanden sind, zeigt sich, wenn wir die Lösungen mit Salzsäure ansäuern. Es entsteht immer wieder der gelbe Niederschlag von Arsentrisulfid unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff, da die frei werdende sulfoarsenige Säure,  $\text{H}_3 \text{AsS}_3$  — d. i. arsenige Säure, in der der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist — sofort in die genannten zwei Stoffe zerfällt:

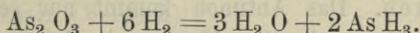


Diese Lösungsvorgänge des Arsentrisulfids in Laugen, bezw. in Ammoniumsulfid und Ammoniumkarbonat, stehen in Parallele mit der Löslichkeit des Arsentrioxys in Laugen und Ammoniak. Wie sich das Arsentrioxyd als Anhydrid der arsenigen Säure mit den genannten Basen zu Arseniten vereinigt, so tritt auch das Arsentrisulfid gegenüber den Laugen und den Ammoniumsalzen leicht zersetzbarer Säuren (Schwefelwasserstoff, bew. Kohlensäure) als das Anhydrid einer unbeständigen Sulfoarsenigen Säure (sulfoarsenige Säure) auf und vermag deshalb die genannten Salze zu bilden.

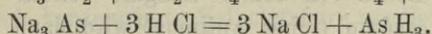
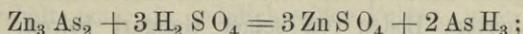
**Halogenverbindungen des Arsens.** Das Arsen besitzt wie der Phosphor auch das Vermögen, sich direkt mit den Halogen-

elementen zu Arsenrichlorid, Arsentribromid, Arsenijodid und Arsenpentajodid sowie zu Arsenotrifluorid zu vereinigen. Aus den genannten Verbindungen ergibt sich, daß das Arsen den Halogenelementen gegenüber meist nur als dreiwertiges Element auftritt.

**Arsenwasserstoff** oder Arsin,  $\text{AsH}_3$ . Darstellung. Dieser entsteht, wenn man Wasserstoff im Entstehungszustand auf eine arsenhaltige Verbindung einwirken läßt, z. B. beim Zusammenbringen von Zink, verdünnter Schwefelsäure und Arsentrioxyd (Versuch):



Im reineren Zustande — der nach der oben angeführten Weise dargestellte Arsenwasserstoff enthält stets freien Wasserstoff beigemischt — erhält man ihn durch Einwirkung von verdünnten Säuren auf die Arsenide, z. B. Zink- oder Natriumarsenid:



**Eigenschaften.** Arsenwasserstoff ist ein farbloses, knoblauchartig riechendes und außerordentlich giftiges Gas, das angezündet mit bläulichweißer Flamme zu Wasser und Arsentrioxyd verbrennt:

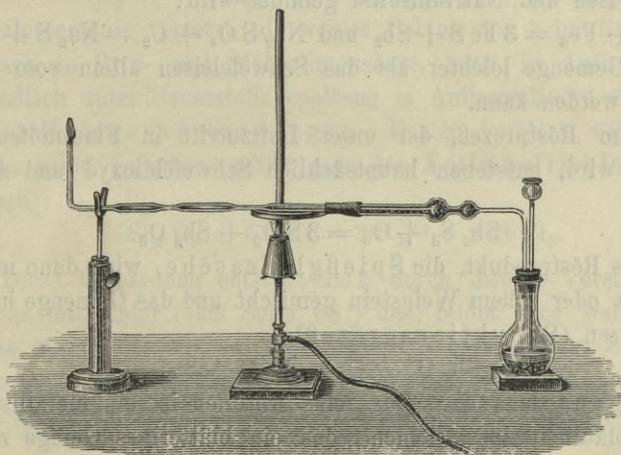
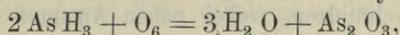


Fig. 34.

durch die Hitze — schwache Rotglut — in seine Bestandteile zerlegt wird und dessen Flamme an einem hineingehaltenen kalten Gegenstand einen braunschwarzen Spiegel von metallischem Arsen absetzt (Versuche).

Nachweis des Arsens. Diese zwei letztgenannten Eigenschaften sowie seine zuerst geschilderte Entstehungsweise lassen sich zum Nachweis von Arsen, besonders bei Vergiftungen, verwerten. Man benutzt hiezu den in Fig. 34 abgebildeten Marshschen Apparat, dessen Einrichtung aus der Abbildung ersichtlich ist. (Man beachte, daß der Arsenspiegel in Labarraquescher Lauge leicht löslich und in der Hitze flüchtig ist).

### 3. Antimon; Sb = 119.3.

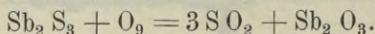
Vorkommen. Das Antimon kommt nur selten und in geringen Mengen gediegen in der Natur vor; häufiger findet es sich in Verbindungen, unter denen jene mit Schwefel als Antimon- glanz oder Grauspießglanzerz,  $Sb_2 S_3$ , am bekanntesten ist.

Darstellung. Zu seiner Darstellung wird fast ausschließlich der Antimon- glanz benutzt, den man durch Ausschmelzen in Tontöpfen mit durchlöcher- tem Boden von seiner Gangart befreit. Das so erhaltene Antimonium crudum (rohes Antimon) wird dann entweder der Niederschlagarbeit oder dem Röst- und Reduktionsverfahren unterworfen.

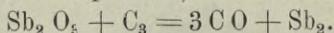
Bei der Niederschlagarbeit wird das Schwefelantimon mit Schmiedeeisen, Glaubersalz und Kohle gemengt und das Gemenge in Graphittiegeln geschmolzen, wobei neben Antimon ein Gemenge von Schwefeleisen und Natriumsulfid gebildet wird:

$Sb_2 S_3 + Fe_3 = 3 FeS + Sb_2$  und  $Na_2 S O_4 + C_2 = Na_2 S + 2 C O_2$ ,  
welches Gemenge leichter als das Schwefeleisen allein vom Antimon getrennt werden kann.

Beim Röstprozeß, der unter Luftzutritt in Flammöfen vorgenommen wird, entstehen hauptsächlich Schwefeldioxyd und Antimon- trioxyd:



Das Röstprodukt, die Spießglanzasche, wird dann mit Kohle und Soda oder rohem Weinstein gemischt und das Gemenge in Tiegeln geschmolzen (Reduktionsprozeß):



Eigenschaften. Das reine Antimon ist ein metallisch glänzendes, bläulichweißes Element, das ein blätteriges Gefüge zeigt und ein spez. Gew. von 6.7 g besitzt. Es ist bei gewöhnlicher Temperatur so spröde, daß es leicht pulverisiert werden kann. In seinem chemischen Verhalten schließt es sich eng an das Arsen an, jedoch zeigt es einen mehr metallartigen Charakter, da außer Halogenverbindungen noch andere Salze von ihm existieren und da es mit den Metallen Blei und Zinn wertvolle Legierungen bildet.

### *Verbindungen des Antimons.*

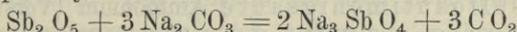
In seinen Verbindungen ist das Antimon bald drei-, bald fünfwertig; in der Natur kommen ausschließlich Verbindungen des dreiwertigen Atoms vor.

a) Sauerstoffverbindungen. Erhitzt man Antimon auf der Kohle, so schmilzt es unter Bildung von weißen, geruchlosen Dämpfen von **Antimonoxyd**,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , zu einer Kugel. Wirft man diese auf einen Bogen Papier, so zerfällt sie in viele Kügelchen, die zu Antimonoxyd verbrennen und auf dem Papier ihre radienartig verlaufenden Spuren zurücklassen (Versuch).

Im Großen stellt man das Antimonoxyd dar, indem man Antimon in einem schräg liegenden und lose bedeckten Tiegel bis zur Rotglut erhitzt.

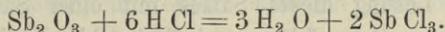
Das **Antimonpentoxyd**,  $\text{Sb}_2\text{O}_5$ , oder Antimonsäureanhydrid erhält man als gelblichweißes Pulver, wenn man Antimonpulver durch konzentrierte Salpetersäure oxydiert und das Oxydationsprodukt schwach glüht.

Die dem Antimonpentoxyd entsprechende Antimonsäure,  $\text{H}_3\text{SbO}_4$ , entsteht, wenn man das durch Schmelzen eines Gemenges von Antimonpentoxyd und Soda erhaltene antimonsaure Natrium:

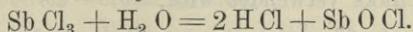


mit Salpetersäure versetzt, als weißes Pulver, das beim Erhitzen nach und nach in Pyro- und Metantimonsäure, bezw. in Antimonpentoxyd und endlich unter Sauerstoffabspaltung in Antimondioxyd übergeht.

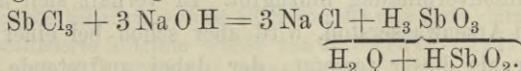
b) Halogenverbindungen. Durch Auflösen von Antimonoxyd in heißer Salzsäure erhält man das **Antimontrichlorid**,  $\text{SbCl}_3$  (Versuch):



Diese Verbindung entsteht auch durch direkte Vereinigung von Antimon mit Chlor (siehe Seite 68!) und bildet eine weiche, kristallinische Masse, die aus der Luft begierig Wasser anzieht und zerfließt. Bringt man zu dieser Flüssigkeit viel Wasser, so bildet sich ein weißer Niederschlag von Antimonylechlorid,  $\text{SbOCl}$  (Versuch):

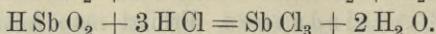
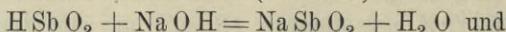


Aus der Lösung des Antimontrichlorids erhält man durch Laugen einen weißen Niederschlag, der die Zusammensetzung  $\text{HSbO}_2$  hat und metantimonige Säure genannt wird (Versuch):



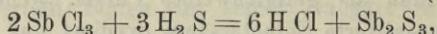
Antimontrichlorid

Die metantimonige Säure verhält sich starken Basen gegenüber als Säure, Säuren gegenüber aber als Base, indem sie sowohl mit Laugen als auch mit Säuren Salze bildet (Versuche):



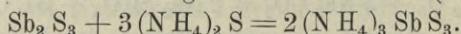
Durch Einleiten von Chlor in geschmolzenes Antimontrichlorid oder durch Erhitzen von Antimonpulver in einem raschen Chlorströme entsteht das **Antimonpentachlorid**,  $\text{Sb Cl}_5$ , als eine schwach gelbe, rauchende Flüssigkeit von widrigem Geruch.

c) Schwefelverbindungen. Das **Antimontrisulfid**,  $\text{Sb}_2 \text{ S}_3$ , findet sich als ein bleigraues Mineral, Antimonglanz oder Grauspießglanzerz genannt, sowohl kristallisiert als auch im kristallinen Zustande und kann auch als orangeroter Niederschlag aus löslichen Verbindungen des dreiwertigen Antimons durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff erhalten werden (Versuch):



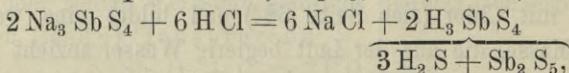
welcher Niederschlag beim schwachen Erhitzen unter Luftabschluß in graues kristallinisches Schwefelantimon übergeht.

Das Antimontrisulfid ist im Gegensatze zum Arsentrisulfid in Salzsäure löslich (Versuch); bei seiner Lösung in Schwefelammonium entsteht das sulfoantimonigsäure Ammonium (Versuch):



Trägt man das Antimontrisulfid zugleich mit Schwefelblumen in kochende Natronlauge ein, so erhält man sulfoantimonsaures Natrium,  $\text{Na}_3 \text{ Sb S}_4$ , in Lösung (Versuch), aus der beim Abdampfen Kristalle mit 9 Molekülen Kristallwasser anschießen, die als Schlipfesches Salz in den Handel kommen.

Wird die Lösung dieses Salzes mit einer Säure versetzt, so scheidet sich unter Schwefelwasserstoffentwicklung ein dunkelorange-rotes Pulver, **Antimonpentasulfid**,  $\text{Sb}_2 \text{ S}_5$ , ab (Versuch):



das unter dem Namen Goldschwefel bekannt ist und zum Rotfärben des Kautschuks verwendet wird.

d) Wasserstoffverbindung. Ganz analog dem Arsenwasserstoff entsteht auch **Antimonwasserstoff** oder Stibin,  $\text{Sb H}_3$ , wenn man zu Zink und verdünnter Schwefelsäure einige Tropfen einer löslichen Antimonverbindung hinzugibt. Er verhält sich auch sonst ganz analog dem Arsenwasserstoff, wird aber schon bei einer viel niedrigeren Temperatur als dieser zersetzt; der dabei auftretende Antimonspiegel

ist matt und samt schwarz sowie in Labarraquescher Lauge unlöslich und in der Hitze nicht flüchtig (Versuch mit Hilfe des Marshschen Apparates).

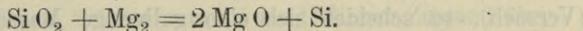
*Stickstoff 29/Seite*

Welche Wertigkeit zeigen die Elemente **Stickstoff, Phosphor, Arsen** und **Antimon** in ihrer Wasserstoffverbindung? Welches Verhalten zeigen diese Verbindungen gegenüber Säuren und in der Hitze? Was für eine Wertigkeit zeigen die genannten Elemente gegenüber Sauerstoff, Schwefel und den Halogenen? Welche Verbindungen sind die beständigeren? Welcher Zusammenhang besteht zwischen dem Atomgewicht, dem spez. Gewicht und dem Aggregatzustand aller vier Elemente und dem Schmelzpunkt des **Phosphors, Arsens** und **Antimons**? Was für Oxyde bilden die genannten Elemente und welche Eigenschaften zeigen diese Oxyde?

### 9. Silizium (Kiesel); Si = 28·2.

Vorkommen. Das Silizium ist nach dem Sauerstoff das in der festen Erdkruste am häufigsten vorkommende Element. Es findet sich nur in Verbindungen und zwar entweder mit Sauerstoff allein als Siliziumdioxid (Quarz) oder mit Sauerstoff und Metallen in den Silikaten.

Darstellung. Wenn man ein inniges Gemenge von reinem Quarz- und Magnesiumpulver erhitzt und das Reaktionsprodukt mit verdünnter Säure übergießt, erhält man ein grünlichbraunes Pulver von amorphem Silizium\*):



Löst man dieses in geschmolzenem Zink, so scheidet sich das Silizium beim Erkalten in grauschwarzen, metallisch glänzenden Kristallen\*\*) aus, die durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure vom Zink befreit werden können.

Eigenschaften. Das amorphe Silizium ist viel reaktionsfähiger als das kristallisierte, daher auch die unbeständigere Form. Es läßt sich an der Luft oder im Sauerstoff entzünden und verbrennt

\*) Das amorphe Silizium wurde 1823 von Berzelius dargestellt.

\*\*) Das kristallisierte Silizium wurde von H. Sainte-Claire-Deville entdeckt und von ihm und Wöhler näher studiert.

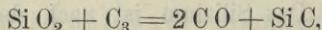
zu Siliziumdioxid, während das kristallisierte unverbrennbar ist. Das amorphe Silizium ist in Flußsäure löslich, das kristallisierte hingegen nicht. Auch kann sich das amorphe Silizium bei hohen Temperaturen direkt mit Metallen zu den sogenannten Siliziden verbinden.

### *Verbindungen des Siliziums.*

a) Mit Sauerstoff. Das **Siliziumdioxid**,  $\text{SiO}_2$ , oder die Kieselerde findet sich im Mineralreiche als Quarz und dessen Abarten (Bergkristall, Zitrin, Amethyst, Rauchtropas, Morion, Rosen- und Milchquarz, Eisenkiesel, Katzenauge, Jaspis, Kieselschiefer) und bildet als solcher einen Bestandteil vieler Gesteine, z. B. des Granits, Gneises, Glimmerschiefers, Porphyrs.

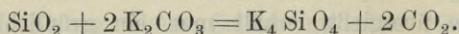
Im Knallgasgebläse ist es schmelzbar und aus dem geschmolzenen Siliziumdioxid werden Epruvetten, Kölbchen, Bechergläser und selbst Thermometer hergestellt\*).

Durch die Metalle Magnesium und Aluminium kann es reduziert werden. Kohlenstoff vermag das Siliziumdioxid erst in der Hitze des elektrischen Flammenbogens zu reduzieren; das sich hiebei ausscheidende Silizium vereinigt sich aber mit dem glühenden Kohlenstoff zu Siliziumkarbid,  $\text{SiC}$ :

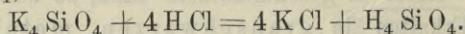


das in der Technik Karborundum genannt wird und, mit feuerfestem Ton gemengt, seiner Härte wegen als Schleifmaterial Verwendung findet.

Durch Schmelzen eines Gemenges von Siliziumdioxid und Pottasche entsteht eine im Wasser lösliche Masse, das Kaliumwasserglas (Versuch):



Versetzt man die konzentrierte wässrige Lösung mit Salzsäure (Versuch), so scheidet sich eine gallertige Masse, die **Orthokieselsäure**,  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ , aus:

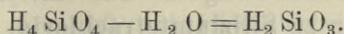


Bringt man jedoch Salzsäure im Überschuß hinzu, so löst sich die Gallerte auf, kann aber als kolloidale (leimartige) Substanz durch Dialyse\*\*) (Trennung gelöster kristallinischer Substanzen von amorphen durch eine tierische Membran) vom Kaliumchlorid und der überschüssigen Salzsäure getrennt werden (Versuch).

\*) Die bekannte Platinschmelze von W. C. Heräus in Hanau stellte zuerst derartige Gegenstände her.

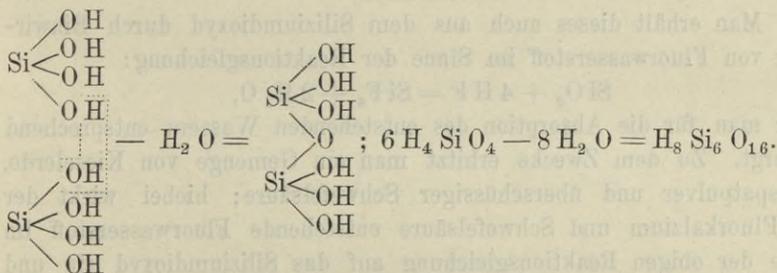
\*\*) diá = auseinander und lýo = ich löse.

Beim Liegen an der Luft verliert die Orthokieselsäure einen Teil ihres Konstitutionswassers und verwandelt sich hauptsächlich in **Metokieselsäure**,  $H_2 Si O_3$ :



Durch anhaltendes Glühen kann das ganze Konstitutionswasser aus der Ortho-, bzw. Metokieselsäure ausgetrieben werden und man erhält das Kieselsäureanhydrid oder Siliziumdioxyd.

Sowohl die Ortho- als auch die Metokieselsäure kommen in natürlichen Gewässern als Zersetzungsprodukte der Silikate vor, aus denen sie durch den Einfluss des Kohlendioxyds und des Wassers frei gemacht wurden. Die meisten Silikate sind aber nicht Salze der vorgenannten zwei Kieselsäuren, sondern der verschiedenartig zusammengesetzten **Polykieselsäuren**, die als Anhydrosäuren in der Weise von der Orthokieselsäure abgeleitet werden können, daß aus zwei oder mehreren Molekülen derselben nicht das ganze Konstitutionswasser ausgetreten ist, z. B. die Dikieselsäure und Hexokieselsäure:



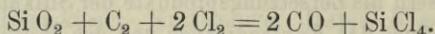
Von den Salzen der Kieselsäure sind bloß die Alkalisalze in Wasser löslich; manche Silikate werden von Salzsäure leicht angegriffen, wobei sich die Kieselsäure als Gallerte ausscheidet und die Metalle in Chloride übergeführt werden; andere wieder, wie z. B. der Granat, Turmalin, Feldspat, müssen, um in den löslichen Zustand übergeführt werden zu können, aufgeschlossen\*) werden, d. h. man mischt sie im fein pulverisierten Zustande mit Soda oder Pottasche und erhitzt das Gemenge bis zum ruhigen Schmelzen, oder man mischt sie mit Flußsäure oder Fluorammonium und erhitzt.

Im ersten Falle erhält man alle im Silikat enthaltene Kieselsäure als Alkalisilikat und die Metalle als Karbonate oder Oxyde; im zweiten Falle entsteht aus dem Silizium das flüchtige Siliziumfluorid,

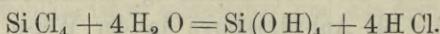
\*) Aufschließen nennt man in diesem Falle die Operation, durch welche die Kieselsäure eines Silikats entweder abgeschieden oder in das Alkalisilikat übergeführt wird.

das entweicht, während die Metalle in Form ihrer Fluoride zurückbleiben, die durch Schwefelsäure in Sulfate umgewandelt werden können.

b) Halogenverbindungen. Das amorphe Silizium vermag sich direkt mit Chlor zu **Siliziumtetrachlorid**,  $\text{SiCl}_4$ , einer farblosen Flüssigkeit, die bei  $59^\circ \text{C}$ . siedet, zu vereinigen. Diese Verbindung wird auch aus dem Siliziumdioxyd erhalten, wenn man es gleichzeitig der Reduktion und Chlorierung unterwirft; zu dem Zwecke glüht man ein Gemenge von Siliziumdioxyd und Kohle in einem trockenen Chlorstrom:

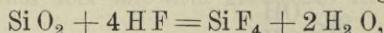


Das Siliziumchlorid raucht stark an feuchter Luft, da es sich mit Wasser zu Kieselsäure und Chlorwasserstoff umsetzt:



In analoger Weise vereinigt sich Silizium auch mit den anderen Halogenelementen, besonders aber mit dem Element Fluor zu dem gasförmigen **Siliziumfluorid**,  $\text{SiF}_4$ .

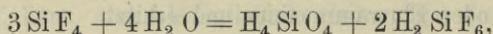
Man erhält dieses auch aus dem Siliziumdioxyd durch Einwirkung von Fluorwasserstoff im Sinne der Reaktionsgleichung:



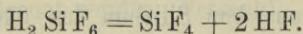
wenn man für die Absorption des entstehenden Wassers entsprechend vorsorgt. Zu dem Zwecke erhitzt man ein Gemenge von Kieselerde, Flußspatpulver und überschüssiger Schwefelsäure; hiebei wirkt der aus Fluorkalzium und Schwefelsäure entstehende Fluorwasserstoff im Sinne der obigen Reaktionsgleichung auf das Siliziumdioxyd ein und das gebildete Wasser wird von der überschüssigen Schwefelsäure absorbiert; den Prozeß kann man daher durch die nachfolgende Reaktionsgleichung ausdrücken:



Das Gas muß über trockenem Quecksilber aufgefangen werden, da es ähnlich dem Siliziumchlorid von Wasser zersetzt wird, wobei sich aber neben Kieselsäure nicht Flußsäure, sondern Kieselfluorwasserstoffsäure,  $\text{H}_2 \text{SiF}_6$ , bildet:



die in Wasser löslich ist und beim Verdampfen der Lösung nach und nach in Siliziumfluorid und Fluorwasserstoff zerfällt:



Die wässrige Lösung der Kieselwasserstoffsäure wird wegen der Schwerlöslichkeit ihres Baryumsalzes,  $\text{Ba Si F}_6$ , in kaltem Wasser als Reagens auf lösliche Baryumverbindungen verwendet.



c) Wasserstoffverbindung. Beim Behandeln des durch direkte Synthese darstellbaren Magnesiumsilizids,  $\text{SiMg}_2$ , mit Salzsäure erhält man ein Gemenge von Wasserstoff und Siliziumwasserstoff; dieser entzündet sich an der Luft und bildet hiebei Rauchringe von Siliziumdioxyd.

Welche Verbindungen des Siliziums und des Kohlenstoffs lassen sich in Parallele stellen? Bei welchen Vorgängen tritt die gegenseitige Substitution ihrer Säureanhydride besonders hervor? Welche Eigenschaften hat das Silizium mit dem Bor gemeinsam und durch welche unterscheidet es sich von diesem?

*Anhang: Das periodische System der Elemente.*

Es ist eine seit langem bekannte Beobachtung, daß die Eigenschaften der chemischen Elemente in einem ganz bestimmten Abhängigkeitsverhältnis zum Atomgewichte stehen.

Wir können dieses Abhängigkeitsverhältnis aus den bis jetzt besprochenen Elementen erkennen, da einige von ihnen, z. B. F, Cl, Br und J oder O, S, Se und Te oder N, P, As und Sb sehr gut gekannte natürliche Familien bilden, innerhalb welcher eine überraschende Ähnlichkeit der Glieder, z. B. in Bezug auf die Wertigkeit und ihr Verhalten zu anderen Elementen herrscht. Mitunter bestehen sogar zwischen den Atomgewichten dieser Glieder Beziehungen, die durch eine einfache arithmetische Operation unanfechtbar festgestellt werden können. So ergibt sich z. B. als Atomgewicht für das Brom fast genau die halbe Summe der Atomgewichte des Chlors und Jods, oder für das Selen nahezu die halbe Summe jener des Schwefels und Tellurs.

Dulong und Petit vermochten durch ihre im Jahre 1819 zu einem gewissen Abschluß gelangten Studien die Beziehung zwischen dem Atomgewicht und einer wichtigen Eigenschaft der Elemente in Form eines Gesetzes auszudrücken; sie fanden, daß das Produkt aus dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme\*) eines Elementes im festen Zustande für fast alle Elemente mit nur wenigen Ausnahmen annähernd 6·4 betrage. Darauf gestützt gelang es dann auch in der Tat, bei später entdeckten Elementen deren Atomgewichte, wenn auch nur annäherungsweise, zu ermitteln, indem man die Zahl 6·4 — Atomwärme genannt — durch die spezifische Wärme der betreffenden Elemente dividierte.

In den Jahren 1863 und 1864 lenkten Newlands, und 1869 und 1870 ganz unabhängig von einander, Lothar Meyer und Dimitri Mendelejeff die Aufmerksamkeit auf die Tatsache, daß die Elemente, nach der Größe ihrer Atomgewichte geordnet, sich in Horizontalreihen — Perioden genannt — derart zusammenstellen lassen, daß in vertikalen Kolumnen ähnliche Elemente zusammenkommen; hiebei ergab sich die nachfolgende Zusammenstellung:

---

\*) Unter spez. Wärme versteht man die Anzahl der Kalorien, die notwendig sind, um die Gewichtseinheit eines Elementes um 1° C. zu erwärmen.



Wir sehen zunächst die bis jetzt bekannten Elemente in 7 Horizontalreihen oder Perioden angeordnet, deren einzelne Glieder sich ganz auffallend durch ihre Wertigkeit unterscheiden. Jede Periode fängt mit einem einwertigen Element an. Durch diese horizontale Gliederung ergaben sich 9 Vertikalreihen oder Hauptgruppen, von denen die 0. Gruppe jene Elemente enthält, die durch die Unfähigkeit, chemische Verbindungen zu bilden, ausgezeichnet sind. Dabei beobachten wir weiter, daß in diese Vertikalreihen solche Elemente eingereiht erscheinen, die sich durch gleiche oder sehr ähnliche physikalisch-chemische Eigenschaften auszeichnen, daher die sogenannten natürlichen Familien bilden, so z. B. in der V. Gruppe die Elemente Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon, oder in der VII. Gruppe die Halogenelemente Fluor, Chlor, Brom und Jod. Wir müssen daher unbedingt zugeben, daß bei dieser Anordnung der Elemente nach der Größe ihrer Atomgewichte sich die interessante Tatsache ergibt, daß nach gewissen Zwischenräumen immer wieder Elemente mit nahezu gleichen physikalisch-chemischen Eigenschaften wiederkehren, weshalb man diese Anordnung mit Recht das periodische System der Elemente nennt.

Bei weiterer Betrachtung dieses Systems beobachten wir dann, daß die Vertikalreihen I bis inklusive VII von der 3. Periode an sich in zwei Reihen, sogenannte Nebengruppen, teilen. Dadurch kamen die einander besonders nahe stehenden Elemente besser in eine gegenseitige Beziehung; dies erkennen wir am besten, wenn wir die Glieder der VII. Gruppe näher ins Auge fassen. Während die Halogenelemente ausschließlich säurebildende Elemente sind, kann das in diese Gruppe gehörige Element Mangan sowohl säure- als basenbildend auftreten; es tritt aber hauptsächlich, besonders in seinen natürlich vorkommenden Verbindungen, basenbildend auf. Die Halogenelemente kommen gasförmig, flüssig und im festen Zustande vor und lassen sich, wenn sie nicht gasförmig sind, durch Anwendung von Wärme leicht in den gasförmigen Zustand überführen, während dies beim Mangan nur durch Anwendung der höchsten erreichbaren Temperatur möglich wird.

Endlich beobachten wir auch, daß im periodischen System noch viele Lücken vorkommen. Dies hat darin seinen Grund, daß die betreffenden Elemente noch nicht aufgefunden wurden, und es unterliegt gar keinem Zweifel, daß die im System noch fehlenden Elemente wirklich existieren, da ja seit seiner Aufstellung bereits mehrere Elemente

— wir wollen hier bloß auf jene der O. Gruppe verweisen — tatsächlich aufgefunden wurden.

Zum Schlusse müssen wir unsere Aufmerksamkeit noch auf den Wasserstoff richten. Da sehen wir, daß dieses Element allein außerhalb des periodischen Systems steht, weil sich seine wesentlichen Eigenschaften bei keinem andern Element wiederholen.

## II, Klasse: Metalle.

---

Wiewohl ein durchgreifender Unterschied zwischen Metallen und Nichtmetallen weder in physikalischer noch in chemischer Beziehung besteht, so kann man doch, insoferne man von einzelnen Übergangsgliedern absieht, folgende Unterschiede hervorheben: Die Metalloide oder Nichtmetalle zeigen fast durchaus ein nichtmetallisches Aussehen, bilden mit Wasserstoff flüchtige Verbindungen und ihre Sauerstoffverbindungen gehören vorherrschend zu den säurebildenden Oxyden; die Metalle hingegen besitzen ausnahmslos ein metallisches Aussehen, d. h. sie haben durchaus Metallglanz und lichte Farben, vom reinen Weiß bis zum bläulichen Grau — nur das Kupfer ist rot und das Gold gelb — und sind gute Wärme- sowie Elektrizitätsleiter und mit Ausnahme des Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur fest; sie vereinigen sich mit Wasserstoff nicht zu flüchtigen Verbindungen und liefern mit Sauerstoff nahezu ausschließlich basenbildende Oxyde. Die Metalle kommen in der Natur analog den Nichtmetallen meistens in Verbindungen, seltener im freien Zustande — gediegen oder regulinisch — vor. Sie lassen sich schmelzen, ja sogar verdampfen und können sich im geschmolzenen Zustande, mit wenigen Ausnahmen, miteinander in beliebigen Gewichtsverhältnissen zu Legierungen vereinigen, die im allgemeinen die mittleren Eigenschaften der sie zusammensetzenden Metalle zeigen. Die Legierungen des Quecksilbers nennt man Amalgame; ihr Schmelzpunkt liegt immer höher als der des Quecksilbers ( $-40^{\circ}$  C.). Nach dem spezifischen Gewichte, das zwischen 0.6 (Lithium) und 22.5 g (Osmium) schwankt, teilt man sie in Leicht- und Schwermetalle ein; das spezifische Gewicht der Leichtmetalle beträgt weniger als 5 g, jenes der Schwermetalle 5 g und mehr. Nach ihrem chemischen Verhalten zerfallen sie in unedle und edle Metalle; die unedlen Metalle vereinigen sich mehr oder weniger leicht mit dem Sauerstoff, besonders bei höherer Temperatur, während die edlen Metalle eine geringe Verwandtschaft zum Sauerstoff zeigen; ihre auf indirektem Wege darstell-

baren Oxyde zerfallen beim Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Zu den edlen Metallen gehören nur Silber, Gold und Platin; das Quecksilber nimmt eine Art Mittelstellung ein, indem es sich beim Erhitzen an der Luft bis zu  $360^{\circ}$  C. oxydiert, bei stärkerem Erhitzen aber wieder den aufgenommenen Sauerstoff abgibt.

Aus ihren Verbindungen können die Metalle mit Hilfe des elektrischen Stromes, durch Niederschlagarbeit oder durch Reduktion mittels Kohlenstoffs, bezw. durch das Röst- und Reduktionsverfahren gewonnen werden.

## 1. Gruppe: Alkalimetalle.

Hierher gehören die Elemente Natrium, Kalium, Lithium, Cäsium und Rubidium.

### 1. Natrium\*); Na = 22.83.

Vorkommen. Das Natrium findet sich nur in Verbindungen, die in ziemlich reichlicher Menge und allgemein verbreitet vorkommen. Unter diesen sind am wichtigsten das Natriumchlorid,  $\text{NaCl}$ , das Natriumnitrat,  $\text{NaNO}_3$ , und der Borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ .

Erwähnenswert ist auch sein Vorkommen als Natriumkarbonat,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , in den sogenannten Natronseen von Unterägypten und Zentralafrika sowie im Owenssee in Kalifornien und als Natriumsilikat im Albit, Oligoklas und Labradorit.

Verbindungen. Das **Natriumchlorid** oder Kochsalz,  $\text{NaCl}$ , kommt mitunter im reinen Zustande in mächtigen Lagern vor, so bei Bochnia und Wieliczka in Galizien und zu Staßfurt in Preußen, wo es bergmännisch gewonnen wird. Im Salzkammergut (in Oberösterreich und Steiermark), zu Hallein in Salzburg, Hall in Tirol und Reichenhall in Bayern findet es sich eingelagert zwischen Gips, Kalkstein und Ton und wird durch Auslaugen mittels Wassers von diesen Beimengungen gelöst und durch Abdampfen der Lösung — Sole — in Sudpfannen gewonnen. In manchen Gegenden, z. B. in Nauheim, treten stark salzhältige Quellen — Solquellen — zu Tage, die nach entsprechender Konzentration in den Gradierwerken, das sind mit Reisig verkleidete Holzbalkengerüste, über die die Sole langsam herabfließt, zur Salzgewinnung verwendet werden können. Endlich findet sich das Kochsalz noch im aufgelösten Zustande im Meerwasser (bis zu 2.7%), wohin es durch die Flüsse und Ströme gebracht wird. Aus

\*) Das Natrium und Kalium wurden 1807 von H. Davy durch Elektrolyse ihrer Hydroxyde mit Hilfe einer starken Voltaschen Säule dargestellt.

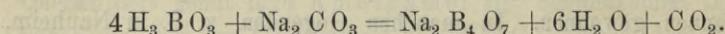
dem Meerwasser wird es in den sogenannten Salzgärten, z. B. zu Pirano im Küstenlande, durch den Einfluß der Sonnenwärme und Winde, oder wie im Norden, durch Ausfrierenlassen gewonnen, da das entstandene Eis kein Salz eingeschlossen enthält und dieses aus dem unter der Eiskruste noch vorhandenen Meerwasser durch geringes Erwärmen zum Auskristallisieren gebracht werden kann.

Das Natriumchlorid kristallisiert in Würfeln und ist gewöhnlich farblos, mitunter auch gelb oder rot, manchmal sogar blau gefärbt; es schmilzt bei starker Rotglut (nach Carnelley bei  $776^{\circ}$  C.) und verdampft bei noch höherer Temperatur; sein spez. Gewicht beträgt bei  $0^{\circ}$  C. 2.2 g. Es ist im heißen Wasser nur wenig löslicher als im kalten (bei  $14^{\circ}$  C. lösen sich 35.87 G. T. und bei  $100^{\circ}$  C. 39.61 G. T. Na Cl in 100 G. T. Wasser).

Das **Natriumnitrat** oder der Natronsalpeter,  $\text{NaNO}_3$ , kommt in großen Mengen in Südamerika, im nördlichsten, fast regenlosen Teile von Chile vor. Es bildet Bänke von 0.5 bis 2 m Mächtigkeit — Caliche genannt —, die auf Ton auflagern und von verschiedenen Salzen — Sulfaten und Chloriden — sowie von einer felsartigen Decke überlagert werden. Das durch Sprengschüsse gewonnene Rohmaterial wird entsprechend gereinigt und von den verschiedenen chilenischen Häfen aus in den Handel gebracht, weshalb es auch Chilesalpeter genannt wird.

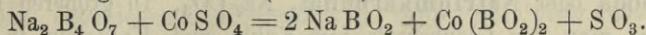
Es kristallisiert in durchsichtigen, würfelförmlichen Rhomboëdern, ist sehr hygroskopisch und dient zur Darstellung der Salpetersäure (Seite 36!) und des Kalium- oder Konversionssalpeters.

Der **Borax**,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{H}_2\text{O}$ , findet sich als Tinkal im aufgelösten Zustande in mehreren Gebirgsseen von Tibet, China und Kalifornien und setzt sich beim Verdunsten des Wassers in Form von monoklinen Prismen ab. — Die größte Menge des im Handel vorkommenden Borax wird durch Neutralisation der Borsäure durch Natriumkarbonat dargestellt:



Er ist im heißen Wasser viel leichter löslich als im kalten (201.4 G. T. Borax in 100 G. T. Wasser von  $100^{\circ}$  C.; hingegen bloß 7.8 G. T. Borax in 100 G. T. Wasser von  $20^{\circ}$  C.); seine Lösung schmeckt süßlich laugenhaft und zeigt eine schwach alkalische Reaktion. Beim Erhitzen bläht er sich, zäh schmelzend, stark auf, verliert sein Kristallwasser und bildet eine lockere, weiße Masse, den gebrannten Borax; beim stärkern Erhitzen schmilzt er zu einem farblosen Glase, dem Boraxglase, das die Eigenschaft besitzt, im geschmolzenen Zustande viele Metalloxyde und

deren Salze in charakteristisch gefärbte Metaborate überzuführen. So z. B. färbt sich die Boraxperle beim Zusammenschmelzen mit einer Kobaltverbindung schön blau (Versuch):

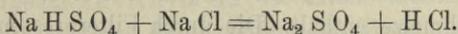


Aus diesem Grunde benutzt man den Borax bei der Lötrohranalyse sowie beim Löten, da er die beim Erhitzen entstehenden Metalloxyde auflöst. Außerdem findet er wegen seiner leichten Schmelzbarkeit noch Anwendung zur Bereitung von Glasflüssen für die Porzellan- und Glasmalerei sowie zur Bereitung von Email.

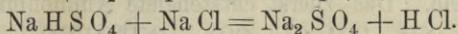
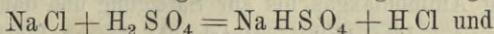
#### *Andere Verbindungen des Natriums.*

Als Ausgangsprodukt zur Gewinnung fast aller künstlich dargestellten Natriumverbindungen dient das Natriumchlorid. Bei der Darstellung des Chlorwasserstoffs (Seite 63!) erhielten wir aus dem Natriumchlorid durch Einwirkung von Schwefelsäure als Nebenprodukt das **Natriumhydrosulfat**,  $\text{NaHSO}_4$ , das auch bei der Darstellung der Salpetersäure aus Chilesalpeter (Seite 36!) entsteht.

Mischt man dieses mit Kochsalz und setzt man das Gemenge in eigenen Muffelöfen, den sogenannten Sulfatöfen, der Glühhitze aus, so entsteht das neutrale **Natriumsulfat** oder Glaubersalz,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ :



Man kann es auch durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kochsalz, jedoch nur bei Glühhitze erhalten, zu welchem Zwecke man in einer nur mäßig erwärmten flachen Schale aus Gußeisen, seltener aus Blei, Kochsalz mit Schwefelsäure übergießt, das entstandene Natriumhydrosulfat und das noch unzersetzte Kochsalz in eine geschlossene Muffel bringt und dort bis zur Glühhitze erwärmt. Die hier als Nebenprodukt auftretende Chlorwasserstoffsäure entweicht durch eigene Abzugsrohre und wird in mit Wasser gefüllte Vorlagen geleitet; die zuerst sich bildende „Pfannensäure“ ist fast chemisch rein, während die des Muffelofens (Muffelsäure) stark schwefelsäurehaltig ist. Der chemische Vorgang wird durch die folgenden Reaktionsgleichungen ausgedrückt:



Das Natriumsulfat kristallisiert aus seiner wässrigen Lösung in farblosen, säulenförmigen Kristallen mit 10 Molekülen Kristallwasser; es ist in Wasser leicht löslich und findet Verwendung in der Medizin und in der Appretur baumwollener Gewebe; seine Hauptverwendung

findet es aber bei der Sodafabrikation nach dem Leblanceschen Verfahren.

† **Soda oder Natriumkarbonat**,  $\text{Na}_2 \text{CO}_3$ . In größeren Fabriken schmelzt man das Glaubersalz mit Kohle und Kalkstein in großen, drehbaren Zylinderöfen, auch Revolver genannt, wobei nachfolgender Prozeß vor sich geht:

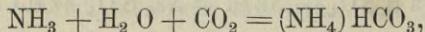


In Wirklichkeit nimmt man aber etwas mehr Kohle und Kalkstein, als die Reaktionsgleichung erfordert, um Kalziumoxyd zu erhalten:  $\text{Ca CO}_3 + \text{C} = \text{Ca O} + 2 \text{CO}$ . (Das Auftreten der Kohlenmonoxydflamme zeigt das Ende der Reaktion an). Das entstandene Kalziumoxyd hat den Zweck, das Auslaugen der Schmelze zu erleichtern, indem es sich beim Zusammentreffen mit Wasser zu Kalziumhydroxyd vereinigt, sich aufbläht und die Schmelze sprengt.

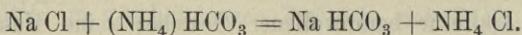
Das Auslaugen, bei dem das Kalziumsulfid zum größten Teil ungelöst zurückbleibt, geschieht jetzt allgemein nach der Methode von Shanks in einem System von 4—6 in gleicher Höhe aufgestellten eisernen Kasten, die durch Übersteigrohre miteinander in Verbindung stehen und in denen sich Dampfleitungsrohre befinden; man läßt hierbei das frische Wasser in jenen Kasten eintreten, der die fast ausgelaugte Sodaschmelze enthält. Die durch Filterpressen filtrierte Lauge gelangt dann in Abdampfschalen, die in der Regel durch die aus den Sodaschmelzöfen abziehenden Feuergase geheizt werden; man gewinnt dabei eine 98% ige kalzinierte Soda; läßt man eine weniger weit eingedampfte Lauge erkalten, so erhält man die Kristallsoda,  $\text{Na}_2 \text{CO}_3 + 10 \text{H}_2 \text{O}$ . Diese verliert an der Luft ziemlich rasch einen Teil ihres Kristallwassers und zerfällt zu einem feinen, weißen Pulver von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{H}_2 \text{O}$ .

Einfacher als das eben beschriebene ist das Solvay-Verfahren oder der Ammoniaksoda prozeß.

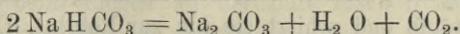
Bei diesem leitet man unter Abkühlung in eine konzentrierte Kochsalzlösung Ammoniakgas bis zur Sättigung und dann unter Druck Kohlendioxyd ein. Das zuerst entstehende Ammoniumhydrokarbonat:



das in der entstandenen Salmiaklösung nahezu unlöslich ist und sich daher ausscheidet, setzt sich mit dem Natriumchlorid zu Natriumhydrokarbonat um:



Das Natriumhydrokarbonat wird abgesaugt, gewaschen und ge-  
glüht, wodurch es sich in Natriumkarbonat verwandelt:

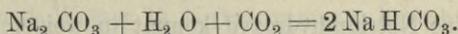


Das entweichende Kohlendioxyd sowie der oben entstandene  
Salmiak werden wieder verwendet, indem man aus diesem das Am-  
moniak darstellt, während jenes direkt in die Lösung von Kochsalz  
und Ammoniak geleitet wird.

Die aus der Asche der Meerespflanzen erzeugte Soda kommt  
kaum mehr in Betracht.

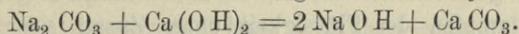
Die Soda verwendet man außer in verschiedenen Gewerben (Seifen-  
siederei, Wäscherei, Glasfabrikation) zur Darstellung des Natrium-  
hydrokarbonats, der Soda bicarbona der Apotheker (Addition),  
des Natriumhydroxyds, Natriumphosphats (Substitution)  
und des Metalls Natrium (Reduktion).

+ Das **Natriumhydrokarbonat**,  $\text{NaHCO}_3$ , scheidet sich in weißen  
Krusten ab, wenn man Kohlendioxyd in eine konzentrierte Lösung von  
Natriumkarbonat einleitet:



Das Natriumhydrokarbonat kristallisiert wasserfrei, besitzt alka-  
lische Reaktion, verliert im feuchten Zustande oder beim Liegen an  
feuchter Luft Kohlendioxyd und ist im Wasser schwerer löslich als  
das Natriumkarbonat (1 Teil in 12 Tl. kalten Wassers); man benutzt  
es außer zu Brausepulvern hauptsächlich als Backpulver und zur Dar-  
stellung moussierender Getränke (Sodawasser im Kleinen, künstliche  
Mineralwässer).

+ Das **Natriumhydroxyd** oder Ätznatron,  $\text{NaOH}$ , erhält man aus  
dem Natriumkarbonat durch Einwirkung von Kalziumhydroxyd (Versuch):



Zu dem Zwecke hängt man in die Rohsodalauge, die sich in  
großen eisernen Kesseln befindet, eiserne Körbe ein, die gebrannten  
Kalk enthalten; die durch das Kalklöschen erzeugte Wärme erhöht  
die Temperatur des entstandenen Natriumhydroxyds, wodurch beim  
darauffolgenden Abdampfen Heizmaterial erspart wird. Man überzeugt  
sich, ob die gut gemischte Lauge kein Natriumkarbonat mehr enthält,  
indem man eine kleine, durch Absetzenlassen klar gewordene Probe  
mit verdünnter Säure auf  $\text{CO}_2$  prüft (Aufbrausen); sollte diese noch  
unzersetztes Natriumkarbonat enthalten, so muß man gebrannten Kalk  
noch so lange zusetzen, bis diese Reaktion nicht mehr eintritt. Hierauf  
läßt man die Lauge ruhig stehen, bis sie sich geklärt hat, hebt die  
klare Lauge in eiserne Pfannen, dampft sie bis zu einer gewissen

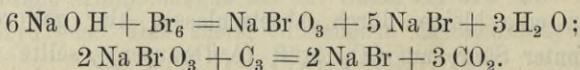
Konzentration ein und läßt sie in bedeckten Schalen zu nochmaliger Klärung stehen; die geklärte, konzentrierte Lauge bringt man in gußeiserne Schmelztöpfe und erhitzt sie bis zur Rotglut. Die geschmolzene Masse wird dann in Formen gebracht; das so gewonnene Natriumhydroxyd muß wegen seiner Hygroskopizität in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden. (Seine elektrolytische Darstellung aus Natriumchlorid sieh Seite 67!)

Das reine Natriumhydroxyd ist eine weiße, durchscheinende, kristallinische Masse, die unter Rotgluthitze schmilzt und bei höherer Temperatur ohne Wasserabgabe verdampft; in Wasser ist es sehr leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung löslich. Aus der Luft zieht es Feuchtigkeit an und zerfließt, wird aber durch Aufnahme von  $\text{CO}_2$  wieder fest, da  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  nicht zerfließlich ist; es ist auch in Weingeist löslich, während die Verunreinigungen darin unlöslich sind, weshalb man aus dem käuflichen Natriumhydroxyd chemisch reines darstellen kann, indem man dessen alkoholische Lösung der Destillation unterwirft.

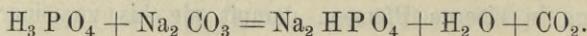
Das unreine Natriumhydroxyd kommt in weißen, bläulichen oder rötlich gefärbten Stücken als Soda- oder Seifenstein in den Handel.

Die Lösung des Natriumhydroxyds heißt allgemein Natronlauge; sie ist eine ätzende, stark alkalische Flüssigkeit, die Fette verseift, tierische Stoffe, z. B. Wolle, auflöst und begierig  $\text{CO}_2$  aus der Luft anzieht; sie neutralisiert Säuren, färbt rotes Lackmuspapier blau und wird zu verschiedenen analytischen Reaktionen als auch in den Gewerben, so namentlich in der Seifensiederei, verwendet.

Durch Eintragen von Brom oder Jod in Natronlauge (letzteres unter gelindem Erwärmen, bis die Flüssigkeit gerade gelb erscheint), Eindampfen der Flüssigkeit unter Zusatz von Kohlenpulver und schwaches Glühen des Rückstandes in Porzellan- oder Gußeisengefäßen erhält man das Natriumbromid oder Natriumjodid. Es entsteht zunächst ein Gemisch von Natriumbromat und Natriumbromid, bezw. Natriumjodat und Natriumjodid, das beim Glühen durch die reduzierende Wirkung der Kohle vollständig in Bromid oder Jodid umgewandelt wird:

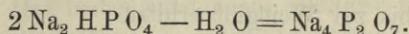


† Das **Natriumphosphat** des Handels,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , richtiger Natriumhydrophosphat genannt, wird durch Sättigung der Phosphorsäure mit Natriumkarbonat erhalten:

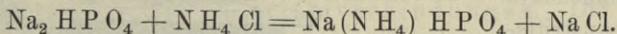


Es kristallisiert in monoklinen Prismen mit 12 Molekülen Kristallwasser, die beim Liegen an der Luft rasch 5 Mol. Wasser verlieren und im heißen Wasser viel leichter löslich sind als im kalten; die Lösung zeigt alkalische Reaktion.

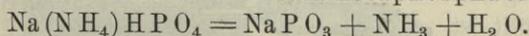
Beim Glühen verwandelt es sich in pyrophosphorsaures Natrium:



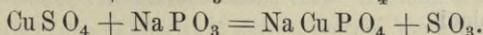
Aus dem käuflichen Natriumphosphat erhält man durch Einwirkung von Salmiak das **Natriumammoniumhydrophosphat** oder Phosphorsalz,  $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ , indem man eine heiße Lösung von 6—7 Gewichtsteilen gewöhnlichen Natriumphosphats und 1 Gewichtsteil Salmiaks in 2 Gewichtsteilen kochenden Wassers erkalten läßt:



Durch Umkristallisieren, unter Zufügung von etwas Ammoniak wird das Salz gereinigt; es kristallisiert in durchsichtigen monoklinen Prismen und verwandelt sich beim starken Erhitzen unter Entweichen von Ammoniak und Wasser in Natriummetaphosphat:



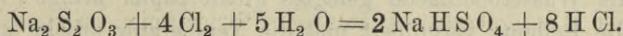
Das Natriummetaphosphat ist ein im Wasser unlösliches, weißes Pulver, das im geschmolzenen Zustande im Stande ist, Metalloxyde oder deren Salze, letztgenannte unter Austreibung des Säureanhydrids, in charakteristisch gefärbte Doppelsalze der Phosphorsäure überzuführen, z. B.



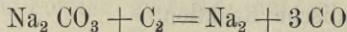
Aus diesem Grunde findet das Phosphorsalz analog dem Borax Anwendung in der Lötöhranalyse.

Aus dem Natriumkarbonat kann auch das bereits auf Seite 83 erwähnte **Natriumthiosulfat**,  $\text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + 5 \text{H}_2 \text{O}$ , erhalten werden, wenn man in Sodalösung Schwefeldioxyd einleitet, wodurch zunächst Natriumsulfidlösung entsteht:  $\text{Na}_2 \text{CO}_3 + \text{SO}_2 = \text{Na}_2 \text{S}_2 \text{O}_3 + \text{CO}_2$ , die dann mit Schwefelblumen vermengt und gekocht wird; aus der Lösung erhält man beim Eindampfen und nachherigen Abkühlen monokline Kristalle mit 5 Mol. Kristallwasser.

Außer seiner Verwendung in der Photographie (Seite 152) dient es auch als Antichlor, um den mit Chlor gebleichten Stoffen den letzten Rest von Chlor zu entziehen, indem es durch feuchtes Chlor sowie durch andere Oxydationsmittel in saures Natriumsulfat umgewandelt wird:



Darstellung des Natriums. Das Metall **Natrium** wurde früher fast ausschließlich aus dem Natriumkarbonat durch Reduktion mittels Kohle:



dargestellt. Zu dem Zwecke wurde ein Gemenge der genannten Stoffe, dem man noch etwas Kreidepulver beimischte, in zylindrischen Eisenretorten, Fig. 35, bis zur Weißglut erhitzt.

Das hiebei entstehende Kohlenmonoxyd und der Natriumdampf strömen in die flache, mit nassen Tüchern unwickelte Vorlage, worin sich das Natrium verdichtet, während das Kohlenmonoxyd an seiner Austrittsstelle aus der Vorlage angezündet wird und verbrennt. Sobald die Vorlage mit Natrium gefüllt ist, bringt man sie in ein Gefäß mit Steinöl, öffnet sie unter diesem und nimmt das Natrium heraus, das unter Steinöl geschmolzen, durch Leinwandbeutel gepreßt und in Barren gegossen wird.

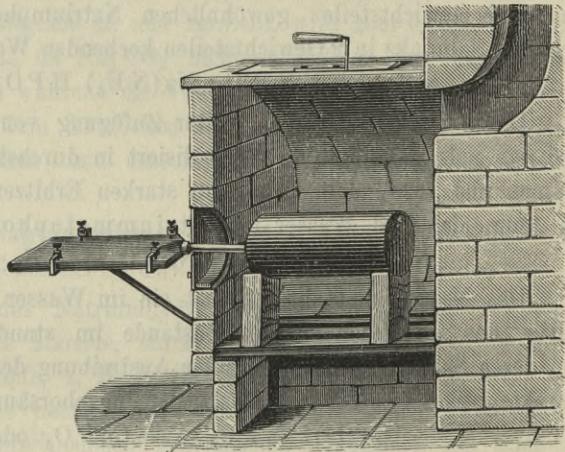


Fig. 35.

Heute stellt man es meist nur mehr durch Elektrolyse des geschmolzenen Natriumhydroxyds in eisernen Töpfen dar, die durch eine durchlässige Scheidewand geteilt sind. An der Anode tritt Sauerstoff, an der Kathode das Metall Natrium und freier Wasserstoff auf.

Eigenschaften. Das Natrium ist ein silberweißes Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs und etwas leichter als das Wasser ist (spez. Gew. bei 15° C. = 0.97 g); bei 95.6° C. schmilzt es zu einer wie Quecksilber aussehenden Flüssigkeit und verdampft bei Rotglut. Auf Wasser geworfen, schwimmt es lebhaft herum, schmilzt und zersetzt das Wasser, ohne daß sich der frei gewordene Wasserstoff entzündet; die Entzündung erfolgt aber, wenn man das Natrium auf ein auf die Wasseroberfläche gelegtes Filtrierpapier bringt (Versuch), wodurch die Reibung vergrößert und die Temperatur erhöht wird.

Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es mit glänzend gelbem Lichte, wobei neben Natriumoxyd,  $\text{Na}_2\text{O}$ , auch Natriumsuperoxyd, von der Zusammensetzung  $\text{Na}_2\text{O}_2$ , entsteht.

Das Natriumsuperoxyd wird technisch in der Weise dargestellt, daß man Natrium in flachen Gefäßen aus Aluminium, die von getrockneter und kohlendioxidfreier Luft durchströmt werden, auf nahezu  $400^\circ\text{C}$ . erhitzt. Das hiebei entstandene gelbliche Pulver ist ein kräftiges Oxydationsmittel (Versuch mit Kohlenpulver), das in Berührung mit Wasser oder verdünnten Säuren Wasserstoffsperoxyd entwickelt:



Aus diesem Grunde findet es namentlich in der Bleicherei Verwendung.

Erkennung der Natriumverbindungen. Die Natriumverbindungen werden an der gelben Färbung, die sie der nicht leuchtenden Flamme erteilen, sowie an der glänzenden gelben Linie, die das Spektrum (sich Seite 124!) des Natriums und seiner Verbindungen zeigt, erkannt.

## 2. Kalium; K = 38.86.

Vorkommen. Das Kalium findet sich ganz ähnlich wie das Natrium nur in Verbindungen in der Natur, so mit Chlor als Sylvin und im Carnallit im Staßfurter Abraumsalz, mit Schwefelsäure im Kainit, Polyhalit und Alaunstein, mit Salpetersäure als Kaliumsalpeter, besonders aber mit Kieselsäure im Kaliumglimmer, Kaliumfeldspat usw. Durch Verwitterung des Feldspats und anderer kaliumhaltigen Mineralien gelangt es in die Ackerkrume, aus der es von den Pflanzen aufgenommen wird. (Kaliumgehalt der Asche von Landpflanzen).

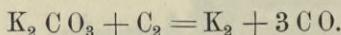
Verbindungen. Die natürlich vorkommenden Kaliumverbindungen, besonders der Carnallit, Sylvin und Kainit, dann das aus der Asche der Landpflanzen gewonnene Kaliumkarbonat sowie der Weinstein (saurer weinsaures Kalium) bilden das Rohmaterial zur Darstellung der übrigen Kaliumverbindungen und des Elements Kalium.

Aus dem Sylvin,  $\text{KCl}$ , Carnallit,  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ , usw. kann durch Einwirkung der Schwefelsäure bei Glühhitze das **Kaliumsulfat**,  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , und aus diesem nach dem analogen Verfahren von Leblanc das **Kaliumkarbonat** oder die Pottasche,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , gewonnen werden; man erhält dieses auch aus der Asche der Landpflanzen durch Auslaugen in Äschern und Eindampfen der geklärten Lauge.

Chemisch reines Kaliumkarbonat stellt man in kleinen Mengen am raschesten durch Glühen des gereinigten Weinstein dar, der sich dabei in  $K_2CO_3$ ,  $H_2O$ ,  $CO$ ,  $C$  und brenzlich riechende Gase und Dämpfe verwandelt; durch Auslaugen des Glührückstandes, Filtrieren der Lösung und Eindampfen derselben bis zur Trockenheit erhält man chemisch reines Kaliumkarbonat als blendend weißes, körniges Pulver, das die Feuchtigkeit aus der Luft begierig anzieht und sich unter bedeutender Wärmeentwicklung leicht in Wasser zu einer stark alkalisch reagierenden Flüssigkeit löst.

Das Kaliumkarbonat dient ähnlich wie das Natriumkarbonat zur Darstellung des Kaliummetalls, des Kaliumhydroxyds, zur Erzeugung der Schmierseifen usw.

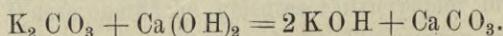
Darstellung des Kaliums. Das **Kalium** erhält man am besten, wenn man ein Gemenge von rohem und gereinigtem Weinstein in eisernen Retorten bis zur Weißglut erhitzt und die Kaliumdämpfe in den flachen Vorlagen verdichtet; der Prozeß verläuft nach der Gleichung:



Dabei ist aber zu bemerken, daß sich ein Teil des Kohlenmonoxyds mit dem Kalium zu dem sehr explosiblen Kohlenoxydkalium,  $K_6C_6O_6$ , vereinigt, wodurch die Ausbeute an Kalium bedeutend verringert und sein Preis verteuert wird.

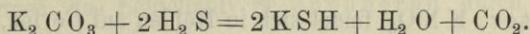
Eigenschaften. Das Kalium ist ein weißes Metall mit einem Stich ins Bläuliche, leichter als Wasser (spez. Gew. = 0.865 g bei  $15^{\circ}C$ ) und bei gewöhnlicher Temperatur weich wie Wachs; an der Luft oxydiert es sich rasch, weshalb es auch unter Steinöl aufbewahrt werden muß; es zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur, wobei eine solche Wärmeentwicklung auftritt, daß der frei gewordene Wasserstoff sich entzündet und wegen der mitgerissenen Kaliumdämpfe mit violetter Flamme verbrennt. Diese Flammenfärbung zeigen alle Kaliumverbindungen; sie wird durch die gelbe Farbe der Natriumflamme verdeckt, erscheint aber, durch ein Kobaltglas betrachtet, purpurrot, wodurch die Gegenwart von Kalium neben Natrium erkannt werden kann, zumal die vom Natrium herrührende, gelbe Flammenfärbung durch das Kobaltglas ausgelöscht wird.

Das **Kaliumhydroxyd** oder Ätzkali,  $KOH$ , das sich bei der Zersetzung des Wassers durch das Metall Kalium bildet, wird in gleicher Weise aus der Pottasche wie das Natriumhydroxyd aus der Soda dargestellt:



Die klare Flüssigkeit muß man in Silberschalen bis zum Trockenwerden verdampfen, da die konzentrierte Lösung Eisen- und Porzellschalen angreift. Das Kaliumhydroxyd ist eine weiße, kristallinische Masse, die sich im Wasser unter starker Wärmeentwicklung löst und die Feuchtigkeit und das Kohlendioxyd aus der Luft begierig anzieht, weshalb es sowohl im festen als auch im gelösten Zustande, als Kalilauge, zur Absorption von  $\text{CO}_2$  häufig verwendet wird; es besitzt eine sehr stark ätzende Wirkung und verhält sich ganz ähnlich dem Natriumhydroxyd, nur ist seine Wirkung noch intensiver und man muß es als die stärkste Base bezeichnen; es wird ganz analog dem Natriumhydroxyd verwendet.

Die entsprechende Sulfbase, das **Kaliumhydrosulfid**,  $\text{KSH}$ , erhält man im trockenen Zustande, wenn man über glühendes Kaliumkarbonat trockenen Schwefelwasserstoff leitet:



Im gelösten Zustande entsteht es beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Kalilauge bis zur Sättigung, aus welcher Lösung beim Verdunsten im Wasserstoffstrome sich farblose, rhomboëdrische Kristalle des wasserhaltigen Kaliumhydrosulfids ausscheiden:

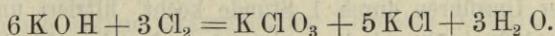


Dieses ist die stärkste Sulfbase.

Die **Schwefelverbindungen** des Kaliums, von denen es fünf gibt, nämlich  $\text{K}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}_2$ ,  $\text{K}_2\text{S}_3$ ,  $\text{K}_2\text{S}_4$  und  $\text{K}_2\text{S}_5$ , werden gewöhnlich durch Zusammenschmelzen der beiden Elemente in den bestimmten Gewichtsverhältnissen erhalten.

Die Schwefelleber, ein Gemenge von Kaliumpolysulfiden ( $\text{K}_2\text{S}_2$  —  $\text{K}_2\text{S}_5$ ) mit Kaliumthiosulfat oder Kaliumsulfat, entsteht beim Zusammenschmelzen von Pottasche mit Schwefel, bildet eine an feuchter Luft zerfließliche und in Wasser leicht lösliche, leberbraune Masse und wird als Arzneimittel, namentlich zu den sogenannten Schwefelbädern, verwendet; sie wird wie auch die anderen Schwefelverbindungen des Kaliums durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt, wobei die Polysulfide äußerst fein verteilten, fast weißen Schwefel abscheiden (Schwefelmilch).

Aus der Kalilauge kann man dann auch das **Kaliumchlorat**,  $\text{KClO}_3$ , darstellen, indem man Chlor in heiße, konzentrierte Lauge einleitet:



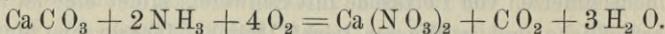
Fabrikmäßig bereitet man es, indem man in gußeisernen Zylindern mit Rührwerk zu Kalkmilch,  $\text{Ca(OH)}_2$ , Chlorgas einleitet, bis

eine rötliche Färbung eintritt, die Lösung filtriert und mit Kaliumchlorid versetzt und stehen läßt, wobei dann das Kaliumchlorat auskristallisiert.

Das so gewonnene Kaliumchlorat wird dann wieder durch Auflösen in heißem Wasser und Auskristallisierenlassen durch Abkühlen gereinigt.

**Eigenschaften.** Das Kaliumchlorat ist das im Wasser am schwersten lösliche Salz der Chlorsäure, das in glänzenden Blättchen oder Tafeln von charakteristischem, kühlendem Geschmack kristallisiert, die bei 334° C. schmelzen und zur Erzeugung von Sauerstoff, als Oxydationsmittel, Desinfektionsmittel usw. verwendet werden. Wird es mit brennbaren Substanzen, wie Schwefel, Phosphor, Zucker u. dgl. gerieben, geschlagen oder erhitzt, so verursacht es heftige Explosionen.

Das **Kaliumnitrat** oder der Kaliumsalpeter, Konversionssalpeter,  $\text{KNO}_3$ , findet sich in Höhlen auf Ceylon, in Amerika, Italien und Frankreich sowie als Auswitterung des Bodens in Ägypten, Persien, Spanien und Ungarn. In diesem Lande hat man behufs seiner künstlichen Darstellung eigene Salpeterplantagen angelegt; man mengt lockere Dammerde mit Reisig, ausgelaugter Asche, Kalkschutt, Straßenabraum, vermoderten Pflanzen (Disteln, Erdrauch usw.) und stickstoffreichen Abfällen (Harn, Jauche, Fleischabfällen, Blut usw.) auf einer undurchlässigen Tonschicht zu pyramidenförmigen Haufen und läßt diese unter wiederholtem Umschaukeln monate-, selbst jahrelang unter einem leichten Dache liegen. Dabei wird unter dem Einfluß der Salpeterbakterien durch den Sauerstoff der Luft das durch die Verwesung der stickstoffhaltigen Substanzen gebildete Ammoniak bei Gegenwart von Kalium-, Natrium- und Kalziumkarbonat zu den betreffenden Nitraten oxydiert, z. B.:

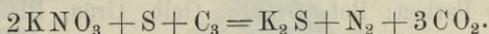


Die Haufen werden mit Wasser ausgelaugt und die Lauge wird mit Pottasche vermengt, um das entstandene Kalziumnitrat in Kaliumnitrat umzuwandeln; der so gewonnene Rohsalpeter, der noch 20% fremde Salze, namentlich Natriumchlorid, enthält und gefärbt ist, wird durch Umkristallisieren raffiniert.

Die größten Mengen von Kaliumsalpeter stellt man aus dem Chilesalpeter durch Umwandlung mit Staßfurter Kaliumchlorid dar (Konversionssalpeter), indem man die beiden Salze mit Wasser in eisernen Pfannen unter Umrühren durch 1 Stunde kocht, filtriert und das Filtrat abkühlen läßt; während das entstandene Natriumchlorid bei richtiger Konzentration sich schon bei der Siedehitze ausscheidet, fällt das Kaliumnitrat erst während der Abkühlung allmählich heraus.

Der Kaliumsalpeter kristallisiert in rhombischen Prismen, die im heißen Wasser bedeutend leichter löslich sind als im kalten (man beachte die Temperaturerniedrigung) und einen kühlend bitteren Geschmack besitzen; er schmilzt bei  $352^{\circ}$  C. und zerfällt, stärker erhitzt, in Sauerstoff, Stickstoff, Kaliumnitrit, bezw. Kaliumoxyd. Da er überhaupt den Sauerstoff leicht an andere Körper abgibt, wird er zu Oxydationszwecken und besonders zur Erzeugung von Schießpulver, Feuerwerksätzen u. dgl. m. verwendet, wozu der Natriumsalpeter nicht verwendet werden kann, weil er Feuchtigkeit aus der Luft anzieht.

Das Schießpulver ist ein gekörntes Gemenge von Salpeter, Schwefel und Kohle, das gewöhnlich  $78.8\%$   $\text{KNO}_3$ ,  $11.8\%$  S und  $13.4\%$  C enthält, welche Mischung der Theorie nach 2 Mol.  $\text{KNO}_3$ , 1 At. S und 3 At. C entspräche. Demgemäß kann man die Reaktion beim Abbrennen des Schießpulvers annähernd durch die folgende Gleichung ausdrücken:



Die Spreng- und Schleuderwirkung des Schießpulvers beruht auf der starken Ausdehnung der bei seinem allmählichen Abbrennen entstehenden Verbrennungsgase.

Das Brom- und Jodkalium werden in ganz gleicher Weise, wie es bereits beim Natrium erwähnt wurde, dargestellt.

Erkennung der Kaliumverbindungen. Außer durch die bereits erwähnte violette Flammenfärbung kann man das Kalium in seinen Verbindungen noch durch folgende Erscheinungen erkennen:

1. zeigt das Spektrum der Kaliumflamme zwei rote und eine violette Linie;

2. Wasserstoffplatinchloridlösung erzeugt in der Lösung eines Kaliumsalzes einen gelben, kristallinischen Niederschlag von Kaliumplatinchlorid,  $\text{K}_2\text{PtCl}_6$ ;

3. eine konzentrierte Lösung von Weinsäure oder von saurem weinsaurem Natrium erzeugt in einer nicht zu stark verdünnten Kaliumsalzlösung ( $1\%$  ig) einen weißen Niederschlag von saurem weinsaurem Kalium (Weinstein).

---

An das Natrium und Kalium schließen sich noch die in der Natur ziemlich selten vorkommenden Elemente Lithium, Cäsium und Rubidium an und bilden zusammen die Gruppe der Alkalimetalle.

---

Welche Wertigkeit besitzen die Alkalimetalle? Wie verhalten sie sich an der Luft und wie gegenüber dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur? Welche Eigenschaften zeigen ihre Hydroxyde in Bezug auf Löslichkeit, Reaktion und Feuerbeständigkeit? Was ist über die Löslichkeit ihrer Salze zu sagen und in welchem Zusammenhang steht die chemische Affinität dieser Elemente mit ihren Atomgewichten?

#### *Anhang: Die Spektralanalyse.*

Die Sonnenstrahlen, die durch einen schmalen Spalt gehen und auf ein Glasprisma fallen, werden nicht nur gebrochen, d. h. von ihrer Richtung abgelenkt, sondern auch in Farben zerlegt und entwerfen auf einem dahinter stehenden Schirm ein zusammenhängendes Farbenband, das Sonnenspektrum, in dem man in ununterbrochener Reihenfolge die Farben: Rot, Orange, Gelb, Grün, Blau, Indigo und Violett unterscheiden kann. Um dieses Spektrum möglichst scharf zu erhalten, muß man in den Gang der Lichtstrahlen noch eine Sammellinse einschalten. In diesem reinen Spektrum kann man eine Menge von schwarzen, dem Spalte parallelen Linien sehen, welche die Fraunhoferschen Linien genannt werden.

Auch andere weißglühende feste oder flüssige Stoffe liefern ein zusammenhängendes Spektrum. Hingegen besteht das Spektrum glühender Dämpfe oder Gase aus einzelnen hellen Linien.

Es hat sich herausgestellt, daß diese Linien für den betreffenden Stoff charakteristisch sind. So besteht z. B. das Spektrum des glühenden Natriumdampfes aus einer einzigen sehr hellen gelben Linie, während das Spektrum des glühenden Kaliumdampfes durch eine rote und eine blaue Linie ausgezeichnet ist.

Die beigegebene Tafel zeigt einige der wichtigsten Spektren.

Zur Beobachtung der Spektren hat man eigene Instrumente, sogenannte Spektroskope, konstruiert; Fig. 36 zeigt uns ein solches in der einfachsten Ausführung.

Die bei s durch einen feinen, regulierbaren Spalt, der in Fig. 37 für sich abgebildet ist, eintretenden Lichtstrahlen gelangen durch das Rohr A zu dem Flintglasprisma p, in dem sie gebrochen werden, und dann durch das Fernrohr B in das Auge des Beobachters. In der Röhre C befindet sich eine Millimeterskala, die durch eine kleine, leuchtende Gasflamme erhellt werden kann und deren Bild durch das

Prisma in das Fernrohr reflektiert wird; diese Skala dient dazu, die Lage der Linien zu bestimmen.

Mit Hilfe des Spektroskops kann man minimale Mengen eines Elements oder seiner Verbindung, falls sie ein charakteristisches Spek-

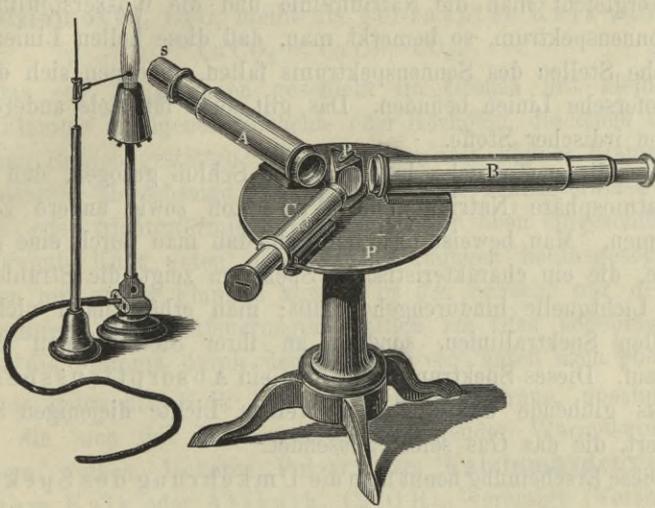


Fig. 36.

trum zeigen, nachweisen; so gelingt es z. B., noch in  $\frac{1}{3\,000\,000}$  mg Natriumsalz das Natrium mittels der Spektralanalyse nachzuweisen. Es gelang sogar mittels der Spektralanalyse, auch neue Elemente aufzufinden; so verdanken wir z. B. die Entdeckung des Rubidiums und Cäsiums den spektralanalytischen Untersuchungen von Bunsen und Kirchhoff, welchen Entdeckungen sich später die Auffindung des Thalliums, Indiums, Galliums und anderer Elemente anschloß.

Leicht flüchtige Stoffe, deren Spektren untersucht werden sollen, kann man in der nicht leuchtenden Bunsenflamme verdampfen. Die meisten Metalle erfordern jedoch weit höhere Temperaturen, um in glühenden Dampf verwandelt zu werden. Um die Spektren solcher Stoffe zu erhalten, bedient man sich häufig des elektrischen Funkens, den man zwischen Elektroden überspringen läßt, die aus den zu untersuchenden Metallen bestehen. Auf diese Weise können selbst die am wenigsten flüchtigen Metalle, wie Gold, Platin, Eisen, untersucht werden.

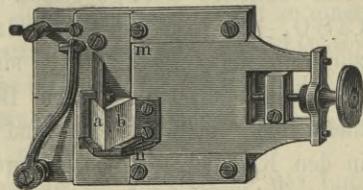


Fig. 37.

Wenn man den elektrischen Funken durch verdünnte Gase schlagen läßt, die in Geißlerschen Röhren eingeschlossen sind, so werden diese Gase glühend und es lassen sich ihre Spektren beobachten; so z. B. besteht das Spektrum des Wasserstoffs aus drei hellen Linien. (Sieh die beigeschlossene Spektraltafel!)

Vergleicht man die Natriumlinie und die Wasserstofflinien mit dem Sonnenspektrum, so bemerkt man, daß diese hellen Linien genau an solche Stellen des Sonnenspektrums fallen, an denen sich dunkle Fraunhofersche Linien befinden. Das gilt auch für viele andere Spektrallinien irdischer Stoffe.

Aus dieser Tatsache hat man den Schluß gezogen, daß in der Sonnenatmosphäre Natrium und Wasserstoff sowie andere Elemente vorkommen. Man beweist dies dadurch, daß man durch eine gefärbte Flamme, die ein charakteristisches Spektrum zeigt, die Strahlen einer weißen Lichtquelle hindurchgehen läßt; man erhält dann nicht mehr die hellen Spektrallinien, sondern an ihrer Stelle treten dunkle Linien auf. Dieses Spektrum nennt man ein **Absorptionsspektrum**, weil das glühende Gas aus dem weißen Lichte diejenigen Strahlen absorbiert, die das Gas selbst aussendet.

Diese Erscheinung nennt man die **Umkehrung des Spektrums**.

## 2. Gruppe: Erdalkalimetalle.

Die drei hierher gehörigen Metalle Kalzium, Strontium und Baryum\*) zeigen bezüglich ihres Vorkommens und ihres chemischen Verhaltens die größte Übereinstimmung; sie finden sich hauptsächlich als Karbonate und Sulfate in der Natur.

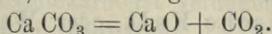
### 1. Kalzium (Calcium); Ca = 39.8.

Vorkommen. Das Kalzium kommt nur in Verbindungen in der Natur vor, unter denen das Kalziumkarbonat,  $\text{CaCO}_3$ , als Kalkstein mächtige Gebirge bildet. Auch das wasserhältige Kalziumsulfat,  $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$  (der Gips), das Kalziumfluorid,  $\text{CaF}_2$ , und das Kalziumphosphat,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , sind in der Erdrinde weit verbreitet; als Silikat bildet es einen Bestandteil mancher Gesteine. Kalzium findet sich auch im Tier- und Pflanzenreiche, so z. B. als Phosphat in den Knochen der Wirbeltiere, als Karbonat in den Gehäusen und Schalen der Weichtiere und in dem Skelette der Korallentiere.

\*) Die drei Erdalkalimetalle konnte erst Bunsen 1855 auf elektrischem Wege annähernd rein erhalten.

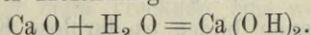
Verbindungen. Das Kalziumkarbonat bildet als das am häufigsten vorkommende und am leichtesten zu zersetzende Material den Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Kalziumverbindungen und des Elements Kalzium.

Beim Glühen des Kalziumkarbonats entweicht Kohlendioxyd und das **Kalziumoxyd**,  $\text{Ca O}$ , bleibt als gebrannter Kalk zurück:



Das sog. Kalkbrennen geschieht im Großen mit kleiner oder großer Flamme in eigenen Schacht- oder Hochöfen, die einen ununterbrochenen Betrieb gestatten; bei den Öfen mit kleiner Flamme wird der Kalkstein abwechselnd mit Brennmaterial schichtenweise in den flaschen- oder trichterförmigen Brennraum von oben eingeschüttet und der gebrannte Kalk unten bei eigenen Öffnungen herausgezogen; bei den Öfen mit großer Flamme kommt in den Schacht nur der Kalkstein, während die Rostfeuerungen seitlich am Ofen angebracht sind und nur die Flamme durch den Schacht von unten nach oben zieht.

Der gebrannte Kalk ist eine weiße bis graue, unschmelzbare Masse, die sich mit Wasser unter bedeutender Wärmeentwicklung zu einem weißen, lockeren Pulver, dem **Kalziumhydroxyd**, gelöschtem Kalk oder Ätzkalk,  $\text{Ca (OH)}_2$ , vereinigt (Versuch) und zwar im Verhältnis der Molekulargewichte:



Das Kalziumhydroxyd gibt, mit wenig Wasser angerührt, den Kalkbrei; mit mehr Wasser, die Kalkmilch — eine gesättigte wässrige Lösung von  $\text{Ca (OH)}_2$ , in der auch noch ungelöstes  $\text{Ca (OH)}_2$  fein verteilt enthalten ist. — Beim Stehenlassen setzt sich der Brei zu Boden und die klare, darüber stehende Flüssigkeit, das Kalkwasser, enthält bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 1 Gewichtsteil Kalziumhydroxyd in 760 Gewichtsteilen Wasser. Da es sich durch Spuren von Kohlendioxyd trübt, ist es ein empfindliches Reagens für dieses.

Fetter Kalk ist ziemlich rein und löscht sich leicht zu einem dicken Brei; magerer Kalk enthält etwas  $\text{Mg O}$ ,  $\text{Al}_2 \text{ O}_3$  und  $\text{Si O}_2$  und löscht sich zu einem körnigen Brei; totgebrannter Kalk ist ein zu stark erhitzter und ziemlich bedeutende Mengen von  $\text{Mg O}$ ,  $\text{Al}_2 \text{ O}_3$  und  $\text{Si O}_2$  enthaltender Kalk, der sich nicht löscht.

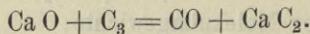
Der gelöschte Kalk findet Verwendung zur Darstellung des Luftmörtels, indem man ihn mit Sand und Wasser zu einem Brei anrührt; ferner bei der Darstellung des Ammoniaks, in der Gerberei, Färberei, bei der Leuchtgasreinigung usw. Zur Bereitung des Wassermörtels kann

man ihn wegen seiner Löslichkeit in Wasser nicht verwenden; man genützt hiezu den Zement und zwar entweder für sich allein oder mit Sand gemengt. Den Zement erhält man durch schwaches Brennen eines Kalksteins, der zwischen 18 und 30 % Ton enthält, oder eines Gemenges von Kalkstein, Ton und Quarzsand. Man unterscheidet kalkarme Zemente oder Puzzolane und kalkreiche. Zu diesen gehören der hydraulische Kalk oder Wasserkalk, der Romanzement und der Portlandzement.

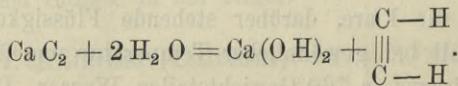
Der Portlandzement bildet ein feines, grünlichgraues Pulver, dessen spez. Gew. 3 g beträgt und das, mit Wasser angerührt, in kurzer Zeit unter kaum fühlbarer Erwärmung erhärtet und sowohl an der Luft als auch unter Wasser eine große Festigkeit annimmt. Außer zur Bereitung des Wassermörtels dient er auch zur Herstellung von künstlichen Steinen in Form von Ziegeln, Säulen, Röhren sowie zur Bereitung des Betons, eines Gemenges von Zement und gröberem oder feinerem Gerölle.

Das Erhärten des Wassermörtels unter Wasser ist noch nicht vollständig aufgeklärt, während das Erhärten des Luftmörtels auf der Bildung von Kalziumkarbonat beruht.

Beim Erhitzen eines Gemenges von Kalk und Kohle im elektrischen Ofen entsteht das **Kalziumkarbid**:



Im reinen Zustande bildet es farblose Kristalle, während das Handelsprodukt eine grauschwarze, kristallinische Masse darstellt. Mit Wasser zusammengebracht, liefert es einen Kohlenwasserstoff, der mit stark rußender Flamme verbrennt (Versuch) und **Azetylen**,  $\text{C}_2 \text{H}_2$ , genannt wird:



Bei der Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf Kalziumkarbonat entsteht unter Entweichen von Kohlendioxyd eine Lösung von **Kalziumchlorid**,  $\text{Ca Cl}_2$ ; dieses kristallisiert aus einer konzentrierten, heißen Lösung beim Erkalten in hexagonalen Prismen mit 6 Mol. Kristallwasser, die sich unter ziemlicher Temperaturniedrigung in Wasser lösen. Beim Erhitzen bis zu  $200^\circ \text{C}$ . verliert es 4 Mol. Kristallwasser und es entsteht ein Salz von der Zusammensetzung  $\text{Ca Cl}_2 + 2 \text{H}_2 \text{O}$ . Bei noch stärkerem Erhitzen geht alles Kristallwasser weg und es bleibt wasserfreies Chlorkalzium als eine poröse Masse zurück, die bei  $723^\circ \text{C}$ . schmilzt und zu einer kristallinischen Masse erstarrt (geschmolzenes Chlorkalzium). Das geschmolzene und

das trockene Salz lösen sich in Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung.

Durch Elektrolyse des geschmolzenen Kalziumchlorids erhält man das silberweiße Metall **Kalzium**, das an trockener Luft unverändert bleibt und das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam zersetzt.

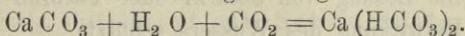
Bringt man zu Kalziumkarbonat verdünnte Salpetersäure, so entsteht eine Lösung von **Kalziumnitrat**,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , während Kohlendioxyd entweicht; auch bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, z. B. des Harns, bei Gegenwart von Kalziumkarbonat oder Kalziumhydroxyd bildet es sich (Mauerfraß in Aborten und Viehställen, die Salpeterplantagen in Ungarn); seine Benützung zur Erzeugung des Konversionssalpeters sieh Seite 122!

Aus den Kalziumchlorid- und Kalziumnitratlösungen kann man durch Zusatz von Alkaliphosphaten oder Alkalikarbonaten, bezw. von Schwefelsäure, das Kalziumphosphat, -karbonat oder -sulfat erhalten.

Das **Kalziumphosphat**,  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , findet sich im Apatit und Phosphorit in der Natur, macht nahezu  $\frac{2}{3}$  des Knochengerüsts der Wirbeltiere aus und entsteht auf Zusatz von Ammoniak und käuflichem Natriumphosphat zu einer Kalziumsalzlösung als ein gallertartiger Niederschlag, der beim Trocknen eine weiße, erdige, amorphe Masse bildet, während beim bloßen Zusatz von käuflichem Natriumphosphat das Kalziumhydrophosphat,  $\text{CaHPO}_4$ , entsteht.

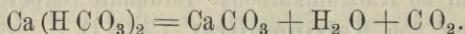
Das **Kalziumkarbonat**,  $\text{CaCO}_3$ , kommt in der Natur in zwei Modifikationen vor; die eine, der Aragonit mit seinen Abänderungen: Eisenblüte, Erbsenstein und Sprudelstein, kristallisiert rhombisch und zeigt in seinen kristallinischen Stücken ein faseriges Gefüge, während die andere Modifikation, der Kalzit oder Kalkspat, hexagonal kristallisiert und in seinen kristallinischen Abarten gewöhnlich körnig oder dicht auftritt.

Aus den Lösungen der Kalziumsalze entsteht das Kalziumkarbonat auf Zusatz eines Alkalikarbonats als ein weißer, kristallinischer Niederschlag. Dieser ist im reinen Wasser unlöslich, löst sich aber im kohlendioxydhaltigen auf, indem sich das lösliche Kalziumhydrokarbonat bildet, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in Kalkwasser so lange Kohlendioxyd einleitet, bis der zuerst ausgefallene Niederschlag von Kalziumkarbonat verschwindet. Den Prozeß erklärt die nachstehende Reaktionsgleichung:



*Sprudelstein*

Da das in die Erde eindringende Regenwasser stets Kohlendioxyd enthält, so ist leicht erklärlich, daß dasjenige Wasser, das aus kalkhaltiger Erde kommt, Kalkstein im aufgelösten Zustande enthält. Wird nun solches Wasser gekocht oder längere Zeit an der Luft stehen gelassen, so entweicht Kohlendioxyd und das Kalziumhydrokarbonat verwandelt sich in Kalziumkarbonat, das sich aus der Lösung ausscheidet:



Auf dieser Reaktion beruht die Bildung von Tropfstein, Kalksinter, Kalktuff, Erbsenstein, Sprudelstein, Eisenblüte usw.

Das Quellwasser enthält aber, wenn es aus einem Boden kommt, der außerdem noch gipshaltig ist, neben Kalziumhydrokarbonat auch Gips im aufgelösten Zustande; solches Wasser nennt man hartes Wasser. Es eignet sich nicht zum Weichkochen von Hülsenfrüchten und Entleimen der Knochen, zur Speisung von Dampfkesseln, zum Waschen und anderen industriellen Zwecken, wie Färben, Gerben u.dgl.m., weil sich beim Kochen ein Gemenge von Kalziumkarbonat und Kalziumsulfat als feste Kruste niederschlägt und entweder den beabsichtigten Zweck verhindert oder z. B. als Kesselstein oft zu Explosionen Anlaß gibt. Um nun hartes Wasser dennoch verwenden zu können, muß man es zuerst durch Chemikalien weich machen, d. h. das Kalziumhydrokarbonat, Kalziumsulfat und das allenfalls noch enthaltene Magnesiumhydrokarbonat entfernen; dies geschieht am besten mittels Soda und Baryumchlorid, wodurch der Gips als Kalziumkarbonat und Baryumsulfat, das Kalziumhydrokarbonat und Magnesiumhydrokarbonat größtenteils als Kalziumkarbonat, bezw. als Magnesiumkarbonat ausgefällt werden.

Das **Kalziumsulfat**,  $\text{CaSO}_4$ , findet sich in der Natur wasserfrei als Anhydrit und mit 2 Mol. Kristallwasser als Gips mit seinen Abarten: Marienglas, Fasergips und Alabaster und entsteht als solcher aus einer konzentrierten Kalziumsalzlösung auf Zusatz von Schwefelsäure.

Der Gips verliert beim Erhitzen bis auf  $120^\circ\text{C}$ . sein Kristallwasser und liefert so den gebrannten Gips; dieser läßt sich leicht pulverisieren und kommt dann als Gipsmehl in den Handel.

Mit Wasser läßt sich dieses zu einem Brei anrühren, der in kurzer Zeit erhärtet, indem das Gipsmehl das Kristallwasser wieder aufnimmt, wodurch eine geringe Volumzunahme bewirkt wird. Man benutzt den Gips zur Herstellung von Abdrücken und Figuren, die man durch Eintauchen in eine Lösung von Stearin oder Paraffin in Benzin vor der schädlichen Einwirkung des Wassers schützt.

Durch das Verrühren von Gipsmehl mit Leimwasser erhält man Stuckmörtel, dem man durch Zusatz von Alaun oder Borax eine größere Härte und durch Einrühren von Farbstoffen verschiedene Färbungen erteilen kann.

Im Wasser ist das Kalziumsulfat schwer löslich (1 Gew.-T. in 390 G.-T. Wasser von 15° C. oder in 451 Gew.-T. Wasser von 99° C.); seine Lösung, das Gipswasser, benutzt man zur Unterscheidung von löslichen Kalzium-, Strontium- und Baryumverbindungen.

**Nachweis des Kalziums.** Die neutralen Kalziumsalzlösungen geben mit Ammoniumkarbonat einen weißen Niederschlag von Kalziumkarbonat, das in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen löslich ist; Oxalsäure und deren Salze erzeugen einen weißen, in Essigsäure unlöslichen Niederschlag von Kalziumoxalat (Gipswasser darf aber keinen Niederschlag erzeugen!); die flüchtigen Kalziumsalze färben die nicht leuchtende Flamme rötlichgelb und zeigen im Spektrum verschiedene Linien, unter denen eine orangerote, mehrere gelbe und grüne und eine blaue hervortreten.

## 2. Strontium; Sr = 86·94.

Das Strontium bildet als Karbonat den Strontianit,  $\text{SrCO}_3$ , und als Sulfat den Cölestin,  $\text{SrSO}_4$ . Das Metall und seine Verbindungen werden in ähnlicher Weise wie die des Kalziums dargestellt, nur muß hier erwähnt werden, daß das Strontiumkarbonat feuerbeständiger ist als Kalziumkarbonat, weshalb man das **Oxyd**,  $\text{SrO}$ , das man bei der Zuckerraffinerie verwendet, meistens durch Glühen des Strontiumnitrats darstellt.

Das **Strontiumhydroxyd**,  $\text{Sr(OH)}_2$ , ist etwas leichter löslich, das **Strontiumsulfat** noch schwerer (1 T. in 6895 T.  $\text{H}_2\text{O}$ ) als die entsprechenden Kalziumverbindungen.

Das **Strontiumnitrat**,  $\text{Sr(N}^{\cdot}\text{O}_3)_2$ , ist zum Unterschied von Kalziumnitrat in absolutem Alkohol unlöslich.

**Nachweis des Strontiums.** Die neutralen Strontiumsalzlösungen verhalten sich ganz ähnlich wie die Kalziumverbindungen; Gipswasser erzeugt in Strontiumsalzlösungen nach kurzer Zeit einen weißen Niederschlag von Strontiumsulfat; die flüchtigen Strontiumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme purpurrot und zeigen im Spektrum mehrere gelbrote und eine blaue Linie.

## 3. Baryum; Ba = 136·4.

Das Baryum bildet als Karbonat den Witherit,  $\text{BaCO}_3$ , und als Sulfat,  $\text{BaSO}_4$ , den Baryt oder Schwerspat

Bezüglich der Darstellung der Baryumverbindungen und des Elements Baryum aus dem Baryumkarbonat gilt das vom Kalzium Gesagte.

Um aus dem Baryumsulfat, das in Wasser und Säuren nahezu unlöslich ist, die anderen Verbindungen darzustellen, muß man es zunächst durch Erhitzen mit Kohle bei Luftabschluß zu Baryumsulfid,  $BaS$ , reduzieren:



Das Baryumsulfid kann dann durch verdünnte Salz- und Salpetersäure in Baryumchlorid,  $BaCl_2$ , oder Baryumnitrat,  $Ba(NO_3)_2$ , verwandelt werden. Durch Elektrolyse des Baryumchlorids erhält man das weiße Metall **Baryum**. Das Baryumnitrat gibt beim Glühen das **Baryumoxyd**,  $BaO$ , das beim schwachen Erhitzen im reinen Sauerstoffstrom durch Sauerstoffaufnahme in Baryumsuperoxyd,  $BaO_2$ , übergeht. Dieses benutzt man zur Erzeugung von Wasserstoffsuperoxyd<sup>7</sup> und Sauerstoff.

Das Baryumoxyd liefert, mit Wasser zusammengebracht, das **Baryumhydroxyd**,  $Ba(OH_2)$ , das von den drei verwandten Hydroxyden am leichtesten löslich ist (1 T. in 20 T.  $H_2O$ ) und als Barytwasser zum Nachweis des Kohlendioxyds benutzt wird.

Die löslichen Baryumverbindungen, nämlich das Hydroxyd, Chlorid und Nitrat, benutzt man in der analytischen Chemie zum Nachweis der Schwefelsäure, schwefligen Säure, Kohlensäure, Phosphorsäure, Borsäure, Chromsäure usw., mit denen sie das entsprechende Baryumsalz bilden; das Baryumsulfat ist in Salzsäure unlöslich, die anderen sind löslich.

Nachweis des Baryums. Die löslichen Baryumverbindungen verhalten sich ganz ähnlich wie die Kalzium- und Strontiumverbindungen; Gipswasser erzeugt sofort einen weißen Niederschlag von Baryumsulfat; Kieselfluorwasserstoffsäure erzeugt einen gallertartigen Niederschlag von Kieselfluorbaryum; die flüchtigen Baryumverbindungen färben die nicht leuchtende Flamme grün und zeigen im Spektrum mehrere orangerote, gelbe und grüne Linien.

---

Welche Wertigkeit zeigen die Erdalkalimetalle? Wie verhalten sie sich gegenüber dem Wasser? Welche Eigenschaft besitzen ihre Oxyde gegenüber dem Wasser und den bekannten Reduktionsmitteln? Welche Eigenschaft besitzen ihre Hydroxyde in Bezug auf die Lös-

lichkeit in Wasser und wie verhält sich diese zu den Atomgewichten der Elemente? Was ist über die Löslichkeit ihrer Sulfate zu sagen? Wie verhalten sich die Karbonate und Hydroxyde der drei Elemente beim Erhitzen? Welches allgemeine Reagens kann zum Nachweis der drei Elemente in ihren löslichen Verbindungen benutzt werden und durch welche Reaktionen lassen sie sich leicht voneinander unterscheiden?

### Anhang: Die Glasfabrikation.

Das Glas dürfte jedenfalls eine Erfindung der Ägypter sein, obgleich diese meistens den Phöniziern zugeschrieben wird. Man versteht darunter eine amorphe, durchsichtige Masse, die dem Einflusse des Wassers, der Laugen und Säuren ziemlich widersteht und bereits

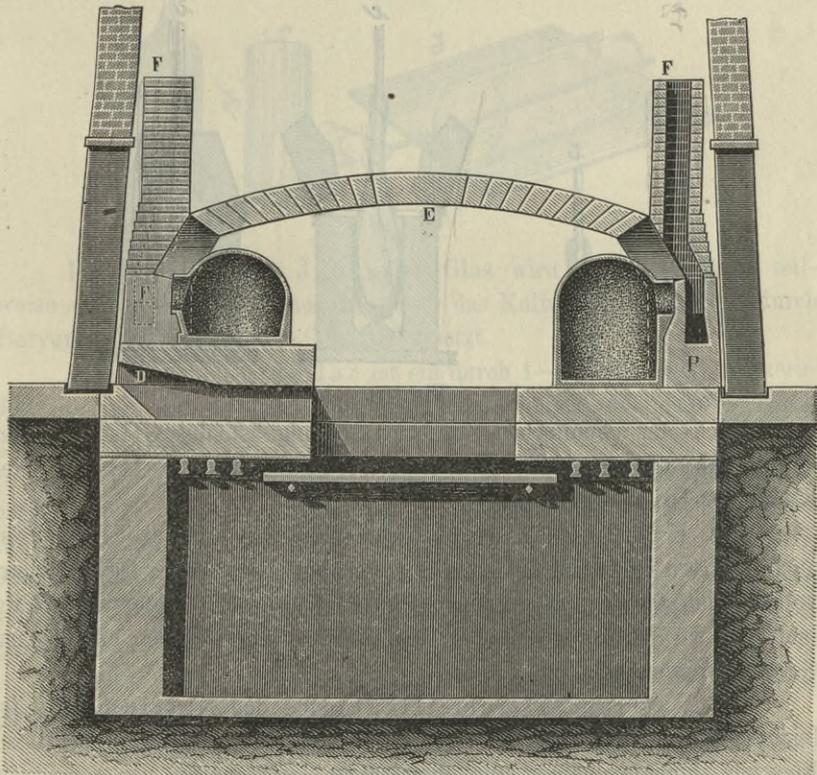


Fig. 38.

bei mäßig hoher Temperatur schmilzt; eine solche Masse erhält man beim Zusammenschmelzen von Quarzsand, Kalkstein und Pottasche oder Soda in fein gepulvertem Zustande (Kalkglas) oder von Quarzsand, Bleiglätte und Pottasche (Bleiglas). Das Schmelzen geschieht in eigenen Glashäfen aus Chamotte, von denen, wie Fig. 38 zeigt,



Fig. 39.

mehrere auf eigenen Bänken in den niederen Öfen stehen; in dem Ofengewölbe befindet sich vor jedem Hafen ein Arbeitsloch, durch das die geschmolzene Glasmasse mit der Pfeife herausgenommen werden kann. Die Glaswaren werden entweder mit der Pfeife, Fig. 39, geblasen, oder wie dies bei Spiegelscheiben der Fall ist, gegossen und dann geschliffen; Fig. 40 zeigt die Herstellung einer Flasche, Fig. 41 die Herstellung von Fensterglas.

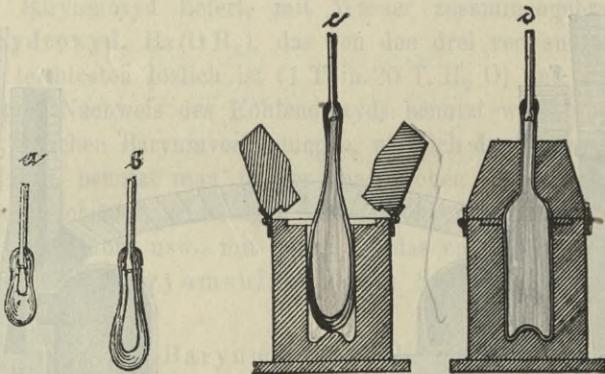


Fig. 40.

Nach der chemischen Zusammensetzung ist das Glas entweder Kaliumkalziumsilikat oder Natriumkalziumsilikat oder Kaliumbleisilikat.

Das Kaliumkalziumsilikat oder das böhmische Glas, auch Crown- oder Kaliumglas genannt, ist schwer schmelzbar, vollkommen farblos, gegen chemische Einflüsse sehr widerstandsfähig und wird zu Luxusgegenständen und schwer schmelzbaren chemischen Geräten verwendet.

Das Natriumkalziumsilikat oder das Natriumglas ist leichter schmelzbar, besitzt einen Stich ins Blaugraue und wird zu Flaschen, Fensterscheiben und chemischen Gerätschaften von geringerer Widerstandsfähigkeit verwendet.

Das Kaliumbleisilikat oder das Blei- oder Flintglas ist leicht schmelzbar, besitzt einen ausgezeichneten Glanz und starkes Lichtbrechungsvermögen und wird deshalb zu optischen Gläsern (Linsen und Prismen aus Flintglas) verwendet. Das nach dem Erfinder, dem Wiener Joh. Straß, als Straß bezeichnete Bleiglas enthält noch Borsäure und Thallium und wird zu Edelsteinimitationen benutzt.

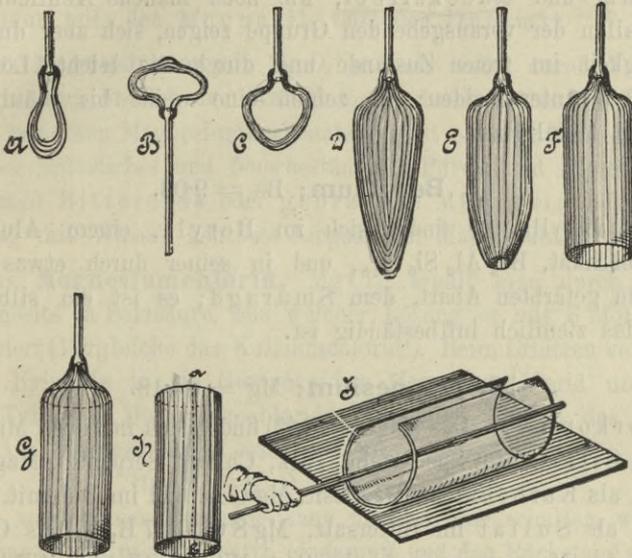


Fig. 41.

Beim sogenannten Jenenser Glas wird die Kieselsäure teilweise durch Bor- oder Phosphorsäure, das Kalium und Blei teils durch Baryum, Zink und andere Metalle ersetzt.

Réaumur's Porzellan ist ein durch 1—2 Tage lang andauerndes, bis zum Erweichen getriebenes Erhitzen matt und undurchsichtig gewordenen Glas.

Die gefärbten Gläser werden meistens durch Zusatz von Metalloxyden zum Glasfluß erzeugt, z. B. Kobaltoxyd für blaues, Kuproxyd für rotes, Uranoxyd für gelbes, Chromoxyd für grünes, Knochenasche oder Zinnoxid für Milchglas; auch unreine Rohmaterialien verursachen gefärbte Gläser, so z. B. bedingen eisenhaltige Rohmaterialien grüne bis gelbe Gläser.

Email ist ein durch Antimon- oder Zinnoxid undurchsichtig gemachtes Glas.

Das Bemalen der Gläser geschieht in der Regel in der Weise, daß die färbenden Metalloxyde mit einem leicht schmelzbaren Glase, dem Fluß, zu einem feinen Pulver verrieben, mit einem ätherischen

Öle zu einem Brei angerührt und auf das Glas aufgetragen werden; durch Erhitzen im Muffelofen wird dann die Farbe eingebrannt.

### 3. Gruppe: Metalle der Magnesiumgruppe.

Hierher gehören die Elemente Beryllium, Magnesium, Zink, Kadmium und Quecksilber, die noch manche Ähnlichkeit mit den Metallen der vorausgehenden Gruppe zeigen, sich aber durch ihre Beständigkeit im freien Zustande und durch die leichte Löslichkeit der Sulfate unterscheiden; sie zeigen eine weiße bis bläulichweiße Farbe und Metallglanz.

#### 1. Beryllium; Be = 9.03.

Das Beryllium\*) findet sich im Beryll, einem Aluminium-Berylliumsilikat,  $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ , und in seiner durch etwas Chromoxyd grün gefärbten Abart, dem Smaragd; es ist ein silberweißes Metall, das ziemlich luftbeständig ist.

#### 2. Magnesium; Mg = 24.18.

Vorkommen. Das Magnesium\*\*) findet sich in vielen Mineralien, z. B. als Silikat im Speckstein, Talk, Chlorit, Serpentin, Magnesiumglimmer, als Karbonat im Magnesit,  $\text{MgCO}_3$ , und im Dolomit,  $\text{CaCO}_3$ .  $\text{MgCO}_3$ , als Sulfat im Bittersalz,  $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , als Chlorid aufgelöst im Meerwasser und als Carnallit,  $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$ , im Staßfurter Abraumsalz.

Gewinnung. Aus dem Carnallit gewinnt man heute das meiste Magnesium, indem man ihn in eisernen Tiegeln schmelzt und den geschmolzenen Carnallit durch den elektrischen Strom zerlegt, wobei der Tiegel als Kathode dient, während man als Anode Kohle verwendet; dabei muß für Ableitung des Chlors und Zuleitung von indifferenten Gasen, Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd, Sorge getragen werden.

Eigenschaften. Das Magnesium ist ein silberweißes Metall, das bei höherer Temperatur mit blendend weißem Lichte zu Magnesiumoxyd verbrennt; diese Flamme enthält viele chemisch wirksame Strahlen. Es ist sehr dehnbar und läßt sich in der Wärme leicht in Band- und Drahtform bringen, schmilzt bei  $633^\circ\text{C}$ . und siedet bei ungefähr  $1100^\circ\text{C}$ .; unter Luftabschluß läßt es sich destillieren.

\*) Das Beryllium wurde 1828 von Wöhler und Bussy dargestellt, während sein Oxyd bereits 1797 von Vauquelin entdeckt worden war.

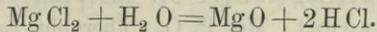
\*\*) Das Magnesium wurde zuerst von Liebig und Bussy im reinen Zustande dargestellt.

Zu Sauerstoff hat es eine große Affinität und ist daher ein gutes Reduktionsmittel. (Sieh Seite 101!) Das Wasser zersetzt es selbst bei höherer Temperatur nur schwer; leichter gelingt dies, wenn man in eine Röhre, durch die Wasserdämpfe strömen, rasch ein brennendes Magnesiumband einführt (Versuch).

Verbindungen. Zur Darstellung der Magnesiumverbindungen benutzt man teils den Magnesit, teils den Dolomit.

✕ Das **Magnesiumoxyd**,  $MgO$ , entsteht außer durch Verbrennen von Magnesium, ähnlich dem Kalziumoxyd, durch Glühen des Magnesits oder des basischen Magnesiumkarbonats; es ist ein sehr leichtes, weißes, in Wasser unlösliches und feuerbeständiges Pulver und allgemein unter dem Namen Bittererde oder gebrannte Magnesia bekannt. In Berührung mit Wasser geht es langsam in Magnesiumhydroxyd über.

✕ Das **Magnesiumchlorid**,  $MgCl_2$ , erhält man durch Auflösen des Magnesits in Salzsäure, aus welcher Lösung es mit 6 Mol. Wasser kristallisiert (Vergleiche das Kalziumchlorid!). Beim Erhitzen verwandeln sich die Kristalle in ein Gemenge von Magnesiumchlorid und -oxyd, da ein Teil des Magnesiumchlorids durch den Einfluß des Kristallwassers in Magnesiumoxyd und Salzsäure umgesetzt wird:



Im wasserfreien Zustande kann man es aber erhalten, wenn man die Lösung mit Salmiak versetzt, eindampft und den Rückstand schmelzt, wobei zuerst das Wasser entweicht und beim Schmelzen des Rückstandes Salmiak sublimiert. Man gewinnt es auch als Nebenprodukt bei der Verarbeitung der Staßfurter Abraumsalze (Carnallit, Kainit usw.) sowie aus der Mutterlauge des Meersalzes.

✕ Das **Magnesiumsulfat**,  $MgSO_4 + 7H_2O$ , stellt man entweder aus dem Magnesit oder aus dem Dolomit durch Behandeln mit Schwefelsäure dar; aus der entstandenen Lösung kristallisiert es bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Mol. Kristallwasser, von denen ein Molekül durch ein Alkalisulfat vertreten werden kann, z. B.  $MgSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$ .

Auch aus den Bitterwässern, aus den Staßfurter Abraumsalzen und der Mutterlauge des Meersalzes kann es gewonnen werden.

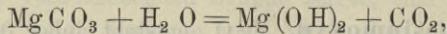
Das Magnesiumsulfat ist leicht löslich, schmeckt bitter (die Bitterwässer haben ihren Namen von dem darin enthaltenen Magnesiumsulfat oder Bittersalz) und wird als Abführmittel verwendet.

Aus der Lösung des Magnesiumchlorids oder Magnesiumsulfats fallen Ammoniak und Laugen einen weißen Niederschlag von **Magnesiumhydroxyd**,  $Mg(OH)_2$ , das in Ammoniumsalzen löslich ist

*Handwritten notes:*  
 In Hand der  
 Geschwindigkeit  
 Davon  
 Antimon

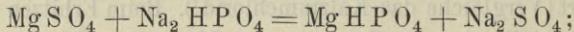
(Unterschied von den Hydroxyden der Erdalkalimetalle) und durch Hitze in Magnesiumoxyd und Wasser zerlegt wird (Versuche); aus der Luft zieht es wie die Hydroxyde des Ca, Sr und Ba Kohlendioxyd an und verwandelt sich in das Karbonat.

Die Alkalikarbonate erzeugen in den Magnesiumsalzlösungen auch einen weißen Niederschlag, der aber teilweise durch Wasser unter Entweichen von  $\text{CO}_2$  zerlegt wird:



weshalb er als ein Gemenge von Magnesiumkarbonat und Magnesiumhydroxyd, gewöhnlich basisches Magnesiumkarbonat genannt, angesehen werden muß, das auch unter dem Namen „Magnesia alba“ in den Handel kommt. Das basische Magnesiumkarbonat ist in Salmiaklösung löslich (Unterschied von den Carbonaten der Erdalkalimetalle!).

Die Phosphate der Alkalien erzeugen in Magnesiumsalzlösungen das entsprechende Magnesiumphosphat als weißen Niederschlag:



setzt man aber noch Ammoniak im Überschuß hinzu, so verwandelt sich der Niederschlag in das kristallinische Magnesiumammoniumphosphat,  $\text{Mg}(\text{NH}_4)\text{PO}_4$ , das beim Glühen in das Magnesiumpyrophosphat,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ , übergeht (quantitativer Nachweis des Magnesiums, bezw. der Phosphorsäure!).

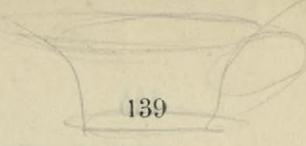
Nachweis des Magnesiums. In den Lösungen seiner Verbindungen kann es durch Ammoniak, Laugen, Alkalikarbonate und -phosphate nachgewiesen werden. Auf trockenem Wege geschieht dies dadurch, daß man eine Magnesiumverbindung mit Kobaltnitratlösung (Kobaltsolution) befeuchtet und dann auf der Kohle glüht; sie nimmt eine fleischrote Farbe an, die von einer Verbindung des Magnesiumoxyds mit Kobaltoxyd herrührt.

### 3. Zink\*); Zn = 64.9.

Vorkommen. In der Natur finden sich besonders drei Zinkerze, nämlich die Zinkblende,  $\text{ZnS}$ , der Zinkspat oder edle Galmei,  $\text{ZnCO}_3$ , und das Kieselzinkerz oder der Kieselgalmei,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ .

Gewinnung. Die Zinkerze werden zuerst sehr vorsichtig geröstet, wodurch Zinkoxyd entsteht, das entweder nach dem schlesischen Verfahren aus feuerfesten Muffeln aus Chamotte und Ton

\*) Das Zink wird in Europa erst seit dem achtzehnten Jahrhundert dargestellt und es dürfte vorher aus dem Oriente nach Europa gebracht worden sein.



oder nach dem belgischen Verfahren aus ebensolchen Röhren durch Reduktion mit Kohle bei Weißglut in Zink übergeführt wird:  $ZnO + C = Zn + CO$ . Das Zink destilliert in die luftdicht anliegenden Vorlagen und sammelt sich dort teils als geschmolzenes Zink, teils als Zinkstaub an; dieser ist ein pulveriges Gemenge aus Zink und Zinkoxyd, das sich infolge der in den Gefäßen enthaltenen Luft bildet; durch Umschmelzen in Flammenöfen mit geneigter Sohle wird das Zink von seinen Beimengungen gereinigt. Der Zinkstaub findet als kräftiges Reduktionsmittel, besonders in der organischen Chemie, häufig Anwendung, während das Zink zu Gußgegenständen, als Zinkblech zu Dachrinnen und Badewannen, zu Legierungen und zum Galvanisieren des Eisens sowie zum Ausfällen mancher Elemente aus ihren Salzlösungen, z. B. Sn, Sb, Cd, Cu, verwendet wird.

Eigenschaften. Das reine Zink hat eine bläulichweiße Farbe, Metallglanz, zeigt auf den Bruchflächen kristallinisch blättrige Struktur, besitzt das spez. Gew. 6.9 g (gewalzt 7.2), ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, zwischen 100 und 150° C. dehnbar und läßt sich dann walzen, hämmern und zu Draht ziehen; bei 200° C. wird es wieder so spröde, daß es gepulvert werden kann; bei 412° C. schmilzt es und verdampft bei 930° C. *ungefähr 1000° C*

Verbindungen. Der Zinkdampf verbrennt bei Luftzutritt zu **Zinkoxyd**,  $ZnO$ , das auch philosophische Wolle oder weißes Nichts genannt wird. Es ist ein weißes Pulver, das beim Erhitzen gelb, beim Erkalten wieder weiß wird und unter dem Namen Zinkweiß als Anstrichfarbe Verwendung findet; man erhält es auch beim Glühen des Zinkkarbonats.

In verdünnten Säuren löst sich das Zink unter Wasserstoffentwicklung zu den betreffenden Salzen, aus welchen Lösungen Ammoniak und Laugen einen weißen Niederschlag von Zinkhydroxyd,  $Zn(OH)_2$ , ausfällen, das im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkaten:  $Zn(OH)_2 + 2 KOH = K_2 ZnO_2 + 2 H_2O$ , wie auch in Säuren unter Bildung der betreffenden Salze löslich ist, sich also starken Basen gegenüber als eine Säure, Säuren gegenüber als eine Base verhält.

Aus der wässerigen Lösung des Zinksulfats kann man dieses beim Abdampfen in Kristallen mit 7 Mol. Kristallwasser erhalten; es verhält sich ganz ähnlich dem Magnesiumsulfat, indem auch ein Mol. Kristallwasser durch Alkalisulfate vertreten werden kann, z. B.  $ZnSO_4 + K_2SO_4 + 6H_2O$ .

*ab ink pulver*

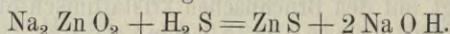
*in Metall*

Die wässrige Lösung des Zinkchlorids zersetzt sich hingegen beim Abdampfen ganz analog der Magnesiumchloridlösung teilweise in Zinkoxyd und Salzsäure.

Reines Zinkchlorid erhält man am besten durch Erhitzen von Zinkspänen im trockenen Chlorgas, wobei die Vereinigung unter Funkensprühen erfolgt; es bildet eine graue, kristallinische Masse, die äußerst hygroskopisch ist und deshalb als wasserentziehendes Mittel, besonders bei organischen Synthesen, Anwendung findet.

Alkalikarbonate fallen aus Zinksalzlösungen einen weißen Niederschlag von basischem Zinkkarbonat, das keine konstante Zusammensetzung zeigt; diesen Niederschlag erzeugt auch Ammoniumkarbonat, löst ihn aber, im Überschuß hinzugegeben, wieder auf.

Schwefelammonium fällt aus Zinksalzlösungen weißes **Zinksulfid**, das in den Zinkaten und den Zinksalzen der organischen Säuren auch durch Schwefelwasserstoff erzeugt wird:



Nachweis des Zinks. In Zinksalzlösungen kann das Zink durch Schwefelammonium und durch sein Verhalten gegenüber Ammoniak sicher erkannt werden. Auf trockenem Wege erkennt man es daran, daß Zinkverbindungen beim Erhitzen gelb und beim Erkalten wieder weiß werden, sowie dadurch, daß sie auf der Kohle vor dem Lötrohr geglüht, dann mit Kobaltsolution befeuchtet und wieder geglüht, eine zeisiggrüne Masse, das Rinmanns Grün, das aus Zinkoxyd und Kobaltoxyd besteht, liefern.

#### 4. Kadmium; Cd = 111.6.

Vorkommen. Das Kadmium\*) findet sich als steter Begleiter des Zinks im schlesischen Galmei und wird aus den bei der Zinkdestillation zuerst übergehenden und getrennt aufgefangenen Partien durch nochmalige Destillation gewonnen, da das bei zirka 780° C. verdampfende Kadmium zuerst übergeht; rein erhält man es aus seinen Salzlösungen durch Ausfällen mit Zink.

Eigenschaften. Es ist ein weißes, ziemlich geschmeidiges Metall, das bei 320° C. schmilzt, beim starken Erhitzen an der Luft zu braunem Kadmiumoxyd, CdO, verbrennt und sich rasch in Salpetersäure, weniger gut in Salz- und Schwefelsäure löst; es besitzt das spez. Gew. 8.6 g und wird hauptsächlich zu Legierungen verwendet.

Das **Kadmiumsulfat**,  $3 \text{Cd S O}_4 + 8 \text{H}_2 \text{O}$ , das durch Auflösen des Metalls in verdünnter Schwefelsäure entsteht, bildet mit den

\*) Das Kadmium wurde 1818 gleichzeitig von Stromeyer und Hermann entdeckt.

*Schmelze  
Zinkblei*

*Stück  
Gewinn  
das Zink*

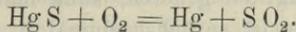
Alkalisulfaten, ganz analog dem Magnesium- und Zinksulfat, lösliche Doppelsalze, wie z. B.  $\text{CdSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Nachweis. Aus seinen Salzlösungen fällen Laugen und Ammoniak weißes Kadmiumhydroxyd,  $\text{Cd}(\text{OH})_2$ , das im Überschub der Laugen unlöslich, im überschüssigen Ammoniak leicht löslich ist (sieh das Aluminiumhydroxyd S. 159); Schwefelwasserstoff fällt gelbes, im Schwefelammonium unlösliches Kadmiumsulfid,  $\text{CdS}$ .

### 5. Quecksilber (Hydrargyrum); Hg = 198·5.

Vorkommen. Das Quecksilber kommt nur in sehr geringer Menge gediegen vor; viel häufiger findet es sich in Verbindung mit Schwefel als Zinnober,  $\text{HgS}$ , so besonders zu Idria in Krain und zu Almadén in Spanien, ferner in Italien, Rußland, China, Kalifornien und Mexiko.

Gewinnung. In Idria gewinnt man das Quecksilber aus dem Zinnober und aus dem noch häufigeren Lebererz, das ein Gemenge von Zinnober, Idrialin (eine organische Substanz), Kohle und erdigen Teilen ist, durch einfaches Rösten in eigenen Flammöfen. Der Schwefel verbrennt zu Schwefeldioxyd, während das metallische Quecksilber verdampft und in eigenen Kondensationsapparaten verdichtet wird:



Das so gewonnene Quecksilber enthält noch mechanisch beigemengte Verunreinigungen, von denen man es befreit, indem man es durch Leder oder Leinwand preßt.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige Metall, das bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist und erst bei  $-40^\circ\text{C}$ . zu einer silberähnlichen, weichen Masse erstarrt; bei  $360^\circ\text{C}$ . siedet es, verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur; seine Dämpfe wirken giftig. Das Vol.-Gew. seines Dampfes ist 99·5, folglich das Molekulargewicht 198·5; da seine spez. Wärme 0·032 beträgt, so berechnet sich sein Atomgewicht ( $6·4:0·032$ ) ebenfalls mit 198·5 oder, mit anderen Worten gesagt, das Quecksilbermolekül ist einatomig wie das des Kadmiums und Zinks. Das Quecksilber besitzt eine fast silberweiße Farbe und starken Metallglanz; das spez. Gew. beträgt 13·6 g. An der Luft bleibt es bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, verwandelt sich aber bei längerem Erhitzen bis nahe zu seinem Siedepunkt unter gleichzeitigem Darüberleiten von Luft allmählich in rotes Quecksilberoxyd,  $\text{HgO}$ , das bei stärkerem Erhitzen wieder in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt. Es löst die meisten anderen Metalle mit Ausnahme von Platin und Eisen zu Amalgamen, von

*purbe*

*in sehr feiner  
Pulverform  
Erzföhren  
in ein Zinn  
bei Verbindung  
mit Schwefel*

*in Lösung*

*Gold und Silber Amalgam Quecksilber benutzt  
man zum Gewinnen aus andern Metallen.*

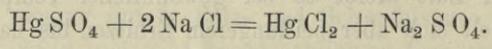
denen das Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel, das Zinn-Zink-Amalgam für die Reibkissen der Elektrisiermaschinen, das Kadmium- oder Kupfer-Amalgam zum Plombieren der Zähne dient. Das mit Metallen verunreinigte Quecksilber haftet am Glase und bedeckt sich bei längerem Stehen an der Luft mit einer grauen Schicht (Oxydation der Metalle). Die Versendung des Quecksilbers geschieht in schmiedeeisernen Flaschen oder in ledernen Beuteln; man verwendet es bei der Herstellung der Barometer und Thermometer, des Spiegelbelags, bei der Feuervergoldung und Feuerversilberung, zum Ausbringen des Goldes und Silbers und als Sperrflüssigkeit für Gase.

Verbindungen. Das Quecksilber bildet zwei Reihen von Verbindungen, je nachdem in einem Molekül derselben die zweiwertige  $\begin{matrix} \text{Hg} - \\ | \\ \text{Hg} - \end{matrix}$  Gruppe oder bloß ein zweiwertiges Quecksilberatom  $\text{Hg} <$  enthalten ist. Die erste Reihe umfaßt die metallreicheren, die sog. Merkurverbindungen, die zweite Reihe hingegen die metallärmeren, die sog. Merkurverbindungen.

Behufs Darstellung dieser zwei Reihen von Verbindungen, die zu den stärksten Metallgiften gehören, kann man vom Metall Quecksilber ausgehen. Dieses ist zunächst einmal in Salpetersäure löslich; hierbei entsteht **Merkuronitrat**,  $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ , wenn verdünnte Salpetersäure bei gewöhnlicher Temperatur auf überschüssiges Quecksilber einwirkt (Versuch), hingegen das **Merkurinitrat**,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , wenn heiße konzentrierte Salpetersäure im Überschusse zur Lösung des Metalls verwendet wird (Versuch). Beide Salze bilden farblose, in Wasser leicht lösliche Salze.

Ferner löst sich das Quecksilber in heißer überschüssiger Schwefelsäure unter Schwefeldioxydentwicklung zu **Merkurisulfat**,  $\text{HgSO}_4$ , während sich beim mäßigen Erwärmen eines Gemenges von Quecksilber und Schwefelsäure das **Merkurosulfat**,  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ , bildet.

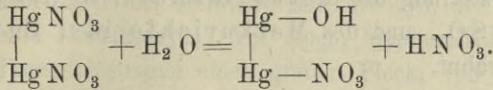
In Königswasser löst sich das Quecksilber zu **Merkurichlorid**,  $\text{HgCl}_2$ , (Versuch), das auch auf trockenem Wege durch Sublimation eines Gemenges von Merkurisulfat und Kochsalz erhalten werden kann:



**Merkuroverbindungen.**

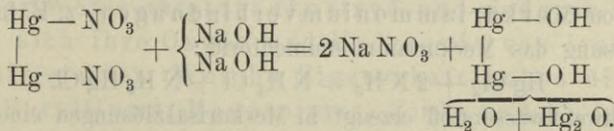
Aus dem Merkuronitrat, das in der oben angegebenen Weise darstellbar und in wenig Wasser löslich ist, erhält man durch Zusatz

von mehr Wasser einen gelblichweißen Niederschlag von basischem Merkuronitrat (Versuch):

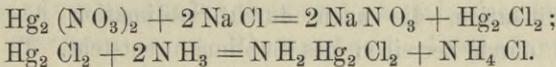


Es ist dies ein Salz, dessen Entstehung aus der Quecksilberbase, die allerdings nicht im freien Zustande existiert, man sich so erklärt, daß bloß ein Teil der Hydroxylgruppen durch den einwertigen Salpetersäurerest vertreten wurde.

Auf Zusatz von Laugen entsteht aus der Merkuronitratlösung ein schwarzer Niederschlag (Versuch), der als **Merkurooxyd** oder Quecksilberoxydul,  $\text{Hg}_2 \text{O}$ , anzusprechen ist. Man darf wohl annehmen, daß hiebei zuerst das Merkurhydroxyd auf dem Wege der doppelten Substitution entsteht, das aber sofort in Wasser und Merkuriooxyd zerfällt, weshalb wir die Einwirkung der Lauge durch die nachfolgende Reaktionsgleichung ausdrücken können:



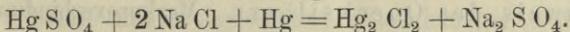
Salzsäure oder lösliche Chloride fallen aus Merkuronitratlösung einen weißen, in Wasser unlöslichen Niederschlag von **Merkurochlorid** oder Quecksilberchlorür,  $\text{Hg}_2 \text{Cl}_2$ , das durch Ammoniak in schwarzes Merkurioammoniumchlorid,  $\text{N H}_2 \text{Hg}_2 \text{Cl}$ , verwandelt wird (Versuche):



Man kann es als Ammoniumchlorid ansehen, in dem zwei Wasserstoffatome durch das zweiwertige Doppelatom —  $\text{Hg}_2$  — vertreten sind.

Von dieser Schwarzfärbung durch Ammoniak hat das Merkurchlorid auch die Bezeichnung *Kalome l* (*kalós*=schön, *mélās*=schwarz) erhalten.

Das Merkurchlorid wird fabrikmäßig auf trockenem Wege dargestellt, indem man ein Gemenge von Merkurisulfat, Natriumchlorid und Quecksilber in flachen, zugedeckten Pfannen erhitzt, wobei das entstandene Merkurchlorid als faserige Masse sublimiert:



Es findet in der Heilkunde Verwendung.

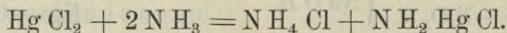
Wie die löslichen Chloride wirken auch die Bromide und Jodide auf Merkuronitratlösung ein.

### *Mercuriverbindungen.*

Die Darstellung des Merkurinitrats,  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ , Merkursulfats,  $\text{HgSO}_4$ , und des Merkurichlorids,  $\text{HgCl}_2$ , wurde auf Seite 142 erwähnt.

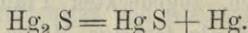
Aus den Lösungen dieser Salze, von denen das Chlorid — wegen seiner leichten Sublimierbarkeit auch Sublimat genannt — als Desinfektions- und Konservierungsmittel häufig Anwendung findet (eine  $\frac{1}{10}$  ige Lösung tötet die meisten Mikroben), erhält man durch Einwirkung von Laugen einen gelben Niederschlag von **Mercurioxyd**,  $\text{HgO}$ , der in ähnlicher Weise wie das Merkurooxyd entstehen dürfte. Beim vorsichtigen Erhitzen wird es rot und bei stärkerem Erhitzen zerfällt es in Sauerstoff und Quecksilber. (Rotes Quecksilberoxyd bildet sich, wie oben angegeben wurde, durch direkte Synthese oder durch mäßiges Erhitzen des trockenen Merkurinitrats).

Ammoniak erzeugt in Merkurisalzlösungen einen weißen Niederschlag von Merkuriammoniumverbindungen, z. B. in Merkurichloridlösung das Merkuriammoniumchlorid:



Schwefelwasserstoff erzeugt in Merkurisalzlösungen einen Niederschlag, der anfangs weiß ist und bei weiterem Zusatz des Reagens gelb und endlich schwarz wird; der schwarze Niederschlag ist das **Mercurisulfid**,  $\text{HgS}$ , das auch durch Verreiben von Quecksilber und Schwefel entsteht. Bringt man zu dem schwarzen Quecksilbersulfid eine Lösung von Alkalisulfiden, so verwandelt es sich nach einiger Zeit in die rote, kristallinische Modifikation, die auch durch Sublimation des schwarzen Pulvers und durch Zerreiben des Sublimats entsteht. In der Natur findet sich die kristallinische Modifikation als Zinnober und zwar entweder kristallisiert in Rhomboëdern oder in faserigen bis dichten Aggregaten.

Das schwarze Mercurisulfid entsteht auch bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Merkurosalzlösungen, doch enthält es immer metallisches Quecksilber beigemischt, da sich das wahrscheinlich entstandene Merkurosulfid sofort in Mercurisulfid und Quecksilber zersetzt:



Nachweis des Quecksilbers. Merkuerverbindungen geben mit Salzsäure einen weißen Niederschlag von Merkurchlorid, das durch Ammoniak geschwärzt wird. Ammoniak erzeugt in den Merkurosalzlösungen einen schwarzen Niederschlag des betreffenden Merkurammoniumsalzes, in den Merkurisalzlösungen einen weißen, vom betref-

*Blei  
Nachweis*

den Merkuriammoniumsals herrührenden Niederschlag. Laugen fällen aus Merkurosalzlösungen das schwarze Merkurioxyd, aus Merkurisalzlösungen das gelbe Merkurioxyd. Auf einem blanken Kupferblech erzeugen Quecksilbersalzlösungen einen grauen Fleck, von metallischem Quecksilber herrührend, der beim Reiben glänzend weiß wird und beim Erhitzen verschwindet. Feste Merkuroverbindungen, mit trockenem *Soda* → Natriumkarbonat gemengt, geben beim Erhitzen im Glühröhrchen ein Sublimat von metallischem Quecksilber, während die Merkurverbindungen bei derselben Operation zuerst rotes Merkurioxyd liefern, das beim stärkeren Erhitzen in seine Bestandteile zerfällt.

Welche Eigenschaft zeigen die Elemente **Beryllium, Magnesium, Zink, Kadmium** und **Quecksilber** in ihrem äußeren Aussehen, in ihrer Wertigkeit und Flüchtigkeit? In welcher Weise entsteht ihr Oxyd und wodurch unterscheiden sich ihre Oxyde und Hydroxyde von jenen der Erdalkalimetalle? Welche Eigenschaft haben die Sulfate des Berylliums, Magnesiums, Zinks und Kadmiums gemeinsam? Von welchen der vier genannten Elemente sind die Sulfide in Wasser löslich? Welche Sulfide lassen sich aus den wässerigen Salzlösungen durch Schwefelwasserstoff und welches durch Schwefelammonium darstellen? Wodurch unterscheidet sich das Quecksilber in physikalischer und chemischer Beziehung von den übrigen vier Elementen? Inwiefern unterscheidet sich das Magnesium in seinem Verhalten zu Wasser von den anderen vier Elementen?

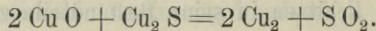
#### ④ Gruppe: Kupfergruppe.

In diese Gruppe gehören die Elemente Kupfer, Silber und Gold. *Silber* ✓

##### 1. Kupfer; $\text{Cu} = 631$ .

Vorkommen. Das Kupfer kommt gediegen in der Natur und zwar sowohl kristallisiert in Würfeln und Oktaëdern als auch in platten- und baumförmigen Aggregaten. Viel häufiger trifft man es in Erzen, unter denen das Rotkupfererz,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , der Kupferglanz,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , der Kupferkies,  $\text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ , der Malachit,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , und die Kupferlasur,  $\text{Cu}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2$ , zur hüttenmännischen Gewinnung des Kupfers verwendet werden. *glän*

Gewinnung. Kuprooxyd,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , und Kupferkarbonat kann man leicht, wie ein einfacher Versuch auf der Kohle zeigt, zu Kupfer reduzieren; man benutzt jedoch die oxydischen Kupfererze selten für sich allein zur Gewinnung des Kupfers, sondern meistens als Zuschlag beim Verschmelzen der sulfidischen Erze. Hierbei wird durch wiederholtes Rösten und Schmelzen mit quarzhaltigen Zuschlägen zunächst ein kupferreiches Produkt hergestellt, das hauptsächlich aus **Kuprioxyd** und **Kuprosulfid** besteht; diese wirken beim Rösten aufeinander ein und liefern das sog. Schwarzkupfer, das 95 % Kupfer enthält:



Das Schwarzkupfer wird dann mit Kohle in einem nur mit einem kleinen Herde ausgestatteten Ofen unter Luftabschluß geschmolzen und mit grünem Holze umgerührt, um das beim Schmelzen gebildete Kuprooxyd zu reduzieren; das geschmolzene Kupfer läßt man in Tiegel abfließen und spritzt Wasser auf die Oberfläche, wodurch die oberste Schicht erstarrt und in Form einer Scheibe abgehoben werden kann (Rosettenkupfer).

Gegenwärtig wird aus dem Schwarzkupfer das reine Kupfer auch auf elektrolytischem Wege hergestellt. Zu diesem Zwecke gießt man das Schwarzkupfer in Platten und hängt diese als Anoden in eine saure Lösung von Kupfersulfat, während man als Kathoden reines Kupferblech benutzt. Beim Durchleiten des elektrischen Stromes scheidet sich dann an der Kathode reines Kupfer aus der Sulfatlösung aus, während an der Anode vom Schwarzkupfer eine gleiche Menge Kupfer in Lösung geht.

Eigenschaften. Das reine Kupfer hat eine ihm eigentümliche rote Farbe und Metallglanz, ist sehr zähe und dehnbar, besitzt das spez. Gew. 8.9 g, schmilzt bei  $1084^\circ \text{C}$ . und hat im geschmolzenen Zustande eine meergrüne Farbe. Das geschmolzene Kupfer absorbiert Gase, die beim Erkalten entweichen und es blasig machen, weshalb es sich nicht zum Gießen eignet. Es ist ein ausgezeichneter Wärme- und Elektrizitätsleiter und findet deshalb auch häufig Verwendung zur Herstellung von elektrischen Kabeln. An trockener Luft bleibt es ziemlich lange unverändert, wird nach längerer Zeit oberflächlich in braunes Kuprooxyd verwandelt, das sich nach und nach zu schwarzem Kuprioxyd oxydiert; an feuchter Luft überzieht es sich infolge des Kohlendioxyd- und Wassergehalts der Luft mit einer grünen Schicht von basischem Kupferkarbonat (edle Patina), die das darunter befindliche Metall vor weiterer Veränderung schützt. Salpetersäure löst es in der Kälte zu

all  
Brons

R  
B

Handwritten signature or mark on the right margin.

Nitrat,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze zu Sulfat,  $\text{CuSO}_4$ , und Königswasser zu Chlorid,  $\text{CuCl}_2$ .

Verwendung. Man verwendet das Kupfer in Draht- und Blechform (elektrische Leitungen, Kessel, Röhren, Destillierblasen), zu Münzen und ganz besonders zu Legierungen, unter denen z. B. das Messing aus Kupfer und Zink, die Bronze aus Kupfer und Zinn, die Aluminiumbronze aus Kupfer und Aluminium, das Neusilber oder Pakfong aus Kupfer, Zink und Nickel bestehen.

Verbindungen. Die Kupferverbindungen existieren wie jene des Quecksilbers in zwei Reihen: Kupro- und Kupriverbindungen.

Die Kuproverbindungen enthalten das zweiwertige Doppelatom  $\begin{array}{c} \text{Cu} - \\ | \\ \text{Cu} - \end{array}$ , sind also kupferreicher; die Kupriverbindungen ent-

halten das zweiwertige Kupferatom für sich, sind also kupferärmer, aber viel beständiger als die Kuproverbindungen.

Kuproverbindungen. Von diesen findet man das **Kuprooxyd**,  $\text{Cu}_2\text{O}$ , als Rotkupfererz und das **Kuprosulfid**,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , als Kupferglanz; künstlich erhält man das Kuprooxyd beim Erhitzen von Kupfervitriollösung mit Lauge und Traubenzucker als ziegelrotes Pulver (Versuch), während man das Kuprosulfid durch Erhitzen von Kuprisulfid mit Schwefelblumen im Roseschen Tiegel in einem Wasserstoffstrom darstellt. (Verwendung des Kuprooxyds zum Rotfärben des Glases!)

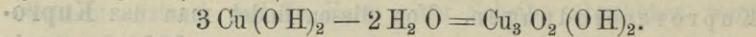
Übergießt man das Kuprooxyd mit wenig Salzsäure, so verwandelt es sich zunächst in ein weißes, kristallinisches Pulver von **Kuprochlorid**,  $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ , das sich im Überschuß der Säure mit brauner Farbe löst (Versuch); aus dieser Lösung fallen Laugen einen gelben Niederschlag von **Kuprohydroxyd**,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$  (Versuch).

Kupriverbindungen. Von diesen kann man das **Kuprioxyd**,  $\text{CuO}$ , durch Glühen von Kupfer an der Luft oder besser im Sauerstoffstrom erhalten; am besten erfolgt seine Gewinnung durch Glühen des Nitrats,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Es bildet einen schwarzen Körper, der in Säuren leicht zu Kuprisalzen löslich ist und zur sichern Erkennung wie auch zur quantitativen Analyse von organischen Substanzen verwendet wird.

Unter den Kuprisalzen, deren Darstellung oben erwähnt wurde, besitzt das **Chlorid** eine grüne Farbe und enthält im kristallisierten Zustande 2 Mol. Kristallwasser (die verdünnte Lösung ist schwach blau gefärbt; mit solcher Lösung auf Papier gemachte Schriftzeichen werden erst

beim Erwärmen durch Verdunsten des Wassers gelb und dadurch sichtbar — sympathetische Tinte); das **Nitrat** ist dunkelblau und kristallisiert mit 3 Mol. Wasser; das **Sulfat** oder das Kupfervitriol ist lasurblau, enthält 5 Mol. Kristallwasser, bildet große trikline Kristalle und findet sich auch im aufgelösten Zustande in der Natur als sog. Zementwasser. Das Kupfervitriol verliert beim Erhitzen über  $100^{\circ}$  C. sein Kristallwasser und verwandelt sich in ein weißliches Pulver, das entwässerte Kupfervitriol, das als wasserentziehendes Mittel Verwendung findet, während man das gewöhnliche Kupfervitriol in der Galvanoplastik, Färberei usw. benutzt. Mit den Alkalisulfaten liefert das Kuprisulfat Doppelsalze, die den Magnesium- und Zinksalzen analog zusammengesetzt sind, z. B.  $\text{CuSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ .

Aus den Kuprisalzlösungen fällen Laugen einen himmelblauen Niederschlag von **Kuprihydroxyd**,  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , das beim Erhitzen unter teilweiser Wasserabgabe in das schwarzbraune Kuprianhydroxyd übergeht (Versuch):

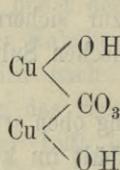


Ammoniak erzeugt in Kuprisalzlösungen einen grünblauen Niederschlag von basischen Salzen (Versuch), die sich im überschüssigen Ammoniak mit tiefblauer Farbe lösen (wichtiges Erkennungszeichen!).

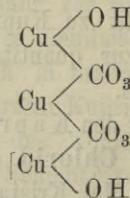
Durch Schwefelwasserstoff erhält man aus Kuprisalzlösungen einen schwarzen Niederschlag von **Kuprisulfid**,  $\text{CuS}$ , das in stark verdünnten Säuren, Ammoniak und Schwefelammonium unlöslich ist (Versuch).

Die Alkalikarbonate fällen aus Kuprisalzlösungen einen blaugrünen Niederschlag von **basischem Kuprikarbonat**,  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ , das in Ammoniak löslich ist, weshalb es nicht durch Hirschhornsalz erzeugt wird (Versuch); dieses verursacht aber wohl die tiefblaue Färbung. (Warum?)

Der natürlich vorkommende Malachit hat dieselbe Zusammensetzung wie der erwähnte Niederschlag, während die Kupferlasur um ein Mol. Kuprikarbonat mehr enthält, wie die nachfolgenden Strukturformeln zeigen:



Malachit,



Kupferlasur.

*Cupfer*  
*Ammonium*  
*Carbonat*

Nachweis des Kupfers. Außer durch die drei zuletzt genannten Reaktionen mit Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Laugen und Alkalikarbonaten kann das Kupfer auch auf trockenem Wege nachgewiesen werden. Die Kupferverbindungen geben nämlich beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle ein rotes Kupferkorn und färben die nicht leuchtende Flamme grün: die Phosphorsalzperle löst die Kupferverbindungen in der Oxydationsflamme mit blaugrüner Farbe unter Bildung von  $\text{NaCuPO}_4$ , während sie in der Reduktionsflamme vom abgeschiedenen Metall braunrot gefärbt und undurchsichtig wird.

## 2. Silber (Argentum); $\text{Ag} = 107.12$ .

Vorkommen. Das Silber findet sich in der Natur ziemlich verbreitet und zwar teils gediegen, teils vererzt, so namentlich in Verbindung mit Schwefel als Silberglanz,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , als Mineral für sich oder im silberhältigen Bleiglanz mit 0.02 — 3.5 %  $\text{Ag}$ , dann als lichtetes und dunkles Rotgiltigerz,  $\text{Ag}_3\text{AsS}_3$  und  $\text{Ag}_3\text{SbS}_3$ ; ferner in den Fahlerzen, die 1 — 32 % Silber enthalten und als sulfoarsensaure oder sulfoantimonsaure Salze des Silbers, Kupfers, Eisens, Zinks und Quecksilbers zu betrachten sind.

Gewinnung. Die Gewinnung des Silbers geschieht auf trockenem und nassem Wege sowie auch durch Kombination beider Verfahren. Der nasse Weg ist der vorteilhaftere: er bedingt weniger Verluste und ermöglicht ein rascheres Arbeiten, weshalb er häufiger, besonders in Kombination mit dem trockenem, in Anwendung kommt.

In Europa vermengt man zu dem Zwecke die fein gepulverten, silberhältigen, geschwefelten Erze mit der nötigen Menge Kochsalz und röstet sie in Schacht- oder Rotieröfen, die mit Kondensationsapparaten in Verbindung stehen; beim Rösten bilden sich Sulfate und Schwefeltrioxyd, die auf das Kochsalz einwirken, wodurch aus dem Silbersulfat das Silberchlorid entsteht. Das zerkleinerte Röstgut, das noch überschüssiges Kochsalz enthält, kommt dann mit Wasser und Eisenfeile in rotierende Fässer, worin sich metallisches Silber ausscheidet:

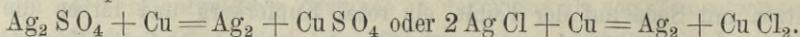


Durch Zusatz von Quecksilber bildet sich Silberamalgam, das nach 18—20 stündigem Rotieren abgelassen, durch Leder- oder Zwillichbeutel gepreßt und durch Destillation zersetzt wird.

Statt des angedeuteten Amalgamationsverfahrens kann man auch das durch Rösten der Silbererze erhaltene Silbersulfat

*Handwritten notes:*  
 Bergbau  
 Silber  
 Schwefel  
 Chlorsilber  
 Silbererze

oder Silberchlorid, je nachdem man ohne oder mit Kochsalz geröstet hat (chlorierendes Rösten), durch heißes Wasser, bezw. durch kalte Kochsalzlösung (warum?) auslaugen und aus der Lauge durch arsenfreies Kupfer das Silber ausfällen:



Das trockene Verfahren besteht darin, daß man die silberhaltigen Erze mit Blei oder Bleisulfid einem oxydierenden Schmelzen unterwirft, wodurch das Silber als solches vom geschmolzenen Blei aufgenommen wird. Dieses silberhaltige Blei, Werkblei, wird dann durch Abtreiben entsilbert, indem man es in einem Gebläseofen mit beweglicher Haube, dem sog. Treibherde, schmelzt und die sich zunächst an der Oberfläche abscheidenden, mechanischen Beimengungen entfernt, sodann das Gebläse anläßt, wodurch zuerst das erhaltene Arsen und Antimon zu Bleiarsenat und Bleiantimoniat oxydiert und als solche entfernt werden; hierauf bildet sich mehr oder minder reines Bleioxyd, Glätte, die man im geschmolzenen Zustande abfließen läßt. Ist nahezu alles Blei oxydiert, so zerreißt die nur mehr dünne Bleioxydschicht und es zeigt sich das reine, geschmolzene Silber (Silberblick); das so gewonnene Silber wird behufs Reinigung nochmals mit Blei geschmolzen und dieses wieder abgetrieben.

Bei der Verarbeitung des silberhaltigen Bleiglanzes auf Silber wird durch Schmelzen des aus dem Bleiglanze gewonnenen Werkbleis und nachheriges Abkühlen seiner oberen Partien der Gehalt an Silber im flüssig bleibenden Teile erhöht (bis zu 2·25%), da die geschmolzene Legierung von Silber und Blei langsamer erstarrt als reines Blei, oder durch Zinkzusatz dem Werkblei das Silber als sog. Zinkschaum entzogen; im ersten Falle gewinnt man dann das Silber durch das oben beschriebene Abtreiben, im zweiten Falle durch Destillation aus Graphittiegeln unter Zusatz von 1% Holzkohlenpulver, wobei das Zink übergeht, während das Silber zurückbleibt.

Eigenschaften. Das Silber ist ein schön weißes Metall; nur bei der Gewinnung aus Chlorsilber durch Reduktion mittels naszenten Wasserstoffs (Zink und verdünnte Schwefelsäure) erhält man es als ein graues, schwammiges Pulver. Es besitzt einen starken Metallglanz und das spez. Gew. 10·5 g; es schmilzt bei 954° C. und beginnt, darüber hinaus erhitzt, zu verdampfen; im geschmolzenen Zustande absorbiert es große Mengen von Sauerstoff (ungefähr das 22fache seines Volumens), die es beim Erstarren unter heftigem Geräusch, dem sog. Spratzen, wieder abgibt, wobei Auswüchse entstehen und Silberteilchen weggeschleudert werden; fremde Beimengungen oder eine luftabschließende

Decke von Kohlenstaub hindern das Spratzen. An reiner Luft bleibt es unverändert, überzieht sich aber an schwefelwasserstoffhaltiger Luft mit einem dünnen Häutchen von Silbersulfid. Mäßig konzentrierte Salpetersäure löst es schon in der Kälte zu Silbernitrat,  $\text{AgNO}_3$ ; in konzentrierter Schwefelsäure löst es sich beim Erhitzen zu Silbersulfat,  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$ .

Gegen schmelzende Alkalien und schmelzenden Salpeter ist es sehr widerstandsfähig, weshalb man silberne Tiegel und Schalen zum Schmelzen von Alkalien und Eindampfen von Laugen verwendet.

Es ist der beste Wärme- und Elektrizitätsleiter, sehr dehnbar und zähe und dient daher, zu dünnen Blättchen ausgeschlagen, als Blattsilber zum Versilbern von Gegenständen, d. h. zum Überziehen derselben mit einer dünnen Schicht Silber. Dies kann auch dadurch geschehen, daß man die betreffenden Gegenstände mit einem Gemenge von Chlorsilber, Chlornatrium, Pottasche und Schlammkreide reibt (Versilberung auf kaltem Wege), oder auf heißem Wege, durch die sogenannte Feuerversilberung, mittels Silberamalgams, oder endlich auf galvanischem Wege.

Verwendung. Man verwendet ferner das Silber zu Münzen, Luxusgegenständen usw., jedoch wegen seiner Weichheit selten für sich allein, sondern mit Kupfer legiert; in Österreich besitzen wir 4 gesetzlich zugelassene Silberlegierungen für silberne Gegenstände und zwar enthalten diese 95%, 90%, 80% oder 75% Silber. Die österreichischen Silberkronen enthalten 835 Tausendteile Silber und 165 Tausendteile Kupfer; aus 1 kg Münzsilber werden 200 Kronen geprägt.

Wird eine Silberlegierung infolge zu hohen Kupfergehalts gelb, so erhitzt man sie an der Luft und entfernt das entstandene Kupferoxyd durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch die Silberlegierung wieder ihre weiße Farbe erhält (Weißsieden).

Verbindungen. Als Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Silberverbindungen benutzt man das **Silbernitrat**,  $\text{AgNO}_3$ , das aus seiner Lösung in farblosen, rhombischen Tafeln, die bei  $198^\circ\text{C}$ . schmelzen, kristallisiert; in Stangen gegossen, kommt es als Höllenstein, lapis infernalis, in den Handel. Seine Lösung dient als Reagens auf verschiedene Säuren und deren Salze; so erzeugt es in Salzsäure und in den Chloriden einen weißen, käsigen Niederschlag von **Silberchlorid**,  $\text{AgCl}$ , das in verdünntem Ammoniak zu Silberammoniumchlorid löslich ist:  $\text{AgCl} + \text{NH}_3 = \text{N H}_3 \text{AgCl}$  und in der Natur als Hornsilber vorkommt.

In den Bromiden erzeugt es einen gelblichweißen Niederschlag von **Silberbromid**,  $\text{AgBr}$ , das in konzentriertem Ammoniak zu Silberammoniumbromid,  $\text{NH}_3 \text{AgBr}$ , löslich ist; in den Jodiden erzeugt es einen gelblichen Niederschlag von **Silberjodid**,  $\text{AgJ}$ , das selbst in konzentriertem Ammoniak sehr schwer löslich ist.

Die Haloidverbindungen des Silbers sind ungemein lichtempfindlich, d. h. sie verändern sich durch die Einwirkung des Lichtes; dieser Umstand bildet die Grundlage der Photographie (Lichtbildkunst). Gegenwärtig werden die photographischen Bilder meist auf folgende Art erzeugt: Eine Glasplatte, die mit einer Schicht bromsilberhaltiger Gelatine überzogen ist, wird in der camera obscura kurze Zeit dem Lichte ausgesetzt (exponiert), hierauf in einem Dunkelzimmer mit einer Entwicklerlösung (Ferrooxalat, Pyrogallol, Hydrochinon, Eikonogen, Methol, Amidol) übergossen (entwickelt; Entwickeln heißt Sichtbarmachen des vorher nicht bemerkbaren Bildes), die das durch das Licht veränderte Bromsilber zu metallischem Silber reduziert, dann nach vorgenommener Auswässerung in einer Lösung von Natriumthiosulfat, wodurch das unveränderte Bromsilber entfernt wird, fixiert, abermals gründlich gewaschen und getrocknet. Auf dieser Platte (dem Negativ) erscheinen jene Stellen mehr oder weniger dunkel, die mehr oder weniger stark belichtet worden sind. Wird nun unter ein derartiges Negativ ein lichtempfindliches Papier gebracht und belichtet, so werden auf diesem solche Stellen gefärbt, die auf dem Negativ licht sind, und umgekehrt; es wird also auf dem Papier ein Bild mit den natürlichen Licht- und Schattenverhältnissen entstehen und diese positive Kopie ist dann das gewöhnliche photographische Bild.

In den Meta- und Pyrophosphaten und in den Boraten erzeugt Silbernitrat einen weißen, in Salpetersäure löslichen Niederschlag von dem entsprechenden Silbersalz; in den Phosphaten einen gelben, in Ammoniak und Salpetersäure löslichen Niederschlag von Silberphosphat,  $\text{Ag}_3 \text{PO}_4$ ; in den Chromaten einen roten, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Silberchromat,  $\text{Ag}_2 \text{CrO}_4$ .

In der Glühhitze wird das Silbernitrat in metallisches Silber, Stickstoffperoxyd und Sauerstoff zerlegt. (Vergleiche damit die Nitate der unedlen Metalle!)

Auf der Haut wirkt es sehr ätzend, weshalb man es in der Wundbehandlung anwendet; mit organischen Substanzen (Leinwand, Baumwolle, Haut) in Berührung gebracht, färbt es sich schwarz (Reduktion), daher benutzt man eine durch Gummi arabicum etwas zähflüssig ge-

machte Lösung von Silbernitrat als Merktinte für Wäsche, indem man auf der mit Natriumkarbonatlösung grundierten Wäsche mit dieser Tinte schreibt.

Laugen und Ammoniak erzeugen in Silbernitratlösung einen braunen Niederschlag von **Silberoxyd**,  $\text{Ag}_2\text{O}$ , das im überschüssigen Ammoniak löslich ist und beim Erhitzen sich in seine Elemente zerlegt; das frisch gefällte, feuchte Silberoxyd benutzt man in der organischen Chemie zur Synthese vieler Hydroxylverbindungen, da das feuchte Oxyd wie ein Hydroxyd wirkt (Silberhydroxyd ist nicht bekannt).

Schwefelwasserstoff erzeugt in Silbernitratlösung einen schwarzen Niederschlag von **Silbersulfid**,  $\text{Ag}_2\text{S}$ , das in Schwefelammonium unlöslich ist; die Affinität des Silbers zum Schwefel ist so groß, daß eine bloße Berührung von silbernen Gegenständen mit Schwefel eine oberflächliche Sulfurierung verursacht.

Nachweis des Silbers. Außer durch Salzsäure und die zwei zuletzt beschriebenen Reaktionen kann das Silber auch auf trockenem Wege nachgewiesen werden, da seine Verbindungen beim Schmelzen mit Soda auf der Kohle ein weißes, dehnbares Metallkorn ohne Beschlag liefern.

### 3. Gold (Aurum); Au = 195.7.

Vorkommen. Das Gold findet sich in der Natur meist gediegen und zwar eingesprengt in verschiedenen Felsarten (Berggold) aus denen es bei der Verwitterung durch die treibende Kraft des Wassers in Form von Klumpen, Körnern, Schuppen oder Flittern auf die sekundäre Lagerstätte gebracht wurde (Washgold). Es ist fast durchgehends silberhaltig; die 36% Silber enthaltende Legierung heißt Elektrum.

Unter den goldhaltigen Erzen sind das Schrifterz oder der Sylvanit,  $(\text{AuAg})\text{Te}_2$ , und das Goldamalgam zu erwähnen.

Gewinnung. Das Gold wird entweder durch Waschen oder durch Amalgamieren, durch oxydierendes Schmelzen oder durch Extraktion mittels Chlors und Fällen des Goldes durch Eisenvitriol oder Holzkohle sowie durch das Cyanverfahren gewonnen.

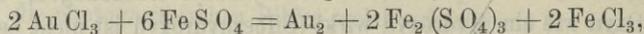
Das Goldwaschen und das Amalgamieren eignen sich hauptsächlich zur Gewinnung des gediegenen Goldes aus dem Goldsande oder aus den Felsmassen, in denen es eingesprengt vorkommt. Das Amalgam wird durch Destillation zersetzt und die Metalle Gold und Quecksilber werden für sich gewonnen.

Der Schmelzprozeß ist für jene goldführenden Erze anwendbar, die noch andere Metalle, wie Blei, Kupfer und Silber, in gewinn-

Sp. G. 199

barer Menge enthalten; das Gold wird in diesem Falle meistens als güldisches Silber, d. i. Silber, das Gold enthält, gewonnen.

Der Chlorextraktionsprozeß besteht darin, daß man goldhältige Quarze oder geröstete, schwefel-, arsen- oder antimonhaltige Golderze mit reinem Chlor in einem paraffinierten Gefäß zusammenbringt und längere Zeit damit in Berührung läßt; das gebildete Goldchlorid wird dann in Wasser gelöst und das Gold aus der Lösung durch Eisenvitriol oder Holzkohle gefällt:



getrocknet und mit Borax geschmolzen.

Das Cyanverfahren beruht auf der Eigenschaft des Goldes, sich in verdünnter Cyankaliumlösung unter der Mitwirkung des Luft-sauerstoffes zu Kalziumgoldcyanid aufzulösen. Aus dieser Lösung wird das Gold entweder durch Zink oder auf elektrolytischem Wege ausgefällt.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Gold ist stets silberhaltig und muß, um chemisch rein zu sein, einem weitem Scheidungsprozeß unterworfen werden.

Eigenschaften. Das Gold ist das dehnbarste aller Metalle, besitzt eine prächtige gelbe Farbe, ist auch an schwefelwasserstoffhaltiger Luft ziemlich unveränderlich, hat ein spez. Gew. von 19·3 g und schmilzt bei 1075° C.; im geschmolzenen Zustande besitzt es eine meergüne Farbe und wird nur von Chlor, chlorentwickelnden Substanzen und Brom angegriffen.

Verwendung. Man verwendet es hauptsächlich zu Münzen und Schmuckgegenständen und zwar immer mit Silber oder Kupfer oder mit beiden legiert (weiße, rote oder gemischte Karatierung).

In Österreich hat man vier gesetzlich bestimmte Goldlegierungen zur Anfertigung von Goldwaren, nämlich Nr. 1 mit 92 ‰, Nr. 2 mit 84 ‰, Nr. 3 mit 75 ‰ und Nr. 4 mit 58 ‰ Gold.

Die österreichischen Goldmünzen, die Zwanzig- und Zehnkronenstücke, werden aus einer Goldkupferlegierung, die 90 ‰ Gold enthält, geprägt und zwar aus 1 kg Münzgold 147·6 Zwanzigkronenstücke, bzw. 285·2 Zehnkronenstücke.

Die Vergoldung geschieht entweder mittels Goldamalgams (Feuervergoldung) oder mit Goldzunder, d. i. ein fein verteiltes Gemenge von Gold und Kohle, das man durch Verbrennung von in Goldchloridlösung getauchten Leinwandläppchen erhält und das man auf dem zu vergoldenden Gegenstand mit Kork verreibt (kalte Vergoldung), oder endlich auf galvanischem Wege (galvanische Vergoldung), wozu

Zinnlösen

über 1000° C

man eine Lösung von Goldeyanür, Goldoxyd, Knallgold oder Goldchlorid in Cyankaliumlösung benutzt.

Verbindungen. Das Gold bildet zwei Reihen von Verbindungen, nämlich die Auro- und Auriverbindungen; in den ersten tritt das Gold einwertig, in den zweiten dreiwertig auf.

Erhitzt man Blattgold in einem Chlorstrome bis ungefähr  $300^{\circ}$  C., so erhält man das **Aurichlorid**,  $\text{Au Cl}_3$ , während beim Auflösen von Gold in Königswasser und nachherigem Verdampfen der Lösung das **Wasserstoffgoldchlorid**,  $\text{H Au Cl}_4 + 4 \text{H}_2 \text{O}$ , entsteht. Dieses bildet mit den Alkalichloriden kristallisierende Doppelverbindungen, z. B.  $\text{Na Au Cl}_4 + \text{H}_2 \text{O}$ , die in der Photographie verwendet werden.

Versetzt man eine siedende Goldchloridlösung unter beständigem Umrühren mit Magnesia alba und nachher mit Salpetersäure, so entsteht ein ockerbrauner Niederschlag von Aurihydroxyd,  $\text{Au(OH)}_3$ , das beim längern Liegen über wasserentziehenden Substanzen 1 Mol. Wasser verliert und Aurylhydroxyd,  $\text{AuO.OH}$ , bildet. Erhitzt man dieses einige Tage auf  $140$  bis  $150^{\circ}$  C., so geht es in dunkelbraunes Aurioxyd,  $\text{Au}_2 \text{O}_3$ , über, das bei einer Temperatur über  $220^{\circ}$  C. seinen Sauerstoff abgibt.

Das Aurihydroxyd verhält sich starken Säuren gegenüber als eine Base, starken Basen gegenüber als eine Säure.

Das Aurioxyd ist in Wasser und Säuren unlöslich, löst sich aber in Alkalien zu Alkaliaurat, z. B.  $\text{K Au O}_2$ , in Ammoniak zu Knallgold,  $\text{Au} \begin{matrix} \swarrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{matrix}$ ; dieses löst sich in einer heißen Lösung von Cyankalium zu Kaliumgoldcyanür,  $\text{Au CN.KCN}$ , das häufig bei der galvanischen Vergoldung benutzt wird.

Schwefelwasserstoff fällt aus Goldchloridlösung braunschwarzes Auroaurisulfid,  $\text{Au}_2 \text{S}_2$ ; Zink, Eisen, Kupfer und viele andere Metalle sowie reduzierende Stoffe, so z. B. Ferrosulfat, Arsentrioxyd, fallen aus Goldsalzlösungen metallisches Gold als braunes Pulver.

Der Goldpurpur des Cassius ist ein purpurroter bis dunkelvioletter Niederschlag von unbestimmter Zusammensetzung, der in sehr verdünnter Goldchloridlösung durch eine mit etwas Stannichlorid versetzte Stannoehloridlösung entsteht und in der Porzellanmalerei als rote Farbe Anwendung findet.

Nachweis des Goldes. Aus löslichen Goldverbindungen fallen Eisenvitriol und Oxalsäure infolge ihrer stark reduzierenden Wirkung

metallisches Gold; Schwefelwasserstoff fällt aus Aurisalzlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von Schwefelgold, das in Schwefelammonium löslich ist.

*aus 26/5/1900  
beantwortet*

Welche physikalischen Eigenschaften rechtfertigen die Zusammenstellung der Elemente **Kupfer, Silber und Gold** zu einer Gruppe des periodischen Systems? In welchen chemischen Verbindungen zeigt sich noch am deutlichsten ihre Zusammengehörigkeit? Inwiefern unterscheiden sie sich in Bezug auf ihre Wertigkeit?

### 5. Gruppe: Aluminiumgruppe.

In diese Gruppe gehören die Elemente Aluminium, Gallium, Indium und Thallium, von denen das Aluminium sehr verbreitet ist, während die drei anderen sehr selten sind und nur in einigen Zinkerzen vorkommen.

#### 1. Aluminium; Al = 26.9.

Vorkommen. Das Aluminium gehört zu den auf der Erde in größter Menge und am verbreitetsten vorkommenden Metallen; es findet sich nur in Verbindungen und zwar teils als Oxyd (Korund, Saphir, Rubin und Schmirgel), teils als Hydroxyd (Hydrargyllit, Diaspor und Bauxit), größtenteils aber als Silikat, wozu besonders die Feldspate, die Glimmerarten u. v. a. gehören. Durch Verwitterung des Feldspats entsteht die Porzellanerde oder der Kaolin:  $K_2 Al_2 Si_6 O_{16} + CO_2 + 10 H_2 O = Al_2 Si_2 O_7 \cdot 2 H_2 O + 4 H_4 Si O_4 + K_2 CO_3$ , der ziemlich verbreitet, so bei Passau, Karlsbald, Elbogen u. a. a. O., vorkommt und verunreinigt mit Sand, Kalk und Eisenoxyd den plastischen Ton und den Lehm bildet, die sich in großen Mengen allenthalben vorfinden.

Gewinnung. Heute gewinnt man das Aluminium\*) mit Hilfe des elektrischen Stromes aus seinem Oxyd, der Tonerde,  $Al_2 O_3$ , indem man diese zusammen mit Kryolith in metallenen Gefäßen, Fig. 42, die im Innern mit Kohle, die zugleich als Kathode dient, ausgekleidet sind, zersetzt; die Anode, die aus mehreren in einem

\*) Das Aluminium wurde zuerst von Wöhler 1827 dargestellt; auf elektrolytischem Wege wurde es 1845 von R. Bunsen gewonnen; während im Jahre 1855 1 kg Aluminium 2880 K kostete, kostet es jetzt kaum 3 K.

Kupferringe befestigten Kohlenplatten besteht, ist verstellbar. In dem Gefäße befindet sich bei a die Abflußöffnung für das geschmolzene Metall. Der elektrische Strom schmelzt zunächst das Gemenge von Kryolith und Aluminiumoxyd und zerlegt dann dieses Oxyd in seine Bestandteile. Das geschmolzene Metall fließt durch die Ausflußöffnung ab, während der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff der Anode sich zu Kohlenmonoxyd vereinigt. In Österreich befindet sich eine solche Aluminiumfabrik zu Lend-Gastein in Salzburg, während die erste derartige Fabrik zu Neuhausen in der Schweiz errichtet wurde.

Eigenschaften. Das Aluminium, auch „Silber aus Lehm“ genannt, ist ein silberweißes, glänzendes Metall von großer Wider-

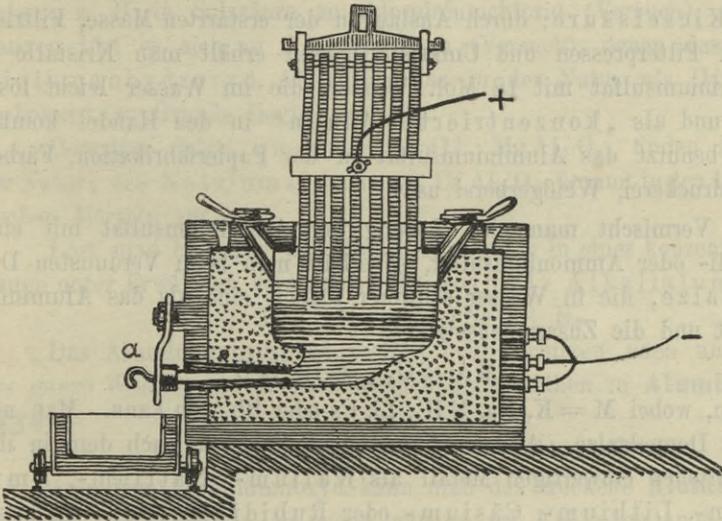


Fig. 42.

standsfähigkeit gegen äußere Einflüsse; so bleibt es selbst beim Erhitzen an der Luft ziemlich unverändert, wird von Salpetersäure und Schwefelsäure nur schwer angegriffen, löst sich aber leicht in Salzsäure und heißen konzentrierten Laugen; es ist ungemein dehnbar, zähe und fest und leitet die Wärme und Elektrizität. Wegen seines geringen spez. Gewichtes, 2,6 g, seiner Luftbeständigkeit und seines Glanzes wird es zu verschiedenen Gegenständen verarbeitet. Bei 700° C. schmilzt es und verbrennt bei weiterem Erhitzen zu Aluminiumoxyd.

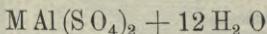
Wegen seines großen Reduktionsvermögens, besonders im fein verteilten Zustande, wird es nach dem Verfahren von Goldschmidt bei Schmelz- und Schweißprozessen sowie zur Darstellung verschiedener Metalle aus ihren Oxyden benutzt.

Seine Legierung mit Kupfer (5—10% Aluminium und 90—95% Kupfer), die Aluminiumbronze, zeichnet sich durch eine goldgelbe Farbe, schönen Glanz und hellen Klang sowie durch große Festigkeit und Härte aus, während jene mit Magnesium (2—30% Magnesium auf 100 Teile Aluminium), das Magnalium, eine silberweiße Farbe, große Festigkeit und Härte besitzt und sich leicht bearbeiten läßt.

Verbindungen. Zur Darstellung der Aluminiumverbindungen kann man vom Metall Aluminium, dessen Verhalten zu Säuren oben erwähnt wurde, oder vom Kaolin ausgehen.

Wenn man geglähten Kaolin oder Ton mit konzentrierter Schwefelsäure in Bleipfannen unter Umrühren erhitzt, so verwandelt er sich in eine breiartige Masse von **Aluminiumsulfat**,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , und Kieselsäure; durch Auslaugen der erstarrten Masse, Filtrieren durch Filterpressen und Umkristallisieren erhält man Kristalle von Aluminiumsulfat mit 18 Mol. Wasser, die im Wasser leicht löslich sind und als „konzentrierter Alaun“ in den Handel kommen. Man benutzt das Aluminiumsulfat in der Papierfabrikation, Färberei, Zeugdruckerei, Weißfärberei usw.

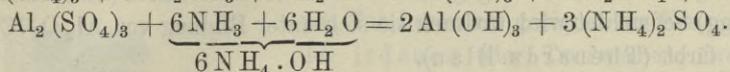
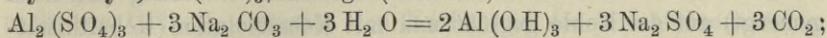
Vermischt man eine Lösung von Aluminiumsulfat mit einem Alkali- oder Ammoniumsulfat, so erhält man beim Verdunsten Doppelsalze, die in Wasser schwerer löslich sind als das Aluminiumsulfat und die Zusammensetzung



haben, wobei  $\text{M} = \text{K}, \text{Na}, \text{NH}_4, \text{Li}, \text{Cs}$  oder  $\text{Rb}$  sein kann. Man nennt diese Doppelsalze „Alaune“ und bezeichnet sie nach dem in ihnen enthaltenen einwertigen Metall als Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Lithium-, Cäsium- oder Rubidiumalaun; sie kristallisieren in Oktaedern und sind isomorph mit jenen Alaunen, in denen das Aluminium durch die Elemente Eisen, Mangan oder Chrom vertreten ist, und die dementsprechend als Eisenkaliumalaun, Eisennatriumalaun usw. bezeichnet werden.

Der **Kaliumaluminiumalaun**,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$ , auch kurzweg nur „Alaun“ genannt, entsteht, wenn man die wässrige Lösung von Aluminiumsulfat mit Kaliumsulfat versetzt und bis zur Kristallisation eindampft. Er kristallisiert in großen farblosen Oktaedern, die meistens durch die Würfelflächen abgestumpfte Ecken zeigen. Er besitzt einen süßlich zusammenziehenden Geschmack, schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser und verliert dieses bei höherer Temperatur (gebrannter Alaun).

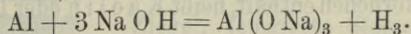
In einer Lösung von Alaun oder Aluminiumsulfat wird durch Alkalikarbonate oder Ammoniak in genügender Menge, bzw. durch Schwefelammonium, ein weißer, flockiger Niederschlag von **Aluminiumhydroxyd**,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , erzeugt (Versuche):



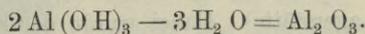
Das Aluminiumhydroxyd findet sich in der Natur als Hydrargyllit; mit Farbstoffen bildet es Lackfarben, welche, indem sie sich auf den Fasern der Gespinste und Gewebe festsetzen, den Stoff dauernd färben (adjektivisches Färben -- Versuch mit Leinwand, Aluminiumazetat und einem Farbstoff); in Säuren löst es sich zu den betreffenden Salzen, z. B. in Salzsäure zu Aluminiumchlorid (Versuch); in den Laugen löst es sich zu Aluminaten (Versuch), denen das Aluminiumanhydroxyd,  $\text{AlO}(\text{OH})$ , das in der Natur als Diaspor vorkommt, zu Grunde liegt.

Derartige Salze, wie der Spinell,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , finden sich in der Natur; das Kalziumaluminat,  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$ , kommt in den hydraulischen Mörteln vor.

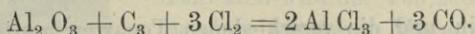
Löst man hingegen das Metall Aluminium in einer konzentrierten Lauge unter Erwärmen, so entsteht das normale Alkalialuminat:



Das Aluminiumhydroxyd verliert beim Erhitzen nach und nach das ganze Wasser und verwandelt sich beim Glühen in **Aluminiumoxyd**:



Aus dem Aluminiumoxyd kann man das trockene **Aluminiumchlorid**,  $\text{AlCl}_3$ , darstellen, wenn man es, mit Kohle gemengt, erhitzt und einen trockenen Chlorstrom darüberleitet:



So dargestellt, bildet es weiße, hexagonale Blättchen, die leicht sublimierbar sind, begierig Wasser anziehen und zerfließen.

Die löslichen Aluminiumsalze verhalten sich gegenüber Schwefelammonium und Laugen ganz analog den Zinksalzen; durch Ammoniak [können aber beide Arten von Salzen gut voneinander unterschieden werden, indem es aus ihren Lösungen die betreffenden Hydroxyde ausfällt, von denen das Zinkhydroxyd im Überschuß des Ammoniaks löslich, das Aluminiumhydroxyd aber unlöslich ist; dieses besitzt also einen stärker basischen Charakter als jenes (Versuch).

Nachweis des Aluminiums. Auf nassem Wege kann es, wie gerade vorher erwähnt wurde, durch Ammoniak, Laugen und Schwefelammonium nachgewiesen werden. Auf trockenem Wege geschieht dies in der Weise, daß eine Aluminiumverbindung (mit Soda gemengt) auf der Kohle geglüht und mit Kobaltsolution (Kobaltnitratlösung) befeuchtet wird, wodurch sie sich unter Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$ , blau färbt (Thénards Blau).

Die **Aluminiumsilikate** sind in der Natur weit verbreitet und zwar als einfache Silikate und als Doppelsilikate. Zu den einfachen Silikaten gehören die Mineralien Cyanit und Andalusit, zu den Doppelsilikaten die verschiedenen Feldspatarten, die Glimmer, der Leucit, Granat, die Hornblende u. v. a. Unter diesen erleidet besonders der Feldspat unter dem Einfluß des Frostes, des Wassers und Kohlendioxyds eine tiefgehende Zersetzung, die man als Verwitterung bezeichnet.

Das darin enthaltene Alkalimetall geht hierbei in Karbonat über und wird ebenso wie die ausgeschiedene Kieselsäure vom Wasser gelöst, während das darin enthaltene Aluminium als Aluminiumsilikat von der Zusammensetzung  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  im fein verteilten Zustande zurückbleibt. Dieser Rückstand, der noch unzersetzte Feldspatteilchen und Quarzkörnchen enthält, heißt Kaolin oder Porzellanerde.

Durch die treibende Kraft des fließenden Wassers wird der Kaolin von seiner Entstehungsstelle (primäre Lagerstätte) weggeschwemmt und an anderen Orten, wo das Wasser nur mehr langsam fließen konnte, abgesetzt (sekundäre Lagerstätte). Dabei wurde der Kaolin in der Regel mit mitgeschwemmten Stoffen — Kalziumkarbonat, Magnesiumkarbonat, Quarzsand, Eisenhydroxyd — vermengt und bildet dann den Ton und Lehm (Mergel ist ein kalkreicher Ton).

Der Kaolin und die verschiedenen Tonarten besitzen die Eigenschaft, Wasser begierig einzusaugen und damit eine zähe, wasserundurchlässige Masse zu bilden, die knet- und formbar ist; beim Trocknen wird ihr Volumen vermindert — daher auch das Entstehen von Rissen in tonhaltigem Erdboden bei andauernder Trockenheit; durch Glühen wird sie steinartig und verliert die Eigenschaft, mit Wasser wieder in die plastische Form übergeführt werden zu können.

Der reine Ton ist sehr schwer schmelzbar und bildet daher nach dem Glühen eine poröse Masse.

Ist der Ton mit Siliziumdioxyd und basenbildenden Oxyden verunreinigt, so verliert er beim Glühen seine Porosität, da die genannten

Stoffe leicht schmelzbaren Doppelsilikate bilden und die Poren des festen Tonskeletts ausfüllen.

Die genannten Eigenschaften — Formbarkeit, Beibehalten der Form im trockenen Zustande, Schwerschmelzbarkeit, Härte und Festigkeit nach dem Glühen — machen den Kaolin und die verschiedenen Arten von Ton besonders geeignet zur Erzeugung der irdenen oder Tonwaren, womit sich die Töpferei oder Keramik schon in den ältesten Zeiten beschäftigt hat.

Die verschiedenen Tonwaren kann man in zwei Gruppen einteilen, in dichte und poröse. Die dichten Tonwaren — Porzellan und Steinzeug — zeigen eine glasartige und flachmuschelige Bruchfläche, sind undurchlässig für Gase und Flüssigkeiten, kleben daher nicht an der Zunge, besitzen eine große Härte, werden vom Stahl nicht geritzt und erfordern zum Brennen eine große Hitze.

Die porösen Tonwaren — Fayence oder Steingut, Majolika, Töpfergeschirr, Ziegel, feuerfeste Steine — zeigen eine erdige und matte Bruchfläche, sind für Gase und Flüssigkeiten durchlässig, kleben daher an der Zunge, werden vom Stahl geritzt und erfordern zum Brennen eine niedrigere Temperatur.

Zur Herstellung der verschiedenen Tonwaren wird der Ton zuerst mit Wasser zu einer formbaren Masse vermengt, hierauf geformt und lufttrocken gemacht und dann in eigens konstruierten Öfen gebrannt. Man benutzt hiezu Öfen mit unterbrochenem und

solche mit ununterbrochenem Betriebe. Unter diesen ist besonders der Hoffmannsche Ringofen zu erwähnen, der aus einer größeren Anzahl Öfen besteht, die kreis- oder eiförmig miteinander verbunden sind, sowie der Mendheimsche Kammerofen, Fig. 43, bei dem die Ofen-



Fig. 43.

kammern in zwei Reihen nebeneinander stehen und durch Kanäle untereinander verbunden sind.

Die **Porzellanwaren** bereitet man aus reinem Kaolin, der mit Feldspat- und Quarzpulver als Flußmittel vermengt ist. Die geformten und lufttrockenen Gegenstände werden zuerst bei gelinder Hitze gebrannt, nach dem Auskühlen in eine milchige Flüssigkeit aus Feldspatpulver und Wasser gebracht und nach dem Trocknen in eigenen Kapseln, um sie vor Verunreinigung durch Rauch und Asche zu schützen, bis zur Weißglut erhitzt. Hierbei schmilzt der am unglasierten Porzellan — Biskuit genannt — haftende Feldspat und bildet die sogenannte Glasur.

Die **Steinzeugwaren** werden aus feldspat- und quarzhältigem Ton bereitet und nur einmal ohne Anwendung von Kapseln gebrannt. Sie zeigen im Gegensatz zum Porzellan, das rein weiß ist, eine gelbe, graue oder braune Färbung.

Die **Steingutwaren** werden aus einem feuerfesten, plastischen Ton, dem man Kalk und Quarz beimengt, hergestellt und mit einer Bleiglasur überzogen.

**Majolikawaren** werden aus einem unreinen Ton hergestellt und mit einer weißen, undurchsichtigen Zinn-Blei-Glasur bedeckt.

Das **Töpfergeschirr** ist verschieden gefärbt, wird aus gewöhnlichem Töpferton hergestellt und mit einer Bleiglasur versehen.

Die **Ziegel** werden aus unreinem, sandigem Ton — Lehm genannt — der meist stark eisen- und kalkhaltig ist, erzeugt.

Die **feuerfesten Steine** — Chamotte genannt — werden aus einem ziemlich reinen Ton hergestellt, der in seiner Zusammensetzung mit der des Kaolins nahezu übereinstimmt; sie sind um so feuerfester, je weniger basenbildende Oxyde der hiezu verwendete Ton enthält.

Aus dem Ton stellt man noch das seinerzeit aus dem Lasurstein gewonnene **Ultramarin** dar, indem man ein Gemenge von Ton, Natriumsulfat und Kohle bei Luftabschluß glüht, wodurch es sich in eine grüne Masse verwandelt, die auf Zusatz von Schwefel bei gelindem Erhitzen unter Luftzutritt eine schöne blaue Farbe annimmt. Nach dem Rösten wird die blaue Masse in eisernen Kesseln mehrere Male mit weichem Wasser ausgekocht, naß gemahlen, nochmals gewaschen, getrocknet und gesiebt. Gegen Luft und Licht sowie gegen Alkalien ist es sehr widerstandsfähig, während es von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff entfärbt wird: man benutzt es vorzüglich als Anstrich- und Malfarbe, als Wäscheblau und beim Tapetendruck, während es in der Kattundruckerei durch Teerfarbstoffe verdrängt wurde.

Welche Eigenschaften hat das Aluminium mit dem Bor gemeinsam? Was für ein Verhalten zeigt sein Hydroxyd gegenüber Säuren und Basen?

## 6. Gruppe: Bleigruppe.

In diese Gruppe gehören die Metalle Zinn und Blei nebst dem seltenen Germanium.

### 1. Zinn (Stannum); Sn = 118.1.

Vorkommen. Das wichtigste Vorkommen des Zinns ist jenes im Zinnstein oder Kassiterit,  $\text{SnO}_2$ , den man besonders auf den Inseln Banka und Biliton sowie in Australien, England und im böhmisch-sächsischen Erzgebirge findet.

Gewinnung. Diese besteht in einem reduzierenden Schmelzen der Erze mit Kohle und Kalkstein, wobei die erdigen Bestandteile und andere, von Metalloxyden herrührende Verunreinigungen verschlackt werden; diesem reduzierenden Schmelzen geht aber zur Entfernung der Beimengungen meistens ein Pochen, Rösten und mehrmaliges Schlemmen der Erze voraus, mitunter sogar noch eine Behandlung mit roher Salzsäure, wenn Kupfer, Eisen oder namentlich Wismut vorhanden sind. Das Rohzinn wird in verschiedenen Ländern verschieden gereinigt und kommt in Form von Stangen, Blöcken, Tafeln u. dgl. in den Handel.

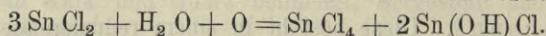
Eigenschaften und Verwendung. Das Zinn ist ein wenig festes, metallisch glänzendes Element von weißer Farbe und kristallinischem Gefüge (Zinngeschrei beim Biegen); es ist bei gewöhnlicher Temperatur weich und dehnbar (Stanniolpapier), wird bei  $200^\circ \text{C}$ . spröde, schmilzt bei  $232^\circ \text{C}$ ., verflüchtigt sich bei Weißglut und verbrennt, wenn hiebei Luft Zutritt, mit bläulichweißem Licht zu Zinnoxid,  $\text{SnO}_2$ ; sein spez. Gew. beträgt 7.29 g. Gegen den Einfluß von Luft und Feuchtigkeit ist es sehr widerstandsfähig und wird auch von verdünnten Säuren und Laugen nur sehr langsam angegriffen; es wird deshalb zur Anfertigung von Destillierhelmen, zur oberflächlichen Verzinnung von Kupfer- und Eisengefäßen (Weißblech) verwendet. Ein geringer Zusatz von Blei, der nie mehr als 10% betragen soll, erhöht die Härte, Festigkeit und Gießbarkeit des Zinns, vermindert aber den Glanz und die Farbe sowie die Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einflüsse. Auch zu Legierungen wird

es verwendet, wie zum Britanniametall (90—92% Sn, 8—9% Sb und 0—2% Cu) zum Schnellot (gleiche Teile Sn, Pb und allenfalls Bi), zur Bronze (sieh Kupfer!).

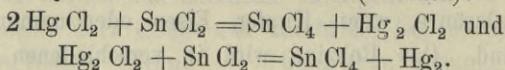
Verbindungen. Man unterscheidet Stanno- und Stanni-  
verbindungen; in den ersten ist das Zinnatom zweiwertig, in  
den anderen vierwertig.

Durch Auflösen von Zinn in kochender Salzsäure erhält man das  
**Stannochlorid**,  $\text{Sn Cl}_2$ , in verdünnter Schwefelsäure das **Stanno-**  
**sulfat**,  $\text{Sn SO}_4$ , während es von Salpetersäure zu **Metazinnsäure**,  
 $\text{H}_2 \text{Sn O}_3$ , oxydiert wird.

Im wasserfreien Zustande erhält man das Stannochlorid durch  
Erhitzen von Zinn im trockenen Salzsäuregas als eine fettglänzende,  
durchscheinende Masse; im aufgelösten Zustande nimmt es aus der  
Luft rasch Sauerstoff auf und trübt sich unter Bildung von Stanni-  
chlorid und unlöslichem basischen Stannochlorid:



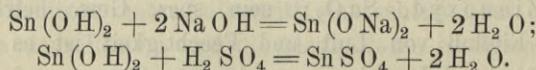
Infolge dieser leichten Oxydierbarkeit besitzt es eine kräftig  
reduzierende Wirkung; wenn man es z. B. zu einer Lösung von Mer-  
kurichlorid bringt, so entsteht zunächst ein weißer Niederschlag von  
Merkurochlorid, der allmählich grau wird, indem das Merкуроchlorid  
zu metallischem Quecksilber reduziert wird (Versuch):



In der Färberei verwendet man es unter dem Namen „Zinn-  
salz“ als Beize, d. h. als Bindemittel für den Farbstoff.

Das Stannosulfat verhält sich im aufgelösten Zustande ganz  
analog dem Stannochlorid.

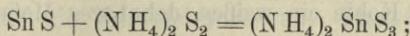
Aus den Lösungen der Stannosalze fällen Ammoniak und Laugen  
weißes **Stannohydroxyd**:  $\text{Sn Cl}_2 + 2 \text{Na O H} = \text{Sn (O H)}_2 + 2 \text{Na Cl}$ ;  
dieses ist im Überschuß der Lauge und in Säuren löslich (Versuch),  
zeigt daher sowohl sauren als basischen Charakter:



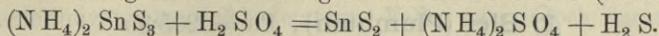
Das Stannohydroxyd verwandelt sich beim Erhitzen unter Wasser-  
abgabe in schwarzbraunes **Stannoxyd**,  $\text{Sn O}$ , welches im vollkommen  
trockenen Zustande beim gelinden Erwärmen an der Luft zu Stanni-  
oxyd verbrennt.

Schwefelwasserstoff erzeugt in Stannosalzlösungen einen wasser-  
hältigen, dunkelbraunen Niederschlag von **Stannosulfid**,  $\text{Sn S}$ , das

in konzentrierter Salzsäure und im gelben Schwefelammonium löslich ist; in diesem Falle entsteht **Ammoniumsulfostannat** (Versuch):



aus seiner Lösung fallen Säuren gelbes Stannisulfid (Versuch):



Erhitzt man Zinn oder wasserfreies Stannochlorid in einem trockenen Chlorstrome, so erhält man das **Stannichlorid**,  $\text{Sn Cl}_4$ , als eine farblose, rauchende Flüssigkeit, die bei  $114^\circ \text{C}$ . siedet, aus der Luft begierig Wasser anzieht und sich mit diesem zu löslichen Hydraten von der Zusammensetzung  $\text{Sn Cl}_4 + n\text{H}_2 \text{O}$  vereinigt; man verwendet es für sich sowie als Ammoniumstannichlorid,  $(\text{N H}_4)_2 \text{Sn Cl}_6$ , oder Piknksalz als Beize in der Färberei.

Ammoniak und Laugen erzeugen in Stannichloridlösung einen im Überschuß der Laugen und in Säuren löslichen, weißen Niederschlag von **Stannihydroxyd**,  $\text{Sn}(\text{O H})_4$ , (Versuch), das beim Trocknen über Schwefelsäure oder im Vakuum ein Molekül Wasser abgibt und die **Zinnsäure**,  $\text{H}_2 \text{Sn O}_3$ , bildet; beim Erhitzen verliert es das ganze Wasser und verwandelt sich in **Stannioxyd**,  $\text{Sn O}_2$ .

Die Zinnsäure entsteht auch auf Zusatz von Salzsäure zur wässerigen Lösung des **Natriumstannats**,  $\text{Na}_2 \text{Sn O}_3 + 3 \text{H}_2 \text{O}$ , das durch Zusammenschmelzen von Zinn, Soda und Chilesalpeter entsteht und unter dem Namen „Präpariersalz“ in der Färberei und Kattundruckerei Verwendung findet. Sie ist sowohl in Laugen als auch in Säuren löslich (Versuch), spielt also die Rolle einer Säure und einer Base, während die durch Oxydation von Zinn durch Salpetersäure entstandene Metazinnsäure, obgleich sie dieselbe Zusammensetzung hat, nur in Laugen löslich ist.

Schwefelwasserstoff erzeugt in Stannichloridlösung einen gelben Niederschlag von **Stannisulfid**,  $\text{Sn S}_2$  (Versuch), das in konzentrierter Salzsäure und im gewöhnlichen Schwefelammonium löslich ist (Ammoniumsulfostannat!). Das im Handel unter dem Namen Musivgold vorkommende Stannisulfid wird durch Erhitzen von Zinnfeile, Schwefel und Chlorammonium gewonnen; das Chlorammonium sublimiert und verhindert durch die hiedurch verursachte Temperaturerniedrigung die Zersetzung des Musivgoldes, das in Form goldgelber, metallisch glänzender Schüppchen gewonnen und zu unechten Vergoldungen sowie zum Bronzieren von Metall- und Holzgegenständen verwendet wird.

**Nachweis des Zinns.** In den löslichen Zinnsalzen wird es durch Schwefelwasserstoff, wie oben bei den Stanno- und Stanniver-

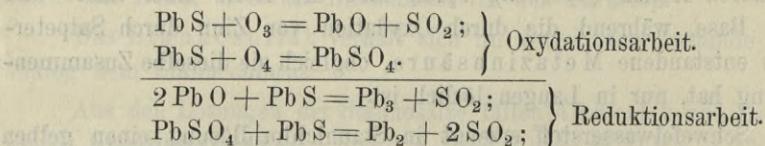
bindungen erwähnt wurde, nachgewiesen. Im trockenen Zustande erkennt man es daran, daß die mit Soda vermengten Zinnverbindungen beim Erhitzen auf Kohle ein weißes, dehnbares Metallkorn geben.

## 2. Blei (Plumbum); $Pb = 205.35$ .

Vorkommen. In der Natur kommen mehrere Bleiverbindungen vor, wie der Bleiglanz,  $PbS$ , das Rotbleierz,  $PbCrO_4$ , das Weißbleierz,  $PbCO_3$ , das Gelbbleierz,  $PbMoO_4$ , das Grün- und Braunbleierz,  $3Pb_3(PO_4)_2 + PbCl_2$ , das Bleivitriol,  $PbSO_4$ , von denen nur der Bleiglanz und an manchen Orten auch das Weißbleierz für die hüttenmännische Gewinnung des Bleis in Betracht kommen.

Gewinnung. Das Blei wird fast ausschließlich auf trockenem Wege und zwar hauptsächlich durch das Röstverfahren in Flammöfen gewonnen.

Bei diesem unterscheidet man 1. die Oxydationsarbeit, die bei niedriger Temperatur unter Luftzutritt vor sich geht und darin besteht, daß ein Teil des Bleiglanzes zu Bleioxyd und ein Teil zu Bleisulfat oxydiert wird, während ein anderer Teil unverändert bleibt, und 2. die Reduktionsarbeit, die bei höherer Temperatur unter Luftabschluß erfolgt, wobei das unzersetzt gebliebene Bleisulfid auf das gebildete Oxyd und Sulfat reduzierend einwirkt; die beiden Prozesse können durch folgende Reaktionsgleichungen ausgedrückt werden:



Das auf die eine oder andere Weise gewonnene Blei, Werkblei genannt, wird noch verschiedenen Reinigungsprozessen unterworfen.

Eigenschaften und Verwendung. Das reine Blei hat eine bläulichgrauweiße Farbe und starken Metallglanz, den es an der Luft aber bald verliert, indem es sich mit einer grauen Schicht überzieht, die aus Bleisuboxyd,  $Pb_2O$ , oder aus basischem Bleikarbonat besteht; es ist sehr weich, färbt auf Papier ab, schmilzt bei  $327^\circ C$ . und verdampft bei Weißglut. Das geschmolzene Blei zieht sich beim Erstarren stark zusammen und kristallisiert beim langsamen Abkühlen in Oktaedern. Man benutzt es zur Erzeugung von

Geschossen, zum Befestigen des Eisens in Stein, zum Verdichten von weiten Gasleitungsröhren, zu Bleiplatten, aus denen Kessel, Pfannen und Retorten für die Schwefelsäure- und Flußsäurefabrikation hergestellt werden; ferner zu Röhren, sowohl für Gas- als auch für Wasserleitungen, in welcher letzteren Falle man jedoch darauf achten muß, daß kein weiches Wasser durch solche Röhren geleitet wird, weil dieses, wenn es lufthaltig ist, Bleihydroxyd,  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ , eine in Wasser etwas lösliche und wie alle Bleiverbindungen giftige Substanz bildet. Auch für kohlensäurereiches Wasser sind Bleiröhren nicht verwendbar, weil das sich bildende Bleikarbonat in solchem Wasser ebenfalls etwas löslich ist.

Außerdem benutzt man es zu Legierungen, z. B. zum Letternmetall (60% Pb, 25% Sb und 15% Sn), zu Flintenschrot (Pb mit 0.2 bis 0.35% As), zum Schnellot (gleiche Teile Pb, Bi und Sn) u. dgl. m.

Verbindungen. Das Blei tritt in seinen Verbindungen zwei- und vierwertig auf. Zur Darstellung seiner Verbindungen kann man vom Metall selbst ausgehen. So löst es sich z. B. leicht in verdünnter Salpetersäure zu Bleinitrat,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ , und in heißer konzentrierter Schwefelsäure zu Bleisulfat,  $\text{PbSO}_4$ ; hingegen ist es in Salzsäure, Flußsäure und kalter verdünnter Schwefelsäure fast unlöslich. Aus seinen Salzlösungen kann es durch Zink gefällt werden (Bleibaum).

Beim Schmelzen überzieht sich das Blei mit einem grauen Häutchen, dem **Bleisuboxyd**,  $\text{Pb}_2\text{O}$ , und verwandelt sich bei andauerndem Erhitzen unter Luftzutritt in ein gelbes Pulver, das **Bleioxyd** oder Massikot,  $\text{PbO}$ , das auch durch Erhitzen von Bleinitrat oder Bleikarbonat entsteht.

Erhitzt man das Massikot bis zu seinem Schmelzpunkte, d. h. bis über  $400^\circ\text{C}$ ., und läßt man es dann abkühlen, so bilden sich gelblichrote Schüppchen von gleicher Zusammensetzung, die unter dem Namen Bleiglätte oder Glätte schlechtweg in den Handel kommen; diese bildet sich als Nebenprodukt bei der Silbergewinnung aus dem silberhaltigen Blei durch die Treibarbeit; man verwendet sie entweder zur Gewinnung von Blei durch Reduktion mit Kohle (Frischblei) oder zur Erzeugung des Bleiglasses.

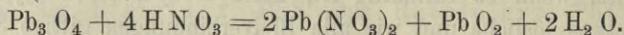
Erhitzt man aber das Massikot nicht ganz bis zu seinem Schmelzpunkt ( $300\text{--}400^\circ\text{C}$ .), so nimmt es Sauerstoff auf:

$$3\text{PbO} + \text{O} = \text{Pb}_3\text{O}_4,$$
 und verwandelt sich in ein rotes Pulver, das unter dem Namen

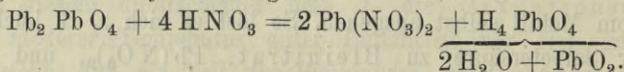
13/  
51

**Mennige** oder **Minium** zur Bereitung von Kitten, als Anstrichfarbe u. dgl. verwendet wird.

Kocht man Bleioxyd mit verdünnter Salpetersäure, so löst es sich vollständig zu Bleinitrat,  $\text{Pb}(\text{N O}_3)_2$  (Versuch); verfährt man in gleicher Weise mit Mennige, so löst sich bloß ein Teil derselben, während ein braunes Pulver, das **Bleisuperoxyd**,  $\text{Pb O}_2$ , zurückbleibt (Versuch):



Durch diese Erscheinung ist ziemlich sicher erwiesen, daß Mennige eine Verbindung von Bleisuperoxyd mit Bleioxyd ist:  $\text{Pb O}_2 \cdot 2 \text{Pb O}$ , welche Verbindung als Bleiplumbat,  $\overset{\text{II}}{\text{Pb}}_2 \overset{\text{IV}}{\text{Pb}} \text{O}_4$ , angesprochen und von der hypothetischen vierbasischen Bleisäure,  $\text{H}_4 \text{Pb O}_4$ , abgeleitet werden kann. Die Zersetzung der Mennige durch verdünnte Salpetersäure kann man sich dann so erklären, daß aus dem Bleiplumbat die freie Säure abgespalten wird, die sofort unter Wasserabspaltung in ihr Anhydrid übergeht:



Das Bleisuperoxyd ist leicht an seiner braunen Farbe und an seiner Eigenschaft, als Superoxyd beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor zu liefern, zu erkennen sowie auch daran, daß es sich in starker Lauge zu Alkalimetaplumbat löst, aus welcher Lösung sich Kristalle mit 3 Mol. Wasser ausscheiden (Versuch):



Das **Bleinitrat**,  $\text{Pb}(\text{N O}_3)_2$ , kristallisiert aus seiner Lösung in farblosen Oktaëdern.

Aus seiner wässerigen Lösung fallen Laugen und Ammoniak einen weißen Niederschlag von **Bleihydroxyd**,  $\text{Pb}(\text{O H})_2$ , das im Überschuß des Ammoniaks unlöslich, in dem der Laugen zu Alkaliplumbit löslich ist (Versuch):

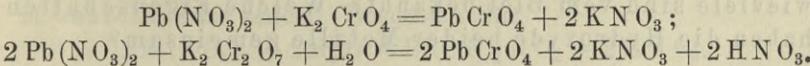


Auf Zusatz von Salzsäure oder löslichen Chloriden zu Bleinitratlösung scheidet sich ein weißer, kristallinischer Niederschlag von **Bleichlorid**,  $\text{Pb Cl}_2$ , aus, das in kaltem Wasser schwer löslich ist und durch Ammoniak nicht verändert wird (Unterschied von Merкуро- und Silberchlorid!); in heißem Wasser ist es leicht löslich und kristallisiert bei langsamem Abkühlen in glänzenden, rhombischen Nadeln (Versuch). Das geschmolzene Bleichlorid bildet nach dem Erstarren eine hornartige Masse, das Hornblei.

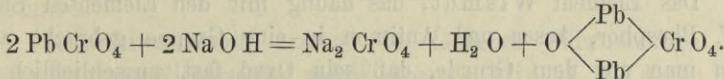
Ähnlich den Chloriden verhalten sich die löslichen Bromide und Jodide gegenüber den Bleisalzlösungen; jene fallen weißes Bleibromid,  $\text{Pb Br}_2$ , diese gelbes Bleijodid,  $\text{Pb J}_2$  (Versuch).

Schwefelsäure sowie Sulfatlösungen erzeugen in Bleinitratlösung einen weißen, pulverigen Niederschlag von **Bleisulfat**,  $\text{Pb SO}_4$  (Versuch).

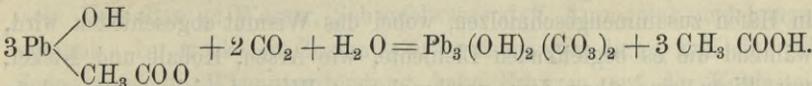
Das als gelbe Malerfarbe bekannte **Bleichromat** oder Bleigelb,  $\text{Pb Cr O}_4$ , das unter dem Namen Rotbleierz als Mineral vorkommt, erhält man auch aus Bleinitratlösung, wenn man diese mit Kaliumchromat- oder Kaliumdichromatlösung versetzt (Versuch):



Es bildet ein gelbes Pulver, das sich beim Erhitzen mit Laugen unter Rotfärbung in basisches Bleichromat,  $\text{Pb O} \cdot \text{Pb Cr O}_4$ , verwandelt, das als Chromrot in den Handel kommt (Versuch).



**Bleiweiß.** Durch kohlen saure Alkalien wird aus Bleinitratlösung ein weißer Niederschlag von basischem Bleikarbonat gefällt, dessen Zusammensetzung wechselt; man benutzt es unter dem Namen Bleiweiß als gut deckende Anstrichfarbe, die aber durch Schwefelwasserstoff geschwärzt wird. Wegen seiner häufigen Verwendung wird es im Großen dargestellt; zu dem Zwecke löst man am besten Bleiglätte in so viel Essigsäure, daß basisches Bleiazetat entsteht, das durch eingeleitetes Kohlendioxyd in basisches Karbonat,  $\text{Pb}_3 (\text{O H})_2 (\text{C O}_3)_2$ , und normales Bleiazetat umgewandelt wird:



Die wässrige Lösung des Bleiazetats ist im stande, Bleioxyd aufzulösen und basisches Bleiazetat zu bilden, das wieder durch Kohlendioxyd nach der obigen Gleichung zerlegt wird; so gelingt es also mit Hilfe von wenig Essigsäure, große Mengen von Bleiweiß zu erzeugen.

Schwefelwasserstoff fällt aus Bleisalzlösungen einen schwarzen Niederschlag von **Bleisulfid**,  $\text{Pb S}$ , das in verdünnten Säuren und in Schwefelammonium unlöslich ist.

**Nachweis des Bleis.** In seinen Salzlösungen kann es durch Schwefelwasserstoff, Salzsäure, Schwefelsäure, Ammoniak, Laugen und Kaliumdichromat erkannt werden. Auf trockenem Wege erkennt man

*Chromgelb*

*basisches Bleiazetat*

*Z*

*B*

*Fe*

*T*

es daran, daß eine mit Soda gemengte Bleiverbindung beim Erhitzen auf der Kohle ein dehnbares, weißes Metallkorn nebst einem gelben Beschlag von Bleioxyd liefert.

Welche Wertigkeit zeigen die Elemente Zinn und Blei? Welches sind die beständigeren Verbindungen beim Zinn? Wieviele Hydroxyde bildet das Zinn und wieviele sind vom Blei bekannt? Welche Eigenschaften haben die Hydroxyde beider Metalle gemeinsam?

### 7. Gruppe: Wismut.

Das Element Wismut, das häufig mit den Elementen Stickstoff, Phosphor, Arsen und Antimon in eine Gruppe gebracht wird, kann man aus dem Grunde, daß sein Oxyd fast ausschließlich als basenbildendes Oxyd auftritt, zu den Metallen stellen.

#### 1. Wismut (Bismutum); Bi = 206.9.

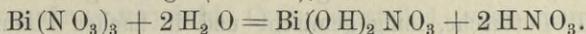
Vorkommen und Gewinnung. Das Wismut findet sich gediegen und in Erzen, so namentlich im Wismutocker,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , und im Wismutglanz,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , jedoch nicht gar häufig. Früher gewann man das Wismut durch einfaches Ausschmelzen aus den Erzen in schief liegenden eisernen Röhren, Aussaigern; jetzt werden die Wismuterze zuerst geröstet und dann mit Kohle, Eisen und Schlacke in Häfen zusammengeschmolzen, wobei das Wismut abgeschieden wird, während die es begleitenden Elemente, wie Arsen, Kobalt und Nickel, mit Eisen eine über dem geschmolzenen Wismut sich ansammelnde Speise bilden und die Gangarten sich als Schlacke ausscheiden.

Eigenschaften. Das Wismut hat eine glänzend rötlichweiße Farbe, besitzt das spez. Gew. 9.9 g, ist ungemein spröde, schmilzt schon bei  $267^\circ\text{C}$ . und kann leicht aus dem geschmolzenen Zustande durch langsames Abkühlen in Rhomboëdern, die dem Würfel sehr nahe kommen, erhalten werden. (Vorgang wie beim Schwefel!) Man verwendet es hauptsächlich zur Darstellung leicht schmelzbarer Legierungen; so schmilzt die Woodsche Legierung (7—8 T. Bi, 4 T. Pb, 2 T. Sn und 1—2 T. Cd) bei  $71^\circ\text{C}$ ., das Rosesche Metall (2 T. Bi, 1 T. Sn und 1 T. Pb) bei  $93.75^\circ\text{C}$ ., das Lipowitzsche Metall (15 T. Bi, 8 T. Pb, 4 T. Sn und 3 T. Cd) bei  $60^\circ\text{C}$ .

Verbindungen. Beim Erhitzen unter Luftzutritt verbrennt das Wismut zu Wismuttrioxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , (Versuch), das auch durch Glühen des Wismutnitrats oder -karbonats als gelbes, in Säuren leicht lösliches Pulver erhalten werden kann.

Durch Auflösen des Wismuts in Salpetersäure, Königswasser oder heißer konzentrierter Schwefelsäure erhält man die entsprechenden Wismutsalze als Wismutnitrat,  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , Wismutchlorid,  $\text{BiCl}_3$ , und Wismutsulfat,  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ .

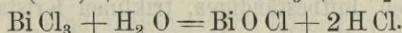
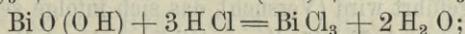
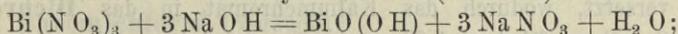
Alle drei sind im Wasser löslich und werden durch viel Wasser in basische Salze zerlegt (Versuch), z. B.:



Das basische Wismutnitrat,  $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$ , wird als Magisterium Bismuti gegen Dysenterie und Cholera gebraucht, das Wismutoxychlorid oder Perlweiß,  $\text{BiOCl}$ , als Malerfarbe und Schminke.

Schwefelwasserstoff erzeugt in löslichen Wismutsalzen einen schwarzbraunen Niederschlag von Wismutsulfid,  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ , der in kalten verdünnten Säuren unlöslich ist (Versuch).

Ammoniak und Laugen fällen aus Wismutsalzlösungen weißes Wismutahydroxyd,  $\text{BiO}(\text{OH})$ , das sich in wenig Salzsäure leicht zu Wismutchlorid löst; aus dieser Lösung scheidet sich auf Zusatz von viel Wasser weißes Wismutoxychlorid aus (Versuche):



Nachweis des Wismuts. In seinen Salzlösungen wird es durch sein Verhalten zu Wasser, Schwefelwasserstoff, Ammoniak und Laugen erkannt. Im trockenen Zustande erkennt man es daran, daß eine mit Soda gemengte Wismutverbindung beim Erhitzen auf der Kohle ein weißes, sprödes Metallkorn unter Bildung eines in der Hitze orange-färbigen, in der Kälte gelben Beschlages von Wismuttrioxyd liefert.

## 8. Gruppe: Metalle der Chromgruppe.

Hierher gehören die vier ziemlich seltenen Elemente Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran.

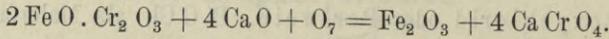
### 1. Chrom; Cr = 51.7.

Vorkommen. Das Chrom\*) findet sich hauptsächlich im Chromeisenstein, der wesentlich Ferro-Chromioxyd,  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,

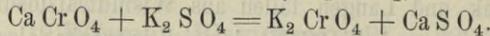
\*) Das Chrom wurde 1797 von Vauquelin im Rotbleierz entdeckt.

ist, und im Rotbleierz,  $\text{PbCrO}_4$ . Der Name rührt von seinen durch ihre Mannigfaltigkeit und Schönheit der Farbe ausgezeichneten Verbindungen her, unter denen man Chromo- und Chromiverbindungen, Chromate und Dichromate unterscheidet. Die Chromoverbindungen entsprechen den Ferro-, die Chromiverbindungen den Ferriverbindungen, die Chromate den Sulfaten und die Dichromate den Salzen der Nordhäuser Schwefelsäure.

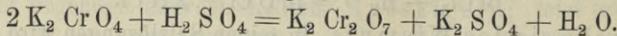
Verbindungen. Bei der Darstellung der Chromverbindungen geht man vom Chromeisenstein aus, der im fein gemahlene Zustande mit Kalikalk, d. i. einem Gemenge von 7 T. frisch gebrannten Kalkes und 2·25 T. Pottasche, innig gemischt und in flachen Flammöfen bei Luftzutritt unter öfterem Umrühren zusammengesmolzen wird, wobei **Kalziumchromat**,  $\text{CaCrO}_4$ , entsteht:



Das grünlichgelbe Kalziumchromat wird zu grobem Pulver zerstoßen, in hölzerne Auslaugegefäße gebracht und darin mit einer heißen gesättigten Lösung von Kaliumsulfat vermengt, um das gebildete Kalziumchromat in das **Kaliumchromat**,  $\text{K}_2 \text{CrO}_4$ , zu verwandeln:



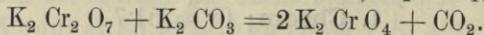
Die geklärte Lösung des Kaliumchromats wird dann in mit Bleiplatten ausgekleidete Gefäße gegossen und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch das Kaliumchromat in das **Dichromat**,  $\text{K}_2 \text{Cr}_2 \text{O}_7$ , übergeführt wird (Versuch), das sich infolge seiner Schwerlöslichkeit in gelbroten, luftbeständigen, triklinen Kristallen ausscheidet:



Durch Umkristallisieren kann es gereinigt werden; die dabei entstandene Lösung von Kaliumsulfat wird zum Auslaugen und Umsetzen der nächsten Schmelze von Kalziumchromat in Kaliumchromat verwendet.

Das Kaliumdichromat ist giftig; es wird zur Darstellung anderer Chromverbindungen sowie als Reagens, als Oxydationsmittel und auch in der Färberei und Druckerei verwendet.

Gibt man zur Kaliumdichromatlösung Pottasche, so wird die rote Lösung gelb (Versuch); beim Abdampfen scheiden sich gelbe, rhombische Pyramiden von **Kaliumchromat**,  $\text{K}_2 \text{CrO}_4$ , aus:

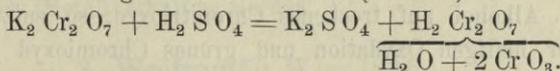


Dieses ist im Wasser leicht löslich und erzeugt in einer Baryum- oder Bleisalzlösung einen gelben Niederschlag von Baryum- oder Bleichromat, in Silbernitratlösung einen roten von Silberchromat (Versuche).

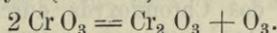
Das Bleichromat,  $\text{Pb Cr O}_4$ , kommt als Malfarbe unter dem Namen Chromgelb in den Handel, löst sich leicht in Salpetersäure und überschüssiger Kalilauge, liefert jedoch beim Erwärmen mit nur wenig Lauge das rote basische Bleichromat,  $\text{Pb O} \cdot \text{Pb Cr O}_4$ , das unter dem Namen Chromrot als Malfarbe bekannt ist.

Gibt man zur sauren Lösung von Kaliumchromat einen leicht oxydierbaren Körper, wie Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff, Alkohol usw., so verändert es seine gelbe Farbe in eine grüne und geht in die entsprechende Chromverbindung über (Versuch).

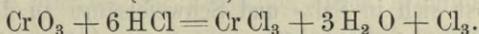
Aus dem Kaliumdichromat kann man ferner das **Chromtrioxyd** oder **Chromsäureanhydrid**,  $\text{Cr O}_3$ , darstellen, wenn man seine gesättigte Lösung mit dem  $1\frac{1}{2}$  fachen Volumen konzentrierter Schwefelsäure versetzt und einige Zeit stehen läßt (Versuch):



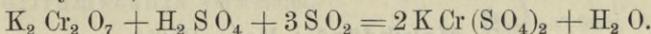
Es bildet karmesinrote Kristalle, die an der Luft zu einer braunen Flüssigkeit zerfließen, die beim Verdünnen gelb wird; bei  $192\cdot5^\circ \text{C}$ . schmilzt es zu einer rotbraunen Flüssigkeit und zersetzt sich beim Erhitzen über  $250^\circ \text{C}$ . unter lebhaftem Glimmen in Sauerstoff und Chromioxyd (Versuch):



Beim Erwärmen mit Salzsäure liefert es unter Chlorentwicklung grünes **Chromichlorid** (Versuch):

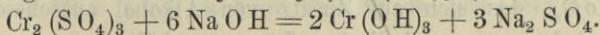


Leitet man in eine schwefelsaure Lösung von Kaliumdichromat Schwefeldioxyd ein, so erhält man den **Kaliumchromalaun**:



Er bildet sich auch aus der Chromsäurelösung für Bunsensche Elemente, wenn diese in Tätigkeit sind; hier dürfte wohl der Wasserstoff das Reduktionsmittel sein. Er kristallisiert in großen, dunkelvioletten Oktaëdern, löst sich in der 7fachen Menge Wassers mit schmutzigblauer Farbe und wird in der Färberei, Druckerei und Gerberei verwendet.

Aus den oben erwähnten Chromverbindungen und den Chromalaunen erhält man durch Ammoniak und Laugen einen blaugrünen Niederschlag von **Chromhydroxyd**,  $\text{Cr (O H)}_3$  (Versuch):



In überschüssigem Ammoniak löst es sich teilweise zu einer pfirsichblütenroten, in überschüssiger Lauge vollständig zu einer smaragdgrünen Flüssigkeit (Versuch):

$\text{Cr}_2 \text{O}_3 + \text{H}_2 \text{O} = \text{Cr}_2 \text{H}_2 \text{O}_4$

$\text{Cr}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} = \text{CrO}(\text{ONa}) + 2\text{H}_2\text{O}$ ,  
aus welchen Lösungen durch Kochen wieder Chromhydroxyd gefällt wird. In Säuren löst es sich zu den betreffenden Chromsalzen. Ganz analog dem Zink- und Aluminiumhydroxyd verhält es sich gegenüber starken Basen als Säure, gegenüber Säuren als Base.

Beim Erhitzen des Chromhydroxyds entsteht unter Wasserverlust das **Chromioxyd**,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Dieses bildet ein grünes, in Säuren unlösliches Pulver, das den Glasflüssen eine schöne grüne Färbung erteilt, weshalb man es zum Grünfärben des Glases und zum Malen auf Glas und Porzellan verwendet. (Seine katalytische Wirkung s. bei Schwefeltrioxyd S. 80!).

Das Chromioxyd bildet sich auch aus dem Chromtrioxyd, wenn man dieses mit leicht oxydablen Substanzen zusammenbringt. Träufelt man z. B. Alkohol auf trockenes Chromtrioxyd, so entzündet er sich infolge der heftigen Oxydation und grünes Chromioxyd bleibt zurück (Versuch).

Schmelzt man dieses oder eine andere Chromverbindung mit Soda und Salpeter, so erhält man eine gelbe Masse von Alkalichromat; bringt man hingegen Chromtrioxyd oder eine andere Chromverbindung in die Phosphorsalzperle, so wird diese smaragdgrün gefärbt (Versuch).

Durch Reduktion des Chromoxyds durch Kohle bei Weißglut-  
hitze oder besser durch Aluminiumpulver (Goldschmidtsches Verfahren) kann man das Metall **Chrom** als eine silberweiße, kristallinische Masse erhalten. Es löst sich in Salz- und Schwefelsäure zu den betreffenden Chromosalzen auf, während es von Salpetersäure nicht angegriffen wird. Man benutzt es zur Erzeugung des Chromstahls.

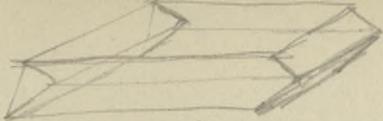
## 2. Molybdän\*); Mo = 95.3.

Vorkommen. Die zwei wichtigsten Molybdänerze sind der Molybdänglanz,  $\text{MoS}_2$ , und das Gelbbleierz,  $\text{PbMoO}_4$ .

Verbindungen. Der Molybdänglanz verwandelt sich beim Erhitzen an der Luft in **Molybdäntrioxyd**,  $\text{MoO}_3$ ; es ist ein weißes, talkähnliches Pulver, das beim Erhitzen gelb wird, bei Rotglut schmilzt und schließlich sublimiert; in kaltem Wasser ist es leichter löslich (1:500) als in heißem (1:960).

Im Ammoniak löst es sich zu **molybdänsaurem Ammonium**,  $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ , das sich auf Zusatz von Alkohol ausscheidet; beim Abdampfen der ammoniakalischen Lösung erhält man das käufliche

\*) Das Molybdän wurde 1778 von Scheele als eigentümliches Metall erkannt und 1782 von Hjelm dargestellt.



Salz von der Zusammensetzung  $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7 \text{O}_{24} + 4 \text{H}_2 \text{O}$  in großen, sechsseitigen Prismen. Aus der wässrigen Lösung scheidet Salpetersäure die **Molybdänsäure**,  $\text{H}_2 \text{MoO}_4$ , aus, die man vorteilhafter durch Dialyse der salzsauren Lösung von **Natriummolybdat**,  $\text{Na}_2 \text{MoO}_4$ , erhält, das beim Zusammenschmelzen von Molybdäntrioxyd und Soda entsteht. Sie ist eine zerfließliche, gummiähnliche Masse, die in Salzsäure und Salpetersäure löslich ist.

Die stark salpetersaure Lösung des molybdänsauren Ammoniums benutzt man als empfindlichstes Reagens auf Phosphate, mit denen es beim gelinden Erwärmen einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammonium,  $(\text{NH}_4)_3 \text{PO}_4 (\text{MoO}_3)_{12}$ , erzeugt.

Das Molybdäntrioxyd löst sich auch in Säuren. Durch Reduktion mittels Aluminiumpulvers kann aus ihm das Molybdän als ein weißes, ziemlich weiches Metall erhalten werden.

### 3. Wolfram\*); W = 182·6.

Vorkommen. Die drei wichtigsten, natürlich vorkommenden Wolframerze sind der Wolframit,  $\text{FeWO}_4$ , der Scheelit oder Tungstein,  $\text{CaWO}_4$ , und das Scheelbleierz,  $\text{PbWO}_4$ .

Verbindungen. Durch Behandeln eines dieser Mineralien mit Säuren und Dekantieren des Eisen-, bezw. des Kalziumsalses kann man durch Zusatz von Ammoniak das wolframsaure Ammonium,  $(\text{NH}_4)_2 \text{WO}_4$ , erhalten, das beim Glühen in Wolframtrioxyd,  $\text{WO}_3$ , übergeht. Dieses gibt bei der Reduktion durch Aluminiumpulver das Element Wolfram als ein weißes, hartes und sprödes Metall, das man zur Erzeugung des durch große Härte und Zähigkeit ausgezeichneten Wolframstahls verwendet.

### 4. Uran; U = 236·7.

Das Uran\*\*) kommt hauptsächlich im Uranpecherz,  $\text{U}_3 \text{O}_8$ , vor, aus dem durch Reduktion mittels Aluminiumpulvers das weiße, schwer schmelzbare Metall gewonnen werden kann, das unter allen Elementen das größte Atomgewicht besitzt.

Aus dem Uranpecherz erhält man durch Einwirkung von Salpetersäure das Uranyl nitrat,  $\text{UO}_2 (\text{NO}_3)_2$ ; dieses verwandelt sich beim schwachen Erhitzen in ein gelbes Pulver, das Urantrioxyd,  $\text{UO}_3$ ,

\*) Das Wolfram wurde im Jahre 1783 von den Gebrüdern de Luvart entdeckt.

\*\*) Das Uran wurde 1841 von Peligot als schwarzes Pulver erhalten (alle Metalle, mit Ausnahme des Mg und Al sind im fein verteilten Zustande dunkel gefärbt).

*Indium*

das beim schwachen Erhitzen im Wasserstoffstrome in ein schwarzes Pulver, das Urandioxyd,  $UO_2$ , übergeht. Dieses ist ein ausschließlich basenbildendes Oxyd, während das Urantrioxyd sowohl basen- als säurebildenden Charakter besitzt.

Aus dem Uranylнитrat erhält man durch Laugen einen gelben Niederschlag, der hauptsächlich aus Uranylhydroxyd,  $UO_2(OH)_2$ , besteht. Dieses kann als Säure wirken und bildet dann Salze, die mit den Sulfaten in Parallele zu stellen sind und Uranate genannt werden. Das Uranpecherz ist dann das Uranat des vierwertigen Urans,  $U(UO_4)_2 = U_3O_8$ .

Manche Uranverbindungen benutzt man zum Gelbfärben des Glasflusses, der dadurch fluoreszierend wird.

Das Uranpecherz besitzt die merkwürdige Eigenschaft, Strahlen auszusenden, die auf lichtempfindliche Platten selbst durch undurchsichtige Stoffe hindurch wirken, die Luft elektrisch leitend machen (so daß ein gut isolierter, elektrisch gemachter Körper in solcher Luft seine Elektrizität verliert) und die manchen Stoffen Fluoreszenz verleihen. Diese Eigenschaft nannte man „Radioaktivität“ und schreibt sie dem im Uranpecherz enthaltenen Element „Radium“ zu, das in einer Tonne Uranpecherz nur in Bruchteilen eines Grammes enthalten sein dürfte.

Welche Wertigkeit zeigen die vier Elemente der Chromgruppe? Inwiefern schließen sich diese Elemente an das Element Schwefel an?

### 9. Gruppe: Mangangruppe.

In diese Gruppe gehört nur das Element

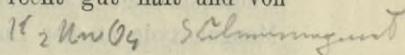
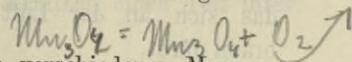
**Mangan;**  $Mn = 54.6$ .

Vorkommen. Das Mangan\*) findet sich in der Natur nur in Verbindungen und zwar meistens mit Sauerstoff als Braunstein,  $MnO_2$ , Braunit,  $Mn_2O_3$ , Manganit,  $Mn_2O_3 \cdot H_2O$ , Hausmannit,  $Mn_3O_4$ , seltener als Manganspat,  $MnCO_3$ , und als Mangan- glanz,  $MnS$ .

\*) Das Mangan wurde 1807 von Gahn dargestellt, während Scheele bereits 1774 auf sein Vorkommen im Braunstein hinwies.

Verbindungen. Seine Verbindungen teilt man ein in Mangan- und Manganverbindungen, in Manganate und Permanganate. In den Manganverbindungen tritt das Mangan zweiwertig, in den Manganverbindungen dreiwertig und im Braunstein vierwertig auf; in den Manganaten, die den Sulfaten entsprechen, muß man das Mangan als sechswertig und in den Permanganaten sogar als siebenwertig annehmen.

Den Ausgangspunkt zur Darstellung der verschiedenen Manganverbindungen bildet der Braunstein oder das Mangansuperoxyd,  $MnO_2$ ; man könnte jedoch auch vom Element Mangan ausgehen, das man aus dem Braunstein durch Reduktion mittels Aluminiumpulvers als ein rötlichgraues, glänzendes Metall erhält, das etwas härter als Eisen ist, sich an der Luft recht gut hält und von verdünnten Säuren sehr leicht gelöst wird.

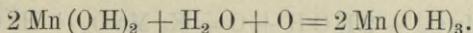


Erhitzt man ein Gemenge von Braunstein und Salzsäure, so erhält man neben Chlor das **Manganochlorid**,  $MnCl_2$  (sieh die Chlor-darstellung!), während beim Erhitzen eines Gemenges von Braunstein und Schwefelsäure das **Manganosulfat**,  $MnSO_4$ , entsteht (sieh die Sauerstoffdarstellung!).

Das Manganochlorid bildet monokline, blaßrote Kristalle mit 4 Mol. Wasser, die etwas zerfließlich und in Wasser sehr leicht löslich sind.

Das Manganosulfat kristallisiert bei einer Temperatur bis zu  $6^\circ C$ . in fleischroten, monoklinen Kristallen mit 7 Mol. Wasser, hingegen zwischen  $7^\circ$  und  $20^\circ C$ . in triklinen Kristallen mit 5 Mol. Wasser; es findet sich auch hie und da in der Natur als Manganvitriol und kann wie das Manganochlorid auch aus dem Manganspat durch Einwirkung der betreffenden Säure dargestellt werden.

Die Lösungen dieser Salze geben mit Laugen einen weißen Niederschlag von **Manganhydroxyd**,  $Mn(OH)_2$ , das an der Luft durch Sauerstoffaufnahme braun wird und in das **Manganhydroxyd**,  $Mn(OH)_3$ , übergeht:



Die Fällung mit Ammoniak ist unvollständig; bei Gegenwart von viel freier Säure oder von Salmiak findet die Fällung durch Ammoniak überhaupt nicht statt, weil das Manganhydroxyd in Salmiak löslich ist; beim Stehen an der Luft färbt sich aber die ammoniakalische Lösung infolge der Bildung von Manganhydroxyd braun.

Setzt man zur Lösung eines der zwei genannten Salze Schwefelammonium zu, so entsteht ein fleischfärbiger Niederschlag von **Manganosulfid**,  $\text{Mn S}$ .

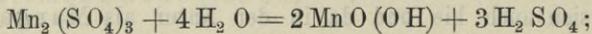
Die Alkalikarbonate erzeugen in den genannten Salzlösungen einen weißen, pulverigen Niederschlag von **Manganokarbonat**,  $\text{Mn CO}_3$ , das sich an der Luft unter Bildung von etwas Manganhydroxyd braun färbt.

Erhitzt man das Manganokarbonat im Wasserstoffstrome nur bis zum schwachen Glühen, so erhält man das **Manganooxyd**,  $\text{Mn O}$ , als dunkelgrünes Pulver, das sich an der Luft, besonders beim Erhitzen, in **Manganomanganioxyd**,  $\text{Mn}_3 \text{O}_4$ , verwandelt. Dieses ist das einzige feuerbeständige Manganooxyd, das sich immer bildet, wenn die anderen Manganooxyde an der Luft geglüht werden.

Das Manganioxyd, das als Braunit in der Natur vorkommt, löst sich in kalter Salzsäure zu **Manganichlorid**,  $\text{Mn Cl}_2$ , in konzentrierter Schwefelsäure zu **Manganisulfat**,  $\text{Mn}_2 (\text{SO}_4)_3$ .

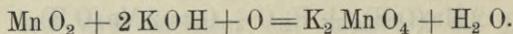
Das Manganichlorid bildet eine braune Lösung, die fortwährend, besonders bei gelindem Erwärmen, Chlor abgibt und in Manganochlorid übergeht.

Das Manganisulfat bildet ein tiefdunkelgrünes Pulver, das in wenig Wasser löslich ist, sich jedoch bei längerem Stehen im gelösten Zustande oder auf Zusatz von mehr Wasser unter Abscheidung von **Manganianhydroxyd**,  $\text{Mn O (O H)}$ , zersetzt:



mit den Alkalisulfaten bildet es Doppelsalze, die sog. Manganalane.

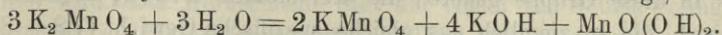
Beim Schmelzen eines Gemenges von einer Manganverbindung mit einem Alkalihydroxyd unter Luftzutritt oder bei Gegenwart eines sauerstoffabgebenden Körpers entsteht das betreffende **Alkalimanganat** als grüne Schmelze:



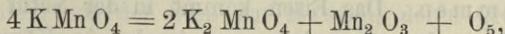
Die kalt gewordene Schmelze löst sich im kalten Wasser mit grüner, im heißen mit roter Farbe und scheidet in diesem Falle noch einen braunen Niederschlag von **Mangansuperanhydroxyd**,  $\text{Mn O (O H)}_2$ , aus; die rote Lösung enthält das **Alkalipermanganat**. Diese Umwandlung geht auch vor sich, wenn man die grüne Mangan-



natl6sung l6nger an der Luft stehen l6Bt oder erhitzt, oder wenn man Kohlendioxyd in sie einleitet oder eine S6ure hinzuf6gt, z. B.:

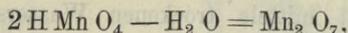


Das Kaliumpermanganat,  $\text{KMnO}_4$ , scheidet sich aus einer konzentrierten L6sung in metallisch gl6nzenden, dunkelroten Prismen aus, die im Wasser leicht l6slich sind, beim Erhitzen einen Teil ihres Sauerstoffs abgeben:

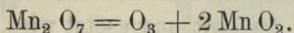


und beim Zusammentreffen mit oxydablen Stoffen, wie Schwefeldioxyd, Ferrochlorid und organischen Substanzen, oxydierend auf diese einwirken; es findet deshalb teils als Oxydationsmittel, z. B. bei der Bestimmung des Eisengehalts einer Ferroverbindung, teils als Desinfektionsmittel, wie als Mundwasser und Antiseptikum bei der Wundbehandlung, Anwendung; es hat nur das eine Unangenehme, daB es auf der Haut und W6sche braune Flecken von Manganioxyd zur6ckl6Bt.

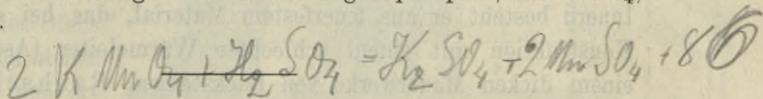
Beim 6bergieBen von Kaliumpermanganat mit Schwefels6ure bemerkt man deutlich einen Geruch nach Ozon, der dadurch entsteht, daB zun6chst die frei gewordene Permangans6ure in ihr Anhydrid, das **Manganheptoxyd**,  $\text{Mn}_2 \text{O}_7$ , zerf6llt:



und dieses ziemlich rasch, beim Erw6rmen sogar unter Explosion, sich in Ozon und Mangansuperoxyd zersetzt:



Nachweis des Mangans. Durch ihr Verhalten gegen Laugen und Schwefelammonium sind die l6slichen Mangansalze ebenso leicht erkennbar, wie durch die gr6ne Schmelze, die alle Manganverbindungen beim Erhitzen mit Alkalihydroxyden und Kaliumchlorat geben; ferner charakterisieren sie sich noch dadurch, daB sie in der Oxydationsflamme die Phosphorsalzperle violett f6rben, indem Natriummanganiphosphat,  $\text{Mn}_2(\text{NaPO}_4)_3$ , entsteht, w6hrend sie in der Reduktionsflamme unter Bildung von Natriummanganophosphat,  $\text{MnNaPO}_4$ , farblos bleibt.



Inwiefern gleicht das Mangan den Elementen der Chromgruppe und inwiefern auch teilweise dem Chlor, beziehungsweise dem Aluminium?

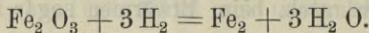
## 10. Gruppe: Metalle der Eisengruppe.

In diese Gruppe gehören die drei Metalle Eisen, Kobalt und Nickel, die so ziemlich das gleiche spezifische Gewicht (7·8 — 8·9 g) und nahe beisammenstehende Atomgewichte (55·5 — 58·56) besitzen und strengflüssig sind.

### 1. Eisen (Ferrum); Fe = 55·5.

Vorkommen. Das Eisen kommt in der Natur nur selten im gediegenen Zustande vor und zwar entweder in Körnern, Blättchen oder in kleinen Partien eingesprengt in manchen Gesteinen, als tellurisches (tellus = Erde) oder irdisches Eisen, oder in unregelmäßigen Klumpen als kosmisches oder meteorisches (metéoros = in der Luft befindlich) Eisen; in großer Menge findet es sich in seinen Erzen, dem Späteeisenstein,  $\text{FeCO}_3$ , Roteisenstein,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Brauneisenstein,  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{Fe(OH)}_3$ , und Magneteisenstein,  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ . Die anderen natürlichen Eisenverbindungen, wie der Eisenkies,  $\text{FeS}_2$ , das Eisenvitriol,  $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , u. dgl., eignen sich wegen ihres Schwefelgehalts nicht zur Gewinnung des Eisens.

Eigenschaften und Gewinnung. Die Darstellung von chemisch reinem Eisen geschieht durch Reduktion von reinem, gepulvertem Eisenoxyd mittels trockenen Wasserstoffs bei schwacher Rotglut:



Das so dargestellte Eisen ist ein schwarzes, lockeres Pulver, das, wenn es dem Einflusse der Luft ausgesetzt wird, unter Glühen in Eisenoxyd übergeht (pyrophorisches Eisen); starkes Erhitzen bei der Reduktion verhindert diese Erscheinung.

Die Gewinnung des Eisens im Großen aus seinen Erzen ist ein Reduktionsprozeß mittels Kohle unter Zusatz eines für die Gangart — Beimengungen der Erze — geeigneten Verschlackungsmittels, Zuschlag genannt, welcher Prozeß in Hochöfen vorgenommen wird.

Der Hochofen hat die Form zweier hohler Kegelstutze, die mit den Grundflächen aufeinander stehen, und ist 15 bis 30 m hoch; im Innern besteht er aus feuerfestem Material, das bei den Öfen älterer Konstruktion mit einem schlechten Wärmeleiter (Asche, Schutt) und einem dicken Mauerwerke von Backsteinen, Rauhschacht genannt, umkleidet ist. Bei den Hochöfen neuerer Konstruktion ist diese äußere Umkleidung meistens nur durch schmiedeiserne Bänder ersetzt, wodurch einerseits wegen der allseitigen Zugänglichkeit des ganzen Ofens die Reparaturen leichter ausführbar sind, andererseits ein Überheizen des

Erkennt  
Gruppe

Siderit

Tallas

Pitt

Ellbogen  
Metall  
b. Knäuel

Leumhüt  
Magnete



innern oder Kernschachtes wegen der Luftkühlung leicht hintangehalten wird. Der Kernschacht ruht auf einem von Säulen getragenen Gußeisenkreuz oder auf gemauerten Pfeilern, die oben durch gewölbte Bogen verbunden sind, Fig. 44, A u. B. Über dem Herde a befindet sich das Gestell b, das bei den Öfen neuerer Konstruktion mit Wasserkühlung versehen ist; im Gestelle befinden sich 3—7 Formen c, durch welche die vorgewärmte Luft eingblasen wird. Oberhalb des Gestelles erweitert sich der Ofen zur Rast d, deren größte Weitung man Kohlensack nennt. Der darüber befindliche Schacht e endet mit der Gicht f, die durch den Trichter g geschlossen oder geöffnet werden kann; der Trichter führt in ein Röhrensystem, durch das die Verbrennungsgase abgeleitet und nutzbringend gemacht werden, indem zunächst der Kohlenstaub abgelagert wird, während die heißen Gase zum Erhitzen des Winderhitzungsapparates verwendet werden.

Der Herd des Ofens ist entweder an einer Seite offen oder allseitig geschlossen; im ersten Falle fließt die Schlacke über den Wallstein h, im zweiten durch eigene Schlackenstichöffnungen ab; das geschmolzene Eisen wird durch die Stichöffnung abgelassen.

Die Eisenerze gelangen nicht direkt von der Fundstelle aus in den Hochofen, sondern werden meistens zuerst geröstet, dann gattiert, d. h. eisenreichere und eisenärmere derart gemischt, daß der Ertrag des Ofens sich ziemlich gleich bleibt, und hierauf mit den erforderlichen schlackenbildenden Zuschlägen zu

einem Möller vereinigt. Eisenerzen mit großem Siliziumdioxid- und Aluminiumoxydgehalte schlägt man Kalkstein, Dolomit, seltener Fluß-

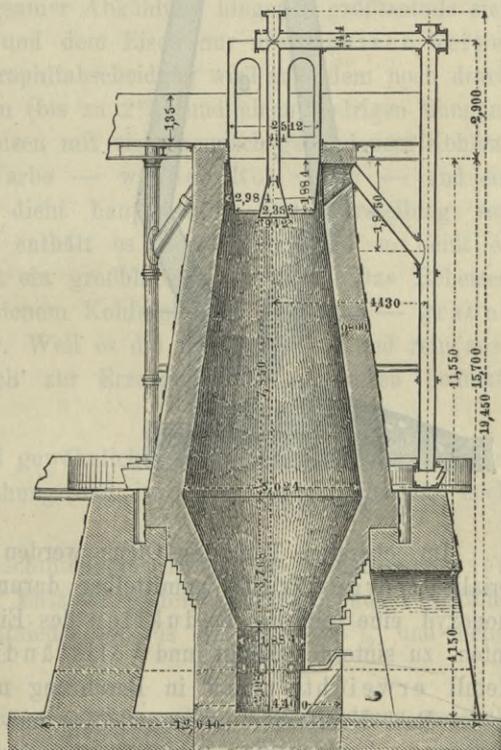


Fig. 44 A.

spat zu; Erzen mit hohem Gehalte an Kalzium oder Magnesium schlägt man Tonschiefer, Granit und andere  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  enthaltende Gesteine zu.

Soll der Ofen in Betrieb gesetzt werden, so wärmt man ihn zunächst an, füllt ihn bis zu einem Drittel mit Holz, dann mit Koks und Kalkstein und mit einigen schwachen Erzgichten (Gicht ist ein bestimmtes Maß vom Möller), die nur  $\frac{1}{3}$  des Erzes einer normalen Gicht enthalten, bringt Feuer durch die Stichöffnung ein, läßt das Gebläse an und füllt dann abwechselnd Brennmaterial und Gichten vom Möller nach.

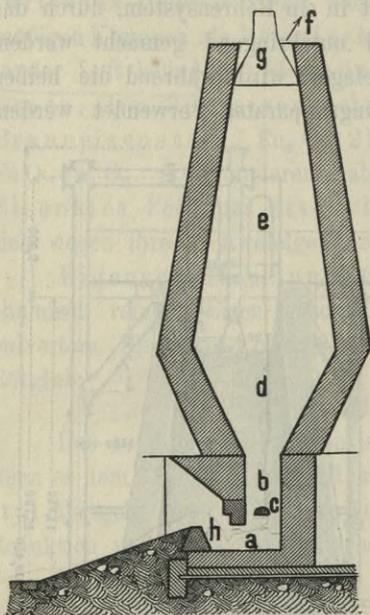


Fig. 44 B.



Fig. 45.

Im obersten Teil des Ofens werden die eingeschütteten Materialien vorgewärmt; unmittelbar darunter bewirkt das Kohlenmonoxyd eine teilweise Reduktion des Eisenoxys, das noch weiter unten zu sintern anfängt und vollständig reduziert wird; das Metall erweicht, nimmt in Berührung mit den glühenden Kohlen in der Rast Kohlenstoff auf (Kohlung) und schmilzt dann bei einer Temperatur von  $1100^{\circ}$ — $1200^{\circ}$  C. Inzwischen bildet sich auch die Schlacke, hauptsächlich aus Kalziumaluminiumsilikat bestehend, die, das Eisen umhüllend, mit ihm niederfällt und es vor der Oxydation schützt. Fig. 45 zeigt die einzelnen Phasen.

*Fig*

Der chemische Vorgang im Hochofen besteht wesentlich darin, daß der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd verbrennt:  $C + O_2 = CO_2$ , das durch die glühenden Kohlen zu Kohlenmonoxyd reduziert wird:  $CO_2 + C = 2 CO$ ; dieses bewirkt größtenteils die Reduktion des Eisenoxyds:  $3 CO + Fe_2 O_3 = 3 CO_2 + Fe_2$ , und zerfällt auch zum Teil bei einer Temperatur von  $300^\circ - 400^\circ C.$  in Berührung mit Eisenoxyd zu Kohlenstoff und Kohlendioxyd:  $2 CO = C + CO_2$ . Der Kohlenstoff wirkt bei höherer Temperatur, also beim Herabsinken mit den Schmelzmassen in die untere Reduktionszone, reduzierend:  $Fe_2 O_3 + C = Fe_2 + 3 CO$ ; das reduzierte Eisen nimmt den Kohlenstoff auf:  $Fe_2 + C = Fe_4 C$ , wodurch es leichter schmelzbar wird.

Das im Hochofen gewonnene **Roheisen** enthält neben geringen Mengen von Silizium, Mangan, Phosphor und Schwefel 3—6% Kohlenstoff, der bei rascher Abkühlung größtenteils mit dem Eisen chemisch verbunden ist, bei langsamer Abkühlung hingegen größtenteils sich als Graphit abscheidet und dem Eisen nur mechanisch beigelegt erscheint; diese Graphitabscheidung wird außerdem noch durch die Gegenwart von Silizium (bis zu 2%) und einen niedrigen Mangan-gehalt bedingt. Das Roheisen mit viel chemisch gebundenem Kohlenstoff besitzt eine weiße Farbe — weißes Roheisen — und ein feinkörniges Gefüge und dient hauptsächlich zur Darstellung von Schmiedeeisen und Stahl; enthält es 5—20% Mangan, so heißt es Spiegeleisen und zeigt ein großblättriges Gefüge. Das Roheisen mit wenig chemisch gebundenem Kohlenstoff ist grauweiß — graues Roheisen — und körnig. Weil es die Formen scharf und rein ausfüllt wird es hauptsächlich zur Erzeugung von Gußwaren benutzt, (Gußeisen).

Das Roheisen ist bei gewöhnlicher Temperatur spröde, schmilzt ohne vorhergehende Erweichung und ist daher weder schmied- noch schweißbar.

Die Erzeugung des schmiedbaren Eisens als Schmiedeeisen und Stahl beruht auf der Entziehung des Kohlenstoffs aus dem Roheisen und zwar beim Schmiedeeisen bis auf 0.2—0.6% und beim Stahle bis auf 0.8—2.5%.

**Schmiedeeisen.** Die Gewinnung des Schmiedeeisens geschah früher meistens durch den Frischprozeß in den Frischherden, welches Verfahren später durch den Puddelprozeß in Flammöfen größtenteils verdrängt wurde. Das Prinzip bei beiden Prozessen besteht darin, durch eingblasene oder durch einfach darüberstreichende Luft unter

Schmiedeeisen. Gußeisen

Zugabe von Oxydationsmitteln in Form von eisenoxydreichen Schlacken dem geschmolzenen Roheisen die Beimengungen durch Oxydation zu entziehen und den Kohlenstoffgehalt bis auf 0·2—0·6% herabzumindern.

Beim Frischprozeß schmelzt man das Roheisen in mit Eisenplatten ausgelegten Herden unter Anwendung eines Gebläses ein, wodurch ein Teil des Eisens zu Oxyd verbrennt und dann oxydierend auf die fremden Beimengungen einwirkt, die sich mit etwas Eisenoxyd zu einer Schlacke vereinigen, während das kohlenstoffarme Eisen teigig und als Lupe, d. i. in Form eines Klumpens, unter dem Dampfhammer von der eingeschlossenen Schlacke befreit wird.

Beim Puddelprozeß wird das Roheisen auf dem Herde eines Flammofens eingeschmolzen und beständig mit eisernen Stangen umgerührt; die über das geschmolzene Roheisen strömenden, Kohlendioxyd, Wasserdampf und Sauerstoff enthaltenden Verbrennungsgase bewirken die Oxydation der fremden Beimengungen des Roheisens, welche Oxydation durch Zugabe von eisenoxydreichen Schlacken oder Hammer Schlag u. dgl. befördert wird. Gleichzeitig wird durch diese Zugabe die Verschlackung von Eisen aus dem Roheisen vermindert. Die Lupen werden dann gewalzt und dadurch von der Schlacke befreit.

Eigenschaften. Das Stab- oder Schmiedeeisen hat eine hellgraue Farbe, ist weich, zähe, bei Rotglut (700—1000° C.) schmiedbar und bei Weißglut (1300—1600° C.) schweißbar und schmilzt erst bei einer höheren Temperatur als das Roheisen; diese ist um so höher, je weniger fremde Beimengungen das Eisen enthält, und kann selbst 1900—2120° C. betragen. Schwefelhaltiges Eisen (0·1%) ist rotbrüchig, d. h. es zerbröckelt beim Erhitzen bis zur dunklen Rotglut und beim nachherigen Hämmern; phosphorhaltiges (0·3%) ist härter als reines Eisen, aber kaltbrüchig, d. h. es zerspringt leicht infolge von Erschütterungen oder Stößen bei gewöhnlicher Temperatur.

**Stahl.** Die Gewinnung des Stahls geschieht entweder durch Zufuhr von Kohlenstoff zu Schmiedeeisen (Zementstahl) oder durch Entkohlung von Roheisen (Rohstahl).

Den Zementstahl erzeugt man aus Schmiedeeisen, indem man dieses mit Kohlenpulver in gemauerten Kasten, die sich in einem Ofen befinden, etwa 7—9 Tage lang bis auf helle Rotglut erhitzt, wobei das Schmiedeeisen Kohlenstoff aufnimmt und härter wird, sich also in Stahl verwandelt.

Der Zementstahl wird aber meistens wegen seines ungleichen Kohlenstoffgehalts durch Schmelzen in Tiegeln in den Tiegelguß-

stahl übergeführt, der wegen seiner außerordentlichen Festigkeit und Elastizität zur Herstellung von Kanonen, Glocken usw. verwendet wird. Die Tiegel werden aus feuerfestem Ton mit Graphit hergestellt und in eigenen Tiegelschächten oder in Flammöfen soweit erhitzt, bis der Stahl schmilzt. Um recht harten Stahl zu erhalten, setzt man ihm eine Eisenchrom- oder Eisenwolframlegierung bei.

Die Bereitung des Rohstahls geschieht noch hie und da mit Hilfe des Frisch- und Puddelverfahrens, meistens aber mit Hilfe des Bessemer- oder noch besser mit Hilfe des Thomasschen Verfahrens.

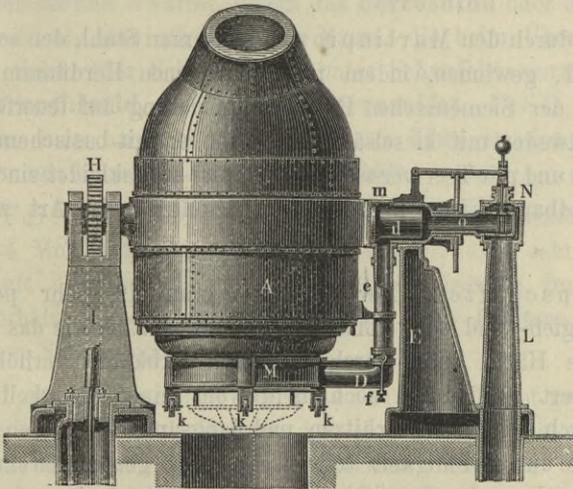


Fig. 46.

Beim Bessemerverfahren gelangt das geschmolzene Roheisen in die mit feuerfestem, kieselreichem Material ausgekleidete Birne, Fig. 46, die 5000—6000 kg Roheisen fassen kann. Die heiße Luft wird durch ein Gebläse in den auf dem Boden der Birne befindlichen Windkasten getrieben und gelangt durch viele kleine Kanäle in die Birne hinein, wodurch die fremden Beimengungen, namentlich Silizium und Kohlenstoff, oxydiert werden; die dadurch entwickelte Wärme erhält das geschmolzene Roheisen im flüssigen Zustande, so daß kein Brennmaterial gebraucht wird. An dem Verschwinden der Kohlenoxydflamme an der Mündung der Birne und an der Beschaffenheit der Schlacke, die mit Hilfe einer eisernen Stange herausgenommen wird, erkennt man, ob der Prozeß vollendet oder ob er zu weit geführt ist; in diesem Falle wird durch Zugabe von phosphorfremem Spiegeleisen der Kohlenstoffgehalt geregelt. Der fertige Stahl wird dann durch Drehen der Birne um eine horizontale Achse in gußeiserne Formen ge-

gossen und nachher weiter verarbeitet. Der ganze Prozeß ist in 20 Minuten beendet. ✕

Bei diesem Verfahren gelingt es nicht, dem Gußeisen den Phosphor zu entziehen; um dies zu ermöglichen, hat man nach dem Thomas-Gilchrist'schen Verfahren die Birne mit einer feuerfesten Masse aus Ton, Kieselsäure, Kalziumoxyd und Magnesiumoxyd ausgekleidet (basische Ausfütterung), welche Masse dem Roheisen den Phosphor als Kalzium- und Magnesiumphosphat (Thomasschlacke) fast ganz entzieht. Die Thomasschlacke ist ein wertvolles Düngemittel.

Auch durch den Martinprozeß kann man Stahl, den sogenannten Flußstahl, gewinnen, indem man in eigenen Herdflämmöfen unter Anwendung der Siemensschen Regenerativfeuerung auf feuerfesten Herden, die entweder mit kieselsäurereichem oder mit basischem Materiale (gebranntem und mit Teer versetztem Dolomit) ausgekleidet sind, Roheisen und schmiedbares Eisen in Form von Abfällen aller Art zusammenschmelzt.

Eigenschaften. Der Stahl ist grauweiß, sehr politurfähig, feinkörnig, gieß- und schweißbar, aber nicht so zähe wie das Schmiedeeisen; seine Härte kann durch plötzliches Abkühlen erhöht werden, jedoch verliert er dadurch noch mehr von seiner Zähigkeit und wird spröde. Durch schwaches Erhitzen und langsames Abkühlen wird ihm seine Härte und Sprödigkeit teilweise wieder genommen; man nennt dies das Anlassen des Stahles, bei dem stets eine oberflächliche Oxydation vorkommt, infolge deren der Stahl bei  $220^{\circ}$  C. strohgelb wird, welche Farbe beim Erhitzen bis auf  $315^{\circ}$  C. nacheinander in Goldgelb, Braun, Rot und Blau übergeht.

Stahl und Schmiedeeisen unterscheiden sich dann noch durch gewisse physikalische Eigenschaften (bleibender Magnet aus Stahl, aus Eisen bloß temporärer), verhalten sich aber chemischen Reagenzien gegenüber ziemlich gleich und haben auch die Eigenschaft gemeinsam, an feuchter Luft zu rosten, d. h. sich nach und nach in Ferrihydroxyd,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , zu verwandeln, beim Erhitzen an der Luft oberflächlich in magnetisches Eisenoxyd,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , überzugehen (Bildung von Hammer Schlag) und das Wasser in der Glühhitze zu zersetzen. In verdünnten Säuren lösen sich beide auf; taucht man sie jedoch in konzentrierte Salpetersäure, so überziehen sie sich mit einer dünnen Eisenoxydschicht, die sie vor weiterer Einwirkung schützt; man nennt diese Erscheinung das Passivwerden des Eisens.

### Verbindungen des Eisens.

Die Verbindungen des Eisens teilt man in Ferro- und Ferriverbindungen ein; die ersten enthalten das zweiwertige Eisenatom, sind wenig beständig und gehen leicht in Ferriverbindungen über; die zweiten enthalten das dreiwertige Eisenatom.

Zur Darstellung der Eisenverbindungen kann man am besten vom metallischen Eisen ausgehen.

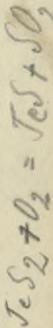
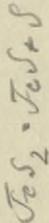
Eisenfeilspäne, mit Schwefelblumen im Gewichtsverhältnisse 7:4 zusammengemischt und erwärmt, liefern das **Ferrosulfid** oder Schwefel-eisen,  $\text{FeS}$ , als eine schwarzgraue Masse, die beim Übergießen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung in **Ferrochlorid**,  $\text{FeCl}_2$ , oder **Ferrosulfat**,  $\text{FeSO}_4$ , übergeht, welche Salze man auch beim Auflösen von Eisen in den verdünnten Säuren, womöglich unter Luftabschluß, erhält.

Das Ferrochlorid bildet grüne, tafel- oder säulenförmige Kristalle mit 4 Mol. Kristallwasser und verwandelt sich sehr leicht an feuchter Luft oberflächlich in braunes Ferrihydroxyd; im trockenen Zustande erhält man es als weißes Pulver beim Erhitzen von Eisen im trockenen Salzsäuregas.

Das Ferrosulfat oder das Eisenvitriol bildet große, monokline Kristalle mit 7 Mol. Wasser, hat eine grüne Farbe und verwittert leicht an der Luft, besonders an feuchter, indem es oberflächlich in braunes, basisches Ferrisulfat,  $\text{Fe(OH)(SO}_4\text{)}$ , übergeht; im Großen stellt man es aus den Abbränden des Schwefelkieses dar, indem man diese unter öfterem Anfeuchten verwittern läßt, wobei sie Sauerstoff und Wasser aufnehmen. In Wasser ist es leicht löslich; die Lösung absorbiert unter Braunfärbung Stickstoffoxyd, welche Erscheinung zum Nachweis von Nitraten benutzt wird (siehe Seite 38)! Mit den Alkalisulfaten bildet es, analog dem Magnesiumsulfat, Doppelsalze mit 6 Mol. Kristallwasser.

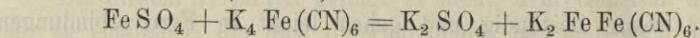
Aus den Lösungen des Ferrochlorids und des Ferrosulfats fallen Laugen einen weißen Niederschlag von **Ferrihydroxyd**,  $\text{Fe(OH)}_2$ , das in der Luft durch Oxydation in braunes Ferrihydroxyd übergeht (Versuch).

Alkalikarbonatlösungen erzeugen in reinen Ferrosalzlösungen einen weißen Niederschlag von **Ferrokarbonat**,  $\text{FeCO}_3$ , das in der Natur als Spateisenstein vorkommt, in kohlendioxidgehaltigem Wasser etwas löslich ist (Stahlquellen und an feuchter Luft leicht in Ferrihydroxyd übergeht).

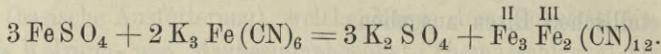


Amphibol

Gelbes Blutlaugensalz erzeugt in den Ferrosalzlösungen einen weißen, ziemlich rasch blau werdenden Niederschlag von **Kaliumferroferrocyanid** (Versuch):



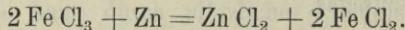
Rotes Blutlaugensalz erzeugt einen blauen Niederschlag von Turnbells Blau (Versuch):



Durch Oxydation der Ferrosalze mit Salpetersäure oder mit Kaliumchlorat entstehen die betreffenden Ferrisalze.

Das **Ferrichlorid**,  $\text{FeCl}_3$ , erhält man in Form von braunen, glänzenden Blättchen, wenn man Eisen im trockenen Chlorstrome erhitzt; es ist sehr hygroskopisch, zerfließt an feuchter Luft und ist in Wasser und Alkohol leicht löslich; bei  $100^\circ\text{C}$ . verflüchtigt es sich und sublimiert.

Man benutzt es vielfach als Reagens sowie als Blutstillungsmittel, weil es das Eiweiß des Blutes zum Gerinnen bringt. Beim Schütteln mit Stoffen, die Chlor aufnehmen können, z. B. Zink oder Stannochlorid, wird es zu Ferrochlorid reduziert:

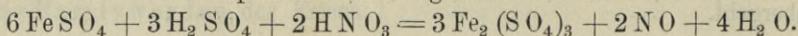


Laugen und Ammoniak erzeugen in Ferrichloridlösungen einen rostroten, flockigen Niederschlag von **Ferrihydroxyd**,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , das sich in Säuren leicht zum betreffenden Ferrisalz löst (Versuch); frisch gefällt, dient es als Gegenmittel bei Arsenvergiftungen.

Beim Erhitzen verwandelt sich das Ferrihydroxyd unter Wasserabgabe in **Ferrioxyd**,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , ein rotbraunes Pulver, das in Säuren schwer löslich ist, sich im kristallinen und dichten Zustande in der Natur als Roteisenstein mit seinen Abarten als Eisenglanz, Eisenglimmer, roter Glaskopf, Rötel usw. vorfindet und bei der Fabrikation der Nordhäuser Schwefelsäure als Nebenprodukt erhalten wird.

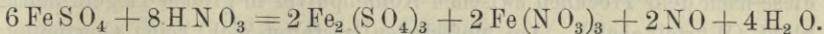
Aus dem Ferrioxyd kann durch Reduktion mittels Kohlenmonoxyds oder Wasserstoffs das **Ferrooxyd**,  $\text{FeO}$ , erhalten werden, wenn man die Temperatur nicht bis zur dunklen Rotglut steigert; es bildet ein schwarzes Pulver, das schon beim gelinden Erhitzen an der Luft in Ferrioxyd übergeht.

Das **Ferrisulfat**,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ , entsteht beim Auflösen von Ferrioxyd oder Ferrihydroxyd in Schwefelsäure und durch Oxydation des Ferrosulfats durch Salpetersäure bei Gegenwart von freier Schwefelsäure:



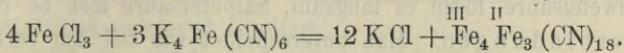
*Chinin Tinte. zu machen beim Schreiben*

Wenn keine freie Schwefelsäure vorhanden ist, so entsteht neben Ferrisulfat auch Ferrinitrat:

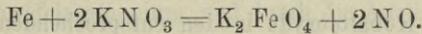


Beim Abdampfen der Lösung erhält man ein gelblichweißes, zerfließliches Pulver. Mit den Alkalisulfaten bildet es die Eisenalaune,  $\text{KFe}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$ , usw.

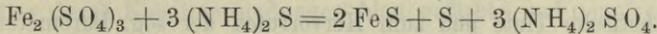
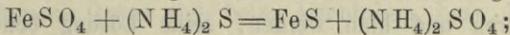
Gelbes Blutlaugensalz erzeugt in den Lösungen der Ferrisalze einen blauen Niederschlag von **Berlinerblau** (Versuch):



**Eisensäure.** Den Manganaten und Chromaten entsprechen die Ferrate, d. s. die Salze der im freien Zustande nicht bekannten Eisensäure. Das Kaliumferrat erhält man, wenn man ein Gemenge von Eisenfeile und Salpeter schmelzt:



Nachweis des Eisens. Schwefelammonium erzeugt in Ferro- und Ferrisalzlösungen einen schwarzen Niederschlag von Ferrosulfid und zwar in den letztgenannten unter Ausscheidung von Schwefel:



Zur Unterscheidung zwischen einer löslichen Ferro- und Ferriverbindung benutzt man das rote Blutlaugensalz, das bekanntermaßen in Ferrisalzlösungen keinen, in Ferrosalzlösungen einen blauen Niederschlag erzeugt (Turnbells Blau).

**Probe** Die Phosphorsalzperle wird sowohl von Ferro- als Ferriverbindungen in der Oxydationsflamme gelb bis dunkelrot gefärbt, welche Färbung beim Erkalten immer heller wird, ja nahezu verschwindet, während die Perle in der Reduktionsflamme grün bis farblos erscheint.

## 2. Kobalt; Co = 58.56.

**Vorkommen.** Das Kobalt kommt nur in Verbindungen vor, unter denen besonders der Kobaltkies,  $\text{Co}_3\text{S}_4$ , der Speiskobalt,  $\text{CoAs}_2$ , und der Glanzkobalt,  $\text{CoS}_2 \cdot \text{CoAs}_2$ , zu erwähnen sind, die außerdem noch immer die Elemente Eisen, Mangan, Nickel, Blei, Kupfer und Wismut enthalten. Aus diesem Umstande erhellt sofort, daß die Gewinnung des Kobalts ziemlich umständlich ist; sie besteht der Hauptsache nach darin, daß man die Erze durch Rösten vom Schwefel und Arsen befreit, die erhaltenen Metalloxyde in Salze überführt und aus diesen durch geeignete Reagenzien die Metalle von einander trennt. Das Metall Kobalt selbst gewinnt man durch Erhitzen des Oxyds in einem trockenen Wasserstoffstrome als graues Pulver, oder indem man

*Bräunliche  
Lösung  
Hier wie in Probe  
Farbe  
Lösung hier  
gelb / mit  
farblos  
Oxydation / Reduktion  
flammen  
grün  
wenn sehr  
viel Eisen  
heller  
kalt  
gelb*

das Oxyd mit Mehl zu einem Teig knetet, in kleine Würfel formt und diese nach dem Trocknen zwischen Kohlenpulver in großen Tiegeln heftig glüht (Würfelkobalt). Am einfachsten gestaltet sich seine Gewinnung nach dem Goldschmidtschen Verfahren mittels Aluminiumpulvers.

**Eigenschaften.** Das Metall Kobalt hat eine rötlichgraue Farbe, ist etwas leichtflüssiger als Eisen, hämmerbar, zähe und schwach magnetisch; sein spez. Gew. beträgt im Mittel 8.7 g; verdünnte Salz- und Schwefelsäure lösen es langsam, Salpetersäure löst es rasch auf.

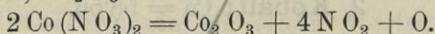
**Verbindungen.** Man unterscheidet wie bei den vorhergehenden Elementen zwei Reihen von Verbindungen, nämlich Kobalto- und Kobaltverbindungen; die Kobaltverbindungen sind weniger beständig als die Kobaltoverbindungen und gehen leicht in diese über.

Die Kobaltosalze erhält man durch Auflösen des Metalls Kobalt oder des Kobaltooxyds in den entsprechenden Säuren und Abdampfen der Lösung.

Das **Kobaltchlorid**,  $\text{Co Cl}_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ , kristallisiert aus seiner Lösung in roten, monoklinen Säulen, die beim Erhitzen das Kristallwasser verlieren und blau werden; seine Lösung benutzt man als sympathetische Tinte und zum Hervorrufen der sog. Barometerblumen (Versuch).

Das **Kobaltonitrat**,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2 \text{O}$ , wird auch durch Auskristallisieren aus seiner Lösung in roten Prismen, die sehr hygroskopisch sind, gewonnen; seine Lösung wird als Kobaltsolution zum Nachweis von Magnesium, Zink und Aluminium auf trockenem Wege verwendet.

Beim Erhitzen verliert es zuerst sein Kristallwasser, wird blau und verwandelt sich beim gelinden Glühen in ein dunkelbraunes Pulver, das **Kobaltioxyd**,  $\text{Co}_2 \text{O}_3$ :



Erhitzt man dieses unter Luftzutritt stärker, so verwandelt es sich in ein schwarzes Pulver von **Kobalto-Kobaltioxyd**,  $\text{Co}_3 \text{O}_4$ .

Das **Kobaltosulfat**,  $\text{CoSO}_4 + 7 \text{H}_2 \text{O}$ , auch aus seiner Lösung durch Kristallisation erhältlich, ist mit dem Eisenvitriol isomorph, hat eine braunrote Farbe und bildet mit den Alkalisulfaten Doppelsalze mit 6 Mol. Kristallwasser.

Aus den Lösungen der Kobaltosalze fallen Laugen einen blauen Niederschlag von basischem Salz, das beim Kochen in ein kristallinisches, rosenrotes Pulver von **Kobaltohydroxyd**,  $\text{Co}(\text{OH})_2$ , übergeht (Versuch). Auch durch Ammoniak kann man es in gleicher Weise erhalten; allein in einem Überschuß von Ammoniak löst es sich

*Kobalts reb.  
im Wasser  
lösen*



*Selbst...*

mit bräunlicher Farbe zu den Kobaltaminsalzen, d. s. Verbindungen von Kobaltisalzen mit Ammoniak von verschiedener Zusammensetzung, z. B.  $2 \text{Co Cl}_3 + 6 \text{N H}_3$  (Versuch).

Chlorammonium verhindert die Fällung und es entsteht bloß eine rötliche oder bräunliche Färbung.

Das Kobaltohydroxyd verwandelt sich durch gelindes Glühen bei Luftabschluß unter Wasserverlust in ein grünlichbraunes Pulver, das **Kobaltoxyd**,  $\text{Co O}$ , das bei stärkerem Erhitzen unter Luftzutritt sich zu Kobaltokobaltioxyd oxydiert.

Das **Kobaltosulfid**,  $\text{Co S}$ , erhält man als einen schwarzen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag aus den Kobaltosalzlösungen durch Schwefelammonium (Versuch).

Nachweis des Kobalts. Außer durch die oben geschilderte Reaktion mit Schwefelammonium und durch die Ausfällung von pfirsichblütenrotem basischem Kobaltokarbonat durch kohlen saure Alkalien aus Kobaltosalzlösungen sind die Kobaltverbindungen leicht durch die Blaufärbung der Phosphorsalzperle zu erkennen. (Thénards Blau und Rinnmans Grüns sieh beim Aluminium, bezw. Zink!)

Das durch Kobaltverbindungen blau gefärbte und gepulverte Glas kommt als **Smalte** in den Handel und wird häufig als Farbe in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

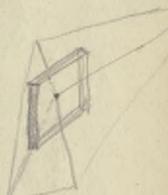
### 3. Nickel; Ni = 58.3.

Vorkommen. Das Nickel kommt als steter Begleiter des Kobalts in den Kobalterzen sowie, an Schwefel oder Arsen gebunden, neben anderen Metallen in den Nickelerzen vor, unter denen besonders der Rotnickelkies,  $\text{Ni}_2 \text{As}_2$ , der Nickelkies,  $\text{Ni S}$ , und der Weißnickelkies,  $\text{NiAs}_2$ , zu erwähnen sind. Nur der von Garnier in Neukaledonien aufgefundene Garnierit, ein wasserhaltiges Nickelmagnesiumsilikat, ist kobaltfrei.

Gewinnung. Die Gewinnung des Metalls Nickel gestaltet sich aus den schwefel- und arsenhaltigen Erzen sehr umständlich, während der Garnierit nur einer Art von Hochofenprozeß unterworfen werden muß; aus diesem Grunde sowie durch den Umstand, daß der Garnierit in Neukaledonien in großen Massen vorkommt, hat sich die Nickelindustrie seit der Auffindung dieses Minerals außerordentlich entwickelt.

Eigenschaften. Das Nickel hat eine silberähnliche Farbe mit einem Stich ins Gelbe und starken Glanz, ist fester als Kupfer, fast so dehnbar wie dieses und wie Eisen schweißbar; sein spez. Gew. beträgt 8.9 g, sein Schmelzpunkt liegt zwischen  $1390^\circ$  und  $1420^\circ \text{C}$ .

*Kobalt  
vorkommt  
mit einem  
schwarzen  
oder grünem  
Niederschlag*



*Nickelblau*

*Nickelammonium*

und wechselt mit dem Gehalte an Kohlenstoff; an der Luft bleibt es ziemlich unveränderlich, weshalb man eiserne Gegenstände vernickelt. Von verdünnter Salpetersäure wird es rasch, von verdünnter Salz- und Schwefelsäure nur langsam gelöst; beim Eintauchen in konzentrierte Salpetersäure wird es wie das Eisen passiv. ✕

**Verwendung.** Man verwendet es zur galvanischen Vernickelung, zur Darstellung hübscher Legierungen, z. B. mit Kupfer und Zink zu Neusilber, mit Kupfer zu Münzen u. dgl. m., wie auch für sich allein zu Münzen (10 und 20 Hellerstücke) und zur Darstellung von Nippsachen, Tiegeln und Schalen. Chinasilber ist oberflächlich galvanisch versilbertes Neusilber.

**Verbindungen.** Die Nickelverbindungen entsprechen in ihrer Zusammensetzung den Kobaltverbindungen, werden wie diese dargestellt und zeichnen sich im wasserhaltigen Zustande meistens durch eine grüne, im wasserfreien durch eine gelbe Farbe aus.

Besonders wichtig ist das **Nickel-Ammoniumsulfat**,  $\text{NiSO}_4 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ , das aus dem Nickelsulfat,  $\text{NiSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ , auf Zusatz von Ammoniumsulfat entsteht und hauptsächlich bei der galvanischen Vernickelung verwendet wird.

Die Nickelsalzlösungen geben mit Laugen und Ammoniak einen apfelgrünen Niederschlag von **Nickelhydroxydul**,  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , das in Ammoniak mit blauer Farbe löslich ist und beim Kochen sich daraus als grünes Kristallpulver ausscheidet (Versuch), beim Glühen verwandelt es sich in ein grünes Pulver von **Nickeloxydul**,  $\text{NiO}$ .

**Nachweis des Nickels.** Alkalikarbonate erzeugen in Nickelsalzlösungen einen hellgrünen Niederschlag von basischem Nickelkarbonat von veränderlicher Zusammensetzung (Versuch); Schwefelammonium erzeugt einen schwarzen, in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von Nickelsulfid,  $\text{NiS}$  (Versuch).

Die Phosphorsalzperle wird von Nickelverbindungen in der Hitze rötlich bis rotbraun gefärbt, welche Färbung beim Erkalten ins Gelbe bis Gelbrote übergeht.

Welche Wertigkeit zeigen die drei Elemente **Eisen**, **Kobalt** und **Nickel**? Welchen Unterschied zeigen die Ferroverbindungen gegenüber den Kobalto- und Nickelverbindungen? Inwiefern können diese Elemente mit den Elementen der Magnesiumgruppe verglichen werden? Inwiefern gleichen ihre Verbindungen jenen der Elemente aus der Chrom- und Mangangruppe?

## 11. Gruppe: Metalle der Platingruppe.

Sie wird von den Elementen Platin, Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium gebildet, die sich durch ein hohes spezifisches Gewicht und durch einen hohen Schmelzpunkt auszeichnen und nur in Königswasser löslich sind.

### 1. Platin; Pt = 193.3.

Vorkommen. Das Platin findet sich im sog. Platinerz, einer Legierung von Platin und geringen Mengen von Iridium, Osmium, Palladium, Rhodium und Ruthenium nebst Eisen, Kupfer und Gold und zwar in Form von Körnchen oder Blättchen, seltener in größeren Klumpen im Sande der Flüsse Südamerikas und des Urals.

Gewinnung. <sup>(Nimm Gulden Brasilien)</sup> Zur Gewinnung des Platins wird zunächst der platinhaltige Sand gewaschen und behufs Entfernung des Goldes einem Amalgamationsprozesse unterworfen. Das hiedurch erhaltene Rohplatin wird gegläht, dann mit Salzsäure und nachher mit Königswasser behandelt; die filtrierte Lösung wird mit Salmiak versetzt, wodurch ein gelber Niederschlag von Ammoniumplatinchlorid,  $2\text{NH}_4\text{Cl} \cdot \text{PtCl}_4$ , entsteht, das beim Glühen den porösen Platinschwamm liefert, der in Eisenformen zusammengeschweißt wird; das so gewonnene Platin enthält stets noch Iridium, das ihm eine größere Widerstandsfähigkeit gegen chemische und mechanische Einflüsse verleiht.

Eigenschaften und Verwendung. Das Platin ist ein grauweißes, stark glänzendes Metall vom spez. Gew. 21.3 g, das eine ziemlich große Härte und eine sehr große Festigkeit besitzt, die der des Schmiedeeisens nahezu gleichkommt, wie auch seine Geschmeidigkeit jener des Kupfers nahe steht; es schmilzt bei  $1775^\circ\text{C}$ . (Knallgasgebläse), ist bei heller Weißglut schweißbar und wird außer von heißem Königswasser von keiner Säure gelöst; von schmelzenden Alkalien und geschmolzenem Salpeter wird es stark angegriffen und bildet beim Erhitzen mit Metallen oder deren leicht reduzierbaren Oxyden leicht schmelzbare Legierungen, so wie es sich auch beim Erhitzen mit Phosphor und Arsen verbindet. Im geschmolzenen und im fein verteilten Zustande besitzt es die Fähigkeit, große Mengen eines gasförmigen Stoffes an seiner Oberfläche zu verdichten, und gibt dadurch manchmal die Veranlassung zu einer chemischen Vereinigung der betreffenden Stoffe. Wegen seiner großen Widerstandsfähigkeit gegen Hitze und Chemikalien sowie wegen seiner Festigkeit eignet es sich ganz besonders zur Anfertigung von chemischen Geräten in Form von Tiegeln,



Schalen, Retorten, Blechen und Drähten. Auch benutzt man es auf Grund der Tatsache, daß sein Ausdehnungskoeffizient mit dem des Glases nahezu übereinstimmt, dazu, um elektrische Leitungen luftdicht durch Glas führen zu können (Anwendung bei der Erzeugung elektrischer Glühlampen).

Verbindungen. In seinen Verbindungen zeigt es die größte Ähnlichkeit mit dem Zinn, indem es zwei- und vierwertig auftritt.

Zunächst stellt man durch Auflösen von Platin in Königswasser das **Wasserstoffplatinchlorid**,  $H_2 Pt Cl_6$ , dar, das durch Abdampfen als eine rotbraune, sehr hygroskopische Masse mit 6 Mol. Wasser erhalten wird, die mit den Alkalichloriden Doppelverbindungen, z. B.  $K_2 Pt Cl_6$ , bildet (Versuch), von denen das Ammoniumplatinchlorid,  $(NH_4)_2 Pt Cl_6$ , beim Erhitzen in Chlorammonium, Chlor und fein verteiltes Platin — Platinschwamm — zerfällt.

Kocht man Wasserstoffplatinchloridlösung einige Zeit mit Natronlauge und gibt dann Essigsäure hinzu, so entsteht ein rostbrauner Niederschlag von **Platinhydroxyd**,  $Pt(OH)_4$ , das sich in Natronlauge und verdünnten Säuren löst, daher sich wie eine Säure und eine Base verhält (Versuch).

Erhitzt man Wasserstoffplatinchlorid bis auf  $300^\circ C$ , so entweicht Salzsäure und Chlor und es bleibt ein olivengrünes Pulver von Platinchlorür,  $Pt Cl_2$ , zurück, das in Wasser unlöslich ist und bei stärkerem Erhitzen in Platin und Chlor zerfällt. Beim Erwärmen mit Laugen verwandelt sich Platinchlorür in Platinhydroxydul,  $Pt(OH)_2$ , das ein schwarzes Pulver bildet und beim vorsichtigen Erhitzen unter Wasserverlust graues **Platinoxydul**,  $PtO$ , gibt.

Das Platinchlorür löst sich in Cyankalium zu Platincyankalium,  $K_2 Pt(CN)_4$ , und kristallisiert beim Verdunsten der Lösung in gelben Prismen, die eine schöne blaue Fluoreszenz zeigen.

Die fünf anderen Metalle dieser Gruppe lassen sich in zwei Reihen zusammenstellen; in die eine Reihe gehören Rhodium, Iridium und Palladium, die sich beim Erhitzen mit Sauerstoff zum betreffenden Oxyd vereinigen, das beim Erhitzen über Rotglut wieder in seine Bestandteile zerfällt; in die andere Reihe gehören Ruthenium und Osmium, die sich beim Erhitzen mit Sauerstoff zu Oxyden vereinigen, die ohne Zersetzung leicht verflüchtigt werden können.

*Pt Cl<sub>2</sub> H<sub>2</sub>*  
*Pt Cl<sub>2</sub> Cl<sub>2</sub>*  
*Pt Cl<sub>2</sub> + 2 HCl*  
*H<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub>*  
*K<sub>2</sub> Pt Cl<sub>6</sub>*

*N*

*Erste Farbe gelb*  
*zweite*  
*flüchtig*  
*und andere*  
*mit*  
 BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA  
 KRAKÓW  
*des zoologie.*

B.

# Inhaltsverzeichnis.

A.	Seite		Seite
Absorptionsspektrum . . . . .	126	Ammonium . . . . .	45
Abtreiben . . . . .	150	Ammoniumalaun . . . . .	158
Additionsprozesse . . . . .	5	Ammoniumchlorid . . . . .	45
Adjektivisches Färben . . . . .	159	Ammoniumhydrokarbonat . . . . .	46
Affinität . . . . .	10	Ammoniumhydroxyd . . . . .	43
Alaune . . . . .	158	Ammoniumhydrosulfid . . . . .	77
Alaunstein . . . . .	119	Ammoniumkarbonat . . . . .	46
Alkalialuminat . . . . .	159	Ammoniumnitrat . . . . .	41 u. 45
Alkaliurat . . . . .	155	Ammoniumplatinchlorid . . . . .	194
Alkalimanganat . . . . .	178	Ammoniumstannichlorid . . . . .	165
Alkalimetalle . . . . .	111	Ammoniumsulfat . . . . .	42 u. 45
Alkalimetaplumbat . . . . .	168	Ammoniumsulfid . . . . .	77
Alkalipermanganat . . . . .	178	Ammoniumsulfarsenit . . . . .	96
Alkaliplumbit . . . . .	168	Ammoniumsulfostannat . . . . .	165
Allotropie . . . . .	19	Analyse . . . . .	1
Allotroper Zustand . . . . .	19, 47 u. 75	Anhydrit . . . . .	130
Aluminate . . . . .	159	Anhydrosäuren . . . . .	86
Aluminium . . . . .	156	Anion . . . . .	14
Aluminiumbronze . . . . .	158	Anlassen . . . . .	186
Aluminiumchlorid . . . . .	159	Anode . . . . .	14
Aluminiumgruppe . . . . .	156	Anthrazit . . . . .	46 u. 49
Aluminiumhydroxyd . . . . .	159	Antichlor . . . . .	117
Aluminiumoxyd . . . . .	159	Antimon . . . . .	98
Aluminiumsilikate . . . . .	160	Antimonglanz . . . . .	98
Aluminiumsulfat . . . . .	158	Antimonium crudum . . . . .	98
Amalgam . . . . .	110 u. 141	Antimonoxyd . . . . .	99
Amalgamationsverfahren . . . . .	149	Antimonpentachlorid . . . . .	100
Ammoniak . . . . .	42	Antimonpentasulfid . . . . .	100
Ammoniak sodaprozeß . . . . .	114	Antimonpentoxyd . . . . .	99

	Seite		Seite
Antimonsäureanhydrid . . . . .	99	Aurylhydroxyd . . . . .	155
Antimonsäure . . . . .	99	Aussaigern . . . . .	170
Antimonspiegel . . . . .	100	Avogadrosche Hypothese . . . . .	9
Antimontrichlorid . . . . .	99	Azetylen . . . . .	128
Antimontrisulfid . . . . .	100		
Antimonylchlorid . . . . .	99	<b>B.</b>	
Antimonwasserstoff . . . . .	100	Backkohle . . . . .	49
Anziehungskraft, chemische . . . . .	10	Baryt . . . . .	131
Apatit . . . . .	87 u. 129	Barytwasser . . . . .	132
Äquivalentgewicht . . . . .	15	Baryum . . . . .	131
Aragonit . . . . .	129	Baryumchlorat . . . . .	70
Argon . . . . .	30	Baryumchlorid . . . . .	132
Arsen . . . . .	93	Baryumhydroxyd . . . . .	132
Arsenate . . . . .	95	Baryumnitrat . . . . .	132
Arsendisulfid . . . . .	93 u. 94	Baryumoxyd . . . . .	17 u. 132
Arsenglas . . . . .	94	Baryumsulfat . . . . .	82 u. 132
Arsenige Säure . . . . .	94	Baryumsulfid . . . . .	132
Arsenite . . . . .	94	Baryumsuperoxyd . . . . .	17 u. 132
Arsenkies . . . . .	93	Base . . . . .	29
Arsenpentajodid . . . . .	97	Basenbildende Oxyde . . . . .	28
Arsenpentoxyd . . . . .	95	Basisches Bleichromat . . . . .	169
Arsensäure . . . . .	95	Basisches Bleikarbonat . . . . .	169
Arsenspiegel . . . . .	98	Basisches Ferrisulfat . . . . .	187
Arsentribromid . . . . .	97	Basisches Kuprikarbonat . . . . .	148
Arsentrichlorid . . . . .	97	Basisches Magnesiumkarbonat . . . . .	138
Arsentrijodid . . . . .	97	Basisches Nickelkarbonat . . . . .	192
Arsentrioxyd . . . . .	94	Basisches Salz . . . . .	29
Arsentrisulfid . . . . .	93 u. 95	Beize . . . . .	164
Arsenwasserstoff . . . . .	97	Berggold . . . . .	153
Arsin . . . . .	97	Berlinerblau . . . . .	189
Atmosphärische Luft . . . . .	30	Beryll . . . . .	136
Atmung . . . . .	25	Beryllium . . . . .	136
Atom . . . . .	6	Bessemervverfahren . . . . .	185
Atomgewicht . . . . .	10	Beton . . . . .	128
Ätzammoniak . . . . .	43	Bikarbonate . . . . .	59
Ätzkali . . . . .	120	Bittererde . . . . .	137
Ätzkalk . . . . .	127	Bittersalz . . . . .	136
Ätznatron . . . . .	115	Bitterwasser . . . . .	22 u. 137
Ätzsublimat . . . . .	144	Blattsilber . . . . .	151
Aufschließen . . . . .	103	Blättererz . . . . .	84
Aurichlorid . . . . .	155	Blei . . . . .	166
Aurihydroxyd . . . . .	155	Bleibaum . . . . .	167
Aurioxid . . . . .	155	Bleibromid . . . . .	169
Auripigment . . . . .	95	Bleichlaugen . . . . .	69
Auriverbindungen . . . . .	155	Bleichlorid . . . . .	168
Auroaurisulfid . . . . .	155	Bleichromat . . . . .	169
Auroverbindungen . . . . .	155		

	Seite		Seite
Bleigelb . . . . .	169	Cäsiumalaun . . . . .	158
Bleiglanz . . . . .	166	Chamotte . . . . .	162
Bleiglas . . . . .	135	Chemische Anziehungskraft . . . . .	10
Bleiglätte . . . . .	167	Chemische Formeln . . . . .	10
Bleigruppe . . . . .	163	Chemische Gleichungen . . . . .	11
Bleihydroxyd . . . . .	168	Chemische Prozesse . . . . .	4
Bleijodid . . . . .	169	Chemische Verbindungen . . . . .	2 u. 4
Bleikammern . . . . .	82	Chilesalpeter . . . . .	35
Bleinitrat . . . . .	168	Chinasilber . . . . .	192
Bleioxyd . . . . .	167	Chlor . . . . .	63 u. 67
Bleiplumbat . . . . .	168	Chlorate . . . . .	69
Bleisuboxyd . . . . .	167	Chlorextraktionsverfahren . . . . .	154
Bleisulfat . . . . .	167 u. 169	Chloride . . . . .	66
Bleisulfid . . . . .	169	Chlorkalk . . . . .	69
Bleisuperoxyd . . . . .	168	Chlorknallgas . . . . .	64
Bleivitriol . . . . .	166	Chlorsäure . . . . .	70
Bleiweiß . . . . .	169	Chlorschwefel . . . . .	78
Blenden . . . . .	74	Chlorwasser . . . . .	67
Böhmisches Glas . . . . .	134	Chlorwasserstoffsäure . . . . .	63
Bor . . . . .	84	Chrom . . . . .	171
Borax . . . . .	84 u. 112	Chromate . . . . .	172
Boraxglas . . . . .	112	Chromeisenstein . . . . .	171
Bordiamant . . . . .	87	Chromgelb . . . . .	173
Borgruppe . . . . .	84	Chromgruppe . . . . .	171
Borkristalle . . . . .	87	Chromchlorid . . . . .	173
Borsäure . . . . .	85	Chromhydroxyd . . . . .	173
Bortrioxyd . . . . .	86	Chromioxyd . . . . .	174
Boyle-Mariottesches Gesetz . . . . .	7 u. 8	Chromverbindungen . . . . .	172
Braunbleierz . . . . .	166	Chromverbindungen . . . . .	172
Brauneisenstein . . . . .	180	Chromrot . . . . .	173
Braunit . . . . .	176	Chromtrioxyd . . . . .	173
Braunkohle . . . . .	49	Ölestin . . . . .	131
Braunstein . . . . .	176	Crownglas . . . . .	134
Britanniametall . . . . .	164	Cyanverfahren . . . . .	154
Brom . . . . .	71		
Bromide . . . . .	72	<b>D.</b>	
Bromkalium . . . . .	123	Dekantation . . . . .	70
Bromwasser . . . . .	71	Dewar-Weinholdsche Gefäße . . . . .	31
Bromwasserstoff . . . . .	71	Dialyse . . . . .	102
Bronze . . . . .	147	Diamant . . . . .	47
		Diaspor . . . . .	159
<b>C.</b>		Dichromate . . . . .	172
Calcaroni . . . . .	74	Dihydrophosphate . . . . .	91
Caliche . . . . .	112	Dikieselsäure . . . . .	103
Carbonium . . . . .	46	Dissoziation . . . . .	45
Carnallit . . . . .	12, 119, 136 u. 137	Dolomit . . . . .	136
Cäsium . . . . .	123	Doppelsalze . . . . .	117

	Seite		Seite
Druckregler . . . . .	51	Feroverbindungen . . . . .	187
Dulong-Petitsches Gesetz . . . . .	106	Fettgas . . . . .	53
<b>E.</b>		Feuerlöschdosen . . . . .	79
Edelmetalle . . . . .	110	Feuerträger . . . . .	24
Edler Galmei . . . . .	138	Feuervergoldung . . . . .	154
Einfache Körper . . . . .	2	Fixieren . . . . .	152
Eisen . . . . .	180	Fixiernatron . . . . .	83
Eisenauna . . . . .	189	Flamme . . . . .	54
Eisengruppe . . . . .	180	Flammentemperatur . . . . .	57
Eisenkaliaun . . . . .	158	Fliegenstein . . . . .	93
Eisenkies . . . . .	180	Flintenschrot . . . . .	167
Eisennatriumalaun . . . . .	158	Flintglas . . . . .	135
Eisensäuerlinge . . . . .	22	Flugstaubkanal . . . . .	82
Eisenvitriol . . . . .	187	Fluor . . . . .	61
Elektrolyse . . . . .	13	Fluorwasserstoff . . . . .	61
Elektrolyse des Ammoniaks . . . . .	44	Flußsäure . . . . .	62
Elektrolyse der Salzsäure . . . . .	64	Flußsäuregas . . . . .	61
Elektrolyse des Wassers . . . . .	13	Flußspat . . . . .	61
Elektrum . . . . .	153	Flußstahl . . . . .	186
Element . . . . .	2	Formen . . . . .	181
Email . . . . .	135	Fraunhofersche Linien . . . . .	124
Empirische Formeln . . . . .	11	Frischblei . . . . .	167
Entwickler . . . . .	152	Frischprozeß . . . . .	184
Entzündungstemperatur . . . . .	24 u. 57	<b>G.</b>	
Erdalkalimetalle . . . . .	126	Gallium . . . . .	156
Exhaustor . . . . .	51	Galvanische Vergoldung . . . . .	154
Exponieren . . . . .	152	Gasglühlicht . . . . .	57
Exsikkatoren . . . . .	82	Gaskohle . . . . .	49
<b>F.</b>		Gasuhr . . . . .	51
Fahlerze . . . . .	149	Gaswasser . . . . .	42 u. 51
Fayence . . . . .	161	Gay-Lussacsches Gesetz . . . . .	7
Feldspate . . . . .	156	Gay-Lussac-Turm . . . . .	82
Ferrichlorid . . . . .	188	Gebrannter Gips . . . . .	130
Ferrihydroxyd . . . . .	188	Gebrannte Magnesia . . . . .	137
Ferrioxyd . . . . .	188	Gefärbtes Glas . . . . .	135
Ferrisalze . . . . .	188	Gegenstromprinzip . . . . .	32
Ferrisulfat . . . . .	188	Gelbbleierz . . . . .	166
Ferriverbindungen . . . . .	187	Gelbes Blutlaugensalz . . . . .	188
Ferrochlorid . . . . .	187	Gemenge . . . . .	2 u. 4
Ferrihydroxyd . . . . .	187	Germanium . . . . .	163
Ferrokarbonat . . . . .	187	Gestell . . . . .	181
Ferrioxyd . . . . .	188	Gicht . . . . .	181
Ferrosalze . . . . .	187	Giftkanäle . . . . .	94
Ferrosulfat . . . . .	187	Gips . . . . .	130
Ferrosulfid . . . . .	187	Gipsmehl . . . . .	130
		Gipswasser . . . . .	131

	Seite		Seite
Glanze . . . . .	74		
Glanz kobalt . . . . .	189		
Glasfabrikation . . . . .	133		
Glätte . . . . .	150 u. 167		
Glaubersalz . . . . .	113		
Glimmerarten . . . . .	156		
Gloverturm . . . . .	82		
Gold . . . . .	153		
Goldamalgam . . . . .	153		
Goldchlorid . . . . .	155		
Goldgewinnung . . . . .	153		
Goldlegierungen . . . . .	154		
Goldmünzen . . . . .	154		
Goldpurpur . . . . .	155		
Goldwaschen . . . . .	153		
Graphit . . . . .	48		
Graphitsäure . . . . .	48		
Grauspießglanzerz . . . . .	98		
Grundstoffe . . . . .	2		
Grünbleierz . . . . .	166		
Guß Eisen . . . . .	183		
		<b>H.</b>	
Halogene . . . . .	61		
Hartes Wasser . . . . .	130		
Hausmannit . . . . .	176		
Heizflamme . . . . .	15 u. 54		
Herd . . . . .	181		
Hexakieselsäure . . . . .	103		
Hirschhornsalz . . . . .	46		
Hochofen . . . . .	180		
Höllenstein . . . . .	151		
Holzkohle . . . . .	49		
Hornblei . . . . .	168		
Hornsilber . . . . .	151		
Hüttenrauch . . . . .	94		
Hydrargyllit . . . . .	159		
Hydraulik . . . . .	50		
Hydraulischer Kalk . . . . .	128		
Hydrogenium . . . . .	12		
Hydrokarbonate . . . . .	59		
Hydrophosphate . . . . .	91		
Hydrosulfyl . . . . .	77		
Hydroxyl . . . . .	28		
Hypochlorite . . . . .	69		
		<b>I.</b>	
		Indifferente Oxyde . . . . .	28
		Indium . . . . .	156
		Iridium . . . . .	193
		<b>J.</b>	
		Javellesche Lauge . . . . .	69
		Jod . . . . .	72
		Jodide . . . . .	73
		Jodkalium . . . . .	123
		Jodtinktur . . . . .	73
		Jodwasserstoff . . . . .	73
		<b>K.</b>	
		Kadmium . . . . .	140
		Kadmiumhydroxyd . . . . .	141
		Kadmiumoxyd . . . . .	140
		Kadmiumsulfat . . . . .	140
		Kadmiumsulfid . . . . .	141
		Kainit . . . . .	119
		Kalilauge . . . . .	121
		Kalium . . . . .	119
		Kaliumaluminiumalaun . . . . .	158
		Kaliumbleisilikat . . . . .	135
		Kaliumchlorat . . . . .	70 u. 121
		Kaliumchlorid . . . . .	119
		Kaliumchromalaun . . . . .	173
		Kaliumchromat . . . . .	172
		Kaliumfeldspat . . . . .	119
		Kaliumglas . . . . .	134
		Kaliumglimmer . . . . .	119
		Kaliumgoldeyanür . . . . .	155
		Kaliumhydroxyd . . . . .	120
		Kaliumhydrosulfid . . . . .	121
		Kaliumkalziumsilikat . . . . .	134
		Kaliumkarbonat . . . . .	119
		Kaliumnitrat . . . . .	122
		Kaliumpermanganat . . . . .	179
		Kaliumplatinchlorid . . . . .	123
		Kaliumsulfat . . . . .	119
		Kaliumwasserglas . . . . .	102
		Kalkbrei . . . . .	127
		Kalkglas . . . . .	134
		Kalkmilch . . . . .	127
		Kalkspat . . . . .	129

	Seite		Seite
Kalkstein . . . . .	126	Kobaltochlorid . . . . .	190
Kalkwasser . . . . .	127	Kobaltohydroxyd . . . . .	190
Kalomel . . . . .	143	Kobaltokobaltoxyd . . . . .	190
Kalorie . . . . .	53	Kobaltonitrat . . . . .	190
Kaltbrüchig . . . . .	184	Kobaltooxyd . . . . .	191
Kalte Vergoldung . . . . .	154	Kobaltosalze . . . . .	190
Kalzit . . . . .	129	Kobaltosulfat . . . . .	190
Kalzium . . . . .	126 u. 129	Kobaltosulfid . . . . .	191
Kalziumaluminat . . . . .	159	Kobaltverbindungen . . . . .	190
Kalziumchlorid . . . . .	128	Kobaltsolution . . . . .	190
Kalziumchromat . . . . .	172	Kochsalz . . . . .	111
Kalziumdihydrophosphat . . . . .	88	Kohlendioxyd . . . . .	57
Kalziumhydrokarbonat . . . . .	129	Kohlenmonoxyd . . . . .	60
Kalziumhydrophosphat . . . . .	129	Kohlenoxydhämoglobin . . . . .	61
Kalziumhydroxyd . . . . .	127	Kohlenoxydkalium . . . . .	120
Kalziumkarbid . . . . .	128	Kohlensack . . . . .	181
Kalziumkarbonat . . . . .	129	Kohlenstoff . . . . .	46
Kalziummetaphosphat . . . . .	88	Kohlung . . . . .	182
Kalziumnitrat . . . . .	129	Koks . . . . .	48
Kalziumphosphat . . . . .	87 u. 129	Kompressionspumpe . . . . .	32 u. 59
Kalziumsulfat . . . . .	130	Kondensator . . . . .	51
Kaolin . . . . .	156 u. 160	Kontaktverfahren . . . . .	82
Karbonados . . . . .	47	Konversionssalpeter . . . . .	122
Karbonate . . . . .	59	Königswasser . . . . .	66
Karbonylchlorid . . . . .	61	Korund . . . . .	156
Karborundum . . . . .	102	Kristallsoda . . . . .	114
Karburieren . . . . .	54	Kristallwasser . . . . .	112
Kassiterit . . . . .	163	Kritischer Druck . . . . .	15
Katalysator . . . . .	17	Kritische Temperatur . . . . .	15
Katalyse . . . . .	17	Kryolith . . . . .	61
Katalytisch . . . . .	17	Kühler . . . . .	51
Kathode . . . . .	14	Kupfer . . . . .	145
Kation . . . . .	14	Kupferglanz . . . . .	145
Kelp . . . . .	72	Kupfergruppe . . . . .	145
Kernschacht . . . . .	181	Kupferkies . . . . .	145
Kiese . . . . .	74	Kupferlasur . . . . .	145 u. 148
Kieselerde . . . . .	102	Kupfervitriol . . . . .	148
Kieselfluorwasserstoffsäure . . . . .	104	Kuprianhydroxyd . . . . .	148
Kieselgalmei . . . . .	138	Kuprichlorid . . . . .	147
Kieselsäureanhydrid . . . . .	103	Kuprihydroxyd . . . . .	148
Kieselzinkerz . . . . .	138	Kuprikarbonat, basisches . . . . .	148
Knallgold . . . . .	155	Kuprinitrat . . . . .	148
Kobalt . . . . .	189	Kuprioxyd . . . . .	147
Kobaltaminsalze . . . . .	191	Kuprisulfat . . . . .	148
Kobaltoxyd . . . . .	190	Kuprisulfid . . . . .	148
Kobaltverbindungen . . . . .	190	Kuprerverbindungen . . . . .	147
Kobaltkies . . . . .	189	Kuprochlorid . . . . .	147

	Seite		Seite
Kuprohydroxyd . . . . .	147	Manganisulfat . . . . .	178
Kuprooxyd . . . . .	147	Manganit . . . . .	176
Kuprosulfid . . . . .	147	Manganverbindungen . . . . .	177
Kuproverbindungen . . . . .	147	Manganochlorid . . . . .	177
		Manganohydroxyd . . . . .	177
<b>L.</b>		Manganokarbonat . . . . .	178
Labarraquesche Lauge . . . . .	69	Manganomanganioxyd . . . . .	178
Leblancscher Sodaprozeß . . . . .	114	Manganooxyd . . . . .	178
Legierung . . . . .	2, 4 u. 110	Manganosulfat . . . . .	177
Lehm . . . . .	156 u. 160	Manganosulfid . . . . .	178
Leichtmetalle . . . . .	110	Manganverbindungen . . . . .	177
Lettermetall . . . . .	167	Manganspat . . . . .	176
Leuchtflamme . . . . .	54	Mangansuperanhydroxyd . . . . .	178
Leuchtgasbereitung . . . . .	50	Mangan-superoxyd . . . . .	177
Lichtbildkunst . . . . .	152	Manganvitriol . . . . .	177
Lipowitzsches Metall . . . . .	170	Maremmen . . . . .	85
Lithium . . . . .	123	Mariottesches Gesetz . . . . .	8
Luftmörtel . . . . .	127	Marshscher Apparat . . . . .	98
Luftprüfung . . . . .	34	Martinprozeß . . . . .	186
Luftverflüssigung . . . . .	32	Massicot . . . . .	167
		Mendheimischer Kammerofen . . . . .	161
<b>M.</b>		Mennige . . . . .	168
Magisterium Bismuti . . . . .	171	Mergel . . . . .	160
Magnalium . . . . .	158	Merkintinte . . . . .	153
Magnesia alba . . . . .	138	Merkuriammoniumverbindungen . . . . .	144
Magnesit . . . . .	136	Merkurichlorid . . . . .	142 u. 144
Magnesium . . . . .	136	Merkurioxyd . . . . .	144
Magnesiumammoniumphosphat . . . . .	138	Merkurisulfid . . . . .	144
Magnesiumchlorid . . . . .	137	Merkurverbindungen . . . . .	142 u. 144
Magnesiumgruppe . . . . .	136	Merkuroammoniumchlorid . . . . .	143
Magnesiumhydroxyd . . . . .	137	Merkurochlorid . . . . .	143
Magnesiumoxyd . . . . .	137	Merkuronitrat . . . . .	142
Magnesiumphosphat . . . . .	138	Merkurooxyd . . . . .	143
Magnesiumsulfat . . . . .	137	Merkurosulfat . . . . .	142
Magneteisenstein . . . . .	180	Merkuroverbindungen . . . . .	142
Majolika . . . . .	162	Messen der Gase . . . . .	6
Malachit . . . . .	145 u. 148	Messing . . . . .	147
Mangan . . . . .	176	Metaantimonsäure . . . . .	99
Manganalaune . . . . .	178	Metaarsensäure . . . . .	95
Manganate . . . . .	177	Metaborsäure . . . . .	86
Manganglanz . . . . .	176	Metakieselsäure . . . . .	103
Mangangruppe . . . . .	176	Metalle . . . . .	2 u. 110
Manganheptoxyd . . . . .	179	Metallhydro-sulfide . . . . .	77
Manganhydroxyd . . . . .	177	Metalloide . . . . .	2 u. 12
Manganichlorid . . . . .	178	Metallsulfide . . . . .	77
Manganioxyd . . . . .	178	Metaphosphate . . . . .	92
		Metaphosphorsäure . . . . .	90 u. 91

	Seite		Seite
Metazinnsäure . . . . .	164	Negativ . . . . .	152
Mineralwasser . . . . .	22	Neusilber . . . . .	147 u. 192
Minium . . . . .	166	Nickel . . . . .	191
Molekül . . . . .	5	Nickelammoniumsulfat . . . . .	192
Molekulargewicht . . . . .	9	Nickelhydroxydul . . . . .	192
Moles . . . . .	6	Nickelkies . . . . .	191
Möller . . . . .	181	Nickeloxydul . . . . .	192
Molybdän . . . . .	174	Nickelsulfat . . . . .	192
Molybdänglanz . . . . .	174	Nickelsulfid . . . . .	192
Molybdänsaures Ammonium . . . . .	174	Niederschlagarbeit . . . . .	98
Molybdänsäure . . . . .	175	Nitrate . . . . .	37
Molybdäntrioxyd . . . . .	174	Nitrieren . . . . .	38
Muffelsäure . . . . .	113	Nitrite . . . . .	40
Multiple Proportionen . . . . .	27	Nitrogenium . . . . .	29
Musivgold . . . . .	165	Nitrogruppe . . . . .	38
Mutterlauge . . . . .	71	Normalelement . . . . .	15
<b>N.</b>		<b>O.</b>	
Natrium . . . . .	111	Ölgas . . . . .	53
Natriumalaun . . . . .	158	Orthokieselsäure . . . . .	102
Natriumammoniumhydrophos- phat . . . . .	117	Orthophosphorsäure . . . . .	90
Natriumarsenid . . . . .	97	Osmium . . . . .	193
Natriumbromid . . . . .	116	Oxydation . . . . .	18
Natriumchlorid . . . . .	63 u. 111	Oxydationsflamme . . . . .	57
Natriumglas . . . . .	134	Oxydationsarbeit . . . . .	166
Natriumhydrokarbonat . . . . .	115	Oxyde . . . . .	18 u. 27
Natriumhydrophosphat . . . . .	116	Oxygenium . . . . .	16
Natriumhydrogensulfat . . . . .	113	Oxyhämoglobin . . . . .	61
Natriumhydroxyd . . . . .	115	Oxysäuren . . . . .	28
Natriumjodid . . . . .	116	Ozon . . . . .	18
Natriumkalziumsilikat . . . . .	134	Ozonröhre . . . . .	18
Natriumkarbonat . . . . .	114	<b>P.</b>	
Natriummetaphosphat . . . . .	117	Pakfong . . . . .	147
Natriummolybdat . . . . .	175	Palladium . . . . .	193
Natriumnitrat . . . . .	112	Passivwerden . . . . .	186 u. 192
Natriumnitrit . . . . .	40	Perchlorate . . . . .	70
Natriumphosphat . . . . .	116	Periodisches System . . . . .	106
Natriumstannat . . . . .	165	Perlweiß . . . . .	171
Natriumsulfat . . . . .	113	Pfannensäure . . . . .	113
Natriumsulfit . . . . .	117	Phosgengas . . . . .	61
Natriumsulfoantimoniat . . . . .	100	Phosphin . . . . .	92
Natriumsuperoxyd . . . . .	119	Phosphor . . . . .	87
Natriumthiosulfat . . . . .	83 u. 117	Phosphorgruppe . . . . .	87
Natronlauge . . . . .	116	Phosphormolybdänsaures Ammonium . . . . .	175
Natronsalpeter . . . . .	112		



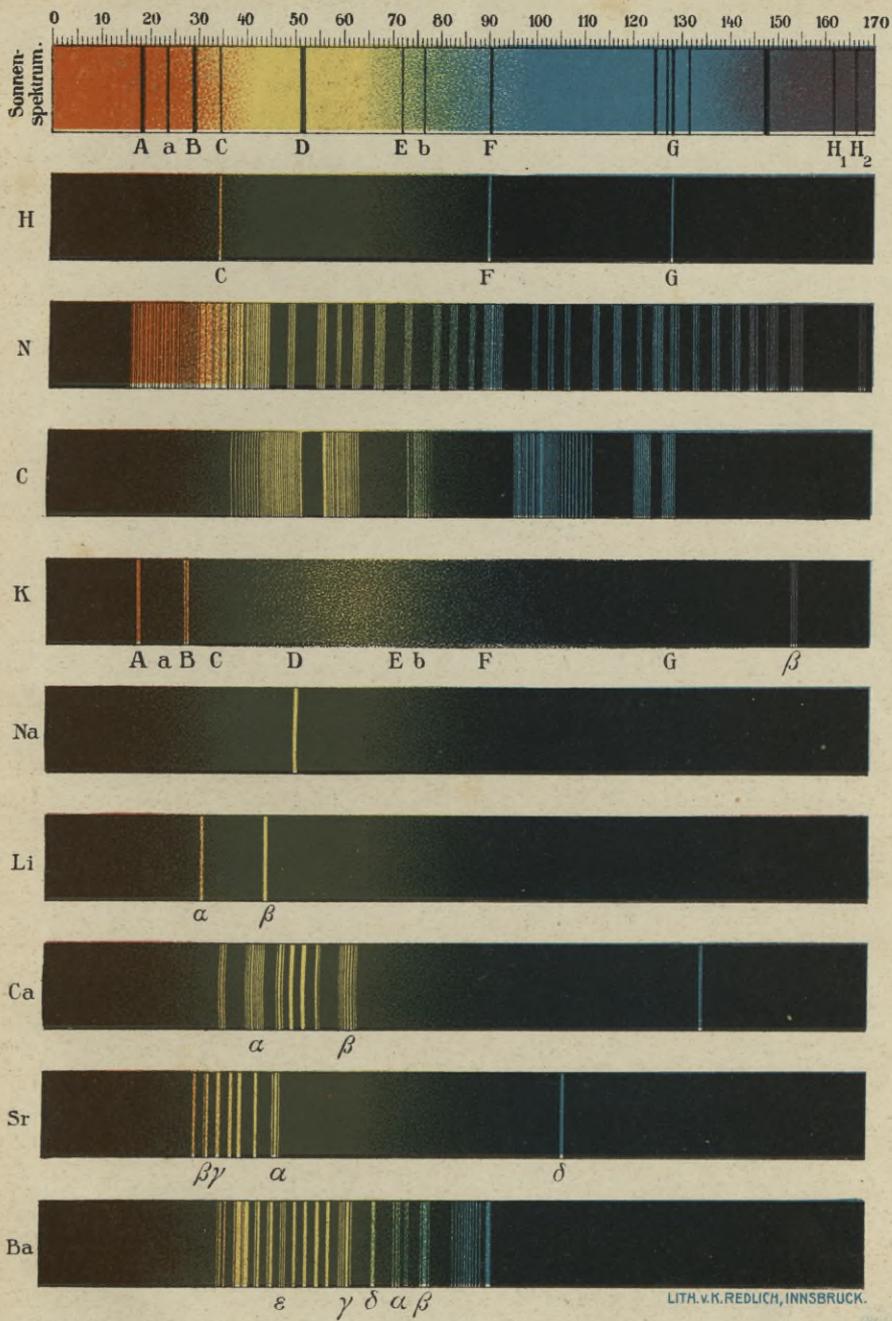
	Seite		Seite
Säuerling . . . . .	22	Silberblick . . . . .	150
Säure . . . . .	28	Silberbromid . . . . .	72
Säureanhydrid . . . . .	29	Silberchlorid . . . . .	66 u. 151
Säurebildende Oxyde . . . . .	27	Silberchromat . . . . .	152
Säureradikal . . . . .	28	Silberglanz . . . . .	149
Säurerest . . . . .	28	Silberjodid . . . . .	73
Scheelbleierz . . . . .	175	Silberkronen . . . . .	151
Scheelit . . . . .	175	Silbermetaphosphat . . . . .	92
Scheidewasser . . . . .	38	Silbernitrat . . . . .	151
Scherbenkobalt . . . . .	93	Silbernitrit . . . . .	40
Schießpulver . . . . .	123	Silberorthophosphat . . . . .	92
Schlacke . . . . .	182	Silberoxyd . . . . .	153
Schlippesches Salz . . . . .	100	Silberpyrophosphat . . . . .	92
Schmiedeeisen . . . . .	183	Silbersulfat . . . . .	151
Schmiregel . . . . .	156	Silbersulfid . . . . .	153
Schnellot . . . . .	167	Silikate . . . . .	101 u. 103
Schrifterz . . . . .	153	Silizide . . . . .	102
Schrifttellur . . . . .	84	Silizium . . . . .	101
Schwarzkupfer . . . . .	146	Siliziumchlorid . . . . .	104
Schwefel . . . . .	74	Siliziumdioxyd . . . . .	102
Schwefelammonium . . . . .	77	Siliziumfluorid . . . . .	104
Schwefelblumen . . . . .	75	Siliziumkarbid . . . . .	102
Schwefeldioxyd . . . . .	78	Siliziumwasserstoff . . . . .	105
Schwefeleisen . . . . .	187	Skrubber . . . . .	51
Schwefelgruppe . . . . .	74	Smalte . . . . .	191
Schwefelkohlenstoff . . . . .	83	Smaragd . . . . .	136
Schwefelleber . . . . .	121	Soda . . . . .	114
Schwefelmetalle . . . . .	77	Soda bicarbona . . . . .	115
Schwefelmilch . . . . .	121	Sodafabrikation . . . . .	114
Schwefelquellen . . . . .	22	Sodastein . . . . .	116
Schwefelsäure . . . . .	81	Sodawasser . . . . .	58
Schwefelsäureanhydrid . . . . .	80	Solquellen . . . . .	22
Schwefeltrioxyd . . . . .	80	Solvay-Verfahren . . . . .	114
Schwefelwasserstoff . . . . .	76	Spateisenstein . . . . .	180 u. 187
Schwefelwasserstoffwasser . . . . .	77	Speiskobalt . . . . .	189
Schweflige Säure . . . . .	80	Spektralanalyse . . . . .	124
Schwefligsäureanhydrid . . . . .	78	Spektroskop . . . . .	124
Schwermetall . . . . .	110	Spektrum . . . . .	124
Schwerspat . . . . .	131	Spiegeleisen . . . . .	183
Seifenstein . . . . .	116	Spiegelglasasche . . . . .	98
Selen . . . . .	84	Spinell . . . . .	159
Silber . . . . .	149	Spratzen . . . . .	150
Silberammoniumbromid . . . . .	152	Stahl . . . . .	184
Silberammoniumchlorid . . . . .	151	Stahlquellen . . . . .	22
Silberarsenat . . . . .	95	Stangenschwefel . . . . .	75
Silberarsenit . . . . .	95	Stannichlorid . . . . .	165
Silber aus Lehm . . . . .	157	Stannihydroxyd . . . . .	165

	Seite		Seite
Stanniolpapier . . . . .	165	Sympathetische Tinte . . . . .	148 u. 190
Stannioxyd . . . . .	163	Synthese . . . . .	1
Stannisulfid . . . . .	165		
Stanniverbindungen . . . . .	165	<b>T.</b>	
Stannoehlorid . . . . .	164	Talk . . . . .	136
Stannohydroxyd . . . . .	164	Teer . . . . .	51
Stannoxyd . . . . .	164	Teilbarkeit der Materie . . . . .	5
Stannosulfat . . . . .	164	Tellur . . . . .	84
Stannosulfid . . . . .	164	Tellurwismut . . . . .	84
Stannoverbindungen . . . . .	164	Tetraborsäure . . . . .	86
Steingut . . . . .	161	Thallium . . . . .	156
Steinkohle . . . . .	49	Thénards Blau . . . . .	160
Steinzeug . . . . .	161	Thioschwefelsäure . . . . .	83
Stibin . . . . .	100	Thomas-Gilchrist-Verfahren . . . . .	186
Stickstoff . . . . .	29	Tiegelgußstahl . . . . .	184
Stickstoffdioxyd . . . . .	39	Tierkohle . . . . .	49
Stickstoffoxyd . . . . .	40	Tinkal . . . . .	84
Stickstoffoxydul . . . . .	41	Ton . . . . .	156 u. 160
Stickstoffpentoxyd . . . . .	38	Tonerde . . . . .	156
Stickstoffperoxyd . . . . .	39	Tonwaren . . . . .	161
Stickstofftetroxyd . . . . .	39	Töpfergeschirr . . . . .	162
Stickstofftrioxyd . . . . .	39	Torf . . . . .	49
Stickstoffwasserstoffsäure . . . . .	46	Treibherd . . . . .	150
Stöchiometrische Gesetze . . . . .	16 u. 25	Trichter . . . . .	181
Straß . . . . .	135	Tungstein . . . . .	175
Strontianit . . . . .	131	Turnbulls Blau . . . . .	188
Strontium . . . . .	131		
Strontiumhydroxyd . . . . .	131	<b>U.</b>	
Strontiumkarbonat . . . . .	131	Überchlorsäure . . . . .	70
Strontiumnitrat . . . . .	131	Ultramarin . . . . .	162
Strontiumoxyd . . . . .	131	Umkehrung der Flamme . . . . .	54
Strontiumsulfat . . . . .	131	Umkehrung des Spektrums . . . . .	126
Strukturformeln . . . . .	11	Unterchlorige Säure . . . . .	69
Stuckmörtel . . . . .	131	Unterphosphorigsaures Kalium . . . . .	92
Sublimat . . . . .	144	Uran . . . . .	175
Substitutionsprozesse . . . . .	5	Uranate . . . . .	175
Sulfate . . . . .	81	Urandioxyd . . . . .	176
Sulfatofen . . . . .	113	Uranpecherz . . . . .	175
Sulfide . . . . .	74	Urantrioxyd . . . . .	175
Sulfite . . . . .	80	Uranylhydroxyd . . . . .	176
Sulfoantimonigsäures Ammo- nium . . . . .	100	Uranylnitrat . . . . .	175
Sulfoantimonsäures Natrium . . . . .	100		
Sulfobase . . . . .	121	<b>V.</b>	
Sulfosäuren . . . . .	96	Valenz . . . . .	26
Sylvanit . . . . .	153	Varec . . . . .	72
Sylvin . . . . .	119		

	Seite		Seite
Verbrennung	23	Woodsche Legierung	170
Verbrennungstemperatur	24	Wolfram	175
Verflüssigung der Luft	32	Wolframit	175
Vergoldung	154	Wolframstahl	175
Versilberung	151	Wolframsaures Ammonium	175
Verwesung	25	Wolframtrioxyd	175
Verwitterung	160	Würfelskobalt	190
<b>W.</b>		<b>Z.</b>	
Wallstein	131	Zehnhellerstücke	192
Waschgold	153	Zehnkronenstücke	154
Wasser	20	Zement	128
Wassergas	13	Zementstahl	184
Wassermörtel	127	Ziegel	162
Wasserstoff	12	Zink	138
Wasserstoffgoldchlorid	155	Zinkarsenid	97
Wasserstoffoxyd	20	Zinkate	131
Wasserstoffplatinchlorid	194	Zinkblende	138
Wasserstoffsäuren	28	Zinkchlorid	140
Wasserstoffsulphoxyd	20 u. 22	Zinkhydroxyd	139
Wäscher	51	Zinkkarbonat	140
Weinstein	120 u. 123	Zinkoxyd	139
Weißblech	163	Zinkschaum	150
Weißbleierz	166	Zinkspat	138
Weißnickelkies	191	Zinkstaub	139
Weißsieden	151	Zinksulfat	139
Werkblei	150 u. 166	Zinksulfid	140
Wertigkeit	26	Zinkweiß	139
Wismut	170	Zinn	163
Wismutanhydroxyd	171	Zinngeschrei	163
Wismutchlorid	171	Zinnober	141
Wismutglanz	170	Zinnoxid	163
Wismutgruppe	170	Zinnsalz	164
Wismutnitrat	171	Zinnsäure	165
Wismutocker	170	Zinnstein	163
Wismutoxychlorid	171	Zuschlag	180
Wismutsulfat	171	Zwanzighellerstücke	192
Wismutsulfid	171	Zwanzigkronenstücke	154
Wismuttrioxyd	171		
Witherit	131		

September





S. 61



Wenn man zum Stück Eisen mit Elektro  
Citrat umwickelt

S-96

2.68 R



Paläontologie	2
Historie	31
Geographie	31
Wissenschaften	4
Chemie	4
Physik	3
Arzt	2
Abbau	2
Pflanzkunde	4
Mineralogie	4
Geometrie	4
Flussrechnung	3
Verfahrenskunde	2
Botanik	4

Religion	1
Geschichte	2
<del>Geographie</del>	
Deutsch	4
Chemie	4
Böhmisch	1
Abbau	3
Flussrechnung	3
Tomologie	3
Antimetik	4
Geometrie	4
Flussrechnung	3
Landeskunde	3
Lehrbücher	3
Freiberei	3
Volkswirtschaft	2 3
Landwirtschaft	2 3
Freibereitungen	2



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297293