

WYDZIAŁY POLITECHNICZNE KRAKÓW

BIBLIOTEKA GŁÓWNA

L. inw.

~~26~~

chen

Chemie

Unorganischer Teil

von

Dr. Jos. Klein

Sammlung

Götschen

Unser heutiges Wissen
in kurzen, klaren,
allgemeinverständlichen
Einzeldarstellungen

Jede Nummer in eleg. Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig

Zweck und Ziel der „Sammlung Götschen“ ist, in Einzeldarstellungen eine klare, leichtverständliche und übersichtliche Einführung in sämtliche Gebiete der Wissenschaft und Technik zu geben; in engem Rahmen, auf streng wissenschaftlicher Grundlage und unter Berücksichtigung des neuesten Standes der Forschung bearbeitet, soll jedes Bändchen zuverlässige Belehrung bieten. Jedes einzelne Gebiet ist in sich geschlossen dargestellt, aber dennoch stehen alle Bändchen in innerem Zusammenhange miteinander, so daß das Ganze, wenn es vollendet vorliegt, eine einheitliche, systematische Darstellung der Wissenschaften bilden dürfte.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000297960

Ein ausführliches
Nummernverzeichnis

erschienenen
Bändchens

Kleine Bibliothek zur Chemie und Chemischen Technologie

aus der Sammlung Göschen.

Jedes Bändchen in Leinwand gebunden 80 Pfennig.

Geschichte der Chemie von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. 2 Bände. Nr. 264 und 265.

Anorganische Chemie von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.

Metalloide (Anorganische Chemie I) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.

Metalle (Anorganische Chemie II) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.

Organische Chemie von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.

Chemie der Kohlenstoffverbindungen von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. 4 Bde. Nr. 191—194.

Analytische Chemie von Dr. Johannes Hoppe. 1. u. 2. Bd. Nr. 247 u. 248.

Maßanalyse von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.

Technisch-Chemische Analyse von Dr. G. Lunge, Professor an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbildungen. Nr. 195.

Stereochemie von Dr. E. Wedekind, Professor an der Universität Tübingen. Mit 34 Abbildungen. Nr. 201.

Allgemeine und physikalische Chemie von Dr. Max Rudolphi, Professor an der Technischen Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Figuren. Nr. 71.

Elektrochemie von Dr. Heinrich Danneel. I. Teil: Theoretische Elektrochemie u. ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18 Fig. Nr. 252.

Agrikulturchemie I: Pflanzenernährung von Dr. Karl Grauer. Nr. 329.

Das agrikulturchemische Kontrollwesen von Dr. Paul Krische in Göttingen. Nr. 304.

Physiologische Chemie von Dr. med. A. Legahn in Berlin. 2 Bände. Mit 3 Tafeln. Nr. 240 und 241.

Allgemeine chemische Technologie von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.

Braueriwesen I: Mälzerei von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor der Brauer- und Mälzerschule in Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303.

Anorganische chemische Industrie v. Dr. Gust. Rauter i. Charlottenburg. 3 Bde. Mit 24 Tafeln. Nr. 205—207.

Metallurgie von Dr. Aug. Geitz. 2 Bde. Mit 21 Fig. Nr. 313 u. 314.

Die Industrie der Silikate, der künstlichen Bausteine und des Mörtels von Dr. Gustav Rauter. 2 Bde. Mit 24 Tafeln. Nr. 233 u. 234.

Die Teerfarbstoffe mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Professor an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.

Das Wasser und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe von Dipl.-Ing. Dr. Ernst Leher. Mit 15 Abbildungen. Nr. 261.

Weitere Bände sind in Vorbereitung.

Sammlung Götschen

Chemie

Anorganischer Teil

von

Dr. Jos. Klein
in Mannheim

Vierte, verbesserte Auflage

Neudruck

Leipzig

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung

1907

324

I 301448
Empfehlenswerte Literatur.

- Erdmann. Lehrbuch der anorganischen Chemie. IV. Aufl. Braunschweig 1906.
Partheil. Lehrbuch der Chemie. Anorg. Teil. Bonn 1903.
W. v. Richter's Lehrbuch der anorganischen Chemie. XI. Aufl. Bonn 1902. und
Fra Remsen. Anorganische Chemie. III. Aufl. Tübingen 1906.
Arendt. Technik der Experimentalchemie. III. Auflage. Hamburg und um
Leipzig 1900.
Seumann. Anleitung zum Experimentieren. II. Aufl. Braunschweig 1893.
Arnold. Abriß der allgemeinen oder physikalischen Chemie. II. Auflage.
Hamburg und Leipzig 1906.
Jørgensen. Grundbegriffe der Chemie. Hamburg und Leipzig 1903.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

~~I 301448~~

BPK-B-1/2017

Spamersche Buchdruckerei in Leipzig.

Akc. Nr.

~~389K~~ 149

Inhalt.

Einleitung.

Seite

| | |
|---|----|
| Die aristotelischen Elemente. — Begriff des Elements. — Begriff der chemischen Verbindung und der mechanischen (physikalischen) Mischung. — Definition der Chemie. — Unzerstörbarkeit der Materie. — Die Zustände des Stoffs. — Einteilung der Chemie | 5 |
| Anzahl und Vorkommen der Elemente. — Allotropie. — Einteilung der Elemente. — Metalloide und Metalle. — Symbole und Tabelle der Elemente | 13 |

Die Gesetzmäßigkeiten und Theorien.

| | |
|--|----|
| Stöchiometrie. — Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. — Daltons Atomtheorie | 15 |
| Atom und Molekül. — Atomgewicht und Molekulargewicht | 19 |
| Volumverhältnisse | 21 |
| Avogadro'sche Hypothese | 23 |
| Atomgewichtsbestimmung aus der Gasdichte von Verbindungen. | 25 |
| Die Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe | 26 |
| Spezifische Wärme. — Atomwärme. | 28 |
| Isomorphismus. | 29 |
| Atom- und Molekulargewichtszahlen. — Formeln. — Schreibweise. | 30 |
| Affinität. — Chemische Verwandtschaft | 32 |
| Reaktionsbedingungen. | 33 |
| Periodisches System der Elemente | 34 |
| Valenz, Wertigkeit. — Äquivalentbegriff. — Atomverfettung | 37 |
| Die elektrolytische Dissoziation | 40 |
| Thermochemie. | 43 |
| Nomenklatur | 45 |

Die Elemente und ihre Verbindungen.

| | |
|--|----|
| Gewinnung der Elemente | 47 |
| Wasserstoff. | 52 |
| Sauerstoff. — Ozon. — Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff: Wasser, Wasserstoffsuperoxyd | 55 |
| Die atmosphärische Luft | 67 |
| Argon, Helium, Neon, Krypton, Xenon | 67 |

| | |
|--|-----|
| Fluor. — Chlor. — Brom. — Jod. — Die Wasserstoffverbindungen der Halogene. — Die Sauerstoffverbindungen der Halogene . . . | 68 |
| Schwefel. — Selen. — Tellur. — Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff: Schwefelwasserstoff, Wasserstoffsupersulfid. — Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff . . . | 77 |
| Stickstoff. — Verbindungen des Stickstoffs mit Wasserstoff: Azoinid, Hydrazin, Ammoniak. — Hydroxylamin. — Verbindungen des Stickstoffs mit Sauerstoff. — Verbindungen des Stickstoffs mit den Halogenen . . . | 90 |
| Phosphor. — Arsen. — Antimon. — Die Wasserstoffverbindungen. — Die Sauerstoffverbindungen . . . | 102 |
| Wismut. — Vanadin. — Tantal. — Niob. — Die Sauerstoffverbindungen des Wismuts . . . | 108 |
| Bor. — Silicium. — Die Verbindungen mit Wasserstoff und den Halogenen. — Die Sauerstoffverbindungen . . . | 109 |
| Kohlenstoff. — Die Wasserstoffverbindungen. — Die Sauerstoffverbindungen. — Verbindung mit Schwefel. — Cyanverbindungen. — Titan. — Zirkonium. — Thorium. — Germanium. — Cer . . . | 118 |
| Säuren. — Basen. — Salze . . . | 119 |
| Kalium. — Natrium. — Lithium. — Cäsium. — Rubidium. — Alkalimetalle. — Verbindungen der Alkalimetalle . . . | 126 |
| Barium. — Strontium. — Calcium. — Erdbalkalimetalle. — Verbindungen der Erdbalkalimetalle . . . | 135 |
| Beryllium. — Magnesium. — Zink. — Cadmium. — Magnesiumgruppe. — Verbindungen des Magnesiums und Zinks . . . | 139 |
| Quecksilber. — Kupfer. — Verbindungen derselben . . . | 141 |
| Silber. — Verbindungen desselben . . . | 146 |
| Gold. — Verbindungen desselben . . . | 148 |
| Zinn. — Blei. — Verbindungen derselben . . . | 149 |
| Nickel. — Kobalt. — Verbindungen derselben . . . | 151 |
| Eisen. — Verbindungen desselben . . . | 153 |
| Aluminium. — Gallium. — Indium. — Thallium. — Verbindungen des Aluminiums . . . | 156 |
| Chrom. — Molybdän. — Wolfram. — Uran. — Verbindungen derselben . . . | 159 |
| Radium . . . | 162 |
| Mangan. — Verbindungen desselben . . . | 163 |
| Platin. — Ruthenium. — Rhodium. — Palladium. — Osmium. — Iridium . . . | 166 |

Anhang.

| | |
|-----------------------------|-----|
| Spektralanalyse . . . | 168 |
| Die Bunsensche Flamme . . . | 168 |
| Qualitative Analyse . . . | 169 |
| Register . . . | 172 |

Einleitung.

Die aristotelischen Elemente. Begriff des Elements. Begriff der Gemischen Verbindung und der mechanischen (physikalischen) Mischung. Definition der Chemie. Unzerstörbarkeit der Materie. Die Zustände des Stoffs. Einteilung der Chemie.

Wir wissen heute, daß die Eigenschaft des Schwefels, des Phosphors und anderer Stoffe, zu verbrennen, nicht auf einem Gehalt jener an besonderer wägbarer Feuermaterie beruht. Denn das Feuer ist nur eine Erscheinung, welche sich bei sehr vielen Prozessen zeigt, die sich unter Wärmeentwicklung abspielen. An der großen Zahl der Edel- und Uedelmetalle, welche unsere Erde bietet, und an der Veränderlichkeit der uns umgebenden Luft, ob sie zum Atmen gut oder schlecht ist, erkennen wir ferner, daß Erde und Luft keine elementaren und sogar nicht einmal einheitliche Stoffe sind; und später werden wir an der Eigenschaft des reinsten Wassers sehen, daß es sich in zwei Gase: Sauerstoff und Wasserstoff zerlegen läßt, die sich unter besonderen Bedingungen wieder zu demselben reinsten Wasser vereinigen lassen. Für die Naturwissenschaft gelten somit nicht die vier Elemente des Empedokles: Feuer, Erde, Wasser, Luft, welche auch die aristotelischen Elemente genannt werden, obgleich sie nach Aristoteles nur die Träger der vier Grundeigenschaften: warm, trocken, feucht, kalt sind. Nur ein Stoff, welcher bisher durch die Mittel der Chemie noch nicht in einfachere Stoffe zerlegt oder aus einfachern Stoffen dargestellt werden konnte, darf als Element be-

zeichnet werden. Darum verschwindet für irgend einen Stoff der Charakter als Element, sobald er in andere Stoffe zerlegt oder aus anderen Stoffen künstlich erhalten werden kann. Die Elemente können aber auch nicht ineinander übergeführt werden; sie sind also auch in dieser Hinsicht die chemischen Grundstoffe, aus denen sich alle andern Stoffe aufbauen und in die sie sich zerlegen lassen*). (Helium aus Radium s. letzteres.) In der Natur finden sich die Elemente theils als solche, theils in ihren Verbindungen vor.

Was heißt nun Mittel der Chemie und chemische Verbindung? Um beides zu verstehen, haben wir ihre Gegensätze: mechanisches Mittel und Mischung gleichzeitig zu betrachten. Alle Materie, d. h. alles körperliche Substantielle, sowohl die lebende wie die leblose, auch gleichgültig, in welchem Aggregatzustande: fest, flüssig oder gasförmig sie auftritt, ist entweder eine einheitliche oder sie ist es nicht. Einheitlich ist nur die Materie, welche sich durch kein einziges mechanisches Mittel in die zusammensetzenden Bestandteile zerlegen läßt; nicht einheitlich dagegen ist die Materie, welche der letztern Anforderung nicht entspricht. Darum sind zunächst einheitlich alle Elemente und außer ihnen ihre nach später noch darzulegenden Gesetzmäßigkeiten entstandenen Verbindungen. Einheitlich ist der reinste Zucker, die reinste Kreide, das reinste Wasser. Denn jedes kleinste Stäubchen von Zucker, Kreide, Wasser, welches sich durch Pulverisieren, Lösen, Schlämmen, Verstäuben und durch irgend ein anderes mechanisches Verfahren erhalten läßt, hat alle Eigenschaften des reinsten Zuckers, der reinsten

*) Den Gedanken, daß sich die chemischen Elemente, insbesondere die Metalle, ineinander überführen lassen, finden wir bis noch in das vorige Jahrhundert bei den Alchimisten (Alchimie gleichbedeutend mit Chemie; Al = arabischer Artikel) vertreten, welche sich zur letzten Aufgabe machten, einen Stoff zu finden, den sog. Stein der Weisen, wodurch man alle Metalle in Gold verwandeln und alle Krankheiten heilen könne.

Kreide, des reinsten Wassers. Nicht einheitlich ist jede aus den Elementen oder ihren Verbindungen hervorgegangene Mischung, die ja in allen möglichen Verhältnissen existenzfähig ist. Nicht einheitlich ist daher die reinste Luft, welche wir atmen, das Blut, das Fleisch, der Wein und der größte Teil alles dessen, mit dem wir täglich in Berührung kommen. Denn die reinste Luft läßt sich mechanisch in Sauerstoff und Stickstoff zerlegen, wenn man sie durch Wasser leitet, da das Wasser mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbiert. Darum atmen die Fische sauerstoffreichere Luft. Aus dem Blut, dem Fleisch und dem Wein lassen sich mit der größten Leichtigkeit feste und flüssige Bestandteile isolieren, und eine mechanische Zerlegung der meisten Körper, mit denen wir täglich in Berührung kommen, in unter sich vollständig verschiedene Bestandteile ist ebensowohl möglich.

Wenn also das Wasser ein einheitlicher nicht elementarer Stoff ist, so muß das Mittel, welches das Wasser in die erwähnten Gase: Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt, ein Mittel der Chemie sein. Das kleinste Stäubchen von Wasser läßt sich so chemisch zerlegen. Das kleinste Stäubchen reinen Zuckers läßt sich in Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zerlegen, das kleinste Stäubchen Kreide in Calcium, Kohlenstoff und Sauerstoff, das kleinste Stäubchen irgend einer einheitlichen nicht elementaren Materie in seine elementaren Bestandteile. Während z. B. in dem kleinsten Stäubchen Schießpulver freier Schwefel, freie Kohle und freier Salpeter vorhanden sind, die sich mechanisch trennen lassen, insolgedessen von jedem Bestandteil wieder ein Stäubchen erhalten wird, aus denen man wieder dasselbe Stäubchen von Schießpulver (wenn es in der Handfertigkeit läge) bereiten kann, ist das kleinste Stäubchen Salpeter nur chemisch noch weiter in seine elementaren Bestandteile: Kalium, Stickstoff und Sauerstoff zerlegbar,

durch deren Mischung Salpeter nicht wieder erhalten werden kann. Durch die mechanische Zerlegung des Schießpulvers ist keine Veränderung eines Stoffs eingetreten; nur die Mischung hat aufgehört. Durch die chemische Zerlegung des Wassers, des Zuckers, der Kreide, des Salpeters trat aber Stoffveränderung ein. Bei mechanischen (physikalischen) Mischungen bleiben die Bestandteile theils sichtbar (mit dem bloßen Auge, der Lupe, dem Mikroskop), auf jeden Fall mechanisch trennbar zufolge ihrer verschiedenen Löslichkeit, ihres verschiedenen spezifischen Gewichts, durch Ausschüden u. s. w.; bei chemischen Verbindungen aber können die Bestandteile nur durch die chemische Einwirkung anderer chemischer Verbindungen oder durch die Einwirkung der physikalischen Kräfte Licht, Wärme und Elektrizität, welche Hilfsmittel der Chemie sind, nachgewiesen werden, durch welche Einwirkungen chemische Verbindungen auch entstehen. Mit dem Begriff der chemischen Verbindung ist der Begriff der Gesetzmäßigkeit, wie sie noch dargelegt wird, verbunden, mit dem Begriff der Mischung der Begriff der Gesetzesunabhängigkeit. Mischungen werden lediglich durch mechanische Fertigkeiten nach willkürlichen oder zu einem besondern Zweck beabsichtigten Verhältnissen bewirkt.

Hier werden wir zur direkten Definition der Chemie als Wissenschaft geführt. Es ergibt sich, daß die Chemie diejenige Naturwissenschaft ist, welche sich mit der Zusammensetzung und der Veränderung der Materie und den Gesetzen befaßt, durch welche Zusammensetzung und Veränderung der Materie bedingt werden. Kurzweg sagt man auch: Die Chemie ist die Wissenschaft vom Stoffe und seinen Änderungen*). Ein alter Er-

*) Das Wort Chemie scheint ägyptischen oder arabischen Ursprungs zu sein.

fahrungssatz auf Grund zahlreicher Versuche sagt uns dabei, daß bei allen Änderungen des Stoffs niemals Verlust oder Neubildung von Substanz eintritt; die Materie bleibt quantitativ stets dieselbe; indem sie in einer andern Erscheinung auftritt, macht sie einen dauernden Kreislauf durch.

Beispiel: Beim Verbrennen einer Kerze entstehen gasförmige Produkte (Wasserdampf, Kohlensäure), welche sich in die Luft verbreiten und deren Gewichtsmengen genau dem Gewichte der Kerze und dem zur Verbrennung benötigten Luftfauerstoff entsprechen. Die Kohlensäure wird von der Pflanze assimiliert, die Pflanze dient dem Tiere zur Nahrung u. s. w.

Man spricht hier von dem Prinzip der Erhaltung der Substanz, von der Unvergänglichkeit, Unzerstörbarkeit der Materie entsprechend dem Prinzip der Erhaltung der Kraft, der Unzerstörbarkeit der Energie*), insofern die verschiedenen Energieformen nie vernichtet, sondern nur ineinander umgewandelt werden können.

Die Schlußfolgerung aus der gegebenen Definition der Chemie als Wissenschaft kann zunächst nur sein, daß die Chemie außer dem Stoff und seinen Änderungen auch die Zustände des Stoffs berücksichtigen muß. Darum finden wir bei der Ausübung der Chemie alles dasjenige benützt, was die Physik von den Zuständen der Materie lehrt. Die Aggregatzustände und die Übergänge derselben ineinander, die Temperaturen, bei welchen die Übergänge stattfinden, darum die Schmelz- und Siedetemperaturen, die Ausdehnung und Löslichkeit, die Kristallform (über die Kristallformen vergl. Brauns, Mineralogie, Sammlung Götschen Nr. 29), die Farbe, der Geruch, die relativen Schwere d. h. die spezifischen Gewichte der festen, flüssigen und gasförmigen Körper werden ganz

*) Das Wort Energie wird als der passendste Ausdruck dem Worte Kraft vorgezogen.

wesentlich zum Zwecke der Charakterisierung der Verbindungen und der Elemente betrachtet, während Gewicht, Wage und Metermaß die Hilfsmittel sind, mit welchen die Gewichts- und Raumverhältnisse, nach denen sich die Verbindungen zersetzen oder nach denen sie entstehen, ermittelt werden. Zur näheren Charakterisierung desjenigen Stoffes zum Beispiel, den man Wasser nennt, muß man notwendigerweise die Eis- und Dampfbildung mit den bezüglichen Temperaturen, die Farbe, die Ausdehnung u. s. w. mit anführen, wie sie in allen Lehrbüchern der Chemie auch erwähnt sind. Zwar finden sich für alle Verbindungen (und Elemente) nicht so ausführliche Angaben über die physikalischen Eigenschaften vor wie beim Wasser; denn entweder sind die entsprechenden Eigenschaften (z. B. die Siedepunkte) nicht bekannt, oder sie kommen für die gewöhnlichen Verhältnisse nicht in Betracht (z. B. die Ausdehnung). — Die Erkennung der physikalischen Eigenschaften setzt eine unbedingte Reinheit der Substanzen voraus, da irgend welche Verunreinigungen die Eigenschaften wesentlich verändern können. Kristallisation und Destillation sind die wichtigsten Mittel, welche zur Reinigung einer Substanz benützt werden. Die Kristallisation geschieht durch Lösung der Substanz in ihrem heißen Lösungsmittel zu einer konzentrierten heißen Lösung, aus welcher beim Erkalten die Kristalle sich in größerer Reinheit ausscheiden, oder durch Lösen der Substanz zu einer verdünnten Lösung, welche beim allmählichen Verdampfen des Lösungsmittels Kristalle abscheidet. Die Unreinigkeiten bleiben in beiden Fällen entweder ganz oder zum Teil in der restierenden Lösung, der Mutterlauge, zurück. Wiederholtes Umkristallisieren wird in dem letztern Falle dann notwendig sein. Die Destillation geschieht aus besondern Destilliergefäßen (Retorten, Destillierkolben) ent-

weder bei gewöhnlichem Atmosphärendruck oder im Vakuum und zwar im Vakuum besonders dann, wenn sonst eine Zersetzung zu befürchten ist. Noch sei erwähnt, daß sich alle Temperaturangaben auf das Celsius'sche Thermometer beziehen*).

Die gegebene Definition, die Verknüpfung der Chemie mit der Physik und die übrigen Darlegungen zeigen die große Mannigfaltigkeit des in der Chemie behandelten Gegenstandes. Bald handelt es sich um die Ermittlung der Bestandteile chemischer Substanzen ohne Rücksicht darauf, ob diese Substanzen einheitliche oder gemischte Substanzen sind, entweder nach der Qualität der Bestandteile oder der absoluten Quantität in einem bestimmten Gewichte: es ist die analytische Chemie mit der qualitativen und quantitativen Analyse.

Beispiel: Die Ermittlung der Zusammensetzung des Ultramarins geschieht durch qualitative, die Ermittlung des Prozentgehalts an Schwefel, Tonerde, Kieselsäure, Natrium durch quantitative Analyse.

Bald beschäftigt sich die Chemie mit der Erklärung gewisser Lebensvorgänge: es ist die physiologische Chemie.

Beispiel: Die Chemie des Bluts gehört zur physiologischen Chemie.

Bald ist die künstliche Darstellung eines Körpers aus seinen Elementen oder aus weniger komplizierten Verbindungen beabsichtigt: es ist die synthetische Chemie, die ganz besonders bei den Kohlenstoffverbindungen eine Hauptrolle spielt. Doch spricht man auch von einer Synthese der Mineralien, des Wassers und überhaupt natürlich vorkommender Verbindungen. Die hervorragendsten Beispiele werden bei den Kohlenstoffverbindungen und

*) Man bedient sich gern mit Stickstoff gefüllter Thermometer, welche Temperaturangaben über 400° noch ermöglichen. Durch den Stickstoff wird nämlich das Sieden des Quecksilbers (bei 360°) verhindert.

in dem vorliegenden Bändchen an den betreffenden Orten gebracht.

Bald untersucht der Chemiker den Einfluß des Bodens oder anderer Stoffe auf die Ernährung der Pflanzen: es ist die Agrikulturchemie.

Beispiel: Die Untersuchung der Thomasschlacke auf ihren Wert als Düngemittel gehört in das Gebiet der Agrikulturchemie.

Bald treten technische Interessen in den Vordergrund: es ist die technische Chemie.

Beispiel: Die Fabrikation der Teerfarbstoffe.

Bald ist es irgend ein anderes Interesse, was leitet.

Beispiel: Die Untersuchung der Nahrungsmittel, Genußmittel und Gebrauchsgegenstände, die Ausmittelung der Gifte, die Chemie der Arzneistoffe usw.

Alle diese Arten von Chemie, bei denen besondere Interessen die Chemie anwenden lassen, faßt man mit dem gemeinschaftlichen Namen: angewandte Chemie zusammen, während die ledigliche Erörterung der Tatsachen und ihrer Gesetze als allgemeine oder reine Chemie bezeichnet wird.

Ein besonderer und namentlich heute kultivierter Zweig der allgemeinen Chemie ist die theoretische und die physikalische Chemie, zwischen welchen naturgemäß eine bestimmte Abgrenzung nicht besteht.

Beispiel: Die Beziehung von Wärme und Elektrizität zu den chemischen Verbindungen wird als theoretische beziehungsweise physikalische Chemie behandelt.

Solange als man glaubte, daß die chemischen Vorgänge im lebenden Organismus auf andern Gesetzmäßigkeiten beruhen als die Vorgänge in der leblosen Natur, hatte die Unterscheidung anorganischer und organischer Chemie einen tiefen Grund. Heute wird diese Unterscheidung nur aus Zweckmäßigkeitsgründen bei-

behalten. Es ist die organische Chemie vielmehr nur die Chemie des Kohlenstoffs, also die spezielle Chemie eines einzigen Elements, und nur aus Zweckmäßigkeits- und Gewohnheitsgründen wird der Kohlenstoff selbst und ein kleiner Teil seiner Verbindungen neben den andern Elementen und ihren Verbindungen d. i. in der anorganischen Chemie behandelt.

Anzahl und Vorkommen der Elemente. Allotropie. Einteilung der Elemente. Metalloide und Metalle. Symbole und Tabelle der Elemente.

Die Zahl der bis jetzt bekannten Elemente beträgt ungefähr 75; nach allen Erfahrungen darf man annehmen, daß sich diese Zahl mit der Zeit noch vergrößern wird. In den meisten Fällen finden sich auf unserer Erde die Elemente im gebundenen Zustande (z. B. in den Mineralien) vor, was durch ihre große Neigung, chemische Verbindungen zu bilden, bedingt wird; so z. B. treten die Alkalimetalle (s. d.) in der Natur nicht im ungebundenen Zustande auf. Auch sind die Elemente in der Natur nicht gleichmäßig verteilt; einzelne Elemente, z. B. der Sauerstoff, sind vielmehr in die andern Elemente weit überragender Menge vorhanden, während die lokale Verteilung gleichfalls ganz verschieden ist, wie sich z. B. aus der Verbreitung der Mineralien ergibt. Durch die Spektralanalyse und durch die Untersuchung der Meteoriten ist mit Sicherheit nachgewiesen worden, daß viele Elemente, welche sich auf unserer Erde finden, auch auf andern Himmelskörpern vorkommen. Eigentümlich ist es, daß die Elemente infolge verschiedener Energieaufnahme in verschiedenen Formen auftreten können, z. B. Sauerstoff als Ozon, Schwefel kristallisiert und amorph, Kohlenstoff als Diamant, Graphit und amorphe Kohle, Phosphor in der gelben und der

roten Modifikation usw. Diese Erscheinung wird Allotropie genannt. Man spricht von allotropen Zuständen der Elemente mit der weitem Vorstellung, daß wie beim Sauerstoff bezw. Ozon in dem Molekül (s. d.) der einzelnen allotropen Modifikationen die Anzahl der Atome (s. d.) verschieden groß ist. (Ueber Allotropie vergl. auch elektrolytische Dissoziation.) Bei der großen Zahl der Elemente hat man selbstverständlich letztere in Gruppen einzuteilen versucht. Hierzu kann man verschiedene Wege einschlagen je nach der Betrachtung, welche man anstellt (s. Periodisches System und Qualitative Analyse). Eine altübliche Einteilungsart ist die in Metalloide und Metalle, welche auch heute noch gern beibehalten wird, zwar nicht mit der frühern Strenge, welche heute keine wissenschaftliche Begründung hat, sondern allein aus didaktischen Gründen. Letztere Gründe sind dadurch gegeben, daß bei den Metallen die Verbindungsformen mit den Metalloiden charakteristisch werden. Diese Einteilung wird auch bei diesem Buche insofern beibehalten, als die metalloidischen Charakter zeigenden Elemente vor den andern behandelt werden.

Zu den Metalloiden (Nichtmetallen) zählt man gewohnheitsmäßig diejenigen Elemente, welchen die Merkmale der Metalle fehlen: Wasserstoff, Sauerstoff, Fluor, Chlor, Brom, Jod, Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Bor, Kohlenstoff, Silicium, wobei aber Analogien verlangen, neben Antimon Wismut und neben Silicium Zinn zu stellen. Der Wasserstoff, welcher (im Periodischen System der Elemente, s. d.) keine Analogie hat, hat zudem metallischen und metalloidischen Charakter. (Vergl. ferner Säuren, Basen, Salze.)

Das altübliche Charakteristikum der Metalle ist der Metallglanz, die Leitfähigkeit für Wärme und Elektrizität, Starrheit (außer beim Quecksilber), Undurchsichtigkeit,

Schmelzbarkeit und hohes Molekulargewicht. Hierzu kommt noch, daß bei genügend hoher Temperatur, z. B. der des elektrischen Ofens, die (selbst bei hoher Temperatur schmelzbaren) Metalle (Au, Ag, Cu, Pt) flüchtig und destillierbar sind. Das spezifische Gewicht derselben schwankt zwischen 0,59 (Lithium) bis 22,4 (Osmium); diejenigen Metalle, deren spezifisches Gewicht unter 5 liegt, nannte man Leichtmetalle, die übrigen Schwermetalle.

Von vielen wasserunlöslichen Elementen kennt man Formen, die mit Wasser Pseudolösungen sog. Sole geben, d. h. so feine Verteilungen, daß sie wie Lösungen erscheinen (s. Silber).

In der folgenden Tabelle (s. S. 16) finden sich die am bestimtesten charakterisierten Elemente nebst den ihnen zukommenden und als einfaches schriftliches Verständnismittel dienenden Symbolen verzeichnet. Diese Symbole entsprechen den Anfangsbuchstaben der griechischen oder lateinischen Namen der Elemente und wurden durch Berzelius in die Chemie eingeführt. Über die neben den Elementen stehenden Zahlenwerte vergleiche man das Spätere.

Die Gesetzmäßigkeiten und Theorien.

Stöchiometrie. Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Daltons Atomtheorie. Bei der vorhergehenden Erörterung des Unterschiedes zwischen chemischen Verbindungen und mechanischen Gemengen waren in erster Linie Merkmale qualitativer Art hervorgehoben worden. Mehr als diese sind aber zur Unterscheidung die Merkmale quantitativer Art geeignet, da die quantitative Zusammensetzung der Verbindungen, also auch die Vereinigung der Elemente zu Verbindungen, durch Gesetzmäßigkeiten bedingt wird, deren Erkenntnis erst mit der Einführung der Waage als Untersuchungsinstrument beginnt.

| Elemente | Symbol | Atomgewicht | | Elemente | Symbol | Atomgewicht | |
|-------------------|--------|-------------|--------|-------------------|--------|-------------|--------|
| | | O=16 | H=1 | | | O=16 | H=1 |
| Aluminium . . . | Al | 27,1 | 26,9 | Niob . . . | Nb | 94,0 | 93,3 |
| Antimon . . . | Sb | 120,2 | 119,3 | Osmium . . . | Os | 191,0 | 189,6 |
| Argon . . . | A | 39,9 | 39,6 | Palladium . . . | Pd | 106,5 | 105,7 |
| Arjen . . . | As | 75,0 | 74,4 | Phosphor . . . | P | 31,0 | 30,77 |
| Baryum . . . | Ba | 137,4 | 136,4 | Platin . . . | Pt | 194,8 | 193,3 |
| Beryllium . . . | Be | 9,1 | 9,03 | Praseodym . . . | Pr | 140,5 | 139,4 |
| Blei . . . | Pb | 206,9 | 205,35 | Quecksilber . . . | Hg | 200,0 | 198,5 |
| Bor . . . | B | 11,0 | 10,9 | Radium . . . | Rd | 225,0 | 233,3 |
| Brom . . . | Br | 79,96 | 79,36 | Rhodium . . . | Rh | 103,0 | 102,2 |
| Cadmium . . . | Cd | 112,4 | 111,6 | Rubidium . . . | Rb | 85,4 | 84,8 |
| Calcium . . . | Ca | 40,1 | 39,8 | Ruthenium . . . | Ru | 101,7 | 100,9 |
| Cäsium . . . | Cs | 132,9 | 131,9 | Samarium . . . | Sa | 150,0 | 148,9 |
| Cer. | Ce | 140,25 | 139,2 | Sauerstoff . . . | O | 16,0 | 15,88 |
| Chlor . . . | Cl | 35,45 | 35,18 | Schwefel . . . | S | 32,06 | 31,83 |
| Chrom . . . | Cr | 52,1 | 51,7 | Selen . . . | Se | 79,2 | 78,6 |
| Eisen . . . | Fe | 55,9 | 55,5 | Silber . . . | Ag | 107,93 | 107,12 |
| Erbium . . . | Er | 166,0 | 164,8 | Silicium . . . | Si | 28,4 | 28,2 |
| | F | 19,0 | 18,9 | Skandium . . . | Sc | 44,1 | 43,8 |
| Fluor . . . | Fl | 19,0 | 18,9 | Stickstoff . . . | N | 14,04 | 13,93 |
| Gallium . . . | Ga | 70,0 | 69,5 | Strontium . . . | Sr | 87,6 | 86,94 |
| Germanium . . . | Ge | 72,5 | 71,9 | Tantal . . . | Ta | 183,0 | 181,6 |
| Gold . . . | Au | 197,2 | 195,7 | Tellur . . . | Te | 127,6 | 126,6 |
| Helium . . . | He | 4,0 | 4,0 | Thallium . . . | Tl | 204,1 | 202,6 |
| Indium . . . | In | 114,0 | 113,1 | Thorium . . . | Th | 232,5 | 230,8 |
| Jod . . . | J | 193,0 | 191,5 | Titan . . . | Ti | 48,1 | 47,7 |
| Iridium . . . | Ir | 126,85 | 125,9 | Uran . . . | Ur | 238,5 | 236,7 |
| Kalium . . . | K | 93,15 | 38,66 | | U | | |
| Kobalt . . . | Co | 59,0 | 58,56 | Vanadin . . . | Va | 51,2 | 50,8 |
| Kohlenstoff . . . | C | 12,0 | 11,91 | | -V | | |
| Krypton . . . | Kr | 81,8 | 81,2 | Wasserstoff . . . | H | 1,08 | 1,0 |
| Kupfer . . . | Cu | 63,6 | 63,1 | Wismut . . . | Bi | 208,5 | 206,9 |
| Lanthan . . . | La | 138,9 | 137,9 | | Wo | 184,0 | 182,6 |
| Lithium . . . | Li | 7,03 | 6,98 | Wolfram . . . | W | | |
| Magnesium . . . | Mg | 24,36 | 24,18 | Xenon . . . | X | 128,0 | 127,0 |
| Mangan . . . | Mn | 55,0 | 54,6 | Ytterbium . . . | Yb | 173,0 | 171,7 |
| Molybdän . . . | Mo | 96,0 | 95,3 | Yttrium . . . | Y | 89,0 | 88,3 |
| Natrium . . . | Na | 23,05 | 22,78 | Zink . . . | Ze | 65,4 | 64,9 |
| Neodym . . . | Nd | 143,6 | 142,5 | Zinn . . . | Se | 119,0 | 118,1 |
| Neon . . . | Ne | 20,0 | 19,9 | Zirkonium . . . | Zr | 90,6 | 89,9 |
| Nickel . . . | Ni | 58,7 | 58,3 | | | | |

Den folgenden Gesetzmäßigkeiten liegen Zahlengrößen für die Elemente und die Verbindungen zu Grunde, deren Ermittlung und Anwendung als Stöchiometrie (*στοιχείων μετρεῖν*) bezeichnet wird; letztere wurde von Jer. Benj. Richter begründet.

Das hervorragende Gesetz, welches uns hier entgegentritt, ist das von Dalton aufgefundene Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Untersucht man irgend eine chemische Verbindung auf ihre quantitativen Elementarbestandteile, so findet man, daß jede Verbindung (Wasser, Zucker) stets dieselbe elementare Zusammensetzung der Dualität und Quantität nach hat.

Beispiel: In dem Wasser sind stets auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff nahezu 8 Gewichtsteile Sauerstoff enthalten, in der Salzsäure stets auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff 35,18 Gewichtsteile Chlor.

Aus der Zusammensetzung der großen Zahl chemischer Verbindungen ergibt sich weiter, daß es nicht nötig ist, daß sich ein Element mit einem andern Elemente stets nur in einem Verhältnis verbindet; es können deren auch mehrere möglich sein.

Beispiel: 14 Gewichtsteile N vereinigen sich mit 8 Gewt. O.

| | | | | | | | | |
|----|---|---|---|---|---|----|---|---|
| 14 | " | " | " | " | " | 16 | " | " |
| 14 | " | " | " | " | " | 24 | " | " |
| 14 | " | " | " | " | " | 32 | " | " |
| 14 | " | " | " | " | " | 40 | " | " |

Auf diese Weise entstehen die verschiedenen Oxydationsstufen des Stickstoffs und ähnlich auch die der übrigen Elemente. Wie hier, so stehen aber stets bei gleicher Menge des einen Bestandteils die Mengen des andern Bestandteils unter sich in einem einfachen durch ganze Zahlen ausgedrückten Verhältnisse. Führen wir jetzt für diese Gewichtsverhältnisse den Namen Verbindungsgewichte ein, so läßt sich das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen folgendermaßen aussprechen: Die Elemente

verbinden sich miteinander mit einfachen Verbindungsgewichten oder deren Multiplen. Was an Überschuß von dem einen oder andern Elemente in Anwendung gebracht wird, bleibt bei der Vereinigung unverbraucht.

Das genannte Gesetz ist die Grundlage unserer Atomtheorie, wozu es gleichfalls von Dalton verwendet wurde. Man kann sich das Gesetz (namentlich der multiplen Proportionen) nur allein unter der Annahme erklären, daß bei der Vereinigung der Elemente gewisse Massen als unteilbares Ganzes auftreten, daß jedes Element mit einem bestimmten Gewichte bei der chemischen Vereinigung wirksam ist. Dalton zog selbst die Schlußfolgerung, daß die Materie nur begrenzt teilbar und aus endlichen keiner weiteren Zerlegung fähigen, kleinsten Teilchen aufgebaut sei, welche er Atome (α privativum, $\tau\acute{\epsilon}\mu\nu\omega$) nannte*). Die Atome desselben Elements sind gleichartig und durch ein für jedes Element bestimmtes unveränderliches Gewicht, das Verbindungs- oder Atomgewicht, mit welchem sie in die Verbindungen eintreten, gekennzeichnet. Durch Zusammentreten der Atome mehrerer Elemente entstehen Atome höherer Ordnung, welche wir heute die Moleküle nennen.

Die von Dalton unter Zugrundelegung des Wasserstoffs als Einheit aufgestellten Atomgewichte sind in der spätern Zeit mancher Korrektur unterworfen worden; sie haben für uns heute nur geschichtlichen Wert, da die heutigen Atomgewichte sich aus andern Tatsachen ableiten lassen, welche in den folgenden Abschnitten besprochen werden. Denn allein aus den stöchiometrischen Zahlen lassen sich die Atomgewichte nicht ableiten, da die stöchio-

*) Die Annahme einer begrenzten Teilbarkeit der Materie findet sich schon bei den alten griechischen Philosophen Leontipp, Demokrit, Epikur.

metrischen Zahlen nur andere Ausdrücke für den Prozentgehalt einer Verbindung sind.

Atom und Molekül. Atomgewicht und Molekulargewicht. Die in dem vorhergehenden Abschnitt gegebene, auch heute gültige Definition von Atom und Molekül läßt es noch unentschieden, ob man gerade wie bei den Verbindungen so auch bei den Elementen von Molekülen, welche aus den noch kleinern Massenteilchen, den Atomen der Elemente, zusammengesetzt sind, sprechen kann. Eine Anzahl von Erscheinungen (die Allotropie der Elemente, die später zu besprechende Dampfdichte derselben) zeigt, daß auch bei den Elementen die endlichen Massenteilchen zunächst die Moleküle sind, während wieder andere Erscheinungen auch eine Existenzfähigkeit der Atome im freien Zustande erkennen lassen bezw. nur unter dieser Annahme erklärt werden können (vgl. Avogadro'sche Hypothese, status nascendi und Elektrolyse). Alle Moleküle sind voneinander durch Zwischenräume getrennt, auf deren Vergrößerung oder Verkleinerung sehr viele physikalische Erscheinungen beruhen (die Aggregatzustände, die Ausdehnung der Körper durch die Wärme). Man spricht dieses in dem Satze aus, daß die Materie nicht kontinuierlich den Raum erfüllt.

Wie die Atome mit einem bestimmten Gewichte, ihrem Verbindungsgewichte, bei der chemischen Vereinigung wirksam sind, so nehmen auch die Moleküle mit einem bestimmten Gewichte, welches gleich ist der Summe der Verbindungsgewichte der das Molekül zusammensetzenden Atome, an den chemischen Prozessen teil. Wie nach Dalton die Verbindungsgewichte der Atome Atomgewichte genannt werden, so heißen die Gewichte der Moleküle Molekulargewichte. Beide Arten von Gewichten sind nur relative Gewichte. Die absoluten Gewichte würden, wenn sie

überhaupt mit Sicherheit bestimmbar sind, natürlich viel niedriger gefunden werden, wie sich z. B. mit Hilfe der kinetischen Gastheorie das Gewicht des Wasserstoffmoleküls zu 0, 000 000 000 000 000 000 000 004 Gramm berechnen läßt.

Fassen wir jetzt das über Atome und Moleküle, Atomgewichte und Molekulargewichte Gesagte noch einmal zusammen, so haben wir folgende Definitionen.

1. Die Atome sind die kleinsten Teilchen eines Elements, welche in eine chemische Verbindung eintreten und in die eine chemische Verbindung zerfallen kann.

2. Die Moleküle (molecula = Diminutivum von moles) sind die kleinsten Teilchen eines Elements oder einer chemischen Verbindung, welche im freien Zustande existieren können und mit denen Elemente und chemische Verbindungen an chemischen Prozessen teilnehmen.

3. Die Atomgewichte und Molekulargewichte sind die relativen Gewichte der Atome bezw. Moleküle. Die Molekulargewichte sind gleich der Summe der Gewichte der das Molekül zusammensetzenden Atome.

Diese Definitionen schließen ein, daß ein Molekül auch einatomig sein kann. Die Moleküle (oder Molekeln) werden mitunter auch im Gegensatz zu den chemischen Atomen physikalische Atome genannt.

Konventionell hat man früher allgemein den Atom- und Molekulargewichten als Einheit das leichteste Element, den Wasserstoff, zu Grunde gelegt, indem das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 und das Molekulargewicht = 2 gesetzt wird. Dagegen nehmen heute viele Chemiker aus nicht zu verkennenden Gründen als Grundlage den Sauerstoff (= 16 bezw. 32), infolgedessen die auf dieser Grundlage bestimmten Atom- und Molekulargewichte größer als die andern sind. Denn die Atomgewichte von Wasserstoff

und Sauerstoff stehen im Verhältnisse 1 : 15,96. In der vorhergehenden Tabelle sind die Atomgewichte unter Zugrundelegung sowohl von $H = 1$ wie von $O = 16$ angegeben. Bei weniger wichtigen Berechnungen wendet man oft Atomgewichtszahlen an, welche man durch Abrundung der Dezimalen auf 0,5 nach oben oder unten erhält, z. B. Chlor = 35,5, Wasserstoff = 1 neben Sauerstoff = 16 u. s. w.

Um jetzt zu verstehen, wie man zu den heutigen Atom- und Molekulargewichten der Elemente gelangt ist, sei erwähnt, daß der Bestimmung der Molekulargewichte vor allem die Bestimmung der Gasdichte, der Bestimmung der Atomgewichte vor allem die Bestimmung der spezifischen Wärme zugrunde liegt. Man hat sich dabei zu vergegenwärtigen, 1) daß die Bestimmung der Gasdichte auch die Bergasbarkeit des Körpers voraussetzt, 2) daß die Bestimmung der spezifischen Wärme Starrheit des Körpers verlangt, 3) daß die Bestimmung der Gasdichte von Verbindungen bei Benutzung der durch die chemische Elementaranalyse gefundenen Verbindungswerte mittelbar auch zu den Atomgewichten führt. — Was die übrigen Methoden der Atom- und Molekulargewichtsbestimmung angeht, so soll hier zunächst nur erwähnt sein, daß in allernächster Beziehung zur Methode der Bestimmung aus der Gasdichte die Methoden der Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe stehen. Denn diese beruhen auf einer Erweiterung des Avogadro'schen Satzes. Näheres hierüber im folgenden.

Volumverhältnisse. Nicht allein nach konstanten oder multiplen Proportionen verbinden sich die Elemente mit einander, sondern auch nach einfachen Volumverhältnissen im Gaszustande. Dieses wichtige Gesetz wurde von Gay-Lussac auf Grund seiner teils mit Alex. v. Humboldt

ausgeführten Versuche über die Zusammensetzung des Wassers, der Kohlenäure, der Chlorwasserstoffäure, des Ammoniak's u. s. w. aufgefunden und zwar um dieselbe Zeit, als Dalton seine Atomtheorie aussprach.

Gay-Lussac gelangte auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Resultat, daß das Volumen einer gasförmigen Verbindung in einem einfachen Verhältnisse zu den Volumen der Bestandteile steht, indem das Gesamtvolumen entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandteile oder in einem einfachen Verhältnisse verkleinert ist entsprechend folgenden Beispielen:

| | | | | | | | | | | |
|---|------|-------------|---|---|------|-------------|---|---|------|------------|
| 1 | Bol. | Wasserstoff | + | 1 | Bol. | Chlor | = | 2 | Bol. | Salzsäure |
| 2 | " | Wasserstoff | + | 1 | " | Sauerstoff | = | 2 | " | Wasser |
| 3 | " | Wasserstoff | + | 1 | " | Stickstoff | = | 2 | " | Ammoniak |
| 4 | " | Wasserstoff | + | 1 | " | Kohlenstoff | = | 2 | " | Methan |
| 1 | " | Kohlenoxyd | + | 1 | " | Sauerstoff | = | 2 | " | Kohlenäure |

u. s. w. Die Molekularvolumina aller gas- und dampfförmigen Verbindungen d. h. die Gesamtvolumina ihrer elementaren Bestandteile im Gaszustande stellen demnach stets dieselbe räumliche Größe dar (unter denselben Bedingungen des Drucks und der Temperatur natürlicherweise). Es folgt daraus, daß in der Bestimmung des Volumengewichts d. h. des spezifischen Gewichts der Verbindungen im Gaszustande ein Mittel gegeben ist, das Molekulargewicht der betreffenden Verbindungen zu ermitteln. Als Einheit nehmen wir den Wasserstoff und setzen dessen Volumgewicht = 1 fest. Da das Molekularvolumen nun stets = 2 ist (vergl. oben), so muß auch das Molekulargewicht irgend einer Verbindung doppelt so groß als das spezifische Gewicht derselben im Dampfzustande sein. Wenn wir jetzt ein Mittel haben (und das Mittel ist vorhanden), die Dampfdichte (das Volumgewicht, das spezifische Gewicht des Dampfes) einer Verbindung zu

bestimmen, so ist auch das Molekulargewicht der Verbindung gefunden.

Beispiel: Das spezifische Gewicht des Wasserdampfes auf Luft bezogen ist gleich 0,622; da die Luft 14,43 mal schwerer als Wasserstoff ist, so ist das Volumgewicht des Wasserdampfes $0,622 \times 14,43 = 9$ und das Molekulargewicht 18; ferner sind die Werte für

Salzsäure spez. G. (Luft = 1) = 1,262; Volumg. $1,262 \times 14,43 = 18,2$; Molg. = $18,2 \times 2 = 36,4$.

Ammoniak spez. G. (Luft = 1) = 0,589; Volumg. $0,589 \times 14,43 = 8,5$; Molg. = $8,5 \times 2 = 17,0$.

Methan spez. G. (Luft = 1) = 0,55; Volumg. $0,5532 \times 14,43 = 8,0$; Molg. = $8,0 \times 2 = 16,0$

Die auf diese Weise ermittelten Molekulargewichte sind, wie wir an den Beispielen erkennen, nicht immer mit den aus den stöchiometrischen Zahlen ermittelten Werten identisch. Während wir z. B. früher gesehen haben, daß in dem Wasser auf 1 Gewichtsteil Wasserstoff circa 8 Gewichtsteile Sauerstoff kommen, wird uns oben angezeigt, daß das Molekulargewicht des Wassers nicht 9, sondern 18 ist. Um dieses in Einklang bringen zu können, bleibt auf Grund der besprochenen Volumverhältnisse des Wassers nur die Annahme übrig, daß in dem Wasser 2 Atome Wasserstoff mit 1 Atom Sauerstoff verbunden sind und nicht 8, sondern 16 das Atomgewicht des Sauerstoffs ist, was sich auch aus Betrachtungen anderer Art ergibt. Unmöglich können also, worauf schon hingewiesen wurde, aus den stöchiometrischen Zahlen die Atomgewichte allein abgeleitet werden.

Avogadro'sche Hypothese. Es hat sich bisher nur um das Volum- und Molekulargewicht der Verbindungen gehandelt. Das bei diesen Gesagte gilt nun auch für die Elemente im Dampfzustande. Die vollkommene Analogie der Gase lehrt schon das Gay-Lussac'sche Gesetz über die gleichmäßige Ausdehnung (Ausdehnungskoeffizient der Gase

= 0,003665) derselben und das Mariottesche Gesetz über die gleichmäßige Zusammendrückbarkeit (die Volumina der Gase verhalten sich umgekehrt wie die Drücke, die auf ihnen lasten). Solche Erscheinungen lassen sich nur durch die Annahme erklären, zu welcher Avogadro gekommen ist, daß alle Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine gleiche Anzahl kleinster Teilchen enthalten. Diese kleinsten Teilchen können aber nur die Moleküle und nicht die Atome sein. Die Moleküle der Elemente und Verbindungen im Dampfzustande sind somit bei gleicher Temperatur und gleichem Druck gleich groß. Da die Moleküle der Verbindungen den Raum von 2 Volumina Wasserstoff einnehmen (vergl. früher), so nehmen die Moleküle der Elemente auch denselben Raum ein. Hierdurch ist uns ein Mittel geboten, bei denjenigen Elementen, deren Molekulargewicht durch die Dampfdichte sich bestimmen läßt, auch die Anzahl der Atome in Molekül zu bestimmen. Denn wenn (z. B. aus der Dampfdichte von Verbindungen oder aus der spez. Wärme oder auf eine andere Weise) irgend eine Zahl als Atomgewicht eines Elements ermittelt worden ist, so gibt der Quotient aus dem Molekulargewicht und jener Zahl die Anzahl der Atome im Molekül an.

Beispiel: Die Dampfdichten (Luft = 1) des Phosphors 4,5 und des Arsens 10,2 führen zu den Molekulargewichten 124 (für Phosphor) und 300 (für Arsen). Da das Atomgewicht des Phosphors 31 und das des Arsens 75 ist, wie sich u. a. aus der Analyse der Wasserstoffverbindungen und deren Dichten ergibt, so müssen die Moleküle des Phosphors und Arsens vieratomig sein.

Zweiatomig sind die Moleküle der Metalloide: des Stickstoffs, des Sauerstoffs, Chlors, Broms, Jods, Schwefels, Selens, Tellurs. Für die im Gaszustande bekannten Metalle Quecksilber, Cadmium, Zink, Natrium ergibt sich die Einatomigkeit. (Vergl. hierzu S. 27.)

Diese verschiedene Atomigkeit der Elemente kann man sich am besten an dem Beispiel des Schwefels erklären, welcher bei 500° ein sechsatomiges und bei 1000° ein zweiatomiges Molekül besitzt. Wir können annehmen, daß unter der Einwirkung der Wärme die Moleküle schließlich in ihre Atome zerfallen¹⁾ und daß im flüssigen und festen Zustande die Moleküle der Elemente eine größere Anzahl von Atomen als im gasförmigen Zustande haben. — Die Molekulargewichtsbestimmung aus der Dampfdichte verlangt, daß stets einheitliche Gase zur Messung gelangen; denn Gase, welche nicht einheitlich sind, und darum Verbindungen, welche sich bei der Vergasung in mehrere Gase zersetzen, zeigen Dichten, welche der Summe der Dichten der einzelnen Gase entsprechen; es zerfällt z. B. der Salmiak bei 350° in Ammoniak und Salzsäure und ist die Dampfdichte alsdann nicht 26,6 sondern 13,3 ($H = 1$) entsprechend der Zersetzung: 1 Volumen Salmiak = 1 Vol. Ammoniak + 1 Vol. Salzsäure.

Atomgewichtsbestimmung aus der Gasdichte von Verbindungen. Wie die Bestimmung der Gasdichte von Verbindungen bei Benutzung der durch die chemische Elementaranalyse gefundenen Verbindungswerte mittelbar auch zu den Atomgewichten führt, soll nur an einigen Beispielen gezeigt werden.

Beispiel: Durch die Analyse des Schwefelwasserstoffs werden auf nahezu 1 Teil Wasserstoff 16 Teile Schwefel gefunden. Die Gasdichte der Verbindung ist nun 1,191 (Luft = 1); hieraus folgt $1,191 \times 14,43 = 17,2$ Volumgewicht (Wasserstoff = 1) und $17,2 \times 2 = 34,4$ Molekulargewicht. In 34,0 Teilen Schwefelwasserstoff sind 2 Gewichtsteile Wasserstoff und 32 Gewichtsteile

¹⁾ Auch die Dampfdichte des Jods, welche bei 600° einer Molekulargröße J₂ entspricht, nimmt oberhalb dieser Temperatur ab, bis sie bei 1500° nur halb so groß ist, so daß hier das Jodmolekül ebenfalls einatomig ist.

Schwefel enthalten. Da in keinem Molekül einer Schwefelverbindung weniger als 32 Gewichtsteile Schwefel gefunden worden sind, so muß das Atomgewicht des Schwefels 32 sein. —

Durch die Analyse des Chlorsiliciums werden auf 7 Teile Silicium 35,4 Teile Chlor gefunden. Die Gasdichte der Verbindung ist nun 5,94 (Luft = 1); hieraus folgt $5,94 \times 14,43 = 85,75$ Volumgewicht (Wasserstoff = 1) und $85,75 \times 2 = 171,5$ Molekulargewicht. In 169,5 Teilen Chlorsilicium sind 28 Teile Silicium und 141,5 Teile Chlor enthalten. Da in keinem Molekül einer Siliciumverbindung weniger als 28 Teile Silicium gefunden worden sind, so muß das Atomgewicht des Siliciums 28 sein.

Das erste Beispiel zeigt die Atomgewichtsbestimmung eines verdampfbareren Elements aus seiner Verbindung im Gaszustande, das zweite Beispiel die Atomgewichtsbestimmung eines nicht verdampfbareren Elements aus seiner Verbindung im Gaszustande.

Die Molekulargewichtsbestimmung gelöster Stoffe.

Aus dem Einfluß, den gelöste Stoffe auf die Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung ihres Lösungsmittels ausüben, hat man auf eine Analogie zwischen verdünnten Lösungen und den Stoffen im Gaszustande geschlossen (vergl. S. 21). Man hatte gefunden, daß die unzersezt in ihren Lösungsmitteln löslichen Stoffe eine normale Dampfdruckerniedrigung, Siedepunktserhöhung und Gefrierpunktserniedrigung zeigen, nicht aber diejenigen Stoffe, welche durch das Lösungsmittel dissoziiert werden (s. elektrolytische Dissoziation), wie ähnliches ja auch für die Stoffe im Gaszustande zutrifft, wo sich dissoziierte Stoffe anders als die nicht dissoziierten verhalten (vergl. S. 25).

Verdünnte Lösungen unzersezt löslicher Stoffe zeigen, wenn gleiche Volumina gleichviele Moleküle der gelösten Stoffe enthalten, gleiche Dampfdruckerniedrigung, gleiche Siedepunktserhöhung und gleiche Gefrierpunktserniedrigung. Es läßt sich sonach das Molekulargewicht eines unzersezt löslichen Stoffes durch Lösen desselben in einer großen

Menge einer Flüssigkeit, Beobachtung der Dampfdruckerniedrigung, Siedepunkterhöhung oder Gefrierpunkterniedrigung und Vergleich der erhaltenen Werte mit denen, welche Stoffe von bekanntem Molekulargewicht in derselben Menge desselben Lösungsmittels ergeben, bestimmen. Die Gesetzmäßigkeit in der Siedepunkterhöhung und Gefrierpunkterniedrigung kommt für die Molekulargewichtsbestimmung praktisch am meisten in Betracht. Proportional der Siedepunkterhöhung ist die Dampfdruckerniedrigung. Denn da der Dampfdruck eines Lösungsmittels durch den gelösten Stoff kleiner wird, so kann die Lösung nur bei einer höheren Temperatur, als sie für das Lösungsmittel gilt, den Atmosphärendruck überwinden und zum Sieden kommen. Die Methoden gelangen meist zur Bestimmung des Molekulargewichts der Verbindungen (insbesondere der organischen) zur Anwendung; sie können aber auch zur Bestimmung des Molekulargewichts der Elemente herangezogen werden. So hat man aus der Siedepunkterhöhung, die eine Lösung von Jod in Tetrachlorkohlenstoff zeigt, das Molekulargewicht des Jods berechnet und auch hier die Molekulargröße zu J_2 gefunden.

Eine besondere Art von Lösungen stellen die Metalllegierungen dar. Der Schmelzpunkt dieser ist stets niedriger als der mittlere Schmelzpunkt der Einzelmetalle und die Schmelzpunkterniedrigung (was dasselbe wie Gefrierpunkterniedrigung bedeutet) ist stets die gleiche, wenn äquimolekulare (d. i. die gleiche Anzahl von Molekülen enthaltenden) Mengen der Metalle in gleichen größern Mengen eines andern Metalls gelöst werden. Man braucht also nur so zu verfahren, wie es für die andern Methoden oben gesagt wurde. Es hat sich da aus der Schmelzpunkterniedrigung verschiedenartiger Metallegie-

rungen ergeben, daß, abgesehen von einigen Ausnahmefällen, die Metallmoleküle einatomig sind.

Spezifische Wärme, Atomwärme. Wie angedeutet, liegt der Bestimmung der Atomgewichte die Bestimmung der spezifischen Wärme, der sogenannten Wärmekapazität der Körper im starren Zustande zu Grunde. Diese Körper können sowohl die Elemente wie ihre Verbindungen sein. Die spezifische Wärme einer Substanz ist diejenige Zahl der Wärmeeinheiten (Kalorien), welche nötig ist, um die Temperatur von 1 Gramm der Substanz um 1°C zu erhöhen. Nach Dulong und Petit besitzen nun die Atome aller Elemente genau dieselbe Wärmekapazität. Denn die spezifischen Wärmen der Elemente sind ihren Atomgewichten umgekehrt proportional. Diese gleiche Wärmekapazität der Atome, die sogenannte Atomwärme, welche das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme ist, liegt dem Zahlenwerte nach zwischen 5 und 7 und ist für die meisten Elemente ungefähr 6,4. Die Elemente Bor, Silicium und Kohlenstoff zeigen bei mittlerer Temperatur vom Mittel abweichende Atomwärmen. Erst die bei höhern Wärmegraden gefundenen Werte entsprechen annähernd dem Dulong- und Petitschen Gesetze. — Das über die Wärmekapazität der Atome Gesagte ist auch für die Verbindungen insofern gültig, als die Wärmekapazität einer Verbindung im starren Zustande nahezu gleich der Summe der Wärmekapazitäten ihrer Elemente ist (Gesetz von Kopp). Darum kann also nicht allein aus der spezifischen Wärme der Elemente, sondern auch aus der der Verbindungen das Atomgewicht berechnet werden, wie folgende Beispiele zeigen.

Beispiel: Die spezifische Wärme des Indiums ist zu 0,0569 gefunden worden. Es ist

$$\frac{\text{Atomwärme } 6,4}{\text{spezifische Wärme } 0,0569} = 112,5. \quad \text{Letztere Zahl läßt keinen}$$

Zweifel zu, daß die Menge Zindium (37,7 Teile), welche sich mit 35,18 Teilen Chlor zu Zindiumchlorid verbindet, dem dritten Teile des Atomgewichts entspricht und das Atomgewicht des Zindiums $3 \times 37,7 = 113,1$ ist.

Die spezifische Wärme des Chlorbleis ist zu 0,0664 gefunden worden. Da sich aus der spezifischen Wärme des Bleis das Atomgewicht desselben zu 206,4 und das Molekulargewicht des Chlorbleis mithin zu 276,76 berechnen läßt, so nehmen wir an, daß es unentschieden ist, ob die Menge Chlor $276,76 - 206,4 = 70,36$ einem oder mehreren Atomen entspricht. Zieht man von der Summe der Atomwärmen d. h. von der Wärmekapazität des Moleküls $= 276,76 \times 0,0664 = 18,4$ die Atomwärme des Bleis ab $18,4 - 6,5 = 11,9$, so erhält man eine Zahl (11,9), welche $2 \times 5,95$ ist d. h. zweimal einer Atomwärme entspricht. Die obige Chlormenge 70,36 drückt also den Wert von 2 Atomen Chlor aus. Das Atomgewicht des Chlors ist daher 35,18.

Die Bestimmung des Atomgewichts aus der spezifischen Wärme hat meist zu denselben Werten geführt wie die Bestimmung aus der Dampfdichte.

Isomorphismus. Ein Mittel weit untergeordneter Art zur Bestimmung der Atomgewichte bietet der Isomorphismus. Nach Mitscherlich (1819) können gewisse Elemente andere in ihren Verbindungen ersetzen und vertreten, ohne daß dadurch die Kristallform der Verbindung wesentlich geändert wird. Solche Verbindungen und Elemente nennt man isomorph. Die Vertretung erfolgt nach den stöchiometrischen Mengen und es tritt die Isomorphie namentlich bei den Alaunen, Bitriolen und deren Doppelsalzen sowie bei den phosphorsauren und arsensauren Salzen auf. Ist also ein Element befähigt, ein anderes Element von bekanntem Atomgewicht in seiner Verbindung zu ersetzen, ohne daß die Kristallform geändert wird, so ist die das betreffende Element ersetzende Menge des neuen Elements auch als das Atomgewicht des letztern aufzufassen.

Beispiel: In dem Alaun (s. Alaun) kann das Aluminium durch Chrom, Eisen, Mangan, das Kalium durch Natrium, Cäsium, Rubidium ersetzt werden. Die entstehenden neuen Verbindungen, ebenfalls Alaune genannt, sind isomorph, und ebenso sind unter sich isomorph je die Elemente Aluminium, Chrom, Eisen, Mangan und Kalium, Natrium, Cäsium, Rubidium.

Jedoch gibt es Ausnahmen; eine gleiche Kristallform zweier Verbindungen kann auch bei vollständig unähnlich chemischer Zusammensetzung möglich sein. So ist Kalkspat isomorph mit Natronsalpeter.

Atom- und Molekulargewichtszahlen. Formeln. Schreibweise. Nach den Erörterungen über die Bestimmung der Atom- und Molekulargewichte ist eine Betrachtung der in der vorhergehenden Tabelle angeführten Zahlenwerte geeignet, uns mit den in der Chemie üblichen Formeln und Formelgleichungen vertraut zu machen. Wie das chemische Symbol zunächst die Ausdrucksweise für die Natur eines Elements ist, so ist die Kombination von Symbolen, welche wir Formel nennen, die Ausdrucksweise für eine chemische Verbindung. Aber nicht allein die Natur von Element und Verbindung soll hierdurch ausgedrückt werden, sondern auch ein Gewicht, das Atom- bezw. Molekulargewicht, sowie ein Raumverhältnis, da wir die beiden Gesetze, das der gewichtlichen und räumlichen Proportionen, miteinander in Einklang bringen müssen. Die gewichtlichen Verhältnisse kommen in den Formeln durch die für jedes Element in der Tabelle angeführten Zahlenwerte zum Ausdruck, die räumlichen Verhältnisse durch die Anzahl der einzelnen Atome, wobei in beiden Fällen die Summe der gleichen Atome durch die Markierung des betreffenden Elements mit einem Exponenten (oben oder unten geschrieben) sofort erkenntlich ist.

Beispiel: HCl ist eine Verbindung von 1 Gewichtsteil (= 1 Atom = 1 Raumteil) Wasserstoff mit 35,18 Gewichtsteilen

(= 1 Atom = 1 Raumteil) Chlor zu 36,18 Gewichtsteilen (= 1 Molekül = 2 Raumteilen) H Cl.

Befindet sich ein Exponent hinter einer Klammer, so bezieht sich der Exponent auf alles das, was in der Klammer sich befindet, also auch auf die Exponenten in der Klammer.

Beispiel: $\text{Zn}(\text{CN})_2$ (Cyanzink) = 1 Atom Zink + 2 Atome Kohlenstoff + 2 Atome Stickstoff; $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (salpetersaures Zink) = 1 Atom Zink + 2 Atome Stickstoff + 6 Atome Sauerstoff; $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ (essigsäures Zink) = 1 Atom Zink + 4 Atome Kohlenstoff + 6 Atome Wasserstoff + 4 Atome Sauerstoff.

Befindet sich eine Zahl vor einer Formel, so bezieht sich die Zahl auf die ganze Formel.

Diese Schreibweise wird bei allen Gleichungen angewendet, nach denen mehrere Moleküle ein und derselben Verbindung in Reaktion getreten sind: $6 \text{KOH} + 3 \text{Cl}_2 = 5 \text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ d. h. 6 Moleküle KOH + 3 Moleküle Cl_2 geben 5 Moleküle KCl + u. s. w.

Ist dagegen in der Formel durch ein Komma sichtbar gemacht, daß die Formel aus zwei (oder mehreren) Teilen (Resten, Radikalen) besteht, so bezieht sich eine vor eine solche Formel gesetzte ganze Zahl nur dann auf die ganze Formel, wenn außer der Zahl noch eine Klammer angewendet wird; sonst bezieht sich die Zahl nur auf den betreffenden Teil.

Diese Schreibweise wird selten und nur zu besondern Zwecken der Verdeutlichung angewendet, da sie sich durch eine andere Schreibweise, wenn oft auch weniger deutlich, ersetzen läßt; $6 \text{Bi}_2 \text{O}_3, 5 \text{N}_2 \text{O}_5$ (Wismutsubnitrat) bedeutet z. B. eine Verbindung, bestehend gedacht aus 6 Mol. $\text{Bi}_2 \text{O}_3$ und 5 Mol. $\text{N}_2 \text{O}_5$; $2 (6 \text{Bi}_2 \text{O}_3, 5 \text{N}_2 \text{O}_5)$ bedeutet 2 Moleküle einer solchen Verbindung.

Man darf durch Anwendung von Klammern mit Exponenten oder sonst eine Vereinfachung nicht erstreben, wo

sie nicht möglich ist. Nur auf die Größe des Moleküls kommt es immer an.

Beispiel: Die Formel der Essigsäure ist (abgeleitet aus deren Salzen) $C_2 H_4 O_2$ und nicht $2 C H_2 O$ oder $(CH_2O)_2$ oder CH_2O ; die Formel des Traubenzuckers ist (abgeleitet aus dessen Abkömmlingen) $C_6 H_{12} O_6$ und nicht $6 CH_2O$ oder $(CH_2O)_6$ oder CH_2O .

Jeden chemischen Prozeß drückt man graphisch durch eine Gleichung aus, welche man nach Art einer Addition aufschreibt, indem man auf die linke Seite des Gleichheitszeichens die aufeinander wirkenden Körper als Summanden in ihren notwendigen molekularen Mengen und auf die rechte Seite des Gleichheitszeichens die entstehenden Produkte als Summanden in ihren resultierenden molekularen Mengen schreibt: Chlorbaryum ($Ba Cl_2$) + Schwefelsaures Natrium ($Na_2 SO_4$) = Schwefelsaures Baryum ($Ba SO_4$) + Chlornatrium ($2 Na Cl$). Da man bei den meisten Elementen, vor allem bei den meisten Metallen, die Größe des Molekulargewichts nicht kennt, man aber nach der Molekularhypothese mit molekularen Formeln schreiben sollte, so behilft man sich, wo freie Metalle und andere Elemente von unbekanntem Molekulargewicht in einer Gleichung zum Ausdruck gebracht werden sollen, damit, sogenannte atomistische Formeln anzuwenden, und verallgemeinert dieses oft auch, wo Elemente im freien Zustande zum Ausdruck gebracht werden, deren Molekulargröße bekannt ist.

Beispiel. Fe (Molekulargröße unbekannt) + $2 HCl$ = $Fe Cl_2$ + H_2 (Molekulargröße bekannt) und $Fe + 2 HCl$ = $Fe Cl_2 + 2 H$; $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$ und $2 H + O = H_2O$.

Affinität. Chemische Verwandtschaft. Nach einer jetzt meist verlassenen Anschauung geschieht die Einwirkung zweier Stoffe aufeinander vermöge einer diesen (z. B. den Elementen, Säuren) innewohnenden Kraft, welche

Affinität oder chemische Verwandtschaft genannt wurde, über deren Wesen man aber keine Kenntnis hatte. So beruhte, wie man sich ausdrückte, z. B. die Vereinigung des Schwefels mit Eisen zu Schwefeleisen auf der großen Affinität der beiden Elemente zueinander. Aus verschiedenen physikalisch-chemischen Gründen, z. B. wegen der Möglichkeit umkehrbarer Reaktionen etwa in dem Sinne der Gleichungen $AB + C = AC + B$ und $AC + B = AB + C$ empfiehlt es sich heute, den unklaren Begriff Affinität zu umgehen.

Reaktionsbedingungen. Damit die Elemente oder die Verbindungen in Wirkung mit andern Elementen oder Verbindungen treten können, müssen die in Wirkung tretenden Stoffe in möglichst nahe Berührung (durch inniges Mischen, durch Lösen oder Schmelzen) gebracht werden. Die Vereinigung wird meistens vollzogen oder eingeleitet unter dem Einfluß von Wärme, Licht oder Elektrizität, durch welche Kräfte auch eine Zerlegung der Verbindungen eintreten kann. Manchmal erfolgt eine auffällige Vereinigung oder Zerlegung durch die bloße Gegenwart (Kontakt) anderer Substanzen, insbesondere der fein verteilten Metalle (Pt, Au, Ag), welche dabei selbst anscheinend nicht verändert werden. Die Wirkung solcher Kontaktsubstanzen oder Katalysatoren, ohne deren Gegenwart sich die Prozesse aber auch, wenn auch mitunter nur mit größter Langsamkeit und in geringem Maße, abspielen würden (d. i. also die Katalyse), gleicht häufig so sehr der Wirkung organischer Fermente (s. Org. Chemie Bd. 38), daß man zum Vergleich mit den letzteren die erstern anorganische Fermente genannt hat. Katalysatoren, welche wie die genannten langsam verlaufende Prozesse beschleunigen, nennt man positive zum Unterschied von den negativen, welche den Verlauf eines Prozesses verzögern

(z. B. Platin bezüglich seiner verzögernden Wirkung auf die Wasserelektrolyse durch Radiumsalze und gewissermaßen auch die den positiven Katalysatoren entgegenwirkenden sog. Katalysatorgifte). Eine besondere Neigung, wirksam zu sein, zeigen die Elemente in dem Augenblicke, wo sie aus ihren Verbindungen in Freiheit gesetzt werden d. i. in dem *status nascendi*, in dem die Atome noch nicht zu Molekülen verbunden sind (vergl. Wasserstoff); denn in diesem Zustande ist die Anziehung der gleichartigen Atome unter sich, welche die Bildung der Moleküle der Elemente bedingt, noch nicht zur Geltung gekommen, also auch nicht zu überwinden.

Wärme, Licht und Elektrizität können auch die Folge einer chemischen Vereinigung oder Zersetzung sein.

Periodisches System der Elemente. Ordnet man die Elemente nach der Größe des Atomgewichts, indem man mit dem Elemente vom kleinsten Atomgewicht beginnt, so findet man, daß nach gewissen Intervallen ähnliche Elemente (Alkalimetalle, Erdalkalimetalle, Halogene etc.) wiederkehren.

Auf diese Weise erhält man ein natürliches System der Elemente, in welchem nur für den Wasserstoff die Analogie fehlt. Die in jeder Vertikalreihe der folgenden Tabelle übereinander stehenden Glieder bilden die ähnlichen Glieder der verschiedenen Familien und zwar so, daß man in jeder Reihe mit Ausnahme der ersten und der drei letzten eine Hauptgruppe und eine Nebengruppe unterscheiden kann.

In der Vertikalreihe 0 stehen die indifferenten Elemente Helium, Neon, Argon, Krypton und Xenon.

In der Vertikalreihe I gehört zur Hauptgruppe: Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium; zur Nebengruppe: Kupfer, Silber, Gold.

In der Vertikalreihe II bilden die Hauptgruppe: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Baryum; die Nebengruppe: Zink, Cadmium, Quecksilber.

In der Vertikalreihe III ist die Hauptgruppe: Bor, Aluminium, Yttrium, Lanthan; die Nebengruppe: Gallium, Indium, Thallium.

In der Vertikalreihe IV ist die Hauptgruppe: Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirconium, Thorium; Nebengruppe: Germanium, Zinn, Blei.

In der Vertikalreihe V ist die Hauptgruppe: Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon, Wismut; Nebengruppe: Vanadin, Niob, Tantal.

In der Vertikalreihe VI ist die Hauptgruppe: Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur; Nebengruppe: Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran.

In der Vertikalreihe VII ist die Hauptgruppe: Fluor, Chlor, Brom, Jod; Nebengruppe: Mangan.

Jede dieser Vertikalreihen wird auch als Gruppe bezeichnet; die neun Elemente der drei letzten Reihen werden als eine gemeinschaftliche Gruppe zusammengefaßt. Es sind die Elemente der Eisen- und Platingruppe, welche im System eine Sonderstellung einnehmen.

Die Glieder der ersten und zweiten Horizontalreihe bilden je eine sog. Periode (die 1. und 2. Periode), ferner die Glieder der dritten und vierten eine gemeinschaftliche (3. Periode), dann die Glieder der fünften und sechsten Reihe (die 4. Periode) und endlich die übrigen Reihen, welche die meisten Lücken aufweisen, (die 5. Periode). Das Anfangsglied jeder Periode schließt direkt an das Endglied der vorhergehenden an. Eine hier aber zu weit führende ausführliche Betrachtung aller physikalischen Eigenschaften (spezifisches Gewicht und Atomvolumen [Quotient aus Atomgewicht durch spez. Gewicht], Schmelzbarkeit,

Dehnbarkeit, Flüchtigkeit, spezifische Wärme), sowie der chemischen Eigenschaften (elektropositiv, elektronegativ, Wertigkeit [vergl. unten]) zeigt die Abhängigkeit vom Atomgewicht. Vergl. hierzu das über Wertigkeit a. a. O. Gesagte. Man sagt: die chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente sind periodische Funktionen ihrer Atomgewichte*). Wie schon erwähnt, befinden sich in der Tafel Lücken; diese haben zu Betrachtungen über noch unbekannte Elemente geführt. Die Vorherbestimmung der Eigenschaften und die nachherige Entdeckung der Gallium, Germanium und Skandium genannten Elemente hat solchen Betrachtungen einen ganz besondern Wert verliehen; dagegen bildet das Tellur noch eine Schwierigkeit, insofern nach den neuesten Untersuchungen das Atomgewicht nicht 125 sondern 126,6 sein soll, was mit den Forderungen des Periodischen Systems im Widerspruch steht. — Inwiefern das Periodische System zur Gruppierung der Elemente benutzt werden kann, geht aus der spätern Besprechung der Elemente hervor.

Valenz, Wertigkeit, Äquivalentgewicht, Atomverfettung.

Nimmt man irgend eine aus zwei Elementen bestehende Verbindung, als Beispiel etwa das Wasser H_2O , so kann man sagen, daß in dem Wasser der Wasserstoff dem Sauerstoff gegenüber und umgekehrt der Sauerstoff dem

* In dieser Stelle ist es geeignet, die schon von verschiedenen Forschern aufgeworfene und durch das von Mendelejeff und von Lothar Meyer begründete Periodische System der Elemente wieder angeregte Frage, ob die bis jetzt entdeckten Elemente wirkliche Urmaterien sind, kurz zu berühren. Prout (1815) hatte bereits die Hypothese aufgestellt, daß die Atomgewichte der Elemente Multiple des Wasserstoffs seien; der Wasserstoff war nach dieser bald als irrig bewiesenen Hypothese die Urmaterie. Spätere Hypothesen, wie die, daß die Elemente durch Kondensation ein und desselben Urstoffs entstanden seien (Crookes, Die Genesis der Elemente) sind auch nur durch nichts bewiesene Vermutungen. Dem Gedanken, daß die Elemente wieder Verbindungen aus Einheiten höherer Ordnung darstellen (L. Meyer, Theoretische Chemie) dürften sich nur wenige anschließen.

Wasserstoff gegenüber einen bestimmten Wert hat, wie sich dieses schon aus dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen ergibt. Dieser Wert kann für den Sauerstoff des Wassers am besten auf 2 und für den Wasserstoff auf 2×1 gesetzt werden, indem wir auch hier als Einheit den Wasserstoff annehmen. Das Sauerstoffatom ist gleichwertig den beiden Wasserstoffatomen. In dem Ammoniak NH_3 ist das Stickstoffatom gleichwertig den drei Wasserstoffatomen usw. Das Maß der Wertigkeit oder Valenz wird also zunächst durch die Wertigkeit gegenüber dem Wasserstoff gemessen. Alle Elemente haben jedoch nicht die Fähigkeit, sich mit Wasserstoff zu verbinden. In dem Falle nimmt man zum Messen der Wertigkeit eine Verbindung mit einem Elemente von bekanntem Wert.

Beispiel: Einwertige Elemente mit Wasserstoff meßbar: Chlor, Brom, Jod; zweiwertige Elemente: Schwefel, Selen, Tellur, Sauerstoff; dreiwertige: Stickstoff, Phosphor, Arsen; vierwertige: Kohlenstoff. Einwertige Elemente mit Wasserstoff nicht (aber mit Chlor) gemessen: Kalium, Natrium, Lithium; zweiwertige: Calcium, Strontium, Baryum; dreiwertige: Wismut usw.

Dasjenige Gewicht eines Elements, welches bei der Vereinigung mit Wasserstoff oder einem andern einwertigen Elemente zur Geltung kommt, ist sein Äquivalentgewicht. Bei den einwertigen Elementen fällt somit das Äquivalentgewicht mit dem Atomgewicht zusammen; bei den zweiwertigen Elementen ist das Äquivalentgewicht halb so groß als das Atomgewicht usw. — Eine andere Frage ist, ob für jedes Element die Wertigkeit eine konstante oder wechselnde sein kann. Heute nimmt man auf Grund namentlich des Periodischen Systems der Elemente meist wechselnde Wertigkeit der Elemente und zwar in dem Sinne an, daß in der Regel Gerad- oder Ungeradwertigkeit bestehen bleibt, daß aber z. B. zweiwertige Elemente auch

vier- und sechswertig (Schwefel) und einwertige drei-, fünf- usw. wertig auftreten können. Dagegen ergibt sich aus der Dampfdichte des Eisenchlorids, daß das Eisen in den Oxydverbindungen dreiwertig auftritt. Hier wechselt also Grad- und Ungeradwertigkeit ab. Die Wertigkeit gegen Wasserstoff bleibt stets; der Wechsel in der Wertigkeit zeigt sich nur in den Sauerstoff- und Halogenverbindungen. Elemente mit wechselnder Wertigkeit zeigen in ihren Chlorverbindungen mit höhern Werten bei Temperaturerhöhung die Neigung, geringere Wertigkeit anzunehmen, indem auf diese Weise ein Zerfall jener Verbindungen eintritt.

Beispiel: Die Verbindung PCl_5 , in welcher im Gegensatz zu PH_3 der Phosphor fünfwertig ist, zerfällt bei höherer Temperatur (236°) in $\text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$ (Dampfdichte daher nicht 104,0, sondern 52,0): SOCl_2 zerfällt in $\text{SOCl}_2 + \text{Cl}_2$.

Die entsprechenden Sauerstoffverbindungen sind dagegen häufig sehr beständig.

Beispiel: Die Verbindung P_2O_5 (Phosphor fünfwertig) ist beständig.

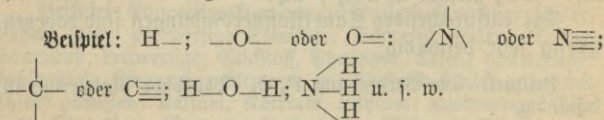
Aus der Tabelle des Periodischen Systems der Elemente ist ersichtlich, wie die Wasserstoffwertigkeit bis zur Gruppe V (einschließlich) ansteigt, um dann wieder abzunehmen, während die Wertigkeit gegen Sauerstoff bis einschließlich der Gruppe VII zunimmt. — Verbindungen, in welchen ein Element nicht mit seiner Maximalwertigkeit auftritt, können als ungesättigte Verbindungen angesehen werden. Unter diesen sind besonders das Kohlenoxyd, das Stickoxyd und das Stickstoffdioxyd zu erwähnen. Man nimmt unter Zugrundelegung der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Drei- bzw. Fünfwertigkeit des Stickstoffs an, daß in den genannten Verbindungen noch freie Wertigkeiten des Kohlenstoffs bzw. Stickstoffs enthalten sind.

Scheinbarer Wechsel der Wertigkeit zeigt sich in vielen Verbindungen, in denen mehrere Atome der mehrwertigen Elemente enthalten sind, wenn die letzteren unter sich mit je einer oder mehreren Wertigkeiten verbunden sind.

Beispiel: Auf der gegenseitigen Bindung der Kohlenstoffatome ist die Mannigfaltigkeit der organischen Verbindungen begründet.

In den Verbindungen wird nur selten die Wertigkeit äußerlich kenntlich gemacht; es geschieht dieses entweder durch Anbringen einer betreffenden Anzahl von Komma als Exponenten (oben) oder einer betreffenden römischen Zahl (oben).

Beispiel: O^{II} oder OII; C^{IV} oder CIV; N^{III} oder NIII. Wenn man aber veranschaulichen will, wie in einer Verbindung die Atome verkettet sind, so markiert man an dem Symbol der Elemente jede Wertigkeit durch einen Strich in geeigneter Anordnung.



Über Wertigkeit s. auch den Abschnitt: Die elektrolytische Dissoziation.

Die elektrolytische Dissoziation. Dieselben Stoffe, welche in ihren Lösungen die Erniedrigung des Dampfdrucks und Gefrierpunkts und die Erhöhung des Siedepunkts des Lösungsmittels anormal beeinflussen, sind es, welche sich dem elektrischen Strome gegenüber als Leiter zweiter Klasse, als Elektrolyte, erweisen. Diese erleiden durch den Strom eine dauernde Zerlegung. Man findet da einen Parallelismus zwischen elektrischer Leitfähigkeit und dem Einfluß der Lösungen auf das physikalische Verhalten des Lösungsmittels. Es sind die Säuren, Basen und Salze, die mitunter auch als Salze im weiteren Sinne

zusammengefaßt werden, die solchen Einfluß auf das Lösungsmittel, insbesondere Wasser, ausüben. Dieses ist durch die Annahme zu erklären, daß das Lösungsmittel verändernd auf die Stoffe einwirkt. Wir sagen, daß die Elektrolyte in ihren wässerigen oder geeigneten andern Lösungen (Aceton, Alkohol usw.) mehr oder minder in Einzelbestandteile dissoziiert sind, welche man Ionen nennt, und von denen die einen mit positiver, die andern mit negativer Elektrizität geladen sind. Die große Anzahl der zwischen ihnen lagernden Wassermoleküle oder der Moleküle anderer dissozierender Flüssigkeiten verhindert, daß die Ionen ihre Elektrizität ausgleichen. Der Grad der Dissoziation wächst mit dem Grade der Verdünnung; für ganz verdünnte Lösungen kann man annehmen, daß die Dissoziation eine vollständige ist. Sie wird als elektrolytische Dissoziation bezeichnet, weil die elektrische Leitfähigkeit damit im Zusammenhange steht.

In einer Kochsalzlösung ist also der dissoziierte Zustand $\text{Na} + \text{Cl}$ anzunehmen, was allerdings mit den äußern Wahrnehmungen (metallisches Natrium? freies Chlor?) zunächst im Widerspruch steht. Erst durch die Wirkung des Stromes erfolgt die dauernde Zerlegung ($2\text{NaCl} = 2\text{Na} + \text{Cl}_2$), wobei, wenn man von den sekundären Vorgängen absieht, nur zwei Spaltprodukte erhalten werden: das Anion, welches zur Anode, und das Kation, welches zur Kathode wandert $\text{NaCl} = \text{Na}$ (Kation) + Cl (Anion), $\text{K}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2$ (Kation) + SO_4 (Anion). Wenn dann die Spaltprodukte unter den gegebenen Verhältnissen nicht (z. B. die Alkalimetalle bei der Elektrolyse wässriger Alkalisalzlösungen) oder überhaupt nicht (z. B. die Säurereste SO_4) existieren können, reagieren diese sofort in sekundärer Art.

Durch die Annahme der elektrolytischen Dissoziation

lassen sich manche Erscheinungen erklären, welche sonst schwer erklärbar sind. So ist es eine altbekannte Tatsache, daß Chlormwasserstoff, welcher frei von Wasser ist, auf Metalle nicht reagiert und keine sauren Eigenschaften zeigt. Erst nach dem Zutritt von Wasser kommen die sauren Eigenschaften und die Wirkung auf Metalle zur Geltung, da diese von der Bildung von Wasserstoffion abhängen. In den Chloriden (z. B. Chlornatrium) läßt sich mit salpetersaurem Silber das Chlor nachweisen, nicht aber in den Chloraten (z. B. Chlorsaurem Kalium), welche ein ganz anderes Verhalten zeigen; hier hat die Dissoziation die Ionen K und ClO_3 geliefert, von denen das letztere natürlich von dem Cl -Ion verschieden sein muß. So ändern sich stets die Eigenschaften eines Elements, wenn es als Bestandteil eines zusammengesetzten (komplexen) Ions auftritt. Man sagt daher, die Reaktionen der Stoffe sind Reaktionen ihrer einzelnen Ionen.

Die Ionen verhalten sich in ihren Lösungen wie selbständige Stoffe. Die Ionen der Elemente besitzen auch einen andern Energieinhalt als die letztern, und beide unterscheiden sich mitunter auch durch ihre Farbe, so daß man auch hier von allotropen Modifikationen spricht. Chlorion und freies Chlor sind allotrop; Chlorion ist im Gegensatz zu freiem Chlor frei von Geruch und Farbe und besitzt auch keine bleichenden Eigenschaften.

Positiv elektrisch geladene oder Kationen sind Wasserstoff- und Metallionen, ferner das Ammonium, negativ elektrisch geladene oder Anionen sind die Ionen der Elemente der Chlor- und Schwefelgruppe, die Hydroxylgruppe der Basen und die Säureionen, z. B. SO_4 . Ionen, welche mit der gleichen Elektrizitätsmenge wie Wasserstoff oder Chlorion geladen sind, heißen einwertige. Es sind die Ionen derselben Elemente, die auch sonst als einwertige

bezeichnet werden oder unter den augenblicklichen Verhältnissen als einwertige erscheinen (z. B. Cu und Hg in den Oxydulverbindungen). Zweiwertige Ionen haben eine doppelt so große Elektrizitätsmenge wie die einwertigen u. s. w. Um in der Schreibweise Kation und Anion kenntlich zu machen, versieht man die Symbole der Kationen mit einem Punkt z. B. K[.], die der Anionen mit einem Strich z. B. Cl['] als Exponent oben. Die Anzahl dieser Punkte und Striche gibt die Wertigkeit des Ions an.

Thermochemie. Wenn zwei Stoffe sich miteinander verbinden oder eine Verbindung sich zersetzt, so geschieht der Vorgang stets unter Abgabe oder unter Aufnahme von Wärme. In dem ersteren Falle bezeichnet man diesen als einen exothermischen, im zweiten Falle als einen endothermischen, oder man spricht von Vorgängen mit exothermischer (positiver) oder endothermischer (negativer) Wärmetönung, welche dann nach Wärmeeinheiten (Kalorien), nach Joule oder nach Energieeinheiten (Erg) gemessen und auf das Molekulargewicht der betreffenden Substanz in Grammen ausgedrückt, auf das Mol, berechnet wird. Unter einer Kalorie cal versteht man die Wärmemenge, welche ein Gramm Wasser zur Erwärmung um 1° bedarf, unter einer Kalorie Cal den tausendmal größeren Betrag, unter einer Kalorie K die Wärmemenge, welche zur Erwärmung eines Gramms Wasser von 0° bis 100° nötig ist. 100 cal sind demnach 1 K. 1 Joule (j) entspricht 0,239 cal und 1 cal = 4.18 j; ferner 1 j = 10,000,000 Erg, 1 Kilojoule = 239 cal.

Für gewöhnlich kommen in unsern chemischen Formeln die Wärmeverhältnisse nicht zum Ausdruck. Unsere chemischen Formeln und Gleichungen wie z. B. $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$ genügen qualitativ und quantitativ nur den Forderungen des Gesetzes der Erhaltung der Materie (S. 9);

wenn dieselben aber auch den Forderungen des Gesetzes der Erhaltung der Energie (S. 9) Rechnung tragen sollen, dann werden denselben die einzelnen Energiemassen hinzugeschrieben. Dieses ist der Fall bei der thermochemischen Schreibweise. Wenn man z. B. ausdrücken will, daß die Bildungswärme des Wassers 68,400 cal betrage, bezw. daß bei der Bildung eines Mols (= 18,02 gr.) Wasser 68,400 Wärmeeinheiten frei werden, so kommt dieses in der Schreibweise durch die Gleichung zum Ausdruck: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \times 68,400 \text{ cal}$. Die Gleichung $\text{H}_2 + \text{J}_2 = 2 \text{HJ} - 2 \times 6000 \text{ cal}$ zeigt an, daß die Vereinigung des Jods mit Wasserstoff unter Aufnahme von Wärme vor sich geht.

War die Wärmetönung eine positive, so hat das Gebilde weniger freie Energie als die ursprünglichen Einzelteile und, wenn die Wärmetönung eine negative war, mehr freie Energie. Im ersteren Falle ist es nötig, wenn der Prozeß wieder in entgegengesetzter Richtung verlaufen soll $2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$, so viel Wärme zuzuführen, als der Bildungswärme gleich ist, im andern Falle tritt bei der Umkehr der Reaktion eine der Bildungswärme gleiche Wärmemenge auf. Die Bildungswärme und Zersetzungswärme sind sich also gleich. Das Auftreten von Wärme geschieht mitunter spontan; zu den hierher gehörenden Stoffen sind die explosibaren, welche manchmal aus kleinem Anlaß (z. B. bei Berührung) in die beständigeren Gebilde übergehen, zu zählen.

Die meisten chemischen Prozesse erfolgen nach dem Prinzip der größten Wärmeentwicklung. Es gilt dieses besonders für die sogenannten nicht umkehrbaren Reaktionen. Allgemein gültig ist das Prinzip der größten Wärmeentwicklung indes ebensowenig, wie die freiwerdende oder verbrauchte Wärme ein Maß für die chemische Ver-

wandtschaft, die Affinität (s. d.), ist. Die Wärmetönung, welche mit einem chemischen Prozesse verknüpft ist, ist stets die gleiche, ob der Prozeß in einer oder mehreren Phasen verläuft (Gesetz von Hess). So ist die Wärmeentwicklung z. B. bei der Lösung eines Metalls in einer Säure die gleiche, wie die Summe der Wärmeentwicklungen bei der Drydhydratbildung (z. B. beim Auflösen von Natrium in Wasser) und der Neutralisation der Drydhydrate mit der Säure. Demnach kann man Wärmetönungen berechnen, welche direkt nicht bestimmt werden können. Beträgt z. B. die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs zu Kohlenäure 94.300 cal und die des Kohlenoxyds zu Kohlenäure 68,000 cal, so ergeben sich als Bildungswärme des Kohlenoxyds $94,300 - 68,300 = 26,000$ cal.

Wir unterscheiden verschiedene Arten von Wärmetönungen: die Bildungs-, Zersetzung-, Lösungs-, Verdünnungs-, Verbrennungs-, Neutralisations-, Hydratations-, Dissoziationswärme. Mit dem Studium aller dieser befaßt sich die Thermochemie; sie zeigt uns, wie die Wärmetönungen (Energieänderungen) uns wichtige Aufschlüsse über die Natur der Stoffe geben.

Nomenklatur. Für jede chemische Verbindung existiert ein Name. Solche Namen sind entweder eingebürgerte (die Namen der Mineralien und anderer Körper: Goldschwefel, Glaubersalz, Brechweinstein, Bittersalz u. s. w.) oder man hat sie nach einem besondern System gegeben (z. B. die Namen der Salze und der aus zwei Elementen bestehenden Verbindungen). Die nach dem System gegebenen Namen lassen meist sofort erkennen, um was es sich handelt, z. B. daß Schwefelsäure eine Säure ist, deren wesentliches Element Schwefel ist u. s. w., oder man kann wenigstens die Natur der Verbindung erraten (z. B. Quecksilberamidchlorid = Verbindung des Quecksilbers mit Chlor

und einem Ammoniakrest). Die Sauerstoffsalze werden durch Kombination des Namens des Metalls und der Säure (z. B. schwefelhaures Kalium) und in später darzulegender Art benannt. Bei allen aus nur zwei Elementen zusammengesetzten Verbindungen (den binär zusammengesetzten), bei welchen Vulgärnamen fehlen, erhält man den Namen durch Kombination der Namen der beiden Elemente oder anderer Namen gleichbedeutender Art in folgender Weise:

1) Verbindungen eines Elements mit Wasserstoff: der Name Wasserstoff wird zuletzt genannt, z. B. HCl = Chlorwasserstoff; PH_3 = Phosphorwasserstoff; NH_3 = Stickstoffwasserstoff, wofür der Vulgärname Ammoniak gebraucht wird. Die Wasserstoffverbindungen werden sehr häufig auch Hydride genannt, z. B. Kaliumhydrid usw.

2) Verbindungen eines Elements mit Sauerstoff: statt des Namens Sauerstoff wird an den Namen des betreffenden Elements der Name Oxyd gebunden, z. B. CaO = Calciumoxyd; K_2O = Kaliumoxyd. Verbindet sich das Element in mehreren Formen mit Sauerstoff, so unterscheidet man Superoxyde, Oxyde, Oxydule, Suboxyde, Monoxyde, Dioxyde usw. je nachdem.

3) Verbindungen eines Elements mit Schwefel: statt des Namens Schwefel wird an den Namen des betreffenden Elements der Name Sulfid gebunden oder an den Namen Schwefel knüpft man den Namen des andern Elements an: z. B. K_2S = Kaliumsulfid = Schwefelkalium; CaS = Calciumsulfid = Schwefelcalcium. Verbindet sich das Element in mehreren Formen mit Schwefel, so unterscheidet man Sulfüre, Sulfide, Polysulfide, Mono-sulfide, Disulfide.

4) Verbindungen eines Elements mit Chlor,

Brom, Jod, Fluor (den Halogenen); alle diese Verbindungen werden Chloride, Bromide, Jodide, Fluoride, (Haloide) genannt, oder man setzt den Namen des Halogens vor den Namen des andern Elements, z. B. KCl = Kaliumchlorid = Chlorkalium; $CaCl_2$ = Calciumchlorid = Chlorcalcium. Verbindet sich das Element in mehreren Formen mit den Halogenen, so unterscheidet man Chlorüre, Chloride, Trichloride, Tetrachloride, Pentachloride usw.

In ähnlicher Art sind die Bezeichnungen Nitride, Carbide, Boride usw. entstanden. Es mag dieses genügen, um das Folgende zu verstehen.

Die Elemente und ihre Verbindungen.

Gewinnung der Elemente.

Die Elemente können aus allen ihren Verbindungen nicht auf gleich einfache Weise gewonnen werden. Es gibt vielmehr begünstigte und unbegünstigte Verbindungsformen. Im allgemeinen gehören bezüglich der Darstellung der Metalle (vergl. später) zu den begünstigten Verbindungsformen die Oxide, Sulfide und Halogenverbindungen, zu den unbegünstigten Formen die schwefelsauren, phosphorsauren, kieselsauren und andern Sauerstoffsalze. Bei der Gewinnung der Metalloide (vergl. später) kommen als begünstigte Verbindungsformen noch die Wasserstoffverbindungen in Betracht.

Die Konstruktion der Apparate richtet sich nach der Natur der betreffenden Elemente, welche isoliert werden sollen (Aggregatzustand, Flüchtigkeit, Schmelzbarkeit usw.).

Die gasförmigen Elemente (O, H, Cl, N) werden in Gefäßen über Sperrflüssigkeiten aufgefangen, deren Natur wieder durch die Natur der Elemente bedingt wird (z. B. kaltes Wasser bei O und H, warmes Wasser bei Cl). In allen Fällen kommt (bis zu einem gewissen Grade) das Absorptionsvermögen der Flüssigkeiten für Gase in Betracht. Die vergasbaren Elemente (Zn, P, K, Na) können unter Berücksichtigung der chemischen Natur derselben: Drydrierbarkeit, Anwendung von Metall-, Glas- oder Tonapparaten, Auffangen unter Wasser (Phosphor) oder Steinöl (Kalium, Natrium) stets durch Destillation gewonnen werden. Von den verschiedenen Gewinnungsweisen ein und desselben Elements ist in der Regel nur ein Teil aus praktischen Gründen als Darstellungsmethode verwendbar.

A. Gewinnung der Metalloide.

Die Metalloide werden hauptsächlich aus ihren Sauerstoff-, Wasserstoff- und Metallverbindungen gewonnen. Die Gewinnung aus den Sauerstoffverbindungen geschieht durch Anwendung eines Reduktionsmittels d. h. eines Mittels, welches den Sauerstoff bindet; die Gewinnung aus den Wasserstoffverbindungen geschieht durch Anwendung eines Oxydationsmittels d. h. eines Mittels, welches an den Wasserstoff so viel Sauerstoff abgibt, als zur Bildung von Wasser notwendig ist, oder auch eines anderen Mittels, welches den Wasserstoff bindet.

Beispiel: Aus H_2O (Wasser) kann der Wasserstoff durch Überleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen gewonnen werden: $3H_2O$ (Wasser) + $2Fe$ (Eisen) = $3H_2$ (2 Mol. Wasserstoff) + Fe_2O_3 (Eisenoxyd).

Aus der Kohlensäure CO_2 kann der Kohlenstoff durch entzündetes Magnesium ausgeschieden werden: CO_2 (Kohlensäure) + $2Mg$ (Magnesium) = $2MgO$ (2 Mol. Magnesiumoxyd) + C (Kohlenstoff).

Aus den Halogenwasserstoffäuren wird der Wasserstoff durch Braunstein, Chromsäure, Salpetersäure und eine sehr große Zahl von Oxydationsmitteln, welche ihn zu Wasser oxydieren, weggenommen. Das Halogen wird dabei nur zum Teil frei, wenn ein anderer Teil sich mit einem Bestandteil des Oxydationsmittels verbinden kann: MnO_2 (Braunstein) $+ 4\text{HCl}$ (Salzsäure) $= \text{MnCl}_2$ (Manganchlorür) $+ \text{Cl}_2$ (1 Mol. Chlor) $+ 2\text{H}_2\text{O}$ (Wasser); H_2O_2 (Wasserstoffsuperoxyd) $+ 2\text{HCl}$ (Salzsäure) $= 2\text{H}_2\text{O}$ (Wasser) $+ \text{Cl}_2$. Aus dem Ammoniak wird der Stickstoff frei gemacht durch Chlor, welches den Wasserstoff bindet: 2NH_3 (Ammoniak) $+ 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2$ (1 Mol. Stickstoff) $+ 6\text{HCl}$. Diese 6 Mol. Salzsäure verbinden sich dann mit 6 weitem Mol. NH_3 zu 6 Mol. $\text{NH}_3 \cdot \text{HCl}$ (Chlorammonium).

Im allgemeinen gilt die Regel, daß die Element-sauerstoffverbindungen durch ihre Elementwasserstoffverbindungen unter Ausschleiden des Elements der Sauerstoffverbindung plus dem Elemente der Wasserstoffverbindung zerlegt werden. (Gegenseitige Oxydation und Reduktion.)

Beispiel: 2SO_2 (schweflige Säure) $+ 4\text{H}_2\text{S}$ (Schwefelwasserstoff) $= 3\text{S}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$; N_2O_3 bez. 2HNO_2 (salpetrige Säure) $+ 2\text{NH}_3$ (Ammoniak) $= 2\text{N}_2 + 3$ bez. $4\text{H}_2\text{O}$.

Manche Wasserstoffverbindungen liefern beim einfachen Erhitzen das an Wasserstoff gebundene Metallloid.

Beispiel: Arsen- und Antimonwasserstoff zerfallen in Arsen bzw. Antimon und Wasserstoff.

In ähnlicher Weise entsteht freier Sauerstoff beim Erhitzen sauerstoffreicher Oxyde und speziell beim Erhitzen der Oxyde der Edelmetalle. Als Rückstand bleibt entweder das an Sauerstoff gebundene gewesene Metall oder ein niedrigeres Oxyd.

Beispiel: 2HgO (Quecksilberoxyd) $= 2\text{Hg} + \text{O}_2$; $2\text{Ag}_2\text{O}$ (Silberoxyd) $= 4\text{Ag} + \text{O}_2$; 3MnO_2 (Braunstein) $= \text{Mn}_3\text{O}_4$

(Manganoxyduloxyd) + O₂; 4 CrO₃ (Chromsäure) = 2Cr₂O₃ (Chromoxyd) + 3 O₂.

Für den Wasserstoff gilt hauptsächlich die Darstellung durch Einwirkung von Metallen auf Säuren (mit Ausnahme der Salpetersäure und manchmal der Schwefelsäure d. h. solcher Säuren, welche oxydierend auf den Wasserstoff einwirken).

Beispiel: Zn + H₂SO₄ (Schwefelsäure) = ZnSO₄ (schwefelsaures Zink) + H₂; dagegen 3 Cu + 8 HNO₃ (Salpetersäure) = 3 Cu(NO₃)₂ (salpetersaures Kupfer) + 4 H₂O + 2 NO (Stickoxyd); Cu + 2 H₂SO₄ = CuSO₄ (schwefelsaures Kupfer) + SO₂ (schweflige Säure) + 2 H₂O,

Durch Elektrolyse der Metalloidverbindungen können die Metalloide ebenfalls erhalten werden.

Beispiel: 2 NH₃ (Ammoniak) = N₂ + 3 H₂.

B. Gewinnung der Metalle.

1. Aus den Oxyden:

α) durch Erhitzen (Reduktion) im Wasserstoffström;

Beispiel: Darstellung von Ferrum reductum (Arzneimittel) aus Fe₂O₃ (Eisenoxyd): Fe₂O₃ + 3 H₂ = 2 Fe + 3 H₂O;

β) durch Reduktion mit Kohle mit oder ohne Zuschlag;

Beispiel: Ausbringung der Metalle aus ihren Erzen; Hochofenprozeß. Der Zuschlag erfolgt, wenn die Metalle strengflüssig sind; in dem andern Falle findet ohne Zuschlag schon die Bildung eines Regulus statt;

γ) durch Erhitzen mit einem Metall, welches den Sauerstoff aufnimmt;

Beispiel: Gewinnung des Mangans und Chroms mit Hilfe von Aluminium (Goldschmidtsches Verfahren);

δ) durch einfaches Erhitzen der Oxyde;

Beispiel: Die Zersetzung der Oxyde der edlen Metalle Gold, Silber, Platin, Quecksilber vergl. oben A;

ε) durch Elektrolyse;

Beispiel: Elektrolyse von geschmolzenem Bleioxyd, Wismutoxyd, Antimonoxyd;

2. aus den Sulfiden:

α) wie B 1 α ;

Beispiel: Sb_2S_3 (Schwefelantimon) und Ag_2S (Schwefelsilber) liefern Antimon bezw. Silber;

β) wie B 1 γ ;

Beispiel: Gewinnung des Antimons aus dem Grauspießglanz (Sb_2S_3) oder des Bleis aus dem Bleiglanz (PbS) durch Schmelzen mit Eisen (sog. Niederschlagarbeit); Gewinnung des Quecksilbers aus dem Zinnober (HgS) durch Kupferpulver;

γ) wie B 1 δ ;

Beispiel: Schwefelgold liefert metallisches Gold;

δ) wie B 1 ϵ ;

Beispiel: Elektrolyse von geschmolzenem Schwefelsilber u. s. w.;

3. aus den Halogenverbindungen:

α) wie B 1 α ;

Beispiel: Reduktion des Chlorsilbers $AgCl$ (anwendbar bei der quantitativen Bestimmung des Silbers):

β) wie B 1 γ ;

Beispiel: Gewinnung von Bor, Silicium u. s. w.;

γ) wie B 1 δ ;

Beispiel: Gewinnung des Rutheniums, Rhodiums, Iridiums aus den Ammonmetallchloriden;

δ) wie B 1 ϵ ;

Beispiel: Gewinnung des Aluminiums, der Alkalien und Erdalkalien u. s. w.

Verschiedene Metalle können auch aus ihren Lösungen ausgeschieden werden, z. B. Silber durch Traubenzucker. Auf solchen Metallauscheidungen beruhen z. B. Verfahren zur Versilberung von Gefäßen. In einigen Fällen erhält man bei der Reduktion die Metalle in einer besondern allotropen Modifikation, in welcher sie von Wasser in so

feiner Verteilung aufgenommen werden, daß sie gleichsam als gelöst zu betrachten sind. Da solche scheinbaren Lösungen (Pseudolösungen) der sog. Metallhydrosole sich bei der Dialyse ähnlich wie Kolloidsubstanzen (s. d.) verhalten, so nennt man die betreffenden Metallformen auch kolloidal. (Vergl. Silber, Quecksilber und Gold.) Die Behandlung einer Metallsalzlösung mit einem sogenannten elektropositiven Metall behufs Ausscheidens des andern Metalls wird in der Analyse vielfach als Erkennungsmittel gebraucht, z. B. die Ausscheidung des Kupfers und Antimons mit Zink in einer Platinschale, die Prüfung kupferhaltiger Pflanzensäfte mit einem blanken Eisenstab. — Die Elektrolyse der Metallsalzlösungen ist in der quantitativen Analyse vielfach verwertet; technisch ist die Methode besonders bei der Kupferausscheidung und einigen anderen Verfahren verwertet. — Um bei elektrolytischen Metallauscheidungen sekundäre Reaktionen zu verhüten, wendet man besondere Vorsichtsmaßregeln an; so z. B. wird bei der Gewinnung des Lithiums, Calciums usw. die Elektrolyse in einer indifferenten Gasatmosphäre ausgeführt.

Wasserstoff (einwertig). Wegen der großen Neigung, sich mit dem Sauerstoff zu verbinden, kommt der Wasserstoff im freien Zustande nur spärlich vor (z. B. 1 Vol. in 30000 Vol. Luft, in einigen Meteoreisen, in der Photosphäre der Sonne, bei der Gärung). Im gebundenen Zustande ist der Wasserstoff ein Bestandteil des Wassers und sehr vieler natürlich vorkommender Verbindungen. Hieraus ergibt sich, daß man zur Darstellung des Wasserstoffs auf seine Verbindung angewiesen ist. (Vergl. Gewinnung der Metalloide.) Meist kommt in Betracht:

- 1) die Zersetzung von Wasserdämpfen durch Überleiten über glühendes Eisen,

- 2) die Zersetzung des Wassers und Alkohols durch metallisches Natrium: $2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Na} = 2 \text{Na OH} + \text{H}_2$; $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + 2 \text{Na} = 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + \text{H}_2$,
- 3) die Elektrolyse des Wassers (Zersetzung des Wassers durch den galvanischen Strom),
- 4) die Auflösung der Metalle in Säuren,
- 5) die Auflösung der Metalle in Alkalien.

Die Reaktion 4 wird zur Darstellung gewöhnlich benutzt. Man bedient sich zweckmäßig eines sog. Rippischen Apparats, in welchem man auf Zink verdünnte (!) Schwefelsäure einwirken läßt (Gleichung S. 50). Rein ist dieser Wasserstoff aber nur, wenn die Materialien (Zn , H_2SO_4) chemisch rein waren; im anderen Falle ist der Wasserstoff verunreinigt und zwar namentlich durch Anteile von Arsen-, Schwefel-, Phosphorwasserstoff, von welchen er durch Durchleiten durch Lösungen von Quecksilberchlorid oder Silbernitrat befreit werden muß. Getrocknet wird das Gas durch Durchleiten durch Gefäße mit konzentrierter Schwefelsäure und Chlorcalcium. — Die Einwirkung der Säuren auf Metalle erfolgt unter lebhafter Gasentwicklung, wenn man einige Tropfen Platin-, Kupfer- oder Goldlösung zusetzt, was bei Anwendung reinen Zinks und reiner Schwefelsäure notwendig ist. Durch diese Metallsalzlösungen entstehen auf dem Metall (Zink) metallische Niederschläge und hierdurch eine Voltasche Kette.

Der Reaktion 1 analog verläuft die Darstellung des Wassergases durch Überleiten von Wasserdampf über glühende Koks. Das Wassergas ist ein Gemenge hauptsächlich von Wasserstoff und Kohlenoxyd. Es dient zu Heiz- und nach dem Karburieren (Beladen mit brennbaren Dämpfen) zu Beleuchtungszwecken. — Die Reaktionen 2 und 3 führen unmittelbar zu reinem Wasserstoff. Da das Wasser ein

schlechter Leiter der Elektrizität ist, so tritt bei der elektrolytischen Zersetzung desselben am negativen Pol nur eine träge Wasserstoffentwicklung ein. Säuert man aber mit verdünnter Schwefelsäure das Wasser an, so erfolgt die Elektrolyse im Sinne der Gleichungen: a) $\text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_4 + \text{H}_2$ b) $\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$. — Bezüglich der Reaktion 5 ist zu bemerken, daß Aluminium und Zink sich durch ihre Löslichkeit in Alkalien auszeichnen: a) $\text{Zn} + 2 \text{KOH} = \text{Zn}(\text{OK})_2 + \text{H}_2$, b) $2 \text{Al} + 2 \text{KOH} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KAlO}_2 + 3 \text{H}_2$. Bei Anwendung von Zink wird gleichzeitig Eisendraht oder Eisenpulver benützt. — Die Reaktionen 2, 3, 4 und 5 finden zur Benützung naszierenden Wasserstoffs (in statu nascenti) Anwendung, d. h. eines Wasserstoffs, welcher noch zu Atomen aufgelöst ist und in diesem augenblicklichen Zustande sehr große Reaktionsfähigkeit hat.

Beispiel: Arsenige Säure As_2O_3 wird durch alkalisch und sauer naszierenden Wasserstoff zu AsH_3 und Salpetersäure HNO_3 durch alkalisch naszierenden Wasserstoff zu NH_3 reduziert.

Der reine (!) Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas und der spez. leichteste aller bekannten Körper. Ein Liter Wasserstoff wiegt bei 760 mm Druck und 0° 0,089578 g; auf Luft bezogen ist das spez. Gewicht 0,06926. Zufolge des geringen spez. Gewichts steigen mit Wasserstoff gefüllte Ballons (z. B. Seifenblasen) in die Höhe, vorausgesetzt, daß das Gewicht des Ballons mit dem eingeschlossenen Wasserstoff geringer ist, als das Gewicht eines gleich großen Volumens atmosphärischer Luft. Aus diesem Grunde läßt sich der Wasserstoff im Dienste der Luftschiffahrt verwenden. Wird Wasserstoff einer sehr niedern Temperatur (-220°) und hohem Drucke (180 Atm.) ausgesetzt und dann der Druck plötzlich nachgelassen (auf 40 Atm.), so tritt infolge der bei der Entspannung

entstehenden Abkühlung Verdichtung des Gases zu einer farblosen durchsichtigen Flüssigkeit ein.

Durch teilweise Verdampfung des flüssigen Wasserstoffs bei gleichzeitiger Kühlung mit flüssiger Luft wird der Rest fest. Dieser feste Wasserstoff ist weiß und besitzt keinen metallischen Charakter.

Wegen der geringen Löslichkeit in Wasser läßt sich das Gas in Gefäßen über Wasser auffangen; es brennt mit schwach leuchtender Flamme, unterhält die Verbrennung brennender Körper aber nicht. Manche Metalle haben die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbieren und für dieses Gas im glühenden Zustande durchdringlich zu sein (Palladium, Platin u. s. w.). Auch bei der Elektrolyse des Wassers nehmen derartige Metalle, wenn sie als negative Elektroden benutzt werden, Wasserstoff auf, eine Erscheinung, die man Okklusion nennt. Unter welchen Umständen sich der Wasserstoff mit den Elementen verbindet, wird bei den betreffenden Elementen erwähnt. Wie der Wasserstoff zu Reduktionszwecken bei den Metallverbindungen Anwendung findet, ist bereits erwähnt worden. Wasserstoffgas erkennt man daran, daß seine Mischung mit Sauerstoff (bezw. Luft) beim Anzünden (— kleine Proben macht man in Reagenröhren —) unter lautem Knall explodiert. Komprimierter Wasserstoff kann im Handel bezogen werden; er wird in eisernen Bomben versandt.

Sauerstoff (zweiwertig). Von allen Elementen ist der Sauerstoff sowohl im freien wie im gebundenen Zustande das in der Natur am meisten verbreitete. Denn an seine Existenz sind alle Vorgänge geknüpft, welche sich ununterbrochen in dem organischen Reiche unserer Natur abspielen. Er ist das Leben und Verwesen bedingende Prinzip, und die Atmosphäre, welche unsere Erde umgibt, enthält dieses Prinzip als wesentlichen Bestandteil; 21 Volum-

prozente Sauerstoff sind in der atmosphärischen Luft enthalten. — Im gebundenen Zustande findet sich der Sauerstoff im Wasser, einer Verbindung von Sauerstoff und Wasserstoff, in dem pflanzlichen und tierischen Organismus und den Produkten des Stoffwechsels sowie in den Mineralien, die in ganzen Gebirgen sich vorfinden und die Oberfläche der Erde ausmachen. Aus diesem Vorkommen ergibt sich für die Darstellung, daß der Sauerstoff in reinem Zustande sowohl aus der atmosphärischen Luft wie aus den Verbindungen erhalten werden kann.

Unmittelbar läßt sich der Sauerstoff aus der atmosphärischen Luft auf Grund des verschiedenen Absorptionsvermögens des Wassers gegenüber Sauerstoff und Stickstoff gewinnen, da das Wasser mehr Sauerstoff als Stickstoff absorbiert, eine Eigenschaft, welche zur technischen Gewinnung des Sauerstoffs benützt worden ist. In der Neuzeit hat für die Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft das Lindsche Verfahren der Verflüssigung der Luft (s. Luft) die größte Beachtung gefunden. Da aus der verflüssigten Luft der Stickstoff rascher als der Sauerstoff verdampft, so kann man durch fraktionierte Verdampfung und Kondensation aus der verflüssigten Luft endlich einen Sauerstoff von beliebiger Reinheit erhalten. Die zahlreichen Methoden zur Gewinnung des Sauerstoffs aus der Luft auf mittelbarem Wege beruhen darauf, daß eine Sauerstoffverbindung zuerst dargestellt, aus dieser wieder (vollständig oder zum Teil) der Sauerstoff ausgetrieben und der hierbei bleibende sauerstofffreie oder sauerstoffärmere Rest mit atmosphärischem Sauerstoff in die sauerstoffabgebende Verbindung zurückverwandelt wird. Solche zur Vermittelung dienenden sauerstofffreien oder -ärmeren Substanzen sind: Quecksilber (bezüglich des Quecksilberoxyds), Baryumoxyd (bez. des Baryumsuperoxyds), schwef-

lige Säure (bez. der Schwefelsäure), Kupferchlorür (bez. des Kupferoxychlorids Cu_2OCl_2), Manganoxyd in Gegenwart von Ägnatron (bez. des manganfauren Natriums*) u. s. w. Von solchen mittelbaren Darstellungsmethoden haben einzelne industriellen Wert.

Für die Darstellung im kleineren Maßstabe dienen stets die einfachen und zusammengesetzten Dryde.

a) Einfache Dryde, aus welchen beim Erhitzen für sich Sauerstoff entwickelt wird, sind Quecksilberoxyd HgO (unter Bildung von Hg), Braunstein MnO_2 (unter Bildung von Manganoxyduloxyd Mn_3O_4 : $3 \text{MnO}_2 = \text{Mn}_3\text{O}_4 + \text{O}_2$), Baryumsuperoxyd BaO_2 (unter Bildung von BaO), Chromsäure CrO_3 (unter Bildung von Chromoxyd Cr_2O_3 : $4 \text{CrO}_3 = 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{O}_2$); anstatt die ein niedriges Dryd liefernden Dryde (MnO_2 , BaO_2 , CrO_3) für sich zu erhitzen, kann man dieselben auch mit konz. Schwefelsäure erwärmen, wobei das Sulfat des in dem höheren Dryd enthaltenen Metalls zurückbleibt: $4 \text{CrO}_3 + 6 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 6 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2$.

b) Als zusammengesetzte Dryde kommen in Betracht: Chlorfaures Kalium KClO_3 , eine Mischung von rotem chromfauren Kalium mit Schwefelsäure ($2 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 8 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2$), Chlorkalklösung nach Zusatz von etwas Kobaltfälslösung (z. B. $\text{Co}[\text{NO}_3]_2$) u. s. w. Am beliebtesten ist die Anwendung des chlorfauren Kaliums entweder für sich, insolgedessen reiner Sauerstoff nach der Gleichung $2 \text{KClO}_3 = \text{KClO}_4$ (überchlorfaures Kalium) + $\text{KCl} + \text{O}_2$ erhalten wird und eine hohe Temperatur notwendig ist (352°), oder in Mischung mit Braunsteinpulver, insolgedessen die Entwicklung schon bei $200\text{--}205^\circ$ erfolgt, der Sauerstoff

*) Die eingeklammerten Verbindungen sind die sauerstoffabgebenden, die stets aus den vor den Klammern stehenden Substanzen regeneriert werden.

aber durch Nebenreaktionen chlorhaltig wird. — Bequem erhält man Sauerstoff auch, wenn man in einem Kippischen Apparate die zu solchem Zweck im Handel befindlichen Chloralkwürfel mit Wasserstoffsperoxyd zerlegt: $2 \text{CaO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{O}_2$. Das Gas wird, wie bei Wasserstoff angegeben, getrocknet.

Der reine Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas von dem spez. Gewicht 1,10563 (Luft = 1). Ein Liter Sauerstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,4336 g. Unter hohem Druck (320 Atm.) und bei niederer Temperatur (— 140°) läßt sich der Sauerstoff zu einer blauen Flüssigkeit verdichten. Wie Wasserstoff kann auch komprimierter Sauerstoff im Handel bezogen werden. In Wasser ist das Gas leichter löslich als Wasserstoff. Da 100 Vol. Wasser bei 20° nur 2,84 Vol. Sauerstoff absorbieren, so ist die Löslichkeit in Wasser immer noch so gering, daß das Gas über Wasser aufgefangen werden kann. Der Sauerstoff charakterisiert sich dadurch, daß er mit allen Elementen, ausgenommen Fluor, Verbindungen eingeht, welche unter den Begriff der Dryde fallen (S. 46). Die Vereinigung selbst bezeichnet man als Drydation. Die Bedingungen, unter denen die Vereinigung erfolgt, können ganz verschiedene sein. Die verschiedenen Dryde ein und desselben Elements zeigen, wie dieses aus dem bei der Gewinnung bezw. Darstellung Gesagten hervorgeht, beim Erhitzen nicht immer gleiches Verhalten. Solche Dryde, welche bei der Behandlung mit Salzsäure Chlor entwickeln, werden als Superoxyde gemeinhin bezeichnet (MnO_2 , CrO_3 u. s. w.) Die Unbeständigkeit einzelner höherer Drydationsstufen äußert sich außer beim Erhitzen auch darin, daß sie unter gewissen Bedingungen Sauerstoff abgeben und, indem sie denselben auf andere gleichzeitig anwesende Körper übertragen, als

Oxydationsmittel dienen (Kaliumpermanganat, Salpetersäure usw.). Jene den Sauerstoff aufnehmenden Körper heißen Reduktionsmittel. Die Vereinigung des Sauerstoffs mit anderen Körpern geht mitunter unter lebhafter Licht- und Wärmeentwicklung vor sich, z. B. die Vereinigung mit erwärmtem Phosphor und Eisen. Terpentinöl (und andere ätherische Öle) haben die Eigenschaft, im Sonnenlichte Sauerstoff unter Bildung nicht näher gekannter Hyperoxyde aufzunehmen, welche sich in einzelnen Punkten so ähnlich dem Ozon (s. u.) verhalten, daß man die genannten Öle früher als Ozonträger bezeichnete, welche Sauerstoff in Ozon überzuführen imstande sind. — Da die Verbrennung an der Luft auf nichts anderem als auf einer Oxydation beruht, so ist es klar, daß dem Sauerstoff die Eigenschaft der Brennbarkeit fehlt. — Keinen Sauerstoff erkennt man daran, daß ein glimmender Holzspan zu brennen beginnt, wenn man ihn in das Gas hält. Anwesenheit von Sauerstoff überhaupt erkennt man daran, daß eine alkalische Pyrogallussäurelösung durch ein sauerstoffhaltiges Gas gebräunt wird. — Eine besondere Form des Sauerstoffs ist das Ozon (s. Allotropie). Ob dasselbe ein nie fehlender Bestandteil der atmosphärischen Luft ist, ist eine viel umstrittene, aber noch unentschiedene Frage, nachdem das auch die Reaktionen des Ozons zeigende Wasserstoffsuperoxyd als normaler Bestandteil der Luft nachgewiesen ist. Jedenfalls sind manche Erscheinungen in der Natur, welche durch die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufen werden (z. B. die Nasenbleiche), irrtümlich durch Ozonwirkung erklärt worden. Was immer die Ursachen der Ozonbildung sind, niemals erhält man reines Ozon, sondern nur ozonisierten Sauerstoff.

Zahlreich sind die Fälle, in denen Sauerstoff ozonisiert

wird. Bei der langsamen Oxydation des Phosphors an der Luft entsteht Ozon, ebenso beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch Luft oder Sauerstoff und bei der dunklen elektrischen Entladung in einer Sauerstoffatmosphäre. Ozon bildet sich schließlich auch fast stets bei allen Bildungen des freien Sauerstoffs oder wo Sauerstoff in Wirkung tritt, darum also bei manchen Verbrennungsprozessen (Leuchtgas, Wachs u. s. w.). Zur Darstellung dient der elektrische Weg unter Benutzung hierfür besonders konstruierter Apparate.

Das Ozon unterscheidet sich von dem Sauerstoff durch seinen Geruch, welcher bald als Chlorgeruch, bald als Schwefel- oder Phosphorgeruch bezeichnet wird. Da das Ozon ein weit kräftigeres Oxydationsmittel als Sauerstoff ist — eine Anzahl Farbstoffe (Indigo, Lackmus etc.) werden durch Ozon zerstört — und beim Einatmen heftig auf die Respirationsorgane einwirkt, so nennt man das Ozon auch aktiven Sauerstoff. Das Ozonmolekül besteht aus drei Atomen Sauerstoff entsprechend der Formel O_3 . Daß das Ozonmolekül aus drei Atomen Sauerstoff besteht, ergibt sich aus der zu 1.456 ($O=1$) gefundenen Dichte des Ozons und aus der Vergleichung der Verkürzung eines bestimmten Volums ozonisierten Sauerstoffs bei der Entozonisierung durch Terpentinöl und der Ausdehnung desselben Volumens (natürlich in einem andern Versuch) beim Erhitzen. Durch Erhitzen (auf $250 - 300^\circ$) wird das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt und ebenso bei Gegenwart von Platinmohr. Unter starkem Druck (125 Atm.) und bei niedriger Temperatur (-180°) wird das Ozon-Sauerstoffgemisch zu einer dunkelblauen sehr beständigen Flüssigkeit verdichtet, in welcher durch Verdunsten des Sauerstoffs der Ozongehalt bis über 86% gesteigert werden kann.

Ein für Ozon ausschließlich charakteristisches Erkennungsmittel soll das m-Phenylendiamin sein, dessen alkalische Lösung durch Ozon burgunderrot gefärbt wird. Als eine beliebte, aber auch andern Körpern eigentümliche Reaktion wird die Blaufärbung einer mit Jodkalium versetzten Stärkelösung durch Ozon benützt: $2\text{KJ} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 = 2\text{KOH} + \text{J}_2 + \text{O}_2$. Mit Jodkaliumstärkelösung getränktes Papier wird zur annähernden Bestimmung des Ozons in der Luft als Ozonometer gebraucht. Eine Lösung von Ozon in Wasser wird Ozonwasser genannt. Infolge der leichten Bereitung des Ozons hat dasselbe als Oxydationsmittel vielfache Anwendung gefunden; so wirkt es in kräftiger Weise zerstörend auf Bakterien und dient darum zur Sterilisation des Trinkwassers im großen in verschiedenen städtischen Wasserwerken.

Von den Verbindungen des Sauerstoffs mit Wasserstoff sind das Wasser H_2O und Wasserstoffsuperoxyd H_2O_2 am bestimmtesten charakterisiert; es ist nicht unwahrscheinlich, daß außer diesen auch noch höhere Oxyde (Trioxyd, Tetroxyd) bestehen.

Das Wasser, über dessen Zusammensetzung nach Gewicht und Bolum das Betreffende erwähnt ist (s. S. 17 und 22), ist die am verbreitetsten vorkommende Verbindung unserer Erde. Je nach dem Ursprung führt dann das Wasser seine nähere Bezeichnung (Flußwasser, Meerwasser u. s. w.).

Im chemischen Sinne ist dieses natürliche Wasser aber nie rein, sondern es enthält stets Anteile an fremden Substanzen, was durch seinen jedesmaligen Ursprung bedingt wird. Solche fremden Substanzen verleihen dem Wasser manchmal einen medizinischen Wert (Mineralwässer), manchmal wirken sie gesundheitschädlich (Abfallwässer, Regenwässer, u. s. w.) oder endlich haben sie einen tech=

nischen Vorteil oder Nachteil, insofern sie sich zu besondern Zwecken (Waschen, Kochen, Speisen der Dampfkeffel u. s. w.) verwenden lassen oder nicht. Jene Substanzen sind in dem Wasser entweder gelöst (Salze, Kohlensäure) und dann chemisch nachweisbar oder suspendiert (Mikroorganismen) und dann optisch nachweisbar. Namentlich der Gehalt an Mikroorganismen bezw. die Natur der letztern wird heute zur Beurteilung eines Wassers zu Gesundheitszwecken besonders berücksichtigt. Von chemischen Verbindungen sind in den Trinkwässern von gesundheitschädlicher Bedeutung die Verbindungen des Chlors, der Salpetersäure, salpetrigen Säure und des Ammoniak, zwar nicht als solche, sondern weil ihre Gegenwart darauf hindeutet, daß auch noch andere unbekannte Substanzen zugegen sein müssen, welche wie die genannten Fäulnisprodukte sind und darum unbedingt gesundheitschädlich sein werden. Solche Fäulnisstoffe werden sich dann auch durch ihre reduzierende Wirkung auf Kaliumpermanganat als sog. „organische Substanz“ zu erkennen geben.

Das Wasser dient bei vielen Messungen physikalischer Eigenschaften als Einheit: die Schmelztemperatur des Eises entspricht dem 0-Punkt des Thermometers; die Wärmemenge, welche zur Erwärmung eines Gewichtsteils Wasser um 1° höher erforderlich ist, ist eine Wärmeeinheit (Kalorie); zur Bestimmung des spezifischen Gewichts wird die größte Dichtigkeit des Wassers (bei 4°) gleich 1 gesetzt; der Siedepunkt des Wassers liegt unter 760 mm Druck bei 100° Celsius; der 100gradige Thermometer ist der in der Chemie allein angewendete; ein ccm Wasser von 4° wiegt ein Gramm.

In allen drei Aggregatzuständen kann das Wasser auftreten; der Übergang des flüssigen Zustandes in den festen (Eis) oder gasförmigen (Dampf) kann unter Umständen

bei einer tiefer beziehungsweise höher liegenden Temperatur als 0° und 100° stattfinden (infolge der sog. Übersmelzung bezw. der sog. Siedeverzögerung), wie dieses für alle Flüssigkeiten gilt, die in die beiden andern Zustände übergehen können. Die größte Dichte des Wassers liegt bei 4° ; Wasser von dieser Temperatur dehnt sich bei weiterer Abkühlung sowie beim Erwärmen aus. Diese sonderbare Eigenschaft hat die große Bedeutung, daß sie das vollständige Gefrieren großer und tiefer Wassermassen (Seen, Flüsse) verhindert, da bei der fortdauernden Abkühlung schließlich die tiefere 4° warme schwere Wasserschicht das Herabsinken des spezifisch leichtern Eises nicht gestattet.

Bei dem Übergang des Wassers in Eis wird die Ausdehnung plötzlich viel bedeutender, als sie vorher war, infolgedessen diese Ausdehnung sich als eine bedeutende Kraft äußert, indem die umhüllenden geschlossenen Wandungen zersprengt werden, wie man dieses mitunter an Wasserflaschen im Winter beobachtet.

Das Wasser ist ein Lösungsmittel für viele Stoffe. Bei dem Übergang des Wassers in den festen Zustand werden die gelösten Stoffe entweder mit dem Eise fest, oder sie reichern sich in dem flüssig bleibenden Teile an. Beim Verdunsten des Wassers bleiben die festen nicht flüchtigen Stoffe zurück, die auf diese Weise gewonnen werden können, wie es in der Technik in der verschiedensten Art (bei der Luftverdunstung in Gradierwerken, bei Verdunstung in Pfannen u. s. w.) geschieht, während die flüchtigen Stoffe mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigen und in dem erhaltenen destillierten Wasser wieder ansammeln, soweit es ihre Löslichkeit gestattet. Auf diese Weise entstehen z. B. die aromatischen Wässer (der Apotheken): Pfefferminzwasser Fenchelwasser u. s. w. und auf diese Weise lassen sich mit Wasserdämpfen flüchtige Stoffe von

nicht flüchtigen trennen. Durch Destillation erhält man überhaupt aus gewöhnlichem Wasser das chemisch reine.

Bezüglich anderer physikalischer Eigenschaften (Tension, latente Wärme) möge hier auf physikalische Werke verwiesen sein.

Die chemischen Zersetzungen des Wassers sind genügend bei der Bildung des Wasserstoffs beschrieben. — Die Vereinigung des Wasserstoffs mit Sauerstoff vollzieht sich, wenn beide namentlich in ihrem Volumverhältnisse $2 + 1$ (Seite 22) gemischt sind, beim Anzünden unter heftiger Detonation. Ein solches Gemenge nennt man darum auch Knallgas. Gefahrlos läßt sich die Vereinigung aber bewirken, wenn man in die Wasserstoffflamme Sauerstoff leitet. Eine solche Knallgasflamme hat eine so hohe Temperatur, daß die strengflüssigsten Körper (Platin) schmelzen, und nur in den elektrischen Schmelzöfen erhält man eine höhere Temperatur. Andere nicht schmelzende Körper, z. B. die Kreide, leuchten in der Knallgasflamme (Hydrooxygengasflamme) so stark, daß das Licht mannigfache Verwendung zu Nebelbildapparaten, Signallicht, Vergrößerung mikroskopischer Präparate u. s. w. gefunden hat, aus welcher es nur durch das elektrische Licht verdrängt worden ist.

Wasser bildet in vielen Fällen einen wesentlichen Teil der kristallisierten Verbindungen und heißt dann Kristallwasser. Unter Konstitutionswasser versteht man denjenigen Teil des Kristallwassers sehr oft, welcher fester gebunden ist (vgl. Magnesiumsulfat), während man auch darunter das chemisch gebundene Hydratwasser (vgl. Schwefelsäure) versteht. Wenn kristallwasserhaltige Salze ihr Wasser abgeben, so verwittern (verstäuben) sie. Substanzen, welche Wasser anziehen (z. B. Chlorzink, Chlorcalcium), nennt man hygroskopisch; sie können als

Trockenmittel in den sogenannten Exsikkatoren angewendet werden.

Das Wasserstoffsuperoxyd (Hydroperoxyd) H_2O_2 findet sich fertig gebildet in der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen, dem Regen und Schnee, in mehr oder minder kleiner Menge vor, nicht aber im Tau und im Reif.

Zur Darstellung des Wasserstoffsuperoxyds benützt man das Baryumsuperoxyd BaO_2 , welches man nach der Hydratation (durch längere Berührung mit Wasser) mit Schwefelsäure, Salzfäure oder Kohlensäure je nach dem Zweck zerlegt: $BaO_2 + H_2SO_4 = BaSO_4$ (unlöslich) $+ H_2O_2$; $BaO_2 + 2HCl = BaCl_2$ (löslich) $+ H_2O_2$; $BaO_2 + CO_2 + H_2O = BaCO_3$ (unlöslich) $+ H_2O_2$. Zur Benutzung des Wasserstoffsuperoxyds wird das unlösliche Barytsalz abfiltriert. Das Wasserstoffsuperoxyd wird als 3 — gewichtsprozentige (= 10 — volumprozentige d. h. das zehnfache Volum an Sauerstoff entwickelnde) und als 30 — gewichtsprozentige (= 100 — volumpr.) Lösung, welche sich durch Abdampfen noch ziemlich konzentrieren läßt, in den Handel gebracht. Durch Destillation im Vakuum erhält man ein wasserfreies Wasserstoffsuperoxyd, welches in diesem Zustande eine wasserklare sirupöse Flüssigkeit von saurer Reaktion, dem spez. Gew. 1,3584 und dem Siedepunkte $69,2^\circ$ darstellt. Durch Mineralstoffe (Kieselensäure u. s. w.), wie sie im käuflichen Wasserstoffsuperoxyd häufig vorhanden sind, wird die Verbindung insofern verändert, als sich eine solche Lösung, ohne daß sie Zersetzung erleidet, weder abdampfen noch destillieren läßt. Aus ganz konzentrierter Lösung kristallisiert bei starker Abkühlung das Wasserstoffsuperoxyd in säulenförmigen Kristallen aus. Das Wasserstoffsuperoxyd ist ein kräftiges Oxydationsmittel, indem es entweder in

neutraler Lösung oder in sauren oder ammoniakalischen Flüssigkeiten seinen überschüssigen Sauerstoff abgibt. Auf solcher oxydierenden Wirkung beruht auch die Rasenbleiche, bei welcher das Wasserstoffsuperoxyd der Luft wirksam ist. Pflanzen- und Tierfarbstoffe werden gleichfalls gebleicht; darum wird das Wasserstoffsuperoxyd zum Bleichen von Federn, Haaren (in der Kosmetik), Elfenbein benützt. Da Schwefelblei zu weißem Bleisulfat oxydiert wird, so hat Wasserstoffsuperoxyd auch zur Reinigung von Ölgemälden Verwendung gefunden. Als antiseptisches Mittel findet es gleichfalls Verwendung, und wegen dieser vielfachen Anwendung ist es im Handel zu beziehen. Eine charakteristische chemische Eigenschaft des Wasserstoffsuperoxyds ist, daß es mit andern Superoxyden in saurer Flüssigkeit zusammengebracht den Überschuß seines Sauerstoffs und den des Superoxyds abgibt in dem Verhältnisse, daß jedes Superoxyd genau dieselbe Menge Sauerstoff abgibt wie das Wasserstoffsuperoxyd: $2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{MnSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 8 \text{H}_2\text{O} + 5 \text{O}_2$ (halb aus 2KMnO_4 in schwefelsaurer Lösung); $\text{MnO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{MnO} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (halb aus MnO_2 in schwefelsaurer Lösung); $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ (halb aus CrO_3 in schwefelsaurer Lösung). Nachgewiesen wird das Wasserstoffsuperoxyd durch eine verdünnte angesäuerte Chromsäurelösung ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), die man mit Äther überschichtet und dann mit der zu prüfenden Lösung versetzt. Enthält letztere Wasserstoffsuperoxyd, so tritt beim Umschütteln Blaufärbung des Äthers infolge der vorübergehenden Bildung von Überchromsäure HCrO_4 ein. Der obigen Reaktion $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 3\text{O}_2$ geht nämlich stets die Reaktion voraus: $2 \text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} (= 2\text{HCrO}_4)$.

Die atmosphärische Luft. Außer den wesentlichen Bestandteilen, Stickstoff und Sauerstoff (s. d.), finden sich in der atmosphärischen Luft mehrere unvollständig untersuchte, anscheinend elementare Gase: Argon, Helium, Neon, Krypton und Xenon sowie Anteile von allen Stoffen vor, welche die örtlichen Zufälligkeiten erzeugen (Kohlensäure durch den Lebensprozeß, Wasserdampf, Ozon, Rauchgase u. s. w.). Die Luft ist 14,43mal schwerer als Wasserstoff. 1 Liter Luft wiegt 1,293 g bei 0° und 760 mm Druck. Bei einer Temperatur von unter 140° und einem lastenden Druck bis zu 39 Atm. läßt sich die Luft zu einer blauen Flüssigkeit verdichten, welche wegen ihres niedrigen Siedepunktes zur Kälteerzeugung geeignet ist. Bei dem Lindersehe Verfahren geschieht die Verflüssigung in einem kontinuierlichen Prozeß, bei welchem Luft, die durch plötzliche Entspannung von dem auf ihr lastenden hohen Drucke stark abgekühlt ist, zur Abkühlung solcher, die unter hohem Druck noch steht, benutzt wird. Die verflüssigte Luft besteht aus einem Gemisch von annähernd 1 Teil Stickstoff und 2 Teilen Sauerstoff. Wegen dieses Sauerstoffreichtums ist die verflüssigte Luft auch eine Quelle zur Herstellung von Sauerstoff (s. d.).

Argon, Helium, Neon, Krypton, Xenon. Diese in der atmosphärischen Luft aufgefundenen Gasarten sind anscheinend elementar; sie haben ein dem Molekulargewicht gleiches Atomgewicht ($\text{He} = 4$, $\text{Ne} = 20$, $\text{A} = 39.9$, $\text{Kr} = 81.8$, $\text{X} = 128$). Außer in der atmosphärischen Luft finden sich Argon und Helium auch im Innern der Erde, in vielen Mineralwässern und Mineralien. Namentlich ist das Argon reichlich in der Luft enthalten und zwar zu 1,192% der Summen von Stickstoff + Argon; das Helium ist als charakteristischer gasiger Bestandteil des Cleveits, einer Varietät des Uranpecherzes,

nachgewiesen worden; der Gehalt der Luft an Krypton, Neon, Xenon und Helium ist ein äußerst geringer. Argon und Helium (letzteres mit Hilfe flüssigen Wasserstoffs) lassen sich zu Flüssigkeiten verdichten. Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, Argon, Helium, Neon, Krypton und Xenon mit anderen Elementen zu verbinden; sie werden darum auch Edelgase genannt.

Fluor, Chlor, Brom, Jod (ein- bis siebenwertig). Die Elemente Fluor, Chlor, Brom und Jod kommen wegen ihres großen Bestrebens, sich mit andern Elementen zu vereinigen, in der Natur nicht im freien Zustande vor. Dieses Vereinigungsbestreben ist bei dem Fluor so groß, daß es erst in der Neuzeit gelang, dasselbe durch Elektrolyse seiner schon lange bekannten Wasserstoffverbindung darzustellen. Es zersetzt sich sofort mit Wasser, mit andern Elementen und organischen Verbindungen meist unter Feuererscheinung.

Die Elemente Chlor, Brom und Jod, die in dieser Gruppe am besten bekannt sind, werden nach ziemlich übereinstimmenden Verfahren durch Oxydation ihrer Wasserstoffverbindungen erhalten: $4 \text{HCl} (\text{Br}, \text{J}) + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2 (2 \text{Br}_2, 2 \text{J}_2)$, wobei zu berücksichtigen ist, daß meist alle Oxydationsmittel gleichartig auf die Wasserstoffverbindungen wirken, daß aber diejenigen, welche Chlor ausscheiden, auch Brom und Jod, diejenigen, welche kein Chlor aber Brom ausscheiden, auch Jod freimachen, es mithin für Jod noch besondere Ausscheidungsmittel geben kann. Die Wasserstoffverbindungen sind wahre einbasische Säuren, die Elemente Salzbildner (Halogene); die Wasserstoffverbindungen heißen Halogenwasserstoffsäuren. Für die Fluor-, Chlor- und Bromwasserstoffsäure gilt als charakteristisch die große Beständigkeit. Darum lassen sich diese Säuren nach der allgemeinen

Methode der Säurebildung erhalten: eine Säure wird aus ihrer Verbindung durch eine geeignete andere Säure in Freiheit gesetzt. Die Jodwasserstoffsäure kann in dieser Art infolge ihrer leichten Zersezbarkeit nicht mehr erhalten werden. Auch mit Sauerstoff verbinden sich die Elemente Chlor, Brom und Jod (nicht aber Fluor) zu Oxyden, deren Hydrate (Verbindungen mit Wasser) Säuren sind. Die Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, ist (wie an den Beispielen Fluor und Jod ersichtlich) eine der Neigung, sich mit Wasserstoff zu verbinden, entgegengesetzte. Die Jodsäure ist unter den Sauerstoffsäuren die beständigste Säure.

Die natürlich vorkommenden Verbindungen sind für:

Fluor: der Flußspat (Fluorcalcium) CaF_2 und der Kryolith (Natriumaluminiumfluorid) AlF_3 , 3NaF . Kleine Mengen Fluorverbindungen finden sich sehr verbreitet (im Email der Zähne, den Phosphoriten u.);

Chlor: das Kochsalz (Seesalz, Steinsalz), der Sylvin (KCl) und andere Verbindungen des Chlors mit den Metallen;

Brom: Bromnatrium oder Brommagnesium (im Meerwasser, Wasser des Toten Meeres, vielen Salzquellen, z. B. in Kreuznach und zwar stets in Begleitung von Chlorverbindungen). In ziemlich bedeutender Menge finden sich Bromverbindungen in den Mutterlaugen der Staßfurter Abraumfalte, aus welchen Brom technisch gewonnen wird. Auch sind Bromverbindungen in den meisten Seepflanzen und Seetieren enthalten;

Jod: die den Chlorverbindungen entsprechenden Jodverbindungen, welche neben den erstern in den Mutterlaugen des Meerwassers, in den Seepflanzen (namentlich in den Seetangen, deren Asche in Schottland Kelp und in der Normandie Barek genannt wird) und Seetieren

enthalten sind. Auch in vielen Quellwässern sind Jodverbindungen aufgefunden worden. Eine wichtige medizinische Bedeutung hat das Auffinden des Jods als normaler Bestandteil des Tierkörpers und zwar in organischer Bindung in der Schilddrüse gehabt.

Das Fluor ist durch Elektrolyse reiner Fluorwasserstoffsäure erhalten worden.

Zur Darstellung der anderen Halogene wird Kochsalz (für Chlor) oder das bromhaltige Salz (für Brom) oder die Jodverbindung (für Jod) mit Braunstein und Schwefelsäure erhitzt und das entstandene freie Halogen in geeigneter Weise aufgefangen.

Da die hier in Frage kommenden Brom- und Jodverbindungen stets Chlorverbindungen enthalten, so muß das erhaltene Brom bez. Jod noch einem weiteren Reinigungsverfahren unterworfen werden. Die Reaktion verläuft in dem Sinne:

$$\text{MnO}_2 + 2 \text{NaCl} \text{ (2 NaBr, 2 NaJ)} + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 \\ = \text{MnSO}_4 + 2 \text{NaHSO}_4 \text{ (saur. schwefels. Natrium)} + \\ 2 \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \text{ (Br}_2, \text{J}_2). \text{ Anstatt des Braunsteins kann auch Kaliumdichromat als Oxydationsmittel angewendet werden: } 6 \text{KJ} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{J}_2 + \\ 6 \text{KHSO}_4 + 2 \text{KCr (SO}_4)_2 \text{ (Chromalaun)} + 7 \text{H}_2\text{O. Für die Darstellung des Chlors wird auch zu Laboratoriumszwecken gern Braunstein und Salzsäure, für die Darstellung des Jods (aus Rückständen) gern Kaliumdichromat und Schwefelsäure angewendet.}$$

Zum Zwecke der Räucherung mit Chlor wendet man meist Chlorkalk (CaCl_2O_2) und Salzsäure an: $\text{CaCl}_2\text{O}_2 + 4 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2$.

Chlor, Brom und Jod lassen sich auch durch Elektrolyse gewinnen: $2 \text{NaCl} = 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$. Namentlich hat die elektrolytische Gewinnung des Chlors durch die

sehr in Aufnahme gekommene elektrolytische Verarbeitung der Chloralkalien große Bedeutung erlangt. Für Chlor gilt noch das besondere Verfahren, ein Gemenge von Luft und Salzsäure über glühende Ziegelsteine zu leiten, welche mit Kupfervitriol getränkt sind (eine etwas kompliziert und darum der Formel $4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2$ nicht direkt entsprechende Reaktion), und für Jod gilt noch die Ausscheidung mit Eisenoxydsalzen $[\text{FeCl}_3, \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3]$ als Drydationsmittel: $2 \text{NaJ} + 2 \text{FeCl}_3 = 2 \text{FeCl}_2 + 2 \text{NaCl} + \text{J}_2$ sowie die Austreibung mit Chlor (auch bei Brom anwendbar) und salpetriger Säure (bei Brom nicht anwendbar). Eine besondere und ergiebige Quelle für die Jodfabrikation ist der Chilesalpeter, welcher beträchtliche Mengen Jodverbindungen enthält. Über die technische Darstellung des Chlors s. Kauter, Anorg. chem. Industrie, Samml. Götschen Bd. 205.

Das Fluor ist ein farbloses, zu einer Flüssigkeit verdichtbares Gas von bedeutender Reaktionsfähigkeit.

Das Chlor ($\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$) ist ein grünlichgelbes sehr giftiges Gas von eigentümlichem reizenden Geruch; es ist schon durch niedrige Temperatur zu einer Flüssigkeit verdichtbar, welche bei -102° erstarrt. In Wasser ist es mäßig löslich; die gesättigte Lösung wird als Chlorwasser bezeichnet (Gehalt ca. 0,4% Cl). In warmem Wasser ist das Chlor weniger löslich; darum läßt sich Chlorgas über warmem Wasser auffangen. Flüssiges Chlor kann im Handel bezogen werden; es wird in eisernen Bomben versandt.

Das Brom ($\beta\rho\acute{\omega}\mu\omicron\varsigma$) ist eine dunkelrote Flüssigkeit, welche bei $-24,5^\circ$ zu einer rotbraunen kristallinischen Masse erstarrt. In 30 Teilen Wasser ist es löslich (Bromwasser); bezüglich seiner Giftigkeit und seines Geruchs gleicht es dem Chlor.

Das Jod (*ιάδος*) stellt braunrote metallisch glänzende, giftige Blättchen von an Chlor (Brom) erinnerndem Geruch dar, die bei ungefähr 113° schmelzen; bei etwas über 184° siedet das Jod; aber schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt es sich; in Wasser ist es kaum löslich, dagegen löslich in Alkohol — eine solche alkoholische Lösung ist die Jodtinktur der Apotheken — und Äther zu haltbaren braunen Lösungen (Unterschied von Brom, dessen Lösungen nicht haltbar sind) und auch löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff zu violetten Lösungen sowie in einer Lösung von Jodkalium. (Brom ist gleichfalls in Bromkaliumlösung löslicher als in Wasser.) — Chlor und Brom geben mit Wasser bei niederer Temperatur kristallinische Verbindungen von der Formel $\text{Cl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ bezw. $\text{Br}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, das Jod aber nicht. Für freies Jod ist das Charakteristische die blaue Färbung, welche es mit frisch bereiteter Stärkelösung (bereitet durch Schütteln von etwas Stärke mit heißem Wasser) gibt, die aber nur eintritt, wenn die Stärkelösung (und die Lösung des Jods) kalt ist. Die Blaufärbung beruht auf der Bildung von Jodstärke (s. Organische Chemie). Freies Chlor (und Brom) gibt mit Stärkelösung unmittelbar keine Blaufärbung, wohl aber, wenn zur Stärkelösung etwas Jodkalium zugesetzt war: $2 \text{KJ} + \text{Cl}_2 = 2 \text{KCl} + \text{J}_2$.

Fluor verbindet sich mit Wasserstoff schon im Dunkeln, Chlor bei der Einwirkung des Sonnenlichts u. s. w., Brom erst bei hoher Temperatur und Jod bei hoher Temperatur und gleichzeitiger Gegenwart von Platinschwamm.

Die Fluorwasserstoffsäure, Flußsäure, wird durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Flußspat (d. h. analog wie Salzsäure), aber wegen Einwirkung der Flußsäure (Fluorwasserstoffsäure) auf Glas (vgl. Siliciumfluorid) unter Benutzung von Platin- oder Bleigesäßen erhalten:

$\text{Ca Fl}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{CaSO}_4 + 2 \text{HFl}$. Die konzentrierte wässrige Lösung raucht stark an der Luft. Sie wird in Bleigefäßen oder (seltener) Kautschukflaschen versandt und aufbewahrt. — Das Fluorwasserstoffgas läßt sich bei niedriger Temperatur zu einer Flüssigkeit und einer festen Masse verdichten.

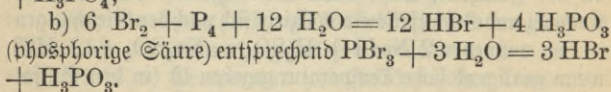
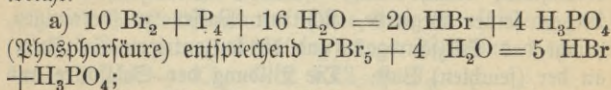
Die Chlorwasserstoffsäure (Salzsäure) wird in großen Mengen als Nebenprodukt bei der Sodafabrikation nach Leblanc gewonnen (rohe Salzsäure). Zur Darstellung reiner Salzsäure geht man von reinem Kochsalz (4 Teile) und reiner Schwefelsäure (7 Teile konz. Schwefelsäure + 2 Teile Wasser vorsichtig gemischt) aus und leitet das Gas ins Wasser. Die so bereitete Salzsäure ist eine Lösung von Salzsäuregas in Wasser, deren Gehalt durch Ermittlung des spezifischen Gewichts unter Zugrundelegung besonders ausgearbeiteter Tabellen ermittelt wird. Da bei der Aufnahme der Salzsäure das Wasser sich sehr erwärmt, so müssen die Vorlagen bei der Salzsäuredestillation gekühlt werden. Das Salzsäuregas ist bei einem Druck von 40 Atm. zu einer Flüssigkeit verdichtbar, welche bei -113° kristallinisch erstarrt. Wegen seiner Begierde, sich mit Wasser zu vereinigen, raucht das Salzsäuregas (und die konzentrierte Salzsäure) an der (feuchten) Luft. Die Bildung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure vollzieht sich nach den Gleichungen:

a) entweder $2 \text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$, wenn genügend hohe Temperatur gegeben ist (in den Sulfatöfen s. Leblancscher Sodaprozeß, wo auch konz. Schwefelsäure benützt wird),

b) oder $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}$, wenn die Temperatur nicht genügend hoch ist (in Glasgefäßen). Über die technische Darstellung der Salzsäure s. Rauter, Anorg. Chem. Industrie, Samml. Götschen Bd. 205.

Die rohe Salzsäure des Handels enthält ungefähr 30% HCl; sie ist durch Verunreinigungen gelb gefärbt. — Die reine Salzsäure des Handels ist 25%-ig. Nur Salzsäure mit einem Gehalt von 20% hat einen konstanten Siedepunkt (110°). Salzsäure von einem geringern Gehalt gibt bei der Destillation zuerst Wasser, solche von einem höhern Gehalt zuerst Salzsäuregas ab, bis die rückständige Flüssigkeit den Gehalt von 20% erreicht hat.

Die Bromwasserstoffsäure kann ebenfalls durch Einwirkung verdünnter (aber nicht konzentrierter!) Schwefelsäure auf Bromkalium erhalten werden. Gewöhnlich wird sie aber durch Zersetzung des Bromphosphors in ähnlicher Weise gewonnen, wie die Jodwasserstoffsäure durch Zersetzung des Jodphosphors gewonnen wird. Aus Zweckmäßigkeitsgründen geht man hier aber nicht von den fertigen Phosphorverbindungen aus, sondern man bringt amorphes Phosphor (nicht gewöhnlichen wegen der Gefährlichkeit) bei Gegenwart von etwas Wasser mit Brom, welches man zutropfen läßt, bezw. Jod zusammen, worauf (beim Erwärmen) die entsprechende Halogenwasserstoffsäure entsteht:



Setzt man für Br das Symbol J, so erhält man die Gleichungen für die Bildung der Jodwasserstoffsäure. Ob die Reaktion nach a oder nach b verläuft, hängt von den entsprechenden Quantitäten (Br, J, P) ab. Alles dieses hat seine vollständige Analogie in der Zersetzung des Phosphortrichlorids PCl_3 und -pentachlorids PCl_5 ,

für welche die vorhergehenden Gleichungen a und b gelten, wenn man für Br das Symbol Cl einsetzt.

Für die Bereitung wässriger Jodwasserstoffsäure gilt noch der besondere Weg, Schwefelwasserstoff auf Jod (unter Wasser) einwirken zu lassen: $2 \text{H}_2\text{S} + 2 \text{J}_2 = 4 \text{HJ} + \text{S}_2$. — Brom- und Jodwasserstoff sind als solche Gase, für die im allgemeinen das von der Salzsäure Gesagte gilt (Verdichtung zu einer Flüssigkeit u. s. w.); die Handels-säuren sind wässrige Lösungen. Charakteristisch für HCl, HBr und HJ sowie deren lösliche Salze ist das Gefälltwerden durch salpetersaures Silber (in Lösung); der weiße (AgCl), weißgelbe (AgBr) oder gelbe (AgJ) Niederschlag ist unlöslich in Salpetersäure; AgBr und AgCl ist aber löslich in Ammoniak. — Die Salzsäure findet in der Technik große Verwendung; sie löst u. a. viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung zu Chloriden (d. h. den Salzen) auf, während andere Metalle (Hg, Cu, Pb, die Edelmetalle) nicht angegriffen werden.

Die Verbindungen des Chlors, Broms und Jods mit Sauerstoff entstehen entweder durch Oxydation der Halogene oder durch Reduktion der höhern Oxyde. Die Sauerstoffverbindungen haben den Charakter von Säureanhydriden d. h. von Verbindungen, welche sich mit Wasser zu wahren Säuren (s. d.) vereinigen. Die hervorragendsten Verbindungen sind die unterchlorige Säure bezw. deren Calciumsalz und Alkalisalze (der Chlorkalk, Eau de Javelle [Kalium] und Eau de Labaraque [Natrium]) und die Chlorsäure bezw. deren Kaliumsalz (das chlorsaure Kalium). Folgendes ist die Übersicht:

| Anhydride | Hydrate |
|---|---|
| Monoxyde $\text{Cl}_2 \text{O}$, —, —. (Unterchlorigsäureanhydrid) | HClO , HBrO , HJO (?) (unterchlorige [=bromige, =jodige] Säure, deren Salze die Hypochlorite [=bromite, =jodite] sind) |
| Trioxyde $\text{Cl}_2 \text{O}_3$, —, —. (Chlorigsäureanhydrid) | HClO_2 , —, —, (chlorige Säure, deren Salze die Chlorite sind) |
| Tetroxyde $\text{Cl}_2 \text{O}_4$, —, —, (Unterchlorsäureanhydrid) | Das Hydrat existiert nicht, da durch Wasser Zerlegung eintritt. |
| Pentoxyde —, —, J_2O_5 . (Jodsäureanhydrid) | HClO_3 , HBrO_3 , HJO_3 (Chlor=[Brom=, Jod=]säure, deren Salze die Chlor= [Brom=, Jod=]ate sind) |
| Heptoxyde —, —, —. | HClO_4 , HBrO_4 , HJO_4 (Überchlor= [brom=, jod=] säure, deren Salze die Hyper= chlor=[brom=, jod=]ate sind). |

Wo die Verbindungen unbekannt sind, ist dieses durch einen Strich angedeutet. Für diese Verbindungen gilt im allgemeinen, daß sie durch reduzierend wirkende Agentien reduziert werden, indem entweder die Halogenwasserstoffsäuren bezw. deren Salze oder die freien Halogene entstehen. Beachtenswert ist, daß die Salze der unterchlorigen *z.* Säure durch Einwirkung der freien Halogene auf starke Basen in der Kälte entstehen: $2 \text{KOH} + \text{Cl}_2 = \text{KOC}l + \text{KCl} + \text{H}_2\text{O}$ und daß die Salze der Chlor *z.* säure sich bei der Einwirkung der Halogene auf dieselben Basen in der Hitze bilden: $6 \text{KOH} + 3 \text{Cl}_2 = 5 \text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Die Salze der

unterchlorigen Säure finden als Bleichmittel Anwendung d. h. als Mittel, welche die Farbstoffe z. B. der Faser nur oxydieren sollen, ohne die Faser anzugreifen. Die Sauerstoffverbindungen entwickeln mit ihren entsprechenden Halogenwasserstoffverbindungen die freien Halogene. —

Die Halogene gehen auch Verbindungen untereinander ein.

Schwefel (zwei- bis sechswertig). Der Schwefel findet sich in der Natur im freien sog. gediegenen Zustande in vulkanischen Gegenden und gemischt mit Gips, Kalkstein, bituminösem Mergel u. s. w. resp. dazwischen gelagert. Namentlich findet er sich in Sizilien, dann in Italien, Spanien u. s. w., auch in Deutschland vor. Die Gesamtausfuhr von Schwefel aus Sizilien beträgt gegen 400 000 Tonnen. — Weit verbreiteter sind die Verbindungen des Schwefels, von denen Schwefelwasserstoff H_2S und schweflige Säure SO_2 wieder in vulkanischen Gasen auftreten. Gebunden an Metallen findet sich der Schwefel in allen Kiesen, Blenden und Glanzen (Eisentiez, Zinkblende, Bleiglanz); verbreitet sind auch die schwefelsauren Salze (Gips, Anhydrit, schwefelsaures Magnesium u. s. w.) und endlich kommt er auch in organischen Verbindungen natürlich vor (Eiweißstoffe, Haare, Knoblauchöl, Senföl).

Der natürliche Schwefel dient als erstes Ausgangsmaterial für den Handelschwefel. Zur Entfernung der erdigen Beimengungen wird der natürliche Schwefel entweder einem Ausschmelzverfahren oder, was besser ist, einem Destillationsverfahren unterworfen. Da der Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich ist, so ist auch das Extraktionsverfahren mit letzterem Mittel zur Anwendung gekommen. Der destillierte Schwefel ist entweder der Stangenschwefel oder die Schwefelblumen des Handels, je nachdem man die Temperatur der Vorlage (Kammer), in welche die

Schwefeldämpfe übergehen, sich so hoch steigern läßt, daß der Schwefel wieder vollständig zusammenschmilzt, worauf man ihn durch einen Hahn in die Formen oder zunächst in andere Gefäße abfließen läßt, oder die Temperatur niedrig hält, insolgedessen die Schwefeldämpfe sich zu einem Pulver verdichten. Da bei allen diesen Destillationen auch die flüchtigen Schwefelverbindungen (Schwefelarsen) übergehen, so muß zur Darstellung reinen Schwefels, wie derselbe z. B. medizinisch angewendet wird, noch eine nachträgliche Reinigung erfolgen (z. B. durch Behandeln mit Ammoniak, worin das Schwefelarsen löslich ist).

Anderer Quellen zur Schwefelgewinnung sind die schwefelhaltigen Wässer, in denen sich durch Zersetzung des Schwefelwasserstoffs Schwefel abscheidet, die Rückstände von der Sodafabrikation nach Leblanc, die besonders darum auf Schwefel verarbeitet werden, und andere. Durch Zugabe von Säuren zu höher geschwefelten Sulfiden (Polysulfiden) wird der sog. präzipitierte Schwefel (Schwefelmilch) erhalten.

Der Schwefel besitzt eine eigentümliche gelbe Farbe, die um so blasser ist, je niedriger die Temperatur ist; er schmilzt bei 114° zu einer gelben Flüssigkeit, welche bei höherer Temperatur immer dunkler und zunächst zäher wird; über 300° wird der Schwefel wieder dünnflüssig und siedet dann bei 448° . Der Schwefel ist ein schlechter Wärmeleiter; er ist unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Alkohol und Äther, geruch- und geschmacklos. Unter Umständen (s. u.) ist der Schwefel auch in Schwefelkohlenstoff unlöslich, in dem er sonst löslich ist. Der natürlich vorkommende Schwefel ist stets in rhombischen Oktaedern kristallisiert und in Schwefelkohlenstoff löslich, aus welcher Lösung er wieder in der erwähnten Kristallform sich ausscheidet. Läßt man den (bei 114°) geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so bilden sich mono-

klinische Kristalle (prismatischer, monoklinischer Schwefel), welche aber bald in die rhombische Form übergehen. Auch diese Form des (dimorphen) Schwefels ist in Schwefelkohlenstoff löslich*). Läßt man den bei 230° geschmolzenen Schwefel in Wasser fließen, so erhält man eine plastische, in Schwefelkohlenstoff nur teilweise lösliche, nach einiger Zeit in rhombischen Schwefel übergehende Masse (weicher, plastischer Schwefel). Auch die Schwefelblumen lösen sich nur teilweise in Schwefelkohlenstoff, während der sorgfältig aus Polysulfiden bereitete präzipitierte Schwefel in Schwefelkohlenstoff löslich ist. Außer in den genannten Eigenschaften unterscheiden sich die genannten Schwefel auch noch in andern. Charakteristisch für den freien Schwefel ist seine Farbe und seine Brennbarkeit (unter Entwicklung der stechend riechenden schwefligen Säure).

Über die Atomigkeit des Schwefelmoleküls vergl. S. 25.
Weiteres über Schwefel s. Allotropie S. 13.

Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen heißen im allgemeinen Sulfide, die ihrerseits wieder (wie die Sauerstoffverbindungen) in höhere und niedere Sulfide (Sulfüre, Persulfide u. s. w.) unterschieden werden. Für besondere Sulfide sind besondere Namen angewendet (Kiese, Blenden, Glanze u. s. w.). Unter den Sulfiden haben die des Arsens, Antimons und Zinns die besondere Eigenschaft, in Schwefelalkalien unter Bildung von Sulfosalzen (vergl. d.) löslich zu sein. Der Schwefel gehört mit den Elementen Selen und Tellur zur sog. Sauerstoffgruppe (vergl. Period. System). Meist wie der Sauer-

*) Die Erscheinung, daß ein Körper in mehreren Kristallsystemen kristallisiert, nennt man Polymorphie, den Körper selbst polymorph; gehören die Kristallformen zwei Systemen an, so nennt man den Körper dimorph, sonst trimorph u. s. w.

stoff zweiwertig, tritt er (ebenso Selen und Tellur) in einigen Verbindungen vier- und sechswertig auf.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff gibt es zwei: Schwefelwasserstoff H_2S und Wasserstoffsulfid H_2S_2 .

Der Schwefelwasserstoff, über dessen natürliches Vorkommen schon gesprochen wurde, wird stets bei der Fäulnis schwefelhaltiger Verbindungen (daher in Aborten) gebildet. Er entsteht auch stets bei der Einwirkung von Säuren auf die durch diese zersetzbaren Sulfide. Das gewöhnliche Ausgangsmaterial zu seiner Darstellung ist das Schwefeleisen und Schwefelbaryum einerseits und die Salzsäure andererseits, welche man in einem Kipp'schen Apparate aufeinander einwirken läßt: $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$; $BaS + 2HCl = BaCl_2 + H_2S$. — Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges, eigentümlich (nach faulen Eiern, deren Schwefelwasserstoffgeruch von dem in dem Eiweiß enthaltenen und bei der Fäulnis als Schwefelwasserstoff auftretenden Schwefel herührt) riechendes Gas, welches sowohl durch Druck (14 Atm.) wie durch niedere Temperatur (-74°) zu einer farblosen, bei 85° erstarrenden Flüssigkeit verdichtet werden kann. Seine Lösung in Wasser stellt das Schwefelwasserstoffwasser dar. Der Schwefelwasserstoff ist brennbar: $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$. Alle höheren Oxide werden durch ihn reduziert, wobei für jedes abzugebende Sauerstoffatom ein Molekül Schwefelwasserstoff in Anrechnung kommt: $(H_2S + O = H_2O + S)$ z. B. $2CrO_3 + 3H_2S = Cr_2O_3 + 3H_2O + 3S$. Durch Überleiten von Schwefelwasserstoff über Metalle tritt Zersetzung ein: $2Ag + H_2S = Ag_2S + H_2$. Darum werden metallene Gegenstände, z. B. Uhrketten der mit Schwefelwasserstoff Operierenden, durch die Verbindung geschwärzt

(Bildung von Ag_2S , CuS). Charakteristisch ist das Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu den Metallsalzlösungen, von welchen die meisten (außer den Alkali- und Erdalkalisalzen sowie den Salzen des Magnesiums, Aluminiums und einiger anderer Metalle) durch Schwefelwasserstoff entweder aus saurer oder alkalischer oder sowohl aus saurer wie alkalischer Lösung unter Bildung meist gefärbter Sulfide gefällt werden. Dadurch ist der Schwefelwasserstoff in der analytischen Chemie ein unentbehrliches Trennungs- und Fällungsmittel geworden. Kleine Mengen Schwefelwasserstoff lassen sich durch Bleipapier (Fließpapier mit essigsaurer Bleilösung getränkt) an der eintretenden Schwärzung unzweifelhaft nachweisen. — Der Schwefelwasserstoff hat die Eigenschaften einer Säure.

Das Wasserstoffsupersulfid H_2S_2 entspricht dem Wasserstoffsuperoxyd, ist eine gelbliche Flüssigkeit und entsteht durch Zerlegen des Calciumsupersulfids mit Salzsäure.

Mit Sauerstoff vereinigt sich der Schwefel zu einer größeren Anzahl von Verbindungen, welche teilweise als Anhydride teilweise als Hydrate wahrer Säuren bekannt sind. Von diesen sind einige verhältnismäßig kompliziert zusammengesetzt. (Übersicht S. 82.)

Von allen diesen Verbindungen sind am hervorragendsten das Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd, die Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure, Überschwefelsäure und die hydrochweflige und dithionige Säure (bezw. deren Natriumsalze).

Das Schwefeldioxyd (schweflige Säure) findet sich natürlich in den Vulkan gasen vor; es ist das direkte Verbrennungsprodukt des Schwefels. Für industrielle Zwecke (in der Zuckersfabrikation, Zellstofffabrikation, zum Versand) wird die schweflige Säure wie bei Schwefelsäure (S. 86) angegeben bereitet, für Laboratoriums-

| | | | |
|---|--|--|---|
| Einfach zusammengesetzte Dryde: | | Kompliziert zusammengesetzte Dryde: Hydrate: (Polythionsäuren) $H_2S_2O_3$ Dithionige Säure, Unterschweflige Säure. | |
| a) Anhydride: | b) Hydrate: $H_2S_2O_4$ Hydrothiothionige Säure. | | |
| S_2O_3 Schwefelbisquioxid. | | | $H_2S_2O_6$ Dithionsäure, Unterschwefelsäure. |
| SO_2 Schweflige Säure, Schwefeldioxid. | Nur die Salze der schwefligen Säure sind beständig. | | $H_2S_3O_6$ Trithionsäure. |
| SO_3 Schwefelsäure- anhydrid, Schwefel- trioxid. | H_2SO_4 Schwefelsäure und $H_2S_2O_7$ Pyrothionige Säure. | | $H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure. |
| S_2O_7 Schwefelheptoxid. | $H_2S_2O_8$ Überschwefelsäure. | | $H_2S_5O_6$ Pentathionsäure. |

zwecke aber durch Erhitzen der Schwefelsäure mit Kupfer (meist angewendet), Kohle oder Schwefel; es beruht letzteres Verfahren auf einer Reduktion der Schwefelsäure: $2 H_2SO_4 + Cu = CuSO_4 + SO_2 + 2 H_2O$; $2 H_2SO_4 + S = 3 SO_2 + 2 H_2O$; $2 H_2SO_4 + C = CO_2$ (schwer zu trennen) $+ 2 SO_2 + 2 H_2O$. Im Handel befinden sich auch aus Calciumsulfit bereitete Würfel, welche in einem Rippischen Apparate mit Schwefel- oder Salzsäure zerlegt werden: $CaSO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + SO_2 + H_2O$. Selbstverständlich liefert auch jedes andere schwefligsaure Salz beim Behandeln mit Schwefel- oder Salzsäure schweflige Säure.

Die schweflige Säure bildet ein farbloses Gas von stechendem erstickenden Geruch, welches zu einer Flüssigkeit und zu einer festen kristallinischen Masse verdichtet werden kann. Beim Verdampfen der flüssigen Verbindung tritt eine so große Temperaturerniedrigung ein, daß dieselbe zur Erzeugung sehr niedriger Kältegrade (-57°) benutzt werden kann. Flüssige schweflige Säure, in eisernen Bomben eingeschlossen, ist im Handel zu beziehen. In Wasser löst sich die schweflige Säure zu einer (von Temperatur und Druck abhängigen) Lösung (und nicht Verbindung) auf; von einem Hydrat H_2SO_3 leiten sich aber neutrale (z. B. Na_2SO_3) und saure (z. B. $NaHSO_3$) Salze (die Sulfit) ab. Durch Oxydationsmittel geht die schweflige Säure in Schwefelsäure (=anhydrid bezw. =hydrat) über; es entsteht z. B. durch Überleiten eines trockenen Gemisches von schwefliger Säure und Sauerstoff über glühenden platinirten Asbest*) und andere Kontaktsubstanzen, z. B. die frischen, unmittelbar dem Röstofen entnommenen eisenoxydhaltigen Riesabbrände, Schwefeltrioxyd und durch Oxydationsmittel bei Gegenwart von Wasser stets Schwefelsäure. Technisch wird diese Reaktion auch zur Darstellung von Schwefelsäureanhydrid, Schwefelsäure und rauchender Schwefelsäure verwendet. Da die Oxydation der schwefligen Säure leicht erfolgt, so dient sie als Reduktionsmittel (für Chromsäure, Eisenoxydsalze, Arsensäure, Jod u. s. w.). Da die schweflige Säure eine direkt ertötende Wirkung auf die Mikroorganismen ausübt, so wird sie auch als antiseptisches Mittel und zu Konservierungen (Schwefeln eingemachter Gemüse zc.) benützt. Mit vielen Farbstoffen entstehen farblose lösliche Verbindungen, weshalb die schweflige

*) Diese Körper beteiligen sich materiell an der Reaktion nicht; sie wirken nur durch ihre Gegenwart (s. Katalyse). Diese Wirkung ist in dem vorliegenden Falle eine Oberflächenwirkung.

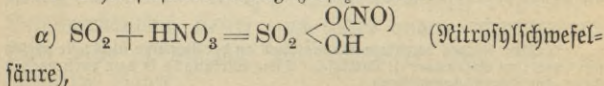
Säure auch zur Entfernung mancher Obstflecken aus Wäsche= stücken benützt werden kann.

Das Schwefeltrioxyd, welches außer durch Dry= dation der schwefligen Säure mit Sauerstoff auch durch Erhitzen der rauchenden Schwefelsäure und Auffangen der Dämpfe in gut gekühlter Vorlage dargestellt werden kann ($H_2S_2O_7 = H_2SO_4 + SO_3$), bildet weiße Kristalle, welche wegen ihrer Begierde, sich mit Wasser zu verbinden, an der Luft rauchen.

Die Schwefelsäure, welche sich in der Natur im freien Zustande nur in geringer Menge und vereinzelt, dagegen in großer Menge mit Metallen zu Salzen vereinigt vorfindet, wird technisch zum Teil bereitet durch Drydation der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser durch Dryde des Stickstoffs (Salpetersäure, salpetrige Säure, Stickoxyd), welche letztere durch die mit in Anwendung gebrachte Luft einer beständigen Rückbildung unterworfen sind, so daß ein solches Verfahren theoretisch zu einem kontinuierlichen wird. Diese Schwefelsäurebereitung beruht im wesentlichen auf der geschickten Kombination folgender Prozesse:

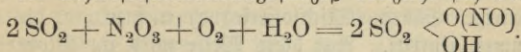
A. In besondern Verbrennungsöfen wird durch Verbrennen von Schwefel oder namentlich durch Rösten von Eisen= oder Kupferkiesen ($FeS_2, CuFeS_2$) schweflige Säure erzeugt, welche in Bleikammern eingeleitet wird.

B. In den Bleikammern wird die schweflige Säure mit Salpetersäure und Wasserdämpfen in Berührung gebracht, infolgedessen zunächst Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkristalle) gebildet wird, welche durch das Wasser unter Schwefelsäurebildung zerseht wird:



β) $2 \text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O}(\text{NO}) \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3$ (Stickstofftrioxyd).

C. Durch gleichzeitig mit der schwefligen Säure eingetretene Luft wird das Stickstofftrioxyd wieder oxydiert und der Schwefelsäurebildungsprozeß vollzieht sich weiter:



In den Bleikammern, deren sich mehrere hintereinander befinden, wird aber nur eine Säure von 64% H_2SO_4 oder 50° Baumé und dem spez. Gewicht 1,55 erzeugt. Eine weitere Konzentration bis zu einem Gehalt von ungefähr 78% oder 60° B. und dem spez. Gewicht 1,75 geschieht in Bleispfannen. Eine noch weitere Konzentration erfolgt dann in (am besten vergoldeten) Platingefäßen. Diese rohe englische Schwefelsäure besitzt das spez. Gewicht circa 1,84 entsprechend 66° B. und enthält circa 6—7% Wasser.

Da in der Wirklichkeit die Salpetersäure den erwähnten Kreislauf nicht vollständig durchmacht, sondern aus der letzten Bleikammer niedere Oxide des Stickstoffs (N_2O_3 , NO_2) austreten, so läßt man diese in dem sog. Gay=Lussac=Turm von Schwefelsäure von dem spez. Gewicht 1,75 (Pfannensäure) absorbieren. Denn eine solche Säure besitzt für diese Stickoxide Absorptionsfähigkeit: $2 \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{N}_2\text{O}_3 = 2 \text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O}(\text{NO}) \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O}$; $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NO}_2 =$

$\text{SO}_2 < \begin{smallmatrix} \text{O}(\text{NO}) \\ \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{HNO}_3$. Die in dem Gay=Lussac=Turm

erhaltene Lösung von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure, die sog. Nitrose=Säure, wird nun in der Weise verwertet, daß man sie mit Kammerjäure mischt und die Mischung in dem sog. Gloverthurm, welcher zwischen

dem Röstofen und den Bleikammern eingeschaltet ist, mit den aus dem Röstofen austretenden Schwefligsäuredämpfen zusammentreten läßt, infolgedessen durch die hohe Temperatur der Gase (340°) einerseits eine Abkühlung der letztern auf 74° eintritt und andererseits die Nitrosensäure zerlegt wird, Wasser aus der Schwefelsäure verdampft und die salpetrige Säure (Stickstofftrioxyd) u. s. w. in die erste Kammer eintritt. Auf diese Weise wird im Gloverthurm eine Konzentration der Kammerensäure praktisch erzielt. An Stelle der Bleikammern sind auch vielfach sog. Plattentürme oder ein System von Kammern und Plattentürmen getreten. Durch Destillation wird die Schwefelsäure (außer von Arsen) gereinigt. Die bei 338° destillierte Säure ist aber nicht 100% -ige, sondern enthält stets $1\frac{1}{2}\%$ Wasser und hat das spez. Gewicht 1,842 bei 12° . Kühlt man diese Säure ab — (dasselbe gilt auch schon für Säure von mindestens 97% H_2SO_4) —, so kristallisiert wasserfreie Säure (100% -ige H_2SO_4) von dem spez. Gewicht 1,8384 aus, welche beim Destillieren wieder unter SO_3 -Entwicklung 98,5 prozentige Säure liefert.

Große Mengen Schwefelsäure werden heute nach dem Kontaktverfahren gewonnen, wobei namentlich Platin als Kontaktsubstanz dient. (Vergl. S. 33.) Nach diesem Verfahren erhält man unmittelbar hochprozentige Säure.

Arsenfreie Schwefelsäure wird zweckmäßig aus arsenfreiem Schwefel bereitet, obgleich auch eine Entfernung des Arsens, welches entweder als arsenige Säure oder als Arsensäure vorhanden ist, vorgenommen werden kann.

Die Schwefelsäure (englische, weil im größern Maßstabe zuerst in England dargestellt) stellt eine dicke farblose oder durch hineingefallene organische Substanzen gefärbte Flüssigkeit dar. Beim Vermischen mit Wasser, in dem sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen löst, wird

eine bedeutende Wärme entwickelt und es findet zunächst eine Kontraktion des Gemisches statt. Diese Erscheinungen sind die Folge der Bildung besonderer Schwefelsäurehydrate. Schwefelsäure kann ohne Gefahr mit Wasser nur durch langsames Eingießen der erstern in das letztere (unter Umrühren) gemischt werden. Wegen der großen Begierde, Wasser zu absorbieren, kann die Schwefelsäure in Exsiccatoren als Trockenmittel und zum Trocknen der Gase (wenn sie natürlich gegen Schwefelsäure indifferent sind) benutzt werden. Sogar vielen organischen Verbindungen wird durch Schwefelsäure Wasser entzogen, beispielsweise wird Zucker durch starke Schwefelsäure vollständig verkohlt. — Die Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure, welche beim Erhitzen mit den Salzen anderer Säuren (außer den feuerbeständigen) letztere austreibt. Sie ist eine zweibasische Säure, von welcher sich neutrale und saure Salze ableiten. Durch rotglühende poröse Steine (Ziegelsteine) wird sie zerlegt: $2 \text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$. — Nachgewiesen wird die Schwefelsäure (freie und gebundene) durch Chlorbaryum, welches (in verdünnten Lösungen!) einen in Wasser und in verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag von BaSO_4 verursacht. Freie Schwefelsäure läßt sich nachweisen durch die Schwarzfärbung, welche entsteht, wenn etwas der zu prüfenden Flüssigkeit (z. B. Essig) mit etwas Zucker zur Trockene verdampft wird. —

Die Pyroschwefelsäure (Dischwefelsäure) findet sich in der rauchenden (Nordhäuser=, weil in Nordhausen zuerst dargestellt) Schwefelsäure vor, welche zunächst gleichfalls aus Eisenties (FeS_2) gewonnen wird, den man an der Luft behufs Bildung von Eisenbitriol (FeSO_4) verwittern läßt. Der mit Wasser ausgezogene Bitriol wird bei hinreichend hoher Temperatur calciniert,

um ihn in basisches Eisenoxydsulfat überzuführen: $4 \text{Fe SO}_4 + \text{O}_2 = 2 \text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9$, welches dann bei der folgenden Destillation in Eisenoxyd (Caput mortuum, Colcothar) und Trioxyd zerfällt: $\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_9 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 2 \text{SO}_3$. Das Trioxyd wird in Vorlagen in etwas Wasser aufgefangen. — Für die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure ist in der Neuzeit das Kontaktverfahren (s. schweflige Säure und Schwefelsäure) von größter Bedeutung geworden.

Die rauchende Schwefelsäure des Handels ist entweder eine schwere bei niederer Temperatur mehr oder weniger ganz erstarrende Flüssigkeit oder eine leicht schmelzbare kristallinische Masse. Die Dischwefelsäure steht chemisch in derselben Beziehung zur Schwefelsäure wie die Phosphorsäure zur Phosphorsäure.

Die Überschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ entsteht bei der Elektrolyse einer mäßig verdünnten (etwa 50%igen) Schwefelsäure, deren Natriumsalz bei der Elektrolyse einer schwefelsauren Natriumlösung bei Gegenwart freier Schwefelsäure: $2 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2$. Das Natriumpersulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ scheidet sich während der Elektrolyse aus. Dieses Salz ist für verschiedene Bleichzwecke geeignet, da es oxydierend wirkt im Sinne der Gleichung: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$. Die Mischung des Natriumpersulfats mit Schwefelsäure bildet die als Oxydationsmittel gebräuchliche Caro'sche Säure H_2SO_5 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_5$), die durch weitere Aufnahme der Elemente des Wassers in Schwefelsäure und Hydroperoxyd zerlegt wird: $\text{H}_2\text{SO}_5 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$, aus denen sie auch umgekehrt (durch Mischen von Schwefelsäure mit Hydroperoxyd) erhalten werden kann. — Die hydroschweflige Säure entsteht durch Reduktion der schwefligen Säure; das Natriumsalz $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ wird durch Einwirkung von Zinkspänen auf Natriumbisulfat erhalten.

Die dithionige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist wegen ihres Natriumsalzes (Unterschwefligsaures Natrium, Natriumthiosulfat genannt), welches heute fabrikmäßig aus den nach dem Leblanc'schen Sodaverfahren entstehenden Rückständen gewonnen werden kann, beachtenswert. Den Bildungen des unterschwefligsauren Natriums liegt das einfache Verhältnis zu Grunde: a) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S}$; b) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S}_2 + \text{O}_3$; c) $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{O}$. Auf Grund des Verhältnisses ad a entsteht das Salz durch Kochen einer konz. Natriumsulfatlösung mit Schwefel, des Verhältnisses ad b durch Einwirkung von Luft auf Natriumsulfidlösung, wobei die höher geschwefelten Sulfide (Na_2S_5) den überschüssigen Schwefel ausscheiden, des Verhältnisses ad c durch Einleiten von schwefliger Säure in Natriumsulfidlösung, wobei die Oxydation auf Kosten des Sauerstoffs der schwefligen Säure erfolgt und mithin Schwefel ausgeschieden wird: $2\text{Na}_2\text{S} + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$; $2\text{Na}_2\text{S}_5 + 3\text{SO}_2 = 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 9\text{S}$. Da die vorher genannten Sodarückstände Kaltrückstände sind und die Kalkverbindungen sich ebenso verhalten wie die Natriumverbindungen, so wird aus den Sodarückständen das Natriumthiosulfat durch Vermittelung des Calciumthiosulfats gewonnen (s. Kohlen-saures Natrium).

Das Natriumthiosulfat bildet farblose Kristalle. Wegen seiner Eigenschaft, Chlorsilber zu lösen: $\text{AgCl} + \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{NaAgS}_2\text{O}_3$ (Natrium-silberthiosulfat) $+ \text{NaCl}$, wird es in der Photographie zum Fixieren der Bilder benutzt; wegen seiner Eigenschaft, die freien Halogene zu binden, findet es auch technische Anwendung zur Entfernung des Chlors in der Chlorbleicherei (als Antichlor). Durch Salzsäure tritt eine Zersetzung des Natriumthiosulfats in dem Sinne der obigen Gleichung ad a ein. Durch Salzsäure

werden auch die übrigen Polythionsäuren (namentlich beim Erhitzen) unter Bildung von schwefliger Säure zerlegt. Schwefel tritt aber hierbei nur noch bei der Tri-, Tetra- und Pentathionsäure auf; bei allen diesen (einschließlich der Dithionsäure) ist das andere Zerlegungsprodukt Schwefelsäure.

Mit den Halogenen verbindet sich der Schwefel auch.

Stickstoff (drei- und fünfwerthig). Der Stickstoff ist der zweite wesentliche Bestandteil der atmosphärischen Luft, in welcher er zu ungefähr 79 Volumprozenten enthalten ist. Im gebundenen Zustande findet sich der Stickstoff in den natürlich vorkommenden Nitraten, den Salpetern (darum Nitrogen genannt) und Ammonialsalzen sowie in einer großen Anzahl organischer Verbindungen des Tier- und Pflanzenreichs. Stickstoff wird das Element genannt, weil es nicht befähigt ist, das Leben zu unterhalten.

Zur Gewinnung des Stickstoffs dienen die atmosphärische Luft und das Ammoniak bezw. die Ammonsalze in erster Linie. Aus der atmosphärischen Luft läßt sich der Stickstoff einfach durch chemische Entfernung des Sauerstoffs erhalten, indem man Luft in vielfältige Berührung mit leicht oxydierbaren Körpern bringt. Auf diese Weise wird freier Stickstoff beim Schütteln der Luft mit einer alkalischen Pyrogallussäurelösung, mit frisch gefälltem Eisenoxydulhydrat oder Manganoxydulhydrat sowie bei der Verbrennung von Phosphor, Kupfer und andern Metallen erhalten. Alle diese Methoden beruhen auf dem Mangel positiver Eigenschaften des Stickstoffs, die beim Sauerstoff so reichlich vorhanden sind. Weit praktischer erhält man freien Stickstoff durch Entfernung der Wasserstoffatome des Ammoniak NH_3 , indem man unter sehr großer Vorsicht Chlorgas durch stets überschüssig

bleibendes Ammoniak leitet: a) $2\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = \text{N}_2 + 6\text{HCl}$,
 b) $6\text{HCl} + 6\text{NH}_3 = 6\text{NH}_4\text{Cl}$ (Chlorammonium), oder noch
 besser durch Erhitzen eines Gemenges von Kaliumbichro-
 mat und Chlorammonium zufolge der Zersetzung des hier=
 bei entstehenden chromsauren Ammoniums: a) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 +$
 $2\text{NH}_4\text{Cl} = 2\text{KCl} + (\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; b) $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = \text{N}_2$
 $+ \text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$. Auf Grund des früher Gesagten
 (s. Gewinnung der Metalloide) wird praktisch Stickstoff
 auch durch Erhitzen von salpetrigsurem Ammonium er=
 halten: $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, und verfährt man dann
 meist einfach so, daß man 1 T. Kaliumbichromat, 1 T.
 Ammoniumnitrat, 1 T. Natriumnitrit und 3 T. Wasser
 erhitzt und das entweichende Gas, um es von jeder Spur
 Sauerstoff zu befreien, über glühendes Kupfer leitet. Das
 Kaliumbichromat dient dazu, etwa vorhandenes Alkali
 (des Natriumnitrits NaNO_2) zu binden.

Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses
 Gas von dem spez. Gewicht 0,9695 (Luft = 1). Ein Liter
 Stickstoff wiegt 1,2555 g. Unter hohem Druck und bei
 niederer Temperatur läßt sich der Stickstoff zu einer
 Flüssigkeit verdichten, welche bei -214° fest wird. In
 Wasser löst sich der Stickstoff zu etwa 2 Volumprozenten
 auf. Durch den erwähnten Mangel positiver Eigenschaften
 ist der Stickstoff charakterisiert; darum unterhält er auch
 die Verbrennung nicht. Dagegen ist der Stickstoff befähigt,
 sich mit mehreren Metallen, z. B. den Alkali- und Erdalkali-
 metallen, und mit Bor, Silicium, Titan direkt zu verbinden.

Diese bei höherer Temperatur entstehenden Verbin-
 dungen heißen Nitride, zu denen aber auch die Salze der
 Stickstoffwasserstoffsäure (s. d.) gezählt werden.

Mit Wasserstoff verbindet sich der Stickstoff zu N_3H
 (Stickstoffwasserstoffsäure, Azoimid), N_2H_4 (Hydra-
 zin, Diamid) und NH_3 (Ammoniak).

Das Azoiimid N_3H entsteht in verdünnter Lösung durch Einleiten von salpetriger Säure (aus $As_2O_3 + HNO_3$) in eine Hydrazinhydratlösung: $N_2H_4 + HNO_2 = N_3H + 2H_2O$, durch analoge Zerlegung aromatischer Hydrazinverbindungen (Benzoylhydrazin $C_6H_5CO \cdot NH \cdot NH_2$), durch Oxidation eines Gemisches von Hydrazinsulfat und Hydroxylaminchlorhydrid mit Chromsäure oder Wasserstoff-superoxyd: $N_2H_4 + NH_3O + 2O = 3H_2O + N_3H$ und durch Einwirkung von Stickoxydul auf Natriumamid $NaNH_2 + N_2O = NaN_3 + H_2O$, worauf das Stickstoffnatrium nachher durch eine Säure zersetzt werden muß. — Das Azoiimid ist charakterisiert durch sein säureartiges Verhalten, welches es den Halogenwasserstoffsäuren vergleichbar macht, von denen es sich durch seine explosiven Eigenschaften unterscheidet. Das reine Azoiimid ist eine in Alkohol und Wasser lösliche Flüssigkeit, welche wie die Halogenwasserstoffsäuren eine Anzahl Metalle (Zn, Fe) unter Wasserstoffentwicklung und Salzbildung auflöst und mit Silbernitratlösung einen weißen Niederschlag (von Stickstoffsilber AgN_3) gibt. Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure werden Trinitride oder Azide genannt.

Das Hydrazin N_2H_4 entsteht durch Reduktion der unterjaspetrigen Säure mit naszierendem Wasserstoff: $2HNO + 6H = N_2H_4 + 2H_2O$ und aus verschiedenen organischen Verbindungen (z. B. Amidoguanidin) auf nicht näher zu erörterndem Wege. Im Gegensatz zu dem Azoiimid ist das Hydrazin durch seine basischen Eigenschaften ausgezeichnet, indem es mit Säuren additionell Salze bildet und aus den letztern durch Alkalien wieder ausgeschieden wird. Das Hydrazin ist ein Lackmus bläuendes Gas.

Das Ammoniak NH_3 kommt in der Natur in Form von Salzen (Carbonat, Nitrit, Nitrat) vor und zwar in der atmosphärischen Luft und den atmosphärischen Niederschlägen, in

Steinkohlenlagern, den Voräurelagunen u. s. w. Stets bildet sich Ammoniak bezw. dessen Salze bei der Fäulnis stickstoffhaltiger organischer Verbindungen. Derartige natürlich vorkommenden oder durch Zersetzung entstehenden Ammoniakverbindungen bildeten früher die Ausgangsmaterialien zur Darstellung des Ammoniaks und seiner reinen Salze. Das Verfahren selbst ist auf der Flüchtigkeit des Ammoniaks und der Zersetzbarkeit der Salze desselben durch starke Basen (z. B. Ätzkalk) begründet.

Eine wesentliche Quelle zur Ammoniakbereitung ist die Steinkohle, aus welcher bei der Leuchtgasfabrikation der Stickstoff in Form von Ammoniak abgegeben und letzteres in dem Ammoniakwasser (Gaswasser) der Gasfabriken angereichert wird. Durch Neutralisieren mit Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure) und weitere Destillation der gewonnenen Ammoniumsalze mit Ätzkalk wird das Ammoniak weiter gereinigt. Diese Zersetzung der Ammoniaksalze wird derart ausgeführt, daß z. B. ein Gemenge von 1 Teil Salmiak und 1 Teil gelöschtem Kalk (— theoretisch ist etwas mehr als die Hälfte Kalk nötig —) unter Zusatz von so viel Wasser, daß die Masse flüssig bleibt, in dem geeigneten Gefäße erhitzt wird. $2\text{NH}_4\text{Cl} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Das Ammoniak wird dann durch wenig Wasser gewaschen und schließlich durch Ätzkalk getrocknet. — Auch durch Elektrolyse der Ammonsalze kann Ammoniak erhalten werden.

Gegenüber der Steinkohle als Ammoniakquelle treten alle übrigen Quellen in den Hintergrund. Unmittelbar aus seinen Elementen entsteht Ammoniak bei der dunklen elektrischen Entladung in einem Gemenge von Wasserstoff und Stickstoff oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens durch ein solches Gemenge. — Eine theoretisch und für analytische Zwecke auch praktisch wertvolle Bil-

Art der Ammoniakbildung ist die durch Reduktion der Salpetersäure und salpetrigen Säure mit naszierendem Wasserstoff in alkalischer Lösung (Zn Al und Alkalilauge vergl. Wasserstoff): $\text{HNO}_3 + 8\text{H} = \text{NH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Beispiel: Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem oder salpetrigsaurem Kalium mit Natronlauge und fügt etwas Aluminium (Draht, Blech) hinzu, so entwickelt sich (beim Erwärmen) eine der Salpetersäure oder salpetrigen Säure genau entsprechende Menge Ammoniak.

Auch beim Auflösen einzelner Metalle in Salpetersäure kann eine Reduktion eines Teiles der letztern zu Ammoniak, welches sich nachher natürlich als salpetersaures Ammoniak vorfindet, eintreten.

Das Ammoniak ist ein farbloses Gas von zu Tränen reizendem erstickenden Geruch, welches durch starken Druck (7 Atm.), aber auch durch niedrige Temperatur zu einer Flüssigkeit verdichtet werden kann. Solches verflüssigtes Ammoniak, in eisernen Bomben eingeschlossen, ist im Handel zu beziehen. Durch noch größere Temperaturerniedrigung (-80° z. B. durch eine Mischung von fester Kohlensäure und Aether) wird das flüssige Ammoniak fest. Verflüchtigt sich das verflüssigte Ammoniak, so tritt eine sehr bedeutende Wärmeabsorption (Temperaturerniedrigung) ein, welche bei den Ammoniak-Eismaschinen zur künstlichen Eiszeugung verwendet wird. — Das Ammoniak wird von Wasser reichlich absorbiert; Ammoniakgas kann darum nicht über Wasser (sondern über Quecksilber) aufgefangen werden. Die Lösung des Ammoniakgases in Wasser stellt den sog. Salmiakgeist, Hirschhorngeist, Ammoniakflüssigkeit dar, welche gewöhnlich 10% Ammoniak enthält und das spez. Gewicht 0,960 besitzt. Je größer der Ammoniakgehalt einer solchen Flüssigkeit ist, um so niedriger ist auch das spez. Gewicht

derselben. Da die Ammoniakflüssigkeit eine Gaslösung darstellt, so kommt für das Auflösungsvermögen des Wassers Temperatur und Druck mit in Betracht. Die Stärke der Ammoniakflüssigkeiten wird gewöhnlich mit Hilfe des spez. Gewichts unter Zugrundelegung besonders ausgearbeiteter Tabellen bestimmt. Da beim Erwärmen konzentrierter Ammoniakflüssigkeiten reichlich Ammoniak entwickelt wird, so kann man zur Bereitung gasförmigen Ammoniaks bequem konzentrierte Ammoniakflüssigkeiten verwenden. — Auch in Alkohol und Äther ist das Ammoniakgas löslich. — In einer Sauerstoffatmosphäre ist das Gas brennbar. — Außer durch den Geruch ist Ammoniak auch an der Bläuung roten Lackmuspapiers durch dasselbe zu erkennen, gleichfalls werden Curcumpapier (braun) und Papiere, welche mit gewissen Metallsalzlösungen (Kupfersulfat, Quecksilberoxydulnitrat, Mangansulfat) getränkt sind, durch Ammoniak gefärbt. Sehr kleine Mengen von Ammoniak (und Ammoniaksalzen) z. B. im Wasser werden mit Neßlerschem Reagenz (einer alkalischen Lösung von Quecksilberjodidjodkalium) noch deutlich erkannt; es tritt hierdurch eine gelbe bis rote Färbung (je nach der Menge des Ammoniaks) ein.

Das Ammoniak vereinigt sich additionell mit Säuren zu Salzen, und zwar ist für jedes vertretbare (basische) Wasserstoffatom der Säure (vergl. Säuren, Basen und Salze) zur Bildung eines neutralen Salzes ein Molekül Ammoniak erforderlich.

Beispiel: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_3 \cdot \text{HCl} (= \text{NH}_4\text{Cl})$;
 $2\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4 (= [\text{NH}_3]_2\text{H}_2\text{SO}_4 = [\text{NH}_4]_2\text{SO}_4)$ u. s. w.

In solchen Salzen kann darum die Gegenwart einer bzw. mehrerer NH_4 -Gruppen angenommen werden. Da die Ammoniaksalze den Alkalisalzen vergleichbar sind, so

hat man der NH_4 -Gruppe auch den Namen Ammonium gegeben und die Ammoniakfalte auch Ammoniumfalte genannt. Man gewinnt dabei die Vorstellung, daß die Ammoniumfalte sich von den Säuren auch durch Vertretung der Wasserstoffatome der letzteren durch die einwertige Gruppe NH_4 ableiten lassen, gerade wie dieses für die Alkalifalte sonst gilt, und daher kommt auch die weitere Vorstellung, daß die Ammoniakflüssigkeit eine Lösung von Ammoniumoxydhydrat NH_4OH (entsprechend KOH) in Wasser darstellt, was tatsächlich aber nur zu einem sehr kleinen Teile der Fall ist.

Dem Zwecke des Buchs entsprechend seien als wesentliche Ammoniakfalte erwähnt: das Chlorammonium, der Salmiak, NH_4Cl , welcher früher beim Verbrennen von Kamelmist gewonnen und aus Ägypten eingeführt wurde; er ist in Wasser leicht löslich und sublimierbar, ohne zu schmelzen. Die Sublimation erfolgt unter Dissoziation ($\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$) und nachheriger Vereinigung der Komponenten ($\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$). Aus dem schwefelsauren Ammonium wird durch Sublimation mit Kochsalz (NaCl) Chlorammonium gleichfalls erhalten. — Schwefelsaures Ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ wird unmittelbar wie Chlorammonium durch Saturation des Gaswassers gewonnen. — Ammoniumkarbonat, kohlen-saures Ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ist aus dem Bikarbonat NH_4HCO_3 durch Sättigen mit Ammoniak zu erhalten. Das Bikarbonat ist ein Bestandteil des Handelspräparats, des sog. Hirschhornsalzes, welches früher durch trockene Destillation stickstoffhaltiger Stoffe (Horn, Knochen zc.) gewonnen wurde, nunmehr aber durch Sublimation von Chlorammonium (oder Ammoniumsulfat) mit Kreide erhalten wird. Da die Zersetzungserzeugnisse (NH_3 , H_2O , CO_2) des Hirschhornsalzes leicht flüchtig bez.

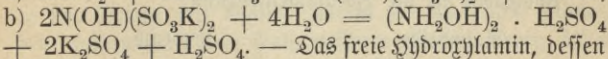
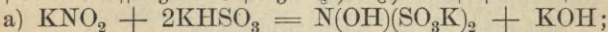
Gase sind, so verwendet man das Salz als Backpulver, um das Aufgehen feinerer Weizenmehlteige zu befördern.

— Ammoniumsulfhydrat, Ammoniumhydrogensulfid, $(\text{NH}_4)\text{HS}$ entsteht in wässriger Lösung durch Sättigung von Ammoniakflüssigkeit mit Schwefelwasserstoff; diese Lösung nimmt beim Schütteln mit Schwefel von letzterem auf unter Bildung einer Lösung eines Ammoniumpoly-sulfids, welche zu analytischen Zwecken (wie die erstere) Verwendung findet. —

Den Übergang zu den Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs bildet das Hydroxylamin.

Das Hydroxylamin NH_2OH entsteht als Salz nach verschiedenen Methoden durch Reduktion der Salpetersäure und salpetrigen Säure z. B. mit Zinn und Salzsäure: $\text{HNO}_3 + 6\text{H} = \text{NH}_2\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HNO}_2 + 4\text{H} = \text{NH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$. Sehr interessant ist aber,

daß beim Zusammenbringen konzentrierter Lösungen von salpetrigsaurem Kalium und Kaliumbisulfid hydroxylamin-disulfosaures Kalium entsteht, welches durch Kochen seiner wässrigen Lösung Hydroxylaminsulfat liefert:



— Das freie Hydroxylamin, dessen wässrige Lösung durch Zersetzung des Sulfats mit Baryhydrat entsteht, ist für manche Metallsalzlösungen (Hg, Ag, Cu) ein starkes Reduktionsmittel; bei der Destillation der wässrigen Lösung tritt Zersetzung des Hydroxylamins unter Bildung von Ammoniak ein. — Das Hydroxylamin hat für eine Anzahl organischer Verbindungen hervorragende Bedeutung erlangt. Es wird in Form seines Chlorhydrats $(\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl})$ angewendet, welches in großen wasserlöslichen Kristallen kristallisiert. Das wasserfreie Hydroxylamin (durch Zersetzung des Hydroxylaminchlor-

Hydrids in methyalkalischer Lösung und darauf folgende Destillation erhalten) kristallisiert in Nadeln.

Mit Sauerstoff verbindet sich der Stickstoff in den erwähnten multiplen Proportionen (S. 17). Es entstehen diese Verbindungen fast ausschließlich durch Reduktion der Salpetersäure. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich zwar auch unmittelbar, wenn starke elektrische Funken durch das Gemisch beider Gase, also durch atmosphärische Luft schlagen (zu NO_2 und bei Gegenwart von Wasser zu HNO_3 und NO), worauf eine neuzeitliche industrielle Ausbeutung des Stickstoffs der Luft beruht, oder wenn gewisse Substanzen (z. B. Magnesium) in einem solchen Gemisch verbrennen (zu NO). Die Leichtigkeit, mit der das Stickoxyd NO Sauerstoff unter Bildung von NO_2 bzw. HNO_3 bzw. HNO_2 aufnimmt, macht es erklärlich, daß salpetersaures und salpetrigsaures Ammoniak auch in kleinen Mengen in der atmosphärischen Luft sind.

Ein Teil der Stickstoffsauerstoffverbindungen hat den Charakter von Säureanhydriden, welche sich mit Wasser zu wahren Säuren vereinigen. Die hervorragendste Stickstoffsauerstoffverbindung ist die Salpetersäure.

Folgendes ist die Zusammenstellung:

| Anhydride | Hydrate |
|---|---|
| Stickoxydul N_2O | (Untersalpetrige Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$) |
| Stickoxyd NO | |
| Stickstofftrioxyd N_2O_3 | Salpetrige Säure HNO_2 |
| (Salpetrigsäureanhydrid) | |
| Stickstofftetroxyd NO_2 (N_2O_4) | |
| (Untersalpetersäure) | |
| Stickstoffpentoxyd N_2O_5 | Salpetersäure HNO_3 |
| (Salpetersäureanhydrid) | |

Das Stickoxydul entsteht beim Erhitzen von salpetersaurem Ammoniak: $\text{NH}_4 \cdot \text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O}$ als

farbloses Gas, welches beim Einatmen Bewußtlosigkeit erzeugt und (unter dem Namen Luft- oder Lachgas) zu kleinern Operationen als anästhesierendes Mittel Verwendung findet. Das Stickoxyd entsteht beim Auflösen der meisten Metalle in Salpetersäure, z. B.: $3 \text{Cu} + 8 \text{HNO}_3 = 3 \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NO}$ (vergl. Salpetersäure) als farbloses Gas, welches aber an der Luft unter Bildung von Untersalpetersäure NO_2 sich rötet.

Die Untersalpetrige Säure wird aus ihrem Silber- salz durch Zerlegung desselben mit Salzsäure erhalten. Das Silber- salz entsteht, wenn man salpetrigsaures Natrium mit Natriumamalgam reduziert und die neutralisierte Lösung (von untersalpetrigsaurem Natrium: $2 \text{NaNO}_2 + 4 \text{H} = \text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$) mit salpetersaurem Silber fällt. Die untersalpetrige Säure ist eine in Blättchen kristallisierende wasserlösliche Verbindung.

Die Untersalpetersäure wird einfacher als durch Oxydation des Stickoxyds durch Erhitzen von salpetersaurem Blei (d. h. gewisser Nitrate) erhalten: $2 \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 4 \text{NO}_2 + 2 \text{PbO} + \text{O}_2$; im flüssigen und festen Zustande kommt der Untersalpetersäure die verdoppelte Formel N_2O_4 zu; in Berührung mit Wasser zersetzt sie sich unter Bildung von salpetriger und Salpetersäure (wenn wenig kaltes Wasser) oder Salpetersäure und Stickoxyd (wenn heißes Wasser): a) $2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{HNO}_2 + \text{HNO}_3$, b) $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{HNO}_3 + \text{NO}$. —

Salpetrigsäureanhydrid entsteht als Gas (neben NO) durch Erhitzen von Salpetersäure (spez. Gewicht 1,30 — 1,35) mit arseniger Säure (oder Stärke): $\text{As}_2\text{O}_3 + 2 \text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{N}_2\text{O}_3 + 2 \text{H}_3\text{AsO}_4$. Durch Abkühlung läßt sich das Gas zu einer blauen Flüssigkeit verdichten; in wenig Wasser ist es zu seinem Hydrat, der salpetrigen Säure HNO_2 , löslich, durch viel Wasser wird es dagegen

zersezt: $3\text{HNO}_2 = \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$. Die wichtigsten Salze der salpetrigen Säure sind die im Handel zu beziehenden: salpetrigsaures Kalium KNO_2 und Natrium NaNO_2 , welche durch Erhitzen der entsprechenden Nitrate erhalten werden können. Salpetrige Säure ist charakterisiert durch die Eigenschaft, gerade wie Chlor oder Ozon Jodkaliumstärkelösung zu bläuen. Die Salze der salpetrigen Säure heißen Nitrite. —

Das Salpetersäureanhydrid entsteht aus der Salpetersäure durch Wasserentziehung mit Phosphorsäureanhydrid: $2\text{HNO}_3 + \text{P}_2\text{O}_5 = 2\text{HPO}_3 + \text{N}_2\text{O}_5$. Es bildet eine Masse von prismatischen Kristallen. Die Salpetersäure HNO_3 wird im großen durch Destillation des Kalium- oder Natriumsalpeters mit Schwefelsäure und Kondensation der Dämpfe gewonnen. Zur Darstellung im kleinen verwendet man gläserne Gefäße (Retorten): $\text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{HNO}_3 + \text{KHSO}_4$. Die resultierende Säure hat ein spez. Gewicht von 1,30 bis 1,50 je nach der Stärke der angewandten Schwefelsäure und der Art des Verfahrens. Die gewöhnliche rohe Salpetersäure des Handels hat das spez. Gew. circa 1,40 entsprechend einem Gehalt von ungefähr 61% HNO_3 ; sie ist mehr oder weniger gelblich gefärbt. Hochgradige Salpetersäure (von dem spez. Gew. 1,53) wird heute vornehmlich unter Benützung evakuierter (d. h. möglichst luftleer gemachter) Apparate dargestellt. — Wird auf 2 Moleküle Salpeter nur ein Molekül Schwefelsäure und eine entsprechend höhere, die Zerlegungstemperatur der Salpetersäure sogar übersteigende Temperatur angewendet, so wird (vergl. Salzsäure) neutrales Kalium- (Natrium-)sulfat gebildet; dagegen entsteht hierbei eine viel Untersalpetersäure (NO_2) enthaltende Säure, die sog. rote rauchende Salpetersäure. — Die wasserhaltige Salpetersäure zeigt bei der Destillation dasselbe Verhalten wie

die Salzsäure. Nur eine Säure von dem spez. Gew. 1,414 und einem Gehalt von 68% zeigt einen konstanten Siedepunkt (120,5°). Bei sehr niedriger Temperatur (bis 70°) erstarrt sowohl wasserfreie wie wasserhaltige Säure kristallinisch. Die wasserhaltigen Kristalle haben die Zusammensetzung, als ob sie die Verbindungen $N(OH)_5$, H_3NO_4 u. s. w. seien. Die Salpetersäure ist eine sehr starke und energisch oxydierend wirkende einbasische Säure. Außer Gold, Platin und einigen andern Metallen werden alle Metalle sowie einige Metalloide zu salpetersauren Salzen, den Nitraten, gelöst, und die meisten andern Metalloide zu den betreffenden Säuren (Schwefelsäure, Phosphorsäure u. s. w.) oxydiert. Wegen des indifferenten Verhaltens gegen Gold und der Möglichkeit, dadurch Gold von andern Metallen zu trennen, heißt die Salpetersäure auch Scheidewasser. Wasserstoff tritt bei der Einwirkung auf die Metalle nicht auf, sondern anstatt dessen ein Reduktionsprodukt der Salpetersäure (meist NO). Organische Substanzen widerstehen selten der Einwirkung der Salpetersäure; sehr oft tritt eine vollständige Zerstörung derselben ein, was sich namentlich an den organischen Farbstoffen zeigt. Den Gehalt der Salpetersäure ermittelt man meist nach dem spez. Gewichte unter Benützung der betreffenden Tabellen. Durch niedere Stickoxyde ist die starke Handelsware oft rötlich oder gelblich gefärbt. — Die rote rauchende Säure wird durch Wasser zerlegt (vergl. Untersalpetersäure). — Zu besondern Zwecken wendet man ein Gemisch von Salpetersäure (1 Teil) und Salzsäure (3 Teile), das sog. Königswasser, an, welches auch Gold und Platin löst. Die Wirkung dieses Gemisches beruht auf der Bildung freien Chlors, der im wesentlichen folgende Gleichung entspricht: $2HNO_3 + 6HCl = 4H_2O + 2NO + 3Cl_2$. — Die Salpetersäure unterscheidet sich von der salpetrigen

Säure durch den Mangel der bei letzterer angegebenen Reaktion. Beide Säuren geben dagegen, sogar in verdünnter wässriger Lösung, nach dem Schütteln mit etwas Eisenvitriol auf Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure (ohne daß sich die Flüssigkeiten mischen!) eine braune Zone und gleichen sich auch in vielen andern Reaktionen.

Mit den Halogenen verbindet sich der Stickstoff zu NCl_3 , NBr_3 , NJ_3 , welche sich durch ihre Explodierbarkeit auszeichnen. — Als eigentümliche Verbindung ist früher schon die Nitrosylschwefelsäure (vergl. Schwefelsäure) erwähnt, welche sich in den Bleikammern bei ungenügender Gegenwart von Wasser bildet.

Phosphor, Arsen, Antimon (drei- und fünfwertig). Mit dem Stickstoff lassen sich Phosphor, Arsen und Antimon unmittelbar vergleichen, wie sich aus den Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen ergibt. Der stark basische Charakter, den das Ammoniak aber hatte, ist bei den andern Wasserstoffverbindungen verschwunden. Nur der Phosphorwasserstoff besitzt schwach basische Eigenschaften.

Im freien (d. i. gediegenen) Zustande findet sich in der Natur Arsen (Fliegenstein, Scherbenkobalt) und Antimon (selten) vor; der Phosphor tritt in der Natur aber nur in Verbindungen in vielen Mineralien in Form von phosphorsauren Salzen (Phosphorit, Apatit u. s. w.) auf und zwar in beträchtlicher Menge. Phosphorsaure Salze bilden auch einen Hauptbestandteil der Asche von Samen (namentlich Getreidekörnern) und der Knochen. — Das Arsen tritt in Verbindung mit Schwefel als Auripigment As_2S_3 und Realgar As_2S_2 sowie in den Fahlerzen, ebenso in Verbindung mit Metallen und mit Sauerstoff sehr verbreitet auf. — Die wichtigste Verbindung des Antimons ist der Graupießglanz (Sb_2S_3).

Die Gewinnung des Phosphors geschah früher durch

Reduktion der metaphosphorsauren Salze, und zwar speziell des Calciummetaphosphats, mit Kohle in Tonretorten: $3 \text{Ca} (\text{PO}_3)_2 + 10\text{C} = \text{P}_4 + \text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 + 10 \text{CO}$. Hierbei werden aber nur $\frac{2}{3}$ des gesamten Phosphors als freier Phosphor, welcher in mit Wasser beschickte Vorlagen überdestilliert, gewonnen. Das übrige Drittel bleibt in Form von phosphorsaurem Kalk in der Retorte zurück. — Um den entsprechenden metaphosphorsauren Kalk zu erhalten, werden die von Leim und Fett befreiten Knochen gebrannt und die entstandene Knochenasche mit Schwefelsäure behufs Bildung von saurem phosphorsaurem Kalk zerlegt: $\text{Ca}_3 (\text{PO}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 = 2 \text{CaSO}_4 + \text{CaH}_4 (\text{PO}_4)_2$. Letzterer liefert beim Glühen Calciummetaphosphat: $\text{CaH}_4 (\text{PO}_4)_2 = \text{Ca} (\text{PO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Durch Destillation oder Pressen durch Leder wird der Phosphor gereinigt und kommt dann in Stangenform in den Handel. An Stelle des beschriebenen Verfahrens ist gegenwärtig die Reduktion natürlich vorkommender Phosphate mit Kohle unter Zusatz von Sand und unter Benutzung von durch den elektrischen Strom erzeugter Wärme üblich. Unter Bildung von Calciumsilikat wird nach diesem Verfahren die Gesamtmenge der Phosphorsäure reduziert.

Das Arsen wird meist durch Reinigung des natürlich vorkommenden erhalten, was durch unmittelbare Sublimation oft geschehen kann. Durch Reduktion des Arseniks As_2O_3 mit Kohle wird gleichfalls Arsen erhalten.

Während die Gewinnung des Phosphors und Arsens sich auf die Flüchtigkeit dieser Elemente stützt, wird das Antimon, obgleich es in hoher Temperatur gleichfalls flüchtig ist, im geschmolzenen Zustande bei der Reduktion des Grauspießglanzes oder des Röstproduktes des letztern gewonnen. Der Grauspießglanz wird mit Eisen, sein Röstprodukt, Sb_2O_3 , mit Kohle reduziert (Niederschlagarbeit bezw. Röstarbeit).

Der Phosphor (*φῶς, φέγειν*) ist gewöhnlich durchscheinend, kristallinisch, bei gewöhnlicher Temperatur wachsw weich; er schmilzt bei 44° und darum unter Wasser, in dem er unlöslich ist; sein Siedepunkt liegt bei 290° . Mit Wasserdämpfen ist der Phosphor flüchtig. Diese Dämpfe leuchten wie der Phosphor im Dunkeln, eine Eigenschaft, welche für die Erkennung des Phosphors am charakteristischsten ist. An der Luft tritt eine langsame Oxydation unter Verbreitung eines eigentümlichen Geruchs ein (vergl. Ozon). Der Phosphor ist leicht entzündlich und verbrennt mit blendend weißer Flamme zu Phosphorpentoxyd P_2O_5 . Der Phosphor ist höchst giftig (darum angewendet als Rattenvertilgungsmittel), und Brandwunden durch denselben sind höchst gefährlich. Zum Unterschied von den andern Formen des Phosphors wird dieser Phosphor auch gelber oder weißer Phosphor genannt.

Eine besondere Form des Phosphors ist der rote Phosphor, welcher aus dem gelben Phosphor durch Erhitzen desselben in einer indifferenten Gasatmosphäre (Kohlensäure) auf 260° erhalten wird, aber auch schon durch Einwirkung des Lichtes auf den gewöhnlichen Phosphor als oberflächliche Kruste entsteht. Dieser rote Phosphor ist nach neueren Untersuchungen gleichfalls kristallinisch, also nicht amorph, wie früher angenommen wurde. Er löst sich im Gegensatz zu dem andern Phosphor in Schwefelkohlenstoff nicht auf und ist auch nicht giftig. Das Handelspräparat ist gelb-phosphorhaltig. — Der sog. schwarze Phosphor, wie er sich aus geschmolzenem Blei ausscheidet, scheint identisch mit dem roten Phosphor zu sein.

Das Arsen tritt entweder kristallinisch und metallglänzend oder amorph auf. Der Arsendampf ist höchst giftig und durch einen knoblauchartigen Geruch charakterisiert. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt das Arsen

zu arseniger Säure, As_2O_3 , mit bläulicher Flamme. Durch rasches Abkühlen des Arsendampfes entsteht gelbes Arsen, das aber bald in das sog. schwarze übergeht.

Das Antimon existiert nur in einer Modifikation als glänzendes, sprödes, kristallinisches Metall von bläulichweißer Farbe; es verbrennt an der Luft mit bläulicher Flamme zu Antimontrioxyd Sb_2O_3 .

Phosphor, Arsen und Antimon werden durch Salpetersäure zu den betreffenden Säuren oxydiert. Salzsäure ist ohne Einwirkung.

Wasserstoffverbindungen:

PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , gasförmige Verbindungen,
 P_2H_4 , — — flüssige Verbindung,
 P_4H_2 , As_4H_2 , — feste Verbindungen.

Die gasförmigen Verbindungen sind die charakterisiertesten; alle drei sind sehr giftig. PH_3 entsteht beim Kochen des Phosphors mit Alkali- oder Erdalkalihydraten: $3 KOH + P_4 + 3 H_2O = PH_3 + 3 KH_2PO_2$ (unterphosphorigsaures Kalium). Durch Gegenwart von etwas P_2H_4 ist das Gas selbstentzündlich. — AsH_3 und SbH_3 entstehen bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff ($Zn + H_2SO_4$) auf die Sauerstoffverbindungen des Arsens und Antimons. Beide Wasserstoffverbindungen werden in der Hitze (beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr) in ihre Komponenten zerlegt. Diese Eigenschaft ist zur Erkennung des Arsens (namentlich) und des Antimons (weniger) in der Analyse praktisch verwertet worden.

Die Sauerstoffverbindungen der drei Elemente sind Anhydride wahrer Säuren (s. Säuren). Den Dryden P_2O_3 , As_2O_3 , Sb_2O_3 (Trioxyden) entsprechen die Hydrate H_3PO_3 , H_3AsO_3 , H_3SbO_3 (phosphorige, arsenige, antimonige Säure) und den Dryden P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5

(Pentoxyden) die Hydrate H_3PO_4 , H_3AsO_4 , H_3SbO_4 (Phosphorsäure, Arsensäure, Antimonsäure). Außerdem existieren noch einige wasserärmere Säuren, die als Meta- und Pyrosäuren bezeichnet werden. Die Metasäuren entsprechen einem Austritt von 1 Mol. Wasser aus 1 Mol. Säure ($HSbO_2$, metaantimonige Säure, HPO_3 Metaphosphorsäure, $HAsO_3$ Metaarsensäure), die Pyrosäuren dagegen dem Austritt von 1 Mol. Wasser aus zwei Mol. Säure ($H_4P_2O_7$, $H_4As_2O_7$, $H_4Sb_2O_7$ Pyrophosphorsäure u.). Durch Erhitzen auf höhere Temperatur können solche wasserärmere Säuren aus den wasserreichen entstehen. Bei dem Phosphor findet sich ferner noch die unterphosphorige Säure H_3PO_2 .

Die wichtigste Säure des Phosphors ist die Phosphorsäure, welche durch Oxydation des gelben Phosphors mit Salpetersäure entsteht, dreibasisch ist und sich vor allem durch ein gelbes in Ammoniak und Salpetersäure lösliches Silber Salz Ag_3PO_4 und durch die Doppelverbindung phosphorsaure Ammoniak-Magnesia NH_4MgPO_4 (in Säuren löslich, in Ammoniak unlöslich) charakterisiert. Die gewöhnliche Phosphorsäure des Handels, eine farblose Flüssigkeit, enthält 25% H_3PO_4 ; die glasige Phosphorsäure des Handels ist kalk-(magnesia-)haltige Metaphosphorsäure. Die Salze der Phosphorsäure heißen Phosphate. — Die wichtigste Verbindung des Arsens ist die arsenige Säure, As_2O_3 , der Arsenik, welcher beim Rösten arsenhaltiger Erze im großen gewonnen wird. Der Arsenik stellt entweder ein weißes Pulver (Giftmehl) oder eine porzellanartige, auf dem Bruch glasartige Masse dar. Es sind aber die glasartige und porzellanartige Säure zwei verschiedene Modifikationen; die erstere ist die amorphe, die andere die kristallinische Form. Der Arsenik ist äußerst giftig, in Wasser nur schwer löslich, dagegen löslich in Lösungen

der ätzenden und kohlensauren Alkalien unter Bildung von Salzen. Eine solche Lösung (von metaarsenigsaurem Kalium $KAsO_2$) stellt die als Arzneimittel angewendete *Solutio arsenicalis Fowleri* dar. Die Salze der arsenigen Säure heißen Arsenite, die der Arseniksäure Arseniate. Das Hydrat der arsenigen Säure H_3AsO_3 bezw. $HAsO_2$ ist im freien Zustande nicht bekannt. — Die Sauerstoffverbindungen des Antimons entsprechen ganz denen des Arsens. Das Antimonoxyd Sb_2O_3 hat sowohl den Charakter eines säurebildenden wie basischen Oxyds (s. Säuren und Basen), indem es sich z. B. in Alkalien zu Salzen der metaantimonigen Säure ($NaSbO_2$) und in Säuren (Schwefelsäure) zu Antimonylsalzen löst; in den letzteren tritt die einwertige Antimonylgruppe SbO als Wasserstoffvertreter der betreffenden Säure auf ($SbO \cdot NO_3$ Antimonylnitrat).

Die Verbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons mit den Halogenen sind durch Wasser zersetzlich, ebenso die Verbindungen des Phosphors mit Schwefel. Die Verbindungen mit Halogenen entstehen durch unmittelbare Vereinigung der Elemente und zwar hauptsächlich in zwei Arten: Trihalogenverbindungen z. B. Phosphortrichlorid PCl_3 und Pentahalogenverbindungen z. B. Phosphorpentachlorid PCl_5 . Nur das Arsen bildet hauptsächlich Trihalogenverbindungen. Die Zersetzung der Halogenverbindungen durch Wasser erfolgt analog der Zersetzung des PBr_3 und PBr_5 (s. S. 74). Die Verbindungen des Arsens und Antimons mit Schwefel können durch Fällung der entsprechenden Sauerstoffverbindungen mit Schwefelwasserstoff erhalten werden; sie haben die Eigenschaft, sich mit den Schwefelalkalien zu Sulfosalzen (K_3AsS_3 , K_3AsS_4 , K_3SbS_3 , K_3SbS_4) zu vereinigen, aus denen sie durch eine Säure wieder gefällt werden. Das Antimonpentasulfid führt auch den Namen Goldschwefel; dieser wird durch

Fällung der Lösung des Natriumsulfantimoniats (sog. Schlipfeschen Salz Na_3SbS_4) durch Schwefelsäure erhalten.

Wismut (drei- und fünfwertig). In die Stickstoffgruppe gehören noch die Elemente Wismut, Vanadin, Tantal, Niob. Die drei letztern gehören zu den seltenern Elementen; ihre Oxide sind Anhydride wahrer Säuren (der Vanadinsäure, Tantalsäure, Niobsäure: H_3VO_4 , H_3TaO_4 , H_3NbO_4). Die Elemente im freien Zustande sind metallisch.

Das Wismut findet sich in der Natur hauptsächlich gebiegen vor und kann dann aus dem Gestein durch einfaches Aufschmelzen (Aufseigern) gewonnen werden. Meist aber wird das geröstete Erz mit einem Reduktionsmittel (Kohle, Eisen) unter Zusatz eines Schlackenzuschlags verschmolzen. Von den natürlich vorkommenden Verbindungen des Wismuts ist der Wismutocker Bi_2O_3 zu erwähnen.

Das Wismut ist ein rötlich weißes, sprödes, pulverisierbares, in Rhomboedern kristallisierendes Metall vom Schmelzpunkt 270° und dem spez. Gewicht 9,9. Die Legierungen (d. i. die Gemische mit andern Metallen) zeichnen sich durch ihre Leichtschmelzbarkeit aus. Rosess Metall (2 T. Bi, 1 T. Sn, 1 T. Pb) schmilzt bei 94° und das Woodsche Metall (4 T. Bi, 1 T. Cd, 1 T. Sn, 2 T. Pb) schon bei 65° .

Die beiden Sauerstoffverbindungen des Wismuts sind Bi_2O_3 (Trioxyd) und Bi_2O_5 (Pentoxyd); letzteres verhält sich wie ein Superoxyd und analog dem Arsenpentoxyd As_2O_5 , indem es beim Erhitzen zerlegt wird ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$) und beim Erhitzen mit Salzsäure Chlor entwickelt ($\text{Bi}_2\text{O}_5 + 10 \text{HCl} = 2 \text{BiCl}_3 + 5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2$). — In Salzsäure ist das Wismut nicht löslich. Chlorwismut BiCl_3 entsteht durch Lösen von Wismut in Königswasser

oder durch Einwirkung von Chlor auf Wismut. Da sehr kleine Mengen von Chlormismut durch Wasser gefällt werden (unter Bildung von Wismutoxychlorid BiOCl), so ist diese Zersetzung für Wismut charakteristisch. Man braucht z. B. zu einer salpetersauren Wismutlösung nur etwas Chloridlösung (Chlorammonium *rc.*) und dann Wasser hinzuzugeben. — Schwefelwismut Bi_2S_3 wird durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium aus Wismutlösungen gefällt. —

In Salpetersäure löst sich das Wismut zu Nitrat $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ auf, welches mit 5 Mol. Kristallwasser kristallisiert und durch Wasser unter Bildung von Subnitrat zersetzt wird. Das arzneilich angewendete Subnitrat hat die Formel $10 \text{BiO} \cdot \text{NO}_3 + \text{Bi}_2\text{O}_3 + 9 \text{H}_2\text{O}$ bezw. $6 \text{Bi}_2\text{O}_3, 5 \text{N}_2\text{O}_5, 9 \text{H}_2\text{O}$ (vergl. S. 31).

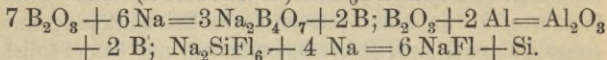
Banadin, Tantal und Niob können aus ihren Oxyden durch Reduktion mit Aluminium gewonnen werden.

Bor, Silicium. Nur in gewisser Beziehung (durch die Ähnlichkeit der Verbindungen) gleichen sich Bor und Silicium, während andererseits (nach dem Periodischen System der Elemente) das Bor neben das Aluminium und das Silicium neben den Kohlenstoff gehört. Auch ist das Bor dreiwertig und das Silicium vierwertig. Beide Elemente gehören zu den Metalloiden. Im freien Zustande finden sie sich in der Natur nicht vor.

Bor und Silicium treten in der Natur in Form ihrer Sauerstoffverbindungen (Borsäure, Kieselsäure) oder in Form der Salze der letztern (Borax, Boracit, Silikate) auf. Die Verbindungen des Siliciums sind die unter allen Mineralien in der Natur am meisten verbreiteten (Quarz *usw.*).

Die Elemente können sowohl amorph wie kristallisiert erhalten werden. Die Gewinnung geschieht nach dem

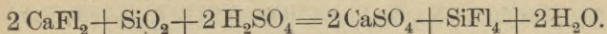
Prinzip 1 γ oder 3 β (vergl. Gewinnung der Metalle), indem Borsäure durch Natrium oder Aluminium bezw. Borfluorkalium KBF_4 (Kieselfluronatrium SiF_6Na_2) mit Aluminium (oder Natrium) reduziert wird:



Die Massen werden dann mit Wasser (oder Natronlauge) behandelt, wodurch die gebildeten Salze (bezw. die Tonerde) gelöst werden, während Bor und Silicium zurückbleiben und zwar kristallisiert bei Anwendung von Aluminium, amorph bei Anwendung von Natrium. In dem geschmolzenen Aluminium löst sich nämlich Bor und Silicium auf, um beim Erkalten wieder auszukristallisieren. Bei Anwendung von Natrium und gleichzeitig Zink wird ebenfalls das Element im kristallisierten Zustand erhalten.

Kristallisiertes Bor und Silicium zeichnen sich durch eine große Härte aus. Beim Kochen bezw. Schmelzen der freien Elemente mit Alkalkalien entstehen bor- bezw. kieselsaure Salze. Bor und Silicium verbinden sich mit einer Anzahl von Metallen (ähnlich wie der Kohlenstoff) zu kristallisierten Verbindungen z. B. SiCu_2 , BFe .

Von den Wasserstoffverbindungen ist der Siliciumwasserstoff SiH_4 am besten charakterisiert. Es entstehen diese Wasserstoffverbindungen beim Zersetzen der betreffenden Aluminiumlegierungen (Siliciumaluminium) mit Salzsäure. — Die Chlorverbindungen (BCl_3 , SiCl_4) entstehen entweder unmittelbar aus ihren Komponenten oder beim Überleiten von Chlorgas über ein glühendes Gemisch von Kohle und dem betreffenden Dryd: $\text{SiO}_2 + 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{C} = \text{SiCl}_4 + 2 \text{CO}$. — Das Siliciumfluorid SiF_4 entsteht bei der Einwirkung von Fluorwasserstoff auf Kieselsäure oder kieselsaure Salze zweckmäßig, indem man ein Gemenge von Flußspat und Sand mit Schwefelsäure erwärmt:



Auf der großen Reaktionsfähigkeit zwischen Fluorwasserstoff und Kieselsäure beruht auch die Eigenschaft der Fluorwasserstoffsäure, Glas zu ätzen: $4 \text{HFl} + \text{SiO}_2 = \text{SiFl}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Da das Siliciumfluorid durch Wasser zerlegt wird: $3 \text{SiFl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{H}_2\text{SiFl}_6$ (lösliche Kieselfluorwasserstoffsäure) $+ \text{H}_4\text{SiO}_4$ (unlösliches Kieselsäurehydrat), so bieten seine Eigenschaften ein geeignetes Mittel, Fluoride und Silikate zu erkennen. — Das Fluorbor BF_3 entsteht wie das Fluorsilicium; der Kieselfluorwasserstoffsäure entspricht die Borfluorwasserstoffsäure HBF_4 , welche auch analog entsteht.

Die Borsäure H_3BO_3 kommt in der Natur als Saffolin und in Lösung in Mineralwässern und namentlich in den sog. Fumarolen vor, welche in einigen vulkanischen Gegenden (Tozkana) der Erde entströmen. Durch Kondensation der Fumarolendämpfe werden dann Lösungen von Borsäure erhalten, aus denen durch Konzentration die Borsäure gewonnen wird. Borsäure wird auch als Nebenprodukt (aus Boracit) aus den Staßfurter Salzen erhalten. Die Borsäure bildet glänzende sich fettig anfühlende Schuppen, welche in 3 T. heißem und in 25 T. kaltem Wasser löslich sind. Durch Erhitzen gibt die Borsäure Wasser ab und es entsteht nach und nach Metaborsäure HBO_2 , Tetrabor-säure $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Bortrioxyd B_2O_3 . Die gewöhnlichen borsäuren Salze (Borate) leiten sich von der Tetrabor-säure ab, deren Natriumsalz der Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ist, welcher gleichfalls natürlich sich vorfindet, im allgemeinen aber durch Sättigen von Borsäure mit Soda erhalten wird. Er kristallisiert mit 10 Mol. Wasser, scheidet auf Zusatz von Salzsäure (oder Schwefelsäure) Borsäure ab und hat die Eigenschaft, beim Glühen mit vielen Metalloxyden diese unter Bildung von gemischten Salzen der

Metaborssäure: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + \text{CuO} = [\text{Cu}(\text{BO}_2)_2 + 2\text{NaBO}_2]$
zu lösen. Darum wird der Borax zu Lötzwecken benutzt, und da die Doppelsalze mitunter charakteristisch gefärbt sind, so wird bei einer Analyse bei der chemischen Borprüfung auf Metalle die sog. Boraxperle häufig Anhaltspunkte*) geben können.

Die mit Salzsäure angesäuerte Boraxlösung färbt Curcumapapier braun. Mit konzentrierter Schwefelsäure und etwas Alkohol entsteht eine Mischung, welche mit grüngesäumter Flamme brennt. Es sind dieses zwei charakteristische Reaktionen auf Borssäure.

Das gewöhnlich Kieselsäure genannte Siliciumdioxid SiO_2 findet sich entweder kristallisiert (Quarz) oder amorph (Opal) in der Natur; auch in vielen Pflanzen (Schachtelhalmen) tritt Kieselsäure als natürlicher Bestandteil auf. Das Hydrat der Kieselsäure, die wahre Kieselsäure, findet sich in einigen Mineralwässern vor. Die natürlich vorkommenden Silikate sind meist Salze der Polykieselsäuren, welche sich von mehreren Molekülen Kieselsäure H_2SiO_3 bezw. H_4SiO_4 , aus denen Wasser ausgetreten ist, ableiten (Triekieselsäure $= 3\text{H}_4\text{SiO}_4 - 5\text{H}_2\text{O}$), ähnlich wie Tetraborssäure sich von der Borssäure ableitet. Die natürlich vorkommenden Silikate werden durch Salzsäure entweder leicht (Natrolith) oder nicht leicht bezw. nicht (Feldspat) zerlegt.

Künstlich entstehen Silikate beim Verschmelzen der Kieselsäure mit Oxiden oder Carbonaten. Die Alkalisilikate sind in Wasser löslich (Kali-, Natronwasserglas). Aus der Lösung der Alkalisilikate wird durch Salzsäure Kieselsäure H_4SiO_4 gefällt, welche in überschüssiger Salz-

*) In ähnlicher Weise verhält sich auch das metaphosphorsaure Natrium bezw. das dieses Salz beim Glühen bildende sog. Phosphorsalz $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$, welches mit Metalloxyden beim Glühen am Platindraht auch gefärbte Perlen gibt.

säure löslich ist. Unterwirft man eine solche Lösung der Dialyse, so diffundieren die Salzsäure und das gebildete Chlorid als Kristalloidsubstanzen durch die Membran, nicht aber die Kieselsäure als Kolloidsubstanz, wie man derartige Substanzen zum Unterschied voneinander nennt. Beim Erhitzen geht die Kieselsäure H_2SiO_3 bzw. H_4SiO_4 in das Anhydrid über. — Mit Phosphorsalz läßt sich die Kieselsäure nicht verschmelzen; es entsteht vielmehr in der sog. Phosphorsalzperle ein sog. Skelett (charakteristisch). Borax dagegen gibt mit Kieselsäure kein Skelett.

Kohlenstoff (vierwertig). Kohlenstoff ist wie das Silicium, neben welches er in eine Gruppe (Kohlenstoffgruppe) gehört, ein vierwertiges Element. Er findet sich in der Natur kristallisiert (als Diamant und Graphit) und amorph (als Kohle) vor. Die natürlich vorkommenden Kohlenarten (Steinkohle, Braunkohle, Torf, Anthracit) sind die Umwandlungsprodukte einer vorzeitlichen üppig wuchernden Vegetation, die häufig noch die organische Struktur der Pflanzen zeigen. Jedoch sind dem Verkohlungsprozeß mitunter auch Tierkörper (Spinnen, Skorpione z.) unterworfen gewesen. Die natürlich vorkommenden Kohlen nennt man fossile Kohlen. Da alle organischen Verbindungen Kohlenstoff enthalten, so läßt sich auch durch Verkohlung solcher Kohlenstoff bzw. Kohle künstlich erhalten (Blutkohle, Tierkohle, Lampenkohle, Kienruß, Holzkohle, Zuckerkohle z.); derartige Kohle zeichnet sich mitunter durch wertvolle Eigenschaften aus und findet dann ihre eigenartige Verwendung, wie z. B. Ruß wegen seiner Feinheit zur Bereitung von Tusche, Tierkohle wegen ihrer Fähigkeit, Farbstoffe aufzunehmen, zum Entfärben von gefärbten Flüssigkeiten. Die natürlich vorkommenden Kohlen sind meist kein reiner Kohlenstoff, sondern enthalten noch Anteile organischer Verbindungen (Steinkohle enthält bis zu 90%

Kohlenstoff, Anthracit dagegen ist fast reine Kohle). Dieselben geben dann beim Erhitzen in Retorten flüchtige Verbindungen ab (Teer u. s. w.), während reine Kohle (Koks der Steinkohlen) zurückbleibt. Die flüchtigen Teile (Ammoniak, Teer) finden ihre mannigfachste Verwendung.

Da Diamant und Graphit in zwei verschiedenen Systemen kristallisieren, sich auch durch andere physikalische Unterschiede charakterisieren, so existiert mit Berücksichtigung der amorphen Kohle der Kohlenstoff in drei allotropen Zuständen. — Kohle, welche sich aus geschmolzenem Eisen, in dem sie gelöst war, ausscheidet, scheidet sich in Form von Graphit, beim Erkalten des Eisens aber unter hohem Druck in Form von Diamant aus. Die Umformung der gewöhnlichen Kohle in Graphit wird technisch im großen ausgeführt. Anthracitkohle wird der hohen Temperatur des elektrischen Ofens ausgesetzt; hierbei wirken die in der Kohle vorhandenen Eisen- und Aluminiumverbindungen gewissermaßen als *agents minéralisateurs*.

Die Eigenschaft einer jeden Kohle (auch des Diamants) ist, beim Erhitzen im Sauerstoffstrome Kohlensäure unter der bekannten Verbrennungserrscheinung zu bilden (charakteristisch).

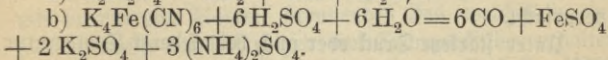
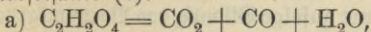
Der Kohlenstoff findet sich in der Natur auch in Form seiner Sauerstoffverbindung, der Kohlensäure CO_2 , theils frei in der Luft, in vulkanischen Gasen, Exhalationen der Erde, theils gebunden an Basen in den Carbonaten vor. Die natürlich vorkommende Kohlensäure ist mitunter so reichlich an den betreffenden Orten vorhanden, daß sie technische Verwendung findet. Von den Carbonaten soll hier nur das verbreitetste, die Kreide, genannt werden.

Mit Wasserstoff verbindet sich der Kohlenstoff in der mannigfachsten Art. Diese Verbindungen sowie die mit denselben in nächster Beziehung stehenden sauerstoff= zc.

haltigen Verbindungen sind besonders in dem Bändchen Nr. 38 der „Sammlung Götschen“ behandelt.

Mit Sauerstoff verbindet sich der Kohlenstoff in zwei Verhältnissen: zu Kohlenoxyd CO und Kohlensäure CO_2 . — Das Kohlenoxyd entsteht bei der unvollständigen Verbrennung der Kohle als farb- und geruchloses Gas, welches eingeatmet Vergiftung hervorruft, wie solche bei falscher Stellung von Ofenklappen usw. hervorgerufen werden kann. Solche Vergiftungen lassen sich durch spektroskopische Untersuchung des Blutes nachweisen.

Dargestellt wird das Kohlenoxyd entweder durch Erhitzen von Oxalsäure mit Schwefelsäure (a) oder durch Erhitzen von gelbem Blutlaugensalz mit konzentrierter Schwefelsäure (b):



Die bei a auftretende Kohlensäure wird durch Durchleiten durch Kalilauge weggenommen.

Das Kohlenoxyd verbrennt mit schwach leuchtender Flamme an der Luft zu Kohlensäure, aus der es umgekehrt auch beim Überleiten der letztern über glühende Kohlen gewonnen werden kann: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$. Mit Chlor verbindet sich Kohlenoxyd zu Karbonylchlorid (Phosgen) COCl_2 , mit einzelnen Metallen zu leicht zersetzlichen Verbindungen (s. Kalium und Nickel).

Das Kohlendioxyd, die sog. Kohlensäure, findet sich, wie erwähnt, natürlich vor; sie ist das Atmungsprodukt der Menschen und Tiere und entsteht außer durch vollständige Verbrennung der Kohle beim Glühen gewisser kohlen-saurer Salze (CaCO_3) und stets, wenn ein kohlen-saures Salz mit einer Säure übergossen wird. Zur Darstellung verwendet man fast stets Marmor (CaCO_3) und

Salzsäure in einem Rippischen Apparate: $\text{CaCO}_3 + 2 \text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Im Handel befindet sich verflüssigte Kohlensäure in gußeisernen Flaschen, die zu vielen Zwecken Verwendung findet (zu Pressionen, Kältemischungen).

Die Kohlensäure ist ein farbloses, geruchloses, spezifisch schweres (1,524) Gas, welches sich wegen seiner Schwere sogar aus einem Gefäß in ein anderes umfüllen läßt. Die Kohlensäure unterhält die Verbrennung nicht; eine Flamme erlischt darum in dem Gase sofort, ein Mittel, die Ansammlung von Kohlensäure in Räumen (Gärungskellern u.) zu erkennen und so Unglücksfällen durch Erstickung vorzubeugen. Kleine Quantitäten Kohlensäure werden stets durch die Trübung von Barytwasser (einer Lösung von Barythydrat in Wasser) erkannt, welche in demselben Kohlensäure zufolge Bildung von Baryumcarbonat verursacht.

Unter starkem Druck oder auch bei niederer Temperatur läßt sich Kohlensäure zu einer Flüssigkeit verdichten, welche beim Verdunsten eine solche Wärmemenge erfordert, daß ein Teil, der diese Wärmemenge entzogen wird, zu einer schneeartigen Masse erstarrt. Ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether zeichnet sich dadurch aus, daß es eine Temperaturerniedrigung bis -100° bewirkt, so daß es für manche Zwecke als Kältemischung Verwendung findet.

Die Kohlensäure ist in Wasser wenig löslich, doch gelingt es unter Anwendung von Druck leicht, übersättigte Lösungen darzustellen (künstliche Mineralwässer). Den Basen gegenüber verhält sich die Kohlensäure wie das Anhydrid einer zweibasischen Säure. Die wässrige Lösung des Gases enthält nur in sehr geringer Menge das Hydrat H_2CO_3 ; ihr Gehalt ist vielmehr hauptsächlich von Temperatur und Druck abhängig. Von dem Hydrat H_2CO_3 leiten sich dagegen die neutralen (z. B. Na_2CO_2)

und sauren (z. B. NaHCO_3) Salze ab. Die Salze werden allgemein Karbonate genannt; die sauren Salze (NaHCO_3) nennt man Bikarbonate. Alle Karbonate brausen (infolge CO_2 -Entwicklung) in Berührung mit Säuren auf.

Mit Schwefel verbindet sich der Kohlenstoff zu Schwefelkohlenstoff CS_2 , einer farblosen, stark lichtbrechenden, eigentümlich riechenden, bei 46° siedenden Flüssigkeit von dem spez. Gewicht 1,27, welche ein brauchbares Lösungsmittel für Kautschuk, Schwefel, Phosphor usw. ist. Die Schwefelkohlenstoffbildung vollzieht sich, wenn man Schwefeldämpfe über glühende Kohlen leitet.

Die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Stickstoff ist



das Cyan $(\text{CN})_2 = \begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{N} \end{array}$, ein farbloses, stechend riechendes,

mit purpurroter Flamme brennendes Gas, welches in einfachster Weise durch Erhitzen von Cyanquecksilber erhalten wird. — Die Blausäure, der Cyanwasserstoff, HCN wird aus ihren Salzen (den Cyaniden, z. B. KNC Cyankalium) durch Mineralsäuren frei gemacht. Zweckmäßig erhält man sie auch durch Einwirkung von mäßig verdünnter Schwefelsäure auf gelbes Blutlaugensalz: $2 \text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Fe}_2\text{K}_2\text{Cy}_6 + 6 \text{HCy}^*$. Die Blausäure wird als Destillat aufgefangen, während eine cyanhaltige Verbindung ($\text{Fe}_2\text{K}_2\text{Cy}_6$) als weißer, blau werdender Rückstand in dem Destillationsgefäße zurückbleibt. — Die Blausäure hat einen eigentümlichen Geruch, der irrtümlich als Bittermandelgeruch bezeichnet wird; sie ist äußerst giftig und in wasserfreiem Zustande eingeatmet wirkt sie schon tödlich. Auch ihre Salze, die Cyanide, sind meist sehr giftig, und zwar um so giftiger,

*) Gewöhnlich wird statt CN das Zeichen Cy geschrieben.

je leichter Blausäure aus ihnen frei gemacht werden kann. Man unterscheidet einfache und Doppelsalze; von den letztern finden einige (das Cyangold- und Cyansilber=Cyankalium) technische Verwendung (zur galvanischen Vergoldung und Versilberung). Ein eigentümliches Doppelsalz ist das Blutlaugensalz, Ferrocyankalium K_4FeCy_6 , weil es das Eisen in einer durch gewöhnliche Reaktionen unmittelbar nicht nachweisbaren Form enthält und als das Kaliumsalz einer eigentümlichen Säure, der Ferrocyanwasserstoffsäure H_4FeCy_6 , aufzufassen ist. Das Eisenoxydsalz der Ferrocyanwasserstoffsäure ist das Berlinerblau. — Die Blausäure läßt sich durch mehrere sehr scharfe Reaktionen nachweisen. — Cyankalium kann einfach durch Erhitzen von Blutlaugensalz erhalten werden. —

Das cyansaure Kalium $KNCO$ entsteht auf verschiedene Weise durch Oxydation des Cyankaliums, das Rhodankaliums $KSCN$ (Schwefelcyankalium) durch Schmelzen von Cyankalium mit Schwefel. Das Rhodanquecksilber $Hg(SCN)_2$ bläht sich beim Verbrennen stark auf und wird zur Bereitung der sog. Pharaoschlange benützt.

Anderere Verbindungen ($CNCl$) haben hier weniger Bedeutung. Eine Anzahl Cyanverbindungen und die Konstitution derselben wird in der organischen Chemie abgehandelt. —

Der Kohlenstoff verbindet sich mit Silicium und einer Anzahl von Metallen zu kristallisierten Verbindungen, den sog. Carbiden. Diese Verbindungen entstehen durch Einwirkung des elektrischen Stromes in einem elektrischen Ofen auf ein Gemisch von Kohle mit den Oxyden der betreffenden Elemente (Ca, Ba, Zr, Tho, Al, Be, Mn). Technisch wichtig geworden ist von den Carbiden das Silicium=

karbid SiC (Korborundum), welches wegen seiner großen Härte als Schleif- und Poliermittel geeignet ist, und das Calciumkarbid CaC_2 , welches beim Behandeln mit Wasser das zu Leuchtgaszwecken verwendete Acetylen liefert.

Die Elemente Titan, Zirkonium und Thorium sowie das Zinn, Blei und Germanium gehören der Kohlenstoffgruppe noch an. Die drei erstern sind seltene Elemente und gehören zur Hauptgruppe; die drei letztern gehören zur Nebengruppe. Das Germanium ist auch ein seltenes Element. Zinn und Blei sollen wegen ihres mehr metallischen Charakters bei den Metallen abgehandelt werden. Das Cer gleicht in seinen Verbindungsformen theils den Elementen der Kohlenstoffgruppe, theils denen der Aluminiumgruppe. Das Thorium und das Cer haben in den letzten Jahren eine große Bedeutung erlangt, insofern ihre Oxide, wenn sie in dem Verhältnis von 99% Thoroxyd und 1% Ceroxyd gemischt sind, das einzig brauchbare Material zur Herstellung der Gasglühkörper sind.

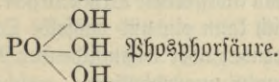
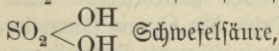
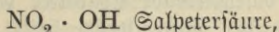
Säuren, Basen, Salze. Die nun zu besprechenden Elemente unterscheiden sich von den besprochenen (außer Wismut) dadurch, daß sie mit Sauerstoff basenbildende Oxide geben, die in einem gewissen Gegensatz zu den Oxiden der besprochenen Elemente stehen. Während nämlich die Oxide der letzteren, die säurebildenden Oxide, sich mit Wasser zu wahren Säuren verbinden — einige indifferenten Oxide z. B. N_2O , NO , CO abgerechnet —, verbinden sich die basenbildenden Oxide mit Wasser zu den sog. Basen, welche auch Hydroxide, Oxidhydrate oder Hydrate genannt werden: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$ (Schwefelsäure); $\text{K}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2\text{KOH}$ (Kaliumhydroxyd, Kaliumoxydhydrat). Durch Vereinigung der Säuren mit den Basen entstehen unter Wasseraustritt die Salze: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{KOH} = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Gerade die Fähigkeit

der Salzbildung ist für die Basen und Säuren charakteristisch. Eine weitere Eigenschaft der Säuren, blaues Lackmuspapier (Fließpapier, welches mit wässrigem Lackmusauszug getränkt ist) zu röten und sauren Geschmack zu besitzen, sowie die entgegengesetzte Eigenschaft der Basen, rotes Lackmuspapier (Fließpapier, welches mit durch Essigsäure angesäuertem Lackmusauszug getränkt ist) zu bläuen und Curcumapapier (mit Curcumauszug getränktes Papier) zu bräunen und einen laugenhaften Geschmack zu haben, läßt sich wohl zur äußerlichen Erkennung verwerten. Der Begriff Säure und Base wird dadurch aber nicht erschöpft. Verbindungen, welchen die Eigenschaften der Basen und der Säuren fehlen, nennt man neutral.

Die früher erwähnten Säuren zeigen, daß man zunächst zwei Klassen zu unterscheiden hat: die sauerstoffhaltigen (z. B. Schwefelsäure) und sauerstofffreien Säuren (z. B. Salzsäure). Für alle Säuren ohne Ausnahme ist, wie wir weiter erkennen können, ein bestimmter Wasserstoffgehalt notwendig, welcher ihre sog. Basizität bedingt. Bei der Salzbildung wird dieser Wasserstoff durch eine gleichwertige Menge eines Metalls ersetzt. Eine einbasische Säure ist darum eine Säure, in welcher nur ein Wasserstoffatom durch ein einwertiges Metallatom vertreten werden kann, bezw. von welcher mehr als ein Molekül zur Salzbildung mit einem mehrwertigen Metallatom notwendig ist: 1 Mol. HCl bezüglich des einwertigen Kaliums, 2 Mol. HCl bezüglich des zweiwertigen Zinks. Eine zweibasische Säure enthält zwei durch zwei einwertige oder ein zweiwertiges Metallatom vertretbare Wasserstoffatome usw. Die Anzahl der Wasserstoffatome in einer Säure ist aber keineswegs der Ausdruck für die Größe der Basizität, die viel kleiner als die Anzahl der Wasserstoffatome sein kann, wie dieses z. B. die unterphosphorige

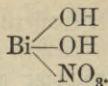
Säure H_3PO_2 , welche drei Wasserstoffatome hat, aber einbasisch ist, zeigt. In den meisten Fällen zeigt allerdings die Anzahl der Wasserstoffatome an, wieviel basisch die Säure ist. —

Man ist berechtigt, in den sauerstoffhaltigen Säuren die betreffenden sog. basischen (d. h. vertretbaren) Wasserstoffatome mit je einem Sauerstoffatom verbunden zu denken, so daß sich z. B. folgende Formeln ergeben:



Werden bei der Salzbildung alle vertretbaren (basischen) Wasserstoffatome nicht vertreten, so sind die entstandenen Salze saure Salze, z. B. $KHSO_4$ saures schwefelsaures Kalium, Kaliumbisulfat; werden die Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle vertreten, so resultieren Doppelsalze, z. B. $NaNH_4HPO_4$ Natriumammoniumhydrophosphat.

Wie bei den Säuren von der Basizität gesprochen wird, so wird bei den Basen von der Acidität gesprochen; man unterscheidet ein- und mehrsaurige Basen: KOH , $Ca(OH)_2$ u. Die Salzbildung läßt sich auch von den Basen ableiten in der ähnlichen Weise wie von den Säuren; nur hat man hier auf die Anzahl der OH -Gruppen (Hydroxylgruppen) Rücksicht zu nehmen, welche bei der Salzbildung mit dem Wasserstoff der Säure in Form von Wasser austreten: $KHO + HCl = KCl + H_2O$. Man kommt dann zu einer weiteren Klasse von Salzen, den sogenannten basischen Salzen, in denen noch austauschbare Hydroxylgruppen vorhanden sind:



Daß die basenbildende Natur der Dryde aber nicht das durchgreifende Kriterium der Metalle ist, zeigt eine Betrachtung derjenigen Metalle, welche in mehreren Verhältnissen sich mit Sauerstoff verbinden (Mangan, Chrom). Man findet hier die Regel, daß mit der Zunahme an Sauerstoff der basenbildende Charakter verschwindet und an seine Stelle der säurebildende tritt. MnO ist ein basenbildendes Dryd, Mn_2O_7 ein säurebildendes. Zwischen beiden können dann indifferenten Dryde liegen: MnO_2 . — Unter Umständen endlich kann ein und dasselbe Dryd bezw. Drydhydrat säurebildender oder basenbildender Natur sein, z. B. $\text{Al}(\text{OH})_3$, Aluminiumoxydhydrat, welches mit starken Säuren Tonerdesalze (z. B. $\text{Al}_2[\text{SO}_4]_3$, mit starken Basen Aluminate (z. B. $\text{Al}[\text{ONa}]_3$) bildet. Es trifft also überall zu, was über die Einteilung der Elemente in Metalle und Metalloide gesagt worden ist (S. 14).

Betrachten wir die Säuren, Basen und Salze vom Standpunkte der Dissoziationslehre, so haben wir die Definition, daß die Säuren in Wasserstoffkationen und einfache (Cl) oder komplexe (SO_4) Anionen dissoziierte Verbindungen sind, während bei den Basen die Hydroxylanionen (OH) und Metallkationen als Dissoziationsprodukte auftreten. Durch die Wasserstoffkationen der Säuren wird der saure Geschmack und die saure Reaktion, durch die Hydroxylanionen der laugenhafte Geschmack und die alkalische Reaktion bedingt. Durch Ersatz der Wasserstoffkationen der Säuren durch Metallkationen entsteht ein neutrales Salz, welches den Geschmack und die Reaktion der Säure und der Base nicht mehr oder nur in ganz untergeordnetem Grade besitzt. In ihren Lösungen sind die Salze in

Metallkationen und in Säureanionen dissoziiert. Der Grad der Dissoziation bedingt bei den Säuren, Basen und Salzen gewisse Eigenschaften. Das, was man Stärke der Säuren (nicht zu verwechseln mit Basizität) und Basen nennt, beruht auf der mehr oder minder großen Dissoziation. Je größer diese ist, um so stärker ist die Säure bezw. Base, wenn damit auch nicht gesagt werden soll, daß unter allen Umständen eine stärker dissoziierte Säure eine schwächer dissoziierte aus ihren Verbindungen austreibt. Die Äußerung der Stärke einer Säure hängt ganz von den Bedingungen ab, unter welchen die eine Säure auf die Verbindungen der andern einwirkt. Wenn z. B. die schwächere Säure schwerer flüchtig als die stärkere ist, so wird sie die letztere aus ihren Salzen ganz frei machen, wenn man diese mit der schwächeren Säure erhitzt. Ähnliches gilt auch von den Basen. Nach dem Grade der Dissoziation gehören zu den starken Säuren die Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure, Chlorsäure; Chlorwasserstoffsäure ist sogar noch stärker als Schwefelsäure dissoziiert (natürlich unter der Voraussetzung einer gleichviel Wasserstoff enthaltenden Lösung). Zu den mäßig starken Säuren gehört die Phosphorsäure und schweflige Säure, zu den schwachen Säuren Kohlenensäure, Kieselsäure, Bor säure. Zu den starken Basen gehören die Hydroxyde der Alkalien und Erdalkalien, zu den mäßig starken Basen das Ammoniak, Silberoxyd und die Magnesia, zu den schwachen Basen die Tonerde.

Bei der Dissoziation der mehrbasischen Säuren zeigen die verschiedenen Wasserstoffatome verschiedene Funktionen, die auch das chemische Verhalten erklären. Die Dissoziation der Wasserstoffatome ist hier eine stufenweise, so daß z. B. für die Schwefelsäure der erste Dissoziationszustand nicht durch die Formel $H_2 + SO_4$, sondern durch die Formel

$H^+ + HSO_4^-$ ausgedrückt werden muß. Damit hängt zusammen, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf z. B. Kochsalz oder Salpeter zunächst saures Sulfat entsteht (vergl. Chlornwasserstoffsäure, Salpetersäure).

Was die neutralen Salze betrifft, so sind am stärksten die Salze mit einwertigen Metallkationen dissoziiert, z. B. KCl usw.; auch erfolgt die Dissoziation der Salze leichter als die der Säuren und Basen. Neutrale Salze starker Säuren und schwacher Basen, schwacher Säuren und starker Basen sowie schwacher Basen und schwacher Säuren zeigen infolge einer besondern sog. hydrolytischen Dissoziation eine Reaktion auf Lackmuspapier und andere Indikatoren*). Das Anion des Salzes einer schwachen Säure hat nämlich die Eigenschaft, sich mit Wasserstoffion zu undissoziierter Säure zu verbinden und umgekehrt, das Kation des Salzes einer schwachen Base die Eigenschaft, sich mit Hydroxylion zu einer undissoziierten Base zu vereinigen. Zur Entnahme dieser Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen genügt das Wasser, welches bekanntlich spurenweise in Ionen dissoziiert ist, da es den Strom, wenn auch schwach, so doch meßbar leitet. Da durch Aufnahme von H^+ -Ionen die OH^- -Ionen übrig bleiben und diese, wie gesagt, alkalische Reaktion bedingen, so wird die Lösung eines Salzes einer starken Base und einer schwachen Säure (z. B. des unterchlorigsauren Natriums, Cyankaliums usw.) auch alkalisch reagieren und den Geruch der Säure zeigen (welches letztere ja auch bei den Lösungen der oben genannten Salze der Fall ist), während durch Aufnahme von OH^- -Ionen H^+ -Ionen übrigbleiben, welche, wie gleichfalls gesagt, saure Reaktion bedingen, so

*) Indikatoren nennt man solche Reagentien, welche durch einen augenfälligen Farbenwechsel den Endpunkt einer Reaktion anzeigen. Sie werden hauptsächlich in der Maßanalyse angewendet.

daß also die Lösung des Neutralsalzes einer starken Säure und schwachen Base sauer reagieren muß (z. B. Aluminiumsulfatlösung usw.).

Verschiedene Säuren haben die Eigenschaft, im dissoziierten Zustande dem Lösungsmittel eine Farbe zu erteilen; im nichtdissoziierten Zustande fehlt ihnen diese Eigenschaft oder ihre Eigenfarbe ist eine andere. Zu diesen Säuren gehören die Indikatoren Lackmus, Phenolphthalein usw., deren Ionen also gefärbt sind. Die blaue Farbe des Lackmus- und die rote Farbe des Phenolphthaleinfarbstoffs sind ihren Ionen eigentümlich. Setzt man zur blauen alkalischen Lösung des Lackmus oder der roten alkalischen Lösung des Phenolphthaleins freie Säure, so tritt ein Punkt ein, wo die Lackmuslösung rot und die Phenolphthaleinlösung farblos wird. Alsdann sind die Indikatoren in den nicht dissoziierten Zustand wieder eingetreten. Die genannten Indikatoren sind sehr schwache Säuren, ihnen gegenüber kommen starke Basen zur Anwendung, da nur diese Salze zu bilden vermögen, welche der hydrolytischen Wirkung des Wassers widerstehen. Vergleicht man die Eigenschaft dieser Indikatoren mit der schon beschriebenen Eigenschaft anderer Salze mit schwachen und riechenden Säuren, so z. B. des Cyankaliums, so ist der Unterschied nur der, daß bei den Indikatoren der dissoziierte Teil an der Färbung, bei den andern Salzen die in den nichtdissoziierten Zustand übergegangene Säure an dem Geruch erkannt wird.

Die Ähnlichkeit des Sauerstoffs mit dem Schwefel zeigt sich in einer in der Anzahl ihrer Glieder beschränkten Klasse von Säuren, Basen und Salzen: den Sulfosäuren, =basen und =salzen. Es fungieren nämlich Schwefelarsen, Schwefelantimon, Schwefelzinn und einige andere Sulfide mit dem Charakter eines säurebildenden

Sulfids gegenüber den Schwefelalkalien als den entsprechenden basenbildenden Sulfiden. Die Produkte aus beiden sind die Sulfosalze.

Kalium, Natrium, Lithium, Cäsium, Rubidium (einwertig). Diese fünf Metalle werden kurzweg Alkalimetalle genannt. Sie sind metallglänzend, bei gewöhnlicher Temperatur wachsw weich, schmelz- und destillierbar, oxydieren sich sehr leicht an der Luft und zersetzen das Wasser unter Wasserstoffentwicklung und Bildung der Oxhydrate: $2 \text{Na} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NaOH} + \text{H}_2$. Die Wärme bei der Einwirkung des Wassers auf Kalium, Cäsium und Rubidium ist so groß, daß die Reaktion unter Feuererscheinung verläuft; bei der Einwirkung des Wassers auf Natrium und Lithium tritt keine Entzündung ein, wohl aber schmilzt das Natrium (nicht das Lithium); eine Entzündung bei der Natriumreaktion läßt sich erzielen, wenn man das Metall, welches sonst lebhaft auf dem Wasser rotiert, an dieser Bewegung (durch Unterlegen eines Stückchens Papier) hindert, insofgedessen die frei werdende Wärme die Entzündungstemperatur des Wasserstoffs erreicht.

Im freien Zustande treten die Metalle in der Natur nicht auf; im gebundenen Zustande sind sie in der Natur sehr verbreitet und zwar quantitativ Kalium und Natrium am meisten, oft mächtige Lager bildend. Das Meerwasser, die Mineralquellen, die Aschen der Pflanzen enthalten Kalium-, Natrium-, Lithiumsalze. Cäsium- und Rubidiumsalze treten stets nebeneinander auf in Mineralien, Salzsolen, Pflanzenaschen. Kalium- und Natriumsalze sind auch im Tierkörper enthalten. Die Kaliumsalze sind überwiegend in den Landpflanzen, die Natriumsalze in den Seepflanzen. In dem Pflanzen- und Tierorganismus sind alle diese Salze teils als anorganische (KCl, NaCl),

teils als organische (Salze von organischen Säuren, z. B. Pflanzensäuren) enthalten, wie dieses von allen im Tier- und Pflanzenkörper auftretenden Salzen gilt. Die in der Natur vorkommenden wichtigsten Kaliumsalze sind das Chlorkalium (im Sylvin und Carnallit in den Staßfurter Abraumsalzen usw.), die organischsauren Kaliumsalze der Pflanzen, durch deren Einäscherung die Pottasche erhalten wird, und der Feldspat und Glimmer (vergl. Aluminium), durch deren Zersetzung (Verwitterung) die Kaliumsalze in den Kreislauf durch den Pflanzen- und Tierkörper gelangen. — Die wichtigsten natürlich vorkommenden Natriumsalze sind das Kochsalz (NaCl), das salpetersaure Natrium (NaNO_3), weniger die organischsauren Salze der Meerpflanzen, die Soda liefern können. — Die wichtigsten Lithiummineralien sind der Lithionglimmer (Lepidolith, ein Silikat) und der Triphyllin (Phosphat). — Die wichtigsten Cäsiummineralien sind Castor und Pollux (Silikate). — Rubidiumsalze finden sich in kleiner Menge in Mineralien, Pflanzenaschen und Mineralwässern und dann stets neben den Salzen der andern Alkalien.

Kalium und Natrium wurde vor Aufnahme des elektrolytischen Verfahrens durch Glühen von kohlen saurem Kalium bezw. Natrium mit Kohle erhalten, wobei das Metall überdestillierte und (um Oxydation zu verhüten) unter Steinöl aufgefangen wurde. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{C} = 2 \text{Na} + 3 \text{CO}$. Bei der Kaliumbereitung war eine besondere Vorsicht nötig, um die Bildung von Kohlenoxydkalium, einer explosiven Verbindung, zu verhindern. Kalium und Natrium werden aber heute auf elektrolytischem Wege aus Alkali bezw. Änatron gewonnen.

Für die Gewinnung des Cäsiums (aus Chancäsium) und des Lithiums (aus Chlorlithium) gilt der elektrolytische Weg. Um hierbei eine Oxydation des Metalls

durch den atmosphärischen Sauerstoff zu verhindern, wird die Elektrolyse in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt. Das Rubidium wird durch Reduktion seines Oxidhydrats, RbOH , durch Magnesium erhalten. (Vergl. S. 50 1 γ.)

Die Salze der Alkalien sind durch das Spektrum der betreffenden Flammen scharf charakterisiert (vergl. Spektralanalyse). Außerdem wird die nichtleuchtende Flamme (eines Bunsenbrenners) durch Kaliumsalze violett, durch Natriumsalze gelb und durch Lithiumsalze karmesinrot gefärbt. Treten die Salze nebeneinander auf, so bedient man sich zur Erkennung besonderer Hilfsmittel, z. B. des Indigoprismas (eines mit Indigolösung gefüllten Prismas), durch welches z. B. die Natriumfärbung nicht mehr gesehen wird, während die Kaliumfärbung bleibt. Für das Kalium, Cäsium und Rubidium sind analytisch noch wichtig die Verbindungen mit Platinchlorwasserstoffsäure (z. B. K_2PtCl_6 Kaliumplatinchlorid), welche beim Vermischen ihrer Chloride mit Platinchlorid kristallinisch gefällt werden. Das mit den Chloralkalien vergleichbare Ammoniumchlorid (Salmiak) gibt zwar auch eine komplexe Verbindung mit Platinchlorid, welche beim Glühen aber das Chlorammonium abgibt. Im allgemeinen sind die Salze der Alkalien in Wasser leicht löslich; das Lithiumcarbonat und -phosphat sind schwer löslich und können darum aus den Lithiumsalzen durch direkte Fällung mit Ammonium- bzw. Natriumcarbonat oder -phosphat erhalten werden. Der einfachste Weg zur Darstellung irgend eines Alkalisalzes ist der der Sättigung der Säure mit dem betreffenden Alkalikarbonat ($\text{Li}_2\text{CO}_3 + 2 \text{HCl} = 2 \text{LiCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$).

Die industriell wichtigsten Alkaliverbindungen sind die Kalium- und Natriumverbindungen, worüber speziell noch folgendes erwähnt werden soll.

Kali- und Natronlauge sind die Lösungen von KOH bezw. NaOH in Wasser, welche durch Kochen von Kalkmilch mit Pottasche bezw. Soda (und Wasser) erhalten werden: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2 KOH + CaCO_3$. Durch Eindampfen zum spez. Gewicht 1,16 kann die Lauge in gußeisernen Gefäßen konzentriert werden; ein weiteres Eindampfen bis zum spez. Gewicht 1,34 (Handelsware) geschieht in silbernen Gefäßen. Das geschmolzene und in Stangen ausgegossene Hydroxyd wird ebenfalls unter Benutzung silberner Gefäße bereitet. Kali- und Natronlauge wirken höchst äzend und lösend auf tierische Substanzen (Haut, Wolle) ein und absorbieren begierig Kohlensäure. Die gläsernen Gefäße, in welchen die Lauge aufbewahrt wird, werden angegriffen. — In neuerer Zeit werden Äkhnatron und Äkalkali auch auf elektrolytischem Wege aus dem entsprechenden Chlorid (NaCl, KCl) dargestellt. (Vergl. ferner Soda a.)

Durch Verbrennen des Natriums an trockener Luft entsteht Natriumsuperoxyd Na_2O_2 , welches wie Wasserstoffsuperoxyd als Bleichmittel in der Wollbleicherei angewendet wird.

Brom- und Jodkalium werden durch Einwirkung von Brom und Jod auf heiße Kalilauge bereitet: $6 KOH + 3 Br_2 = 5 KBr + KBrO_3 + 3 H_2O$. Nach dem Eindampfen zur Trockne wird durch Glühen mit Kohle das gebildete bromsaure (jodsaure) Kalium zu Brom(Jod)kalium reduziert. Es wird alsdann wieder gelöst, filtriert und zur Kristallisation eingedampft. Auch durch Wechselsetzung zwischen Eisenbromür(jodür), welches unmittelbar aus Eisenpulver und dem Halogen bei Gegenwart von etwas Wasser bereitet werden kann, und kohlen-saurem (oder doppelkohlen-saurem) Kalium läßt sich das Salz erhalten.

Chlorsaures Kalium KClO_3 wurde nach dem ältern Verfahren in der Art bereitet, daß man in heiße Kalkmilch Chlor einleitete: $6 \text{Ca(OH)}_2 + 6 \text{Cl}_2 = \text{Ca(ClO}_3)_2 + 5 \text{CaCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ und das gebildete chlorsaure Calcium mit Chlorkalium zersetzte: $\text{Ca(ClO}_3)_2 + 2 \text{KCl} = 2 \text{KClO}_3 + \text{CaCl}_2$. Dieser Weg war einfacher als der durch direkte Einwirkung von Chlor auf heiße Kalilauge $6 \text{KOH} + 3 \text{Cl}_2 = 5 \text{KCl} + \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$. Heute wird chlorsaures Kalium auf elektrolytischem Wege aus erwärmten Chlorkaliumlösungen gewonnen, indem das an der Anode entwickelte Chlor sogleich auf Alkali übertragen wird: $\text{KCl} + 3 \text{H}_2\text{O} = \text{KClO}_3 + 3 \text{H}_2$. Bei der einen wie bei der andern Bereitungsweise werden die entstandenen Lösungen genügend konzentriert, wobei das chlorsaure Kalium auskristallisiert.

Salpetersaures Kalium KNO_3 (Salpeter) wird in der Natur gebildet, wenn stickstoffhaltige tierische Abfälle (Sauche, Exkremente usw.) bei Gegenwart von Kaliumkarbonat verwehen. Da in Wirklichkeit als Base niemals reines Kaliumkarbonat, sondern Kalk und Magnesia an der Salpeterbildung teilnehmen, so muß der erhaltene Salpeter noch mit Pottasche (Aschenlauge) gebrochen werden: $\text{Ca(NO}_3)_2 + \text{K}_2\text{CO}_3 = \text{CaCO}_3 + 2 \text{KNO}_3$. — Aus der gereinigten Salpeterlösung wird das Salz durch Eindampfen gewonnen. Die Reinigung geschieht durch Umkristallisieren. In einzelnen Gegenden (Indien) vollzieht sich solcher Salpeterbildungsprozeß bis zum Rohsalpeter (KNO_3 , $\text{Ca[NO}_3)_2$, $\text{Mg[NO}_3)_2$ etc.) ohne jede menschliche Beihilfe; in anderen Gegenden wird der Prozeß in den sog. Salpeterplantagen absichtlich herbeigeführt. Solcher Salpeter beansprucht kein allgemeines Handelsinteresse (vergl. weiter Natronsalpeter). Der Salpeter findet hervorragende Anwendung u. a. zur Schießpulverfabrikation. Die Wirkung des Schießpulvers, eines

Gemenges von Kohle, Salpeter und Schwefel in aus-
geprobten Verhältnissen, beruht auf der bei der Zersetzung
auftretenden bedeutenden Gasentwicklung. Die Zersetzung
des Pulvers läßt sich durch eine einfache Gleichung nicht
ausdrücken. — Der Natronsalpeter NaNO_3 kommt
natürlich vor (Chilesalpeter). Dieser Salpeter hat eine
große Bedeutung seit dem Auffinden der Staßfurter Kali-
salze erlangt, da durch Wechselwirkung zwischen ihm und
Chlorkalium der wertvollere Kalisalpeter, sog. Konversions-
salpeter, entsteht: $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} = \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$.

Das kohlen saure Kalium K_2CO_3 , Pottasche,
entsteht außer als Pflanzenasche beim Glühen aller organisch-
sauren Kaliumsalze, z. B. des Weinstein (Kalium carbonicum e tartaro). Dieses begründet auch die Gewinnung
von Pottasche aus der Schlempe (Vinasse) von der Spiri-
tusfabrikation aus Runkelrübenmelasse und die Gewinnung
aus den Schweißlaugen der Schafswollwäschereien, wo
jedesmal organischsaure Kaliumsalze die Quellen sind, welche
nach dem Eindampfen der Schlempe bezw. der Schweiß-
laugen durch Einäscherung die Pottasche liefern. Besonders
hervorzuheben ist die Gewinnung der Pottasche aus Chlor-
kalium bezw. schwefelsaurem Kalium in der Art des Leblancschen
Sodaprozesses (vergl. unten) sowie die elektrolytische Ge-
winnung aus Chlorkalium (vergl. Soda).

Bei der Elektrolyse einer gesättigten Kaliumcarbonat-
lösung scheidet sich das Kaliumsalz der in freien Zustande
nicht bekannten Überkohlen säure, $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6$, aus. Dieses
ist wie das Kaliumpersulfat ein starkes Oxydationsmittel;
seine wässerige Lösung gibt beim Erwärmen Sauerstoff
ab: $2 \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{KHCO}_3 + \text{O}_2$; auf Zusatz
einer Säure zur wässerigen Lösung entsteht Hydroperoxyd:
 $\text{K}_2\text{C}_2\text{O}_6 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Das Schwefelkalium als Schwefelleber ist ein

durch Verschmelzen von Pottasche mit Schwefel hervorgegangenes Gemisch von Schwefelkalium und Kaliumthiosulfat: $3 \text{K}_2\text{CO}_3 + 4 \text{S}_2 = 2 \text{K}_2\text{S}_3 + \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO}_2$.

Das Chlornatrium, Kochsalz, wird aus den natürlich vorkommenden Steinsalzlagerstätten entweder hüttenmännisch oder vermittelst eines Auslaugeprozesses (durch Eintreiben von Bohrlöchern in die Erde und Einfließenlassen von Wasser) gewonnen. Die natürlich vorkommenden Salzquellen liefern meist nur schwache Kochsalzlösungen. Um dieselben ohne viel Feuermaterial zu konzentrieren, werden sie gradiert. Es geschieht dieses in der Weise, daß man die Solen über Anlagen von Dornenwänden (Gradierwerke) fließen läßt, infolgedessen durch die große Oberfläche, welche die Sole bietet, das Wasser reichlich verdunstet und eine siedewürdige Sole erhalten wird, die auf festes Kochsalz versiedet wird. — Das natürliche Steinsalz bildet große, manchmal gefärbte Würfel; das Kochsalz des Handels besteht meist aus den aus einzelnen kleinen Würfeln gruppierten Pyramiden. Bemerkenswert ist für das Kochsalz, daß die in der Kälte und Wärme bereiteten konzentrierten Lösungen nahezu gleich stark sind (1 Teil Salz auf 2,7 Teile Wasser). Gereinigt wird das Kochsalz durch Lösen in Wasser, Eindampfen unter Umrühren und Entfernung des sich ausscheidenden Kristallpulvers.

Das schwefelsaure Natrium, Glaubersalz, Na_2SO_4 kristallisiert mit 10 Mol. Wasser; es findet sich in vielen Mineralwässern vor und entsteht in großen Quantitäten als erstes Produkt bei der Sodagewinnung in den Sulfatöfen: $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2 \text{NaCl} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{HCl}$ (vergl. Salzsäure).

Kohlensaures Natrium Na_2CO_3 , Soda, wird in untergeordneter Menge als Pflanzensoda aus der Asche von Salsola- und Salicornia-Arten gewonnen. Unter-

geordnet ist auch die Gewinnung der Kryolith-Soda aus Kryolith (Natriumaluminiumfluorid), welcher mit Kalk zuerst geglüht wird: $6 \text{ NaFl}, 2 \text{ AlFl}_3 + 6 \text{ CaO} = 6 \text{ CaFl}_2$ (unlöslich) $+ 3 \text{ Na}_2\text{O}, \text{ Al}_2\text{O}_3$ (löslich). Das Tonerdennatrium ($3 \text{ Na}_2\text{O}, \text{ Al}_2\text{O}_3 = 2 \text{ AlO}_3\text{Na}_3$) wird dann durch Kohlen Säure zerlegt: $2 \text{ AlO}_3\text{Na}_3 + 3 \text{ CO}_2 + 3 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ Al(OH)}_3 + 3 \text{ Na}_2\text{CO}_3$. Das Tonerdehydrat scheidet sich dabei aus. Industriell hervorragend ist aber die Gewinnung der Soda nach dem Leblancschen (a) und nach dem Ammoniakprozeß (b) sowie nach dem nicht näher zu erörternden elektrolytischen Verfahren, welches im wesentlichen auf der Kombination der Elektrolyse des Chlornatriums mit der Überführung des Ätznatrons mittels Kohlen Säure in Soda beruht.

a) Daß in den Sulfatöfen aus Kochsalz und Schwefel Säure hergestellte Natriumsulfat wird mit kohlen saurem Kalk und Kohle in den erprobten Verhältnissen in Flammenöfen verschmolzen: $\alpha) \text{ Na}_2\text{SO}_4 + 2 \text{ C} = \text{Na}_2\text{S} + 2 \text{ CO}_2$, $\beta) \text{ Na}_2\text{S} + \text{ CaCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{ CaS}$. Am Schlusse der Operation tritt auch Kohlenoxyd auf: $2 \text{ CaCO}_3 + 2 \text{ C} = 2 \text{ CaO} + 4 \text{ CO}$. Alsdann wird die Schmelze aus dem Ofen herausgezogen. Nach dem Erkalten stellt diese Rohsoda eine schlackenartige harte Masse dar und besteht im wesentlichen aus kohlen saurem Natrium und Schwefelcalcium, außerdem aus Anteilen von Kohle, Ätzkalk und zahlreichen andern Verbindungen. Die Rohsoda wird nun in besonderer Art zermalmt und ausgelaugt. Nachdem die Lauge sich geklärt hat, wird sie in großen Pfannen eingedampft und hierbei das jedesmal sich ausscheidende kohlen saure Natrium ($\text{Na}_2\text{CO}_3, 2 \text{ H}_2\text{O}$) herausgezogen. Es resultiert schließlich demnach in einer gewissen Verdampfungsperiode eine im wesentlichen die Nebenbestandteile der Rohsoda enthaltende Mutterlauge, welche auf jene

Nebenbestandteile, von welchen der wichtigste das Äkznatron ist, oder nach dem Behandeln mit Kohlensäure noch weiter auf Soda verarbeitet wird. Die Verarbeitung auf Äkznatron, welches nach der Reaktion $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$ beim Auslaugen der Rohsoda entstanden ist, beginnt damit, das noch vorhandene kohlensaure Natrium mit Äkzkalk vollständig in Äkznatron überzuführen. Bei der Verarbeitung der Lauge auf kohlensaures Natrium wird durch die eingeleitete Kohlensäure das Äkznatron vollständig gebunden. Die Details sind hier zu umgehen. — Der beim Auslaugen der Rohsoda resultierende Sodarückstand enthält fast allen Schwefel des angewendeten Sulfats und wird in verschiedener Weise verarbeitet. Entweder wird das Schwefelcalcium durch Oxidation an der Luft in Calciumthiosulfat (vergl. Unterschweiflige Säure) übergeführt und letzteres mit Glaubersalz (Na_2SO_4) in das Natriumthiosulfat umgesetzt oder man sucht den Schwefel des Rückstandes als solchen zu erhalten, um ihn dann auf Schwefelsäure zu verarbeiten.

b) Kochsalzlösung wird in besondern Apparaten mit Ammoniak beladen und in diese ammoniakalische Lösung Kohlensäure eingepumpt, wodurch Natriumbicarbonat ausgeschieden wird. Die Reaktion ist im folgendem Sinne zu denken: $\text{NH}_4\text{CO}_3 + \text{NaCl} = \text{NaHCO}_3 + \text{NH}_4\text{Cl}$. Das Bicarbonat wird durch Erhitzen in Soda verwandelt $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$ und die entweichende Kohlensäure wieder verwertet. Das gebildete Chlorammonium wird wieder auf Ammoniak verarbeitet. Dieses Ammoniakverfahren wird nach seinem Hauptbegründer auch Solvay-Verfahren genannt.

Die Soda kristallisiert mit 10 Mol. Wasser in großen an der Luft (zu $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) verwitternden Kristallen. Calcinierte Soda ist die beim Eindampfen der Lauge

gewonnene und geglühte, also wasserfreie Soda. — Kaustische Soda ist eine Bezeichnung für Natron.

Doppeltkohlensaures Natrium, NaHCO_3 , entsteht in mit Soda mehr oder weniger verunreinigter Form, wenn Kohlensäure auf kristallisierte Soda einwirkt. Sodafrei wird das Salz erhalten, wenn Kohlensäure in eine konzentrierte Sodälösung eingeleitet wird. Das ausgeschiedene Bikarbonat wird bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur getrocknet.

Barium, Strontium, Calcium (zweiwertig). Diese drei Erdbalkalimetalle sind metallglänzend, messing- bis goldgelb, duktil; sie oxydieren sich leicht an der Luft und zersetzen das Wasser lebhaft: $\text{Ba} + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$. Im freien Zustande treten die Metalle ebenso wenig wie die Alkalimetalle in der Natur auf; in gebundenem Zustande finden sich in der Natur die Sulfate (Schwerspat BaSO_4 , Cölestin SrSO_4 , Gips, Alabaster $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, Anhydrit CaSO_4) und Carbonate der Metalle (Witherit BaCO_3 , Strontianit SrCO_3 , Marmor, Kalkspat, Kreide CaCO_3). Außerdem kommt phosphorsaurer Kalk als Hauptbestandteil des Knochengeriüsts der Tiere, des Apatits und Phosphorits sowie des Guanos in der Natur vor, Fluorcalcium als Flußspat, Calciumsilikat als Bestandteil sehr vieler Silikate. Kaltsalze, namentlich CaSO_4 und CaCO_3 , sind in vielen Wässern enthalten, deren fogen. Härte sie bedingen; in kleinen Mengen sind Barium- und Strontiumverbindungen auch in einigen Mineralwässern enthalten.

Für die Gewinnung der drei Metalle gilt vor allem der elektrolytische Weg der Zersetzung der geschmolzenen Chloride in einer Wasserstoffatmosphäre (wie bei Lithium). Zur Darstellung des Calciums wird mit Vorteil auch ein Gemisch von Chlorcalcium und Fluorcalcium angewendet,

dessen Schmelztemperatur ca. 100° niedriger als die des Calciums liegt.

Die Salze der Erdalkalien sind wie die der Alkalien durch ihr Spektrum charakterisiert. Außerdem wird die nichtleuchtende Bunsenflamme durch Barytsalze hellgrün, durch Strontiumsalze karminrot und durch Calciumsalze gelbrot gefärbt. Für die Erdalkalien sind analytisch wichtig die Karbonate und Sulfate wegen ihrer Unlöslichkeit bezw. Schwerlöslichkeit. Die Drydhydrate der Erdalkalien sind in umgekehrtem Grade in Wasser löslich wie die Sulfate: $\text{Ba}(\text{OH})_2$ und CaSO_4 sind am löslichsten, BaSO_4 und $\text{Ca}(\text{OH})_2$ sind am wenigsten löslich; zwischen beiden stehen SrSO_4 und $\text{Sr}(\text{OH})_2$. Die Salze der Erdalkalien sind in Wasser entweder löslich (Chloride, Nitrate) oder unlöslich oder schwerlöslich. Die löslichen Salze werden zweckmäßig durch Sättigen der betreffenden Säure mit den betreffenden Erdalkalikalarbonaten erhalten, die un- oder schwerlöslichen Salze dagegen durch Fällen eines löslichen Salzes mit dem Natrium-, Kalium- oder Ammoniumsalz der an Erdalkali zu bindenden Säure: $\text{BaCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 = \text{BaSO}_4 + 2\text{NaCl}$ oder auch direkt mit der Säure, wenn dieses geeignet ist. Die freien Dryde BaO , SrO , CaO werden durch Glühen der Nitrate erhalten; sie lösen sich in Wasser zu Drydhydraten auf; beim Eindampfen der wässerigen Lösung werden die Drydhydrate wieder ausgeschieden. Diese Lösungen, namentlich Kalk- und Barytwasser, werden als Reagentien auf Kohlensäure benutzt, die Niederschläge oder Trübungen (durch Bildung von Carbonat) erzeugt. Das Baryumoxyd nimmt beim Erhitzen an der Luft unter Bildung von Baryumsuperoxyd leicht Sauerstoff auf. Die Sulfide (BaS u. s. w.) werden durch Reduktion der Sulfate mit Kohle erhalten. Durch

Wasser werden dieselben zerlegt in dem Sinne: $2 \text{BaS} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{Ba}(\text{SH})_2$. Speziell gilt von den wichtigsten Erdkalksalzen folgendes:

Aus dem natürlich vorkommenden Calciumcarbonat CaCO_3 (Kalkstein) wird durch Brennen in den sog. Kalköfen der Kalk CaO (gebrannte Kalk) gewonnen, welcher beim Besprengen mit Wasser unter chemischer Vereinigung mit demselben, die unter bedeutender Wärmeentwicklung erfolgt, zu Pulver (gelöschtem Kalk) zerfällt. Gibt man mehr Wasser, als zur Bildung des pulverigen Hydrats $\text{Ca}(\text{OH})_2$ erforderlich ist, hinzu, so entsteht ein Kalkbrei bezw. eine Kalkmilch. Die wässrige Lösung des Kalkhydrats heißt Kalkwasser. Nach der Menge und der Zähigkeit des beim Löschen des Kalks entstehenden Breies unterscheidet man fetten und magern Kalk; der letztere ist der uneine und weniger wertvolle. — Der Kalk erleidet in den verschiedensten Industrien und Gewerben Anwendung. In der Gerberei wird er zum Enthaaren der Häute gebraucht, in den Zuckerraffinerien zur Scheidung des Saftes, in der Stearinkerzenfabrikation zum Verseifen der Fette, ferner zur Ammoniak-, Alkalilauge- und Chlorkalkbereitung und zur Bereitung von Mörtel und Cement. Das Erhärten des Luftmörtels (eines Gemenges von Kalkbrei und Sand) beruht vor allem darauf, daß durch die Kohlensäure der Luft (herrührend in den Wohnungen entweder von dem Atnungsprozeß der Menschen oder von zum Zwecke des „Trochnens“ vor dem Bezug aufgestellten Koksöfen) das Kalkhydrat in Carbonat übergeführt wird, welches mit dem Sande eine harte Masse bildet. Im Freien kann sich ein solcher Prozeß mitunter erst im Laufe von Jahrtausenden vollziehen. — Wassermörtel (Cement) ist das Produkt des Brennens tonreicher Kalk-

steine (ev. eines Gemenges von Kalkstein und Ton); es bildet sich Calciumaluminat, Calciumsilikat, auch eine Verbindung des Kalks mit Eisen, welches Gemenge die Eigenschaft des Erhärtens unter Wasser hat. Über die Ursachen des Erhärtens sind mannigfache Untersuchungen angestellt und verschiedene Erklärungen (Hydratisierung u.) gegeben worden. — Der Chlorkalk ist das Produkt der Einwirkung des Chlorgases auf gelöschten Kalk, welcher in dünner Ausbreitung in besonderen Kammern der Einwirkung des Chlors bis zur Erzielung eines etwa 30—37% bleichendes Chlor enthaltenden Präparates ausgesetzt wird. Gewöhnlich betrachtet man den Chlorkalk als unterchlorigsaures Calcium $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (vergl. unterchlorige Säure). Jedoch ist in dem Chlorkalk ein basisches Hypochlorit

$\text{Ca} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{matrix}$ anzunehmen, welches durch Wasser in $\text{Ca}(\text{OH})_2$ und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ zerfällt. Für die Bildung des Chlorkalks gilt folgende Gleichung: $3 \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2 \text{Cl}_2 = 2 \text{Ca} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OCl} \end{matrix} +$

$\text{CaCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Das zur Chlorkalkfabrikation notwendige Chlor wird heute zum Teil auf elektrolytischem Wege durch Zersetzung der Chloralkalien gewonnen. — Durch Brennen des Gipses $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ bei mäßig hoher Temperatur wird das Kristallwasser abgegeben, und dieser gebrannte Gips verbindet sich beim Anrühren mit Wasser wieder mit demselben unter Erstarrung und Volumvergrößerung zu einer festen Masse von $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Zu stark (über 204°) gebrannter Gips verbindet sich überaus langsam mit Wasser; man nennt solchen Gips totgebrannt. — Der arzneilich angewendete phosphorsaure Kalk hat die Formel $\text{CaHPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ und wird nach der Reaktion erhalten: $\text{CaCl}_2 + \text{Na}_2\text{HPO}_4 = \text{CaHPO}_4 + 2\text{NaCl}$. — Doppelsilikate des

Calciums und der Alkalimetalle, wie sie durch Verschmelzen gewonnen werden, bilden das Glas. Das Natronglas, Natriumcalciumsilikat, ist leicht schmelzbar, das Kaliglas schwer schmelzbar. Durch Zusatz kleiner Mengen von Metalloxyden zur Schmelze werden gefärbte Gläser erhalten: blaues durch Kobalt, violett durch Mangan, rotes durch Kupfer, gelbes durch Eisen usw.

Beryllium, Magnesium, Zink, Cadmium (zweiwertig). Die Metalle der Magnesiumgruppe, welche die vier obigen Elemente umfaßt, sind silberweiß, duktil, schmelzbar, an trockener Luft beständig und zersetzen das Wasser nicht. Sie treten im freien Zustande in der Natur nicht auf. Die natürlich vorkommenden Verbindungen sind für Beryllium: der Beryll und Smaragd (Berylliumaluminiumsilikat), für Magnesium: der Talk, Meerschaum, Serpentin, Olivin (Silikate), Asbest (Magnesiumcalciumsilikat), Magnesit (Karbonat) und Dolomit (Magnesiumcalciumkarbonat), sowie das Sulfat (Kieserit, Rainit), für Zink: der Galmei (Karbonat event. mit Silikat) und die Zinkblende (Schwefelzink), für Cadmium: die meisten Zinkerze und der seltene Greenockit (Schwefelcadmium).

Für die Gewinnung der Metalle kommt bei Magnesium (auch Magnium genannt) der elektrolytische Weg der Zersetzung des geschmolzenen Chlormagnesiums resp. des Carnallits $MgCl_2$, $KCl + 6 H_2O$ und außerdem, heute aber weniger, die (auch für Beryllium angewendete) Zersetzung des Chlorids mit Natrium unter Zugabe von Flußspat als Flußmittel in Betracht; Zink und Cadmium werden durch Reduktion der gerösteten Erze mit Kohle und Aufhängen des abdestillierenden Metalls in Vorlagen nach verschiedenen Verfahren (schlesischem, belgischem, englischem) erhalten. Das Cadmium findet sich wegen seiner größeren Flüchtigkeit in den ersten Anteilen von der Zinkgewinnung.

Auch sind zahlreiche Versuche zur elektrolytischen Gewinnung des Zinks angestellt worden, welche sich hauptsächlich um die Frage der Vermeidung der schwammigen Ausscheidung des Zinks drehen. — Magnesium, Zink und Cadmium sowie deren Verbindungen kommen am meisten in Betracht.

Das Magnesium ist u. a. charakterisiert durch die kristallinische Doppelverbindung von phosphorsaurem Ammonium-Magnesium $MgNH_4PO_4$ (phosphorsaure Ammoniak-Magnesia vergl. Phosphorsäure), das Zink durch die weiße und das Cadmium durch die gelbe Schwefelverbindung (ZnS , CdS). Diese Verbindungen werden in der qualitativen Analyse zur Erkennung benützt. Metallisches Magnesium (spez. Gew. 1,75) verbrennt mit blendend weißem, an chemisch wirksamen Strahlen reichem Lichte zu Magnesiumoxyd. Das Magnesiumlicht hat als Signallicht, in der Photographie usw. Verwendung gefunden. — Das Zink (spez. Gew. 7,2; Schmelzp. 430°) zeigt auf dem Bruch kristallinisches Gefüge; sein Dampf verbrennt mit leuchtender grünlicher Flamme zu Zinkoxyd. Seine Legierung mit Kupfer ist das Messing, mit Kupfer und Nickel das Neusilber (Argentan). — Die Legierungen des Cadmiums sind meist leicht schmelzbar (vergl. Woodsches Metall). Der Dampf des Cadmiums verbrennt mit brauner Flamme. Speziell gilt von den wichtigsten Verbindungen folgendes.

Die gebrannte Magnesia MgO (Magnesia usta) wird durch Glühen der kohlensauren Magnesia (Magnesium carbonicum, Magnesia alba) gewonnen, die ihrerseits wieder durch Fälln einer Magnesiumsalzlösung ($MgSO_4$) mit kohlensaurem Natrium erhalten wird:

$$5 MgSO_4 + 5 Na_2CO_3 + 5 H_2O = CO_2 + (4 MgCO_3 + Mg[OH]_2 + 4 H_2O) + 5 Na_2SO_4.$$

Die Magnesia alba

ist demnach ein basisches Karbonat. In Pulverform ist dieselbe sehr locker; zur bessern Verpackung ist sie meist in große Würfel geformt. — Die schwefelsaure Magnesia, das sog. Bittersalz, kristallisiert mit 7 Mol. Wasser ($MgSO_4, 7 H_2O$), von welchen ein Molekül durch ein Molekül eines schwefelsauren Alkalisalzes ersetzt werden kann. Solche Doppelsalze sind z. B. $MgSO_4, K_2SO_4 + 6 H_2O$ usw. Dasselbe Verhalten zeigen auch andere mit 7 Mol. Wasser kristallisierende Sulfate ($ZnSO_4, FeSO_4$), deren Doppelsalze gleichfalls 6 Mol. Wasser enthalten, z. B. $FeSO_4 (NH_4)_2SO_4, 6 H_2O$ Ferroammoniumsulfat, Mohrsches Salz. Alle diese Salze sind isomorph. Aus dem Kieserit $MgSO_4, H_2O$ läßt sich durch Hydratation Bittersalz leicht bereiten; im übrigen geschieht die Bereitung desselben aus kohlen-saurer Magnesia (Magnesit) mit Schwefelsäure.

Zinkstaub ist das graue pulverförmige Gemenge von feinzerteiltem metallischen Zink und Zinkoxyd, welches bei der Destillation des Zinks als Nebenprodukt erhalten wird und als Reduktionsmittel Verwendung findet. — Das Zinkoxyd ZnO entsteht außer beim Verbrennen des Zinks (im großen) auch durch Glühen des basischen Karbonats $2 ZnCO_3, 3 Zn(OH)_2$ welches seinerseits aus dem Sulfat durch Fällen mit kohlen-saurem Natrium erhalten wird. Das Zinkoxyd findet unter dem Namen Zinkweiß Anwendung als weiße (durch Schwefelwasserstoff) nicht schwarz werdende Farbe (Unterschied von Bleiweiß). Das schwefelsaure Zink, Zinkvitriol, $ZnSO_4, 7 H_2O$ wird außer durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure auch durch gelindes Rösten von Zinkblende, Auslaugen und Eindampfen gewonnen.

Quecksilber, Kupfer. Beide Metalle werden gemeinschaftlich mit dem Silber manchmal als Metalle der Kupfergruppe bezeichnet. Zwar gehört das Kupfer zur

Nebengruppe des Natriums und das Quecksilber zur Nebengruppe des Magnesiums. Allein Kupfer und Quecksilber gleichen sich bezüglich ihrer zwei Oxydationsformen so sehr, daß sie der Einfachheit wegen nebeneinander besprochen werden können. Diese beiden Oxydationsformen sind das Oxydul (Cu_2O , Hg_2O), in dem die Metalle einwertig erscheinen, und das Oxyd (CuO , HgO) mit zweiwertigem Metall; von beiden Formen leiten sich Salze ab. Man nimmt nun an, daß in dem Oxydul und dessen Salzen das Metall gleichfalls zweiwertig ist, und daß, wie sich aus der Dampfdichte des Chlorürs ableiten läßt, dem

Kupferoxydul die Formel $\begin{array}{c} \text{Cu} \\ | \\ \text{Cu} \end{array} \text{O}$ (entsprechend der des Kupfer-

chlorürs Cu_2Cl_2) zukommt. Für das Quecksilberoxydul ist dasselbe sehr wahrscheinlich. Man sagt: Das Kupfer- und Quecksilberoxydul sowie deren Salze haben im Molekül zwei Atome des zweiwertigen Metalls untereinander gebunden.

Quecksilber und Kupfer finden sich in der Natur sowohl gediegen wie vererzt vor. Das wichtigste Quecksilbererz ist der Zinnober HgS . Die wichtigsten Erze des Kupfers sind das Rotkupfererz Cu_2O , der Kupferglanz Cu_2S , der Kupferkies CuFeS_2 (Cu_2S , Fe_2S_3), der Malachit CuCO_3 , $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (= basisches Karbonat).

Für die Gewinnung des Quecksilbers kommt seine Flüchtigkeit in Betracht. Der Zinnober wird entweder geröstet: $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$ oder mit Kalk oder Eisen destilliert: $4 \text{HgS} + 4 \text{CaO} = 4 \text{Hg} + 3 \text{CaS} + \text{CaSO}_4$; $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Hg}$. Das entweichende Quecksilber wird in Kammern verdichtet. Wasserlösliches Quecksilber, Quecksilberhydrofol (Hygrol), wird durch Reduktion von Quecksilbersalzen (z. B. Quecksilberoxydulnitrat)

mit Zinnorydverbindungen und Ausfällen mit zitronensaurem Ammoniak als schwarze Masse erhalten, welche im trockenen Zustande metallisch glänzende Stücke bildet. Die Gewinnung des Kupfers geschieht aus dem Dryd (oder Karbonat) durch Reduktion mit Kohle; umständlich ist die Gewinnung aus den schwefelhaltigen Erzen. Letztere werden geröstet, wodurch aus dem Schwefelkupfer teilweise Kupferoxyd und Kupfersulfat entsteht, während das Schwefel-eisen zu Eisenoxyd oxydiert wird. Alsdann wird das Röstprodukt mit Kohle und kiesel-säurehaltigen Zuschlägen verschmolzen, wodurch Eisen in die Schlacke übergeht und ein eisenärmeres Schwefelkupfer, der Kupferstein, erhalten wird, welches wieder geröstet und wieder in derselben Weise wie vorhin verschmolzen wird. Schließlich resultiert ein Gemisch von metallischem Kupfer und Schwefelkupfer, das Schwarzkupfer, aus dem durch ein Drydations-schmelzen reines Kupfer gewonnen wird. Für die Gewinnung reinen Kupfers ist das elektrolytische Verfahren auf nassem Wege im großen zur Anwendung gekommen. Quecksilber und Kupfer können auch aus ihren Lösungen durch Zink und andere Metalle ausgeschieden werden. Ein blankes Messer wird z. B. beim Stehen in einer kupferhaltigen Masse (z. B. eingemachten Früchten, Gemüse, wenn dieselben durch die Anwendung kupferner Geschirre kupferhaltig geworden sind) mit einer Kupferschicht, und ein goldener Ring durch eine Quecksilbersalzlösung mit einer Quecksilberschicht überzogen. Quecksilber wird als graues zu Kügelchen vereinbares Metallpulver aus seinen Salzlösungen durch zahlreiche Reduktionsmittel (Zinnchlorür, schweflige Säure, phosphorige Säure) beim Erwärmen ausgeschieden. Es sind diese Ausscheidungen für den Nachweis des Quecksilbers sowie die erwähnten metallischen Ausscheidungen des Kupfers für den Nachweis des letztern sehr wertvoll.

Das Quecksilber (spez. Gew. 13,57) ist das einzige flüssige Metall; es siedet bei 360° und erstarrt bei niederer Temperatur (z. B. bei Anwendung von fester Kohlensäure) zu einer hämmerbaren Masse. Das Kupfer (spez. Gewicht 8,9) ist das einzige Metall von roter Farbe; es ist sehr dehnbar; beim Glühen an der Luft oxydiert es sich zu schwarzem Kupferoxyd. Quecksilber und Kupfer lösen sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Salpetersäure zu Nitrat und in starker Schwefelsäure unter SO_2 -Entwicklung zu Sulfat. Die Legierungen des Quecksilbers heißen Amalgame; Legierungen des Kupfers sind Messing (s. Zink), Bronze usw. Speziell ist über die Verbindungen des Quecksilbers und Kupfers folgendes zu erwähnen.

Das Quecksilberoxyd HgO wird entweder als rotes kristallinisches oder orangegelbes amorphes Pulver gewonnen; beide unterscheiden sich nur durch ihre Partikelgröße. Das rote Oxyd wird im großen durch Erhitzen des basisch salpetersauren Quecksilberoxyduls erhalten $[\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + x\text{HgO}] = (2 + x)\text{HgO} + 2\text{NO}_2$, das gelbe Oxyd durch Fällen einer Quecksilberchloridlösung mit Alkalilauge: $\text{HgCl}_2 + 2\text{NaOH} = \text{HgO} + 2\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$. Zur Bereitung des erstern Oxyds wird das bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Quecksilber entstehende basische (?) Nitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + x\text{HgO}$ (?) mit noch so viel Quecksilber, als zu seiner Darstellung angewendet wurde, verrieben, bis keine Metallkügelchen mehr zu beobachten sind; hierdurch entsteht das obige basische Oxydulnitrat. — Das Quecksilberchlorid, der Sublimat HgCl_2 , wird im großen durch Sublimation eines Gemisches von Quecksilbersulfat und Rochsalz: $\text{HgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$ (dem man zur Vermeidung der Bildung von Quecksilberchlorür aus vorhandenem Oxydulsulfat etwas Braunstein zusetzt)

erhalten. — Aus Quecksilberchloridlösung wird durch Ammoniak Quecksilberamidchlorid $\text{Hg} < \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$ als sog. „weißer Präzipitat“ und durch Jodkalium das in überschüssigem Jodkalium lösliche rote Quecksilberjodid HgJ_2 gefällt. — Durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilberchlorid mit der erforderlichen Menge Quecksilber entsteht das Quecksilberchlorür, der sog. Kalomel: $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = \text{Hg}_2\text{Cl}_2$. Werden die Kalomeldämpfe durch in dem Verdichtungsraum ihnen entgegenströmende Luft oder Wasserdämpfe abgekühlt, so resultiert der sog. Dampfkalomel (*Hydrargyrum chloratum vapore paratum*) als äußerst feines Pulver. — Durch Lösen von Quecksilber (im Überschuß anzuwenden) in kalter Salpetersäure entsteht Merkuronitrat $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, aus welchem andere Quecksilberoxydulverbindungen leicht bereitet werden können; durch Lösen von Quecksilber in überschüssiger heißer Salpetersäure entsteht Merkurinitrat $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$. — Die Quecksilberoxydulsalze werden meist Merkurosalze, die Oxydsalze Merkurisalze genannt, oder man unterscheidet Quecksilberchlorür und Quecksilberchlorid usw.

Das Kupfersulfat, Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ entsteht außer durch Lösen von Kupfer in Schwefelsäure, Eindampfen usw. im großen durch Rösten der Kupfersulfide, Auslaugen usw. Durch Alkalilauge wird die Lösung (wie überhaupt die der Kupferoxydsalze) blau gefällt (unter Bildung von $\text{Cu}[\text{OH}]_2$); Weinsäure und weinsäure Salze verhindern diese Fällung.

Eine mit Seignettesalz (weinsäurem Natrium-Kalium) versetzte alkalische Kupfersulfatlösung findet unter dem Namen „Fehlingsche Lösung“ zum Nachweis einer Reihe sie reduzierender Verbindungen (Traubenzucker,

arseniger Säure usw.) Verwendung. Es entsteht bei diesen Reduktionen ein roter Niederschlag von Kupferoxydul Cu_2O . — Der durch Ammoniak (und Natronlauge) aus Kupfersulfatlösung entstandene Niederschlag löst sich in überschüssigem Ammoniak auf. Eine derartige konzentrierte Lösung (sog. Schweizerisches Reagens) löst Cellulose (z. B. Fließpapier) auf. — Das Kupferoxyd CuO wird durch Glühen von Kupfernitrat oder -karbonat erhalten.

Silber. Das Silber tritt in seinen Verbindungen meist einwertig auf und diese Verbindungen entsprechen dann den Kupferoxydulverbindungen. Indes wird die Silberverbindung stets mit einwertigem Silberatom formuliert (AgCl und nicht Ag_2Cl_2). Das Silber kommt in der Natur sowohl gediegen wie auch vererzt vor. Diese Erze sind der Silberglanz (Glaserz) Ag_2S und die Verbindungen des Schwefelsilbers mit anderen Sulfiden. Außerdem begleiten sich meist Silbererze, Kupfererze und Bleierze.

Die Gewinnung des Silbers aus den noch andere Metalle enthaltenden Erzen geschieht auf komplizierte Art. Die Metallurgie des Silbers fällt hier mit der Metallurgie der andern Metalle (des Kupfers, Bleis) zusammen. Hier möge nur erwähnt sein, daß aus dem silberreichen Kupferstein nach dem Überführen des Schwefelsilbers in Silbersulfat durch Rösten aus dem wässerigen Auszug des Röstgutes das Silber durch Kupfer gefällt werden kann und daß aus geschmolzenem silberhaltigen Blei beim Erkalten zuerst reines Blei auskristallisiert, welches ausgeschöpft wird (eine Operation, die nach ihrem Begründer das Pattinsonieren heißt). Schließlich wird das silberreiche Blei bei Luftzutritt der Oxydation unterworfen (der sog. Kupellation oder Treibarbeit), wo-

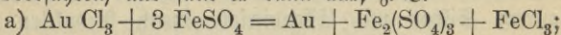
bei das Blei zu Bleioxyd oxydiert wird, welches teils abfließt, teils von dem porösen Boden des Herdes aufgenommen wird, während das Silber metallisch zurückbleibt. Dieses Werk Silber enthält noch fremde Metalle, von denen es weiter getrennt wird. — Auch auf nassem Wege läßt sich Silber erhalten, wenn man z. B. Chlorsilber bei Gegenwart von etwas salzsäurehaltigem Wasser mit metallischem Zink behandelt, wobei das Silber als grauschwarzes Pulver (sog. molekulares Silber) resultiert. Wasserlösliches Silber, Silberhydrosol (Credés lösliches Silber, Kollargol) entsteht durch Reduktion von zitronensaurem Silber mit Eisenbitriol, durch Reduktion der Silberlösung mit Hydrazinhydrat und bei der Erzeugung des elektrischen Lichtbogens unter Wasser zwischen Silberdrähten; hierbei zerstäuben die Drähte zu einer äußerst feinen Suspension des Silbers in Wasser. Dieses kolloidale Silber bildet im trockenen Zustand schwarzgrüne, metallisch glänzende Partikelchen. Kolloidales Silber ist wahrscheinlich auch in den mit Silber gefärbten Gläsern enthalten. — Das Silber ist ein stark glänzendes, zu sehr dünnen Blättchen (Blattsilber) auswalzbares Metall von dem spez. Gewicht 10,5 und dem Schmelzp. ca. 1000°. Für die Silberverbindungen ist charakteristisch das Gefälltwerden durch Salzsäure unter Bildung von AgCl .

Das salpetersaure Silber, der Höllenstein, AgNO_3 wird durch Auflösen von Silber in Salpetersäure, Eindampfen usw. erhalten. Außer kristallisiert wird derselbe auch in Stangenform ausgegossen benutzt. Organische Substanzen werden durch Höllenstein geschwärzt. Höllensteinflecken lassen sich durch Erwärmen mit einer unter Zusatz von Chlorammonium bereiteten konzentrierten Lösung von Quecksilberchlorid aus Wäschestücken leicht entfernen.

Der Gehalt (Feingehalt) der Silberlegierungen wird

heute nach Tausendteilen angegeben; der früheren Bezeichnung nach Lot lag das Maß zugrunde: 1 Mark = 16 Lot. Die Silbermünzen des Deutschen Reiches haben einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$.

Gold. Das Gold findet sich in der Natur fast nur gediegen vor. Es wird von der Gangart entweder mechanisch (durch Waschen) getrennt, oder man bereitet ein Goldamalgam, aus dem durch Destillation das Quecksilber wieder entfernt wird, oder man bringt das Gold aus den gerösteten Erzen mit Chlor in Lösung (Chlorationsverfahren) und fällt es dann aus, z. B.



b) $2 \text{AuCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} = \text{Au}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl}$, worauf das Schwefelgold nach dem Rösten mit Salpeter verschmolzen wird, oder man bringt das Gold mit Cyankalium in Lösung (Cyanidverfahren) und fällt aus der Lösung das Gold mit Zink oder elektrolytisch aus.

Wasserlösliches Gold entsteht durch Reduktion einer schwach verdünnten alkalischen Goldlösung mit Formaldehyd oder Hydrazinhydrat und darauffolgende Dialyse sowie bei der Kathodenzerstäubung aus Golddraht unter Wasser (vergl. Silber). Kolloidales Gold, Goldhydrosof bildet (neben kolloidalem Zinnoxyd) auch einen Bestandteil des sog. Cassius'schen Goldpurpurs, welcher sonst durch Fällen einer Goldlösung mit einer zinnchloridhaltigen Zinnchlorürlösung erhalten wird, aber auch durch Fällen einer gemischten Lösung von kolloidalem Gold und kolloidalem Zinnoxydhydrat mit Säuren oder Salzen entsteht. Kolloidales Gold ist wahrscheinlich auch in den mit Gold gefärbten Gläsern enthalten.

Das Gold (spez. Gewicht ca. 19.5, Schmelzp. circa 1240°) ist ein gelbes glänzendes, in seinen Verbindungen meist dreiwertig auftretendes Metall, welches in chlor-

entwickelnden Flüssigkeiten (Königswasser) zu AuCl_3 löslich ist. Es läßt sich zu dünnen Blättchen (Blattgold) auswalzen. Die wichtigste Goldverbindung ist das Chlorgold.

Der Gehalt der Goldlegierungen wurde früher nach Karaten ausgedrückt: 1 Mark = 24 Karat. Heute wird der Goldgehalt nach Tausendteilen ausgedrückt. Der Feingehalt der Goldmünzen des Deutschen Reichs ist $\frac{900}{1000}$.

Zinn (zwei- und vierwertig), **Blei** (zweiwertig). (Vergl. S. 119.) Zinn und Blei sind weiße, weiche duktile Metalle. Das Zinn findet sich nur vererzt in der Natur und zwar hauptsächlich als Zinnstein SnO_2 , das Blei findet sich vererzt (Bleiglanz PbS usw.) und (selten) gediegen vor.

Die Gewinnung des Zinns geschieht durch Reduktion des Zinnsteins mit Kohle. — Die Gewinnung des Bleis geschieht entweder durch die Niederschlagarbeit oder durch die Röstarbeit. Nach dem erstern Verfahren werden die (quarzreichen) Erze mit eisenreichen Zuschlägen verschmolzen, wobei metallisches Blei, ein Bleistein und Schlacke entstehen. Der Bleistein ($\text{FeS} + \text{PbS}$) wird geröstet und mit Eisengranalien verschmolzen, wobei wieder metallisches Blei, Stein und Schlacke resultieren. Mit dem zweiten Stein wird das Verfahren wiederholt und so fortgeföhren, bis die Bleigewinnung beendet ist. — Bei dem zweiten Verfahren werden die (nicht quarzreichen) Erze geröstet, wodurch ein Teil des Schwefelbleis zu Bleioxyd und Bleisulfat oxydiert wird. Bei Luftabluß und gesteigerter Hitze läßt man nun die beiden für die hüttenmännische Gewinnung des Bleis wichtigen Prozesse sich vollziehen: $\text{PbS} + \text{PbSO}_4 = 2 \text{Pb} + 2 \text{SO}_2$ und $\text{PbS} + 2 \text{PbO} = 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$. Zinn und Blei bilden mehrere Oxydationsstufen. Das Zinn (spez. Gewicht 7,29; Schmelzp. 228°) zeigt kristallinisches Gefüge; auch das

Blei (spez. Gew. 11,37; Schmelzp. 325°) kann kristallisiert erhalten werden. Das Blei ist in Salpetersäure löslich; über Zinn siehe unten.

Für die Zinnoxydsalze ist u. a. charakteristisch das durch Schwefelwasserstoff entstehende braune Schwefelzinn SnS (Zinnsulfür), für die Oxydsalze das gelbe SnS_2 (Zinnsulfid), die beide in Mehrfachschwefelammonium zu sulfozinnsaurem Ammonium $\text{SnS}_4(\text{NH}_3)_2$ löslich sind. Für die Bleisalze ist u. a. charakteristisch das schwarze durch Schwefelwasserstoff entstehende Schwefelblei PbS und das unlösliche Bleisulfat PbSO_4 . In den Zinnoxydsalzen fungiert das Zinn zweiwertig, in den Oxydsalzen vierwertig; in einigen Verbindungen fungiert auch das Blei vierwertig. Speziell gilt von den Verbindungen folgendes.

Das Zinnchlorür SnCl_2 wird durch Auflösen des Zinns in Salzsäure, Eindampfen usw. gewonnen; es kristallisiert mit 2 Mol. Wasser. Zinnchlorid SnCl_4 entsteht in Lösung bei der Einwirkung von Königswasser auf Zinn oder beim Einleiten von Chlor in Zinnchlorürlösung. Durch Mischen einer solchen Lösung mit Chlorammoniumlösung und Eindampfen wird das Doppelsalz $\text{SnCl}_4, \text{NH}_4\text{Cl}$, Zinnchloridchlorammonium, Pinksalz, erhalten, welches in der Rattendruckerei Verwendung findet. Wasserfreies Zinnchlorid entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf erhitztes Zinn als rauchende Flüssigkeit. — Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Zinn entsteht Metazinnssäure $\text{SnO}(\text{OH})_2$ als weißes unlösliches Pulver.

Das Bleioxyd PbO wird als Bleiglätte im großen bei der Treiarbeit (vergl. Silber) gewonnen. Läßt man die Oxydation so sich vollziehen, daß keine Schmelzung des Bleioxyds eintritt, oder glüht man Bleinitrat, so er-

hält man amorphes Dryd, Massicot. Durch Erhitzen von Massicot auf 300 bis 450° bei Luftzutritt entsteht Mennige Pb_3O_4 ; durch Behandeln der Mennige mit Salpetersäure wird Bleisuperoxyd erhalten: $Pb_3O_4 + 4 HNO_3 = PbO_2 + 2 Pb(NO_3)_2 + 2 H_2O$.— Aus Bleisalzlösung wird durch Alkalikarbonat ein basisches Bleikarbonat gefällt. Bleiweiß ist dasjenige basische Bleikarbonat, welches durch Einwirkung von Kohlensäure auf basisch-essigsaures Blei entsteht, wenn man Blei der gleichzeitigen Einwirkung von Essigsäuredämpfen, Luft und Kohlensäure aussetzt oder auf mehr oder minder fertig gebildetes basisch-essigsaures Blei (Bleiacetat + Bleioxyd) Kohlensäure wirken läßt. Die verschiedenen hierauf bezüglichen ältern Verfahren werden als holländisches, englisches und französisches unterschieden, auf deren Einzelheiten nicht eingegangen werden kann. Zu denselben ist heute noch das elektrolytische Verfahren hinzugekommen, welches in der Hauptsache darauf beruht, aus einer Anodenbleiplatte bei der Elektrolyse einer geeigneten Salzlösung (Salpeter, essigsaurem Ammon) Bleioxydhydrat $Pb(OH)_2$ zu erhalten und dieses durch Kohlensäure in Bleiweiß überzuführen. Das basische Carbonat hat die Formel $2 PbCO_3, Pb(OH)_2$. Es dient als Anstrichfarbe, die aber (durch Schwefelwasserstoffeinwirkung) an der Luft dunkelt (vergl. Zinkweiß).

Nickel, Kobalt (in den Drydulverbindungen zweiwertig, in den Drydverbindungen dreiwertig). Eisen, Nickel und Kobalt bilden eine gemeinschaftliche Gruppe (Eisengruppe). Alle drei zeichnen sich durch ihre magnetische Natur aus. Sie treten in verschiedenen Drydationsstufen auf, namentlich als Drydul- und Drydverbindungen. Die letzteren sind aber nur beim Eisen beständig, weshalb das Eisen hier besonders besprochen wird.

Im freien Zustande sind die beiden Metalle in einigen Meteoriten aufgefunden worden. Vererzt findet sich das Nickel im Kupfornickel NiAs und Nickelglanz NiS_2 , NiAs_2 , das Kobalt im Speiskobalt CoAs_2 und Glanzkobalt CoS_2 , CoAs_2 . Die freien Metalle werden durch Reduktion der Sauerstoffverbindung (NiO u. s. w.) mit Kohle, der oxalsauren Salze (durch einfaches Glühen bei Luftsabschluss) und der Chlorüre (im Wasserstoffstrom) erhalten. Die Erze werden zu dem Zwecke einer sehr umständlichen vorbereitenden Operation unterworfen, um zu reinen Nickel- bezw. Kobaltverbindungen zu gelangen. Das Nickel wird technisch auch aus seinen Mischungen mit andern Metallen dadurch gewonnen, daß man bei einer unter 100° liegenden Temperatur Kohlenoxyd über die Metallmischung leitet und das sich verflüchtigende Kohlenoxydnickel durch Erhitzen auf $150\text{--}180^\circ$ zersetzt; metallisches Nickel scheidet sich dabei aus. — Das Nickel (spez. Gew. 8,8) ist ein weißes, das Kobalt (spez. Gew. 8,5) ist ein rötlich-weißes Metall; beide werden von Salpetersäure leicht, von Salz- und Schwefelsäure schwierig angegriffen. Die Salze des Nickels sind im wasserhaltigen Zustande grün, im wasserfreien gelb, die des Kobalts im wasserhaltigen Zustande rot, im wasserfreien blau gefärbt.

Nickelammoniumsulfat $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wird zur galvanischen Vernickelung benutzt. Schwefelnickel NiS und Schwefelkobalt CoS werden aus den betreffenden Lösungen durch Fällen mit Schwefelammonium erhalten. Für Nickel ist u. a. die Löslichkeit des Schwefelnickels in Schwefelammonium zu einer dunklen Lösung charakteristisch. Von den Kobaltsalzen sei das Kobaltchlorür $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ hier erwähnt, dessen Lösung als sympathetische Tinte benutzt wird, da die kaum sichtbare

Rosaschrist beim Erwärmen blau wird. Das für Kobalt charakteristische Kaliumkobaltnitrit $\text{Co}(\text{NO}_2)_3, 3 \text{KNO}_2$ (Drydsalz) wird aus mit Essigsäure angesäuerten Kobaltlösungen durch salpetrigsaures Kalium gefällt. Das Kobaltorydhydrat wird aus Kobaltlösungen durch Chlorfalk als dunkler Niederschlag: $\text{Co}(\text{OH})_3$ gefällt. —

Eisen (zwei- und dreiwertig). Das Eisen ist im freien Zustande in einigen Meteoriten gefunden worden. Die Anzahl der Eisenerze ist eine sehr große: Roteisenstein Fe_2O_3 , Brauneisenstein $\text{Fe}_2\text{O}_2(\text{OH})_2$, Spateisenstein FeCO_3 , Magneteisen Fe_3O_4 , Schwefelkies FeS_2 u. s. w. Eine direkte Verwendung zur Eisengewinnung haben nur die stauerstoffhaltigen Erze: Magnet- und Spateisensteine. Diese werden geröstet, wodurch das Eisenorydul zu dem leichter reduzierbaren Eisenoryd oxydiert wird. Daran schließt sich die Reduktion mit Kohle und Zuschlag in sog. Hohöfen (Hochöfen), welche einen kontinuierlichen Betrieb gestatten, an. Der Reduktionsprozeß vollzieht sich nach der Gleichung $\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3 \text{CO} = 2 \text{Fe} + 3 \text{CO}_2$. Die zur Verbrennung der Kohle (zu CO) notwendige Luft wird in den unteren Teil des Hohofens eingeblasen. Das reduzierte Eisen verbindet sich mit Kohle zu sog. Gußeisen, welches sich am Boden des Ofens ansammelt und von Zeit zu Zeit abgelassen wird, während das zweite Schmelzprodukt, die Schlacke, durch die sogenannte Schlackenöffnung abfließt. In dem Maße, als die Beschickung des Ofens zu Boden schmilzt, erfolgt die neue Beschickung.

Das Roheisen kann zur Fabrikation von Gußwaren direkt verwendet werden. Die zwei andern Eisen: Stahl und Schmiedeeisen werden aus dem Roheisen durch einen Entkohlungsprozeß gewonnen. Das Schmiedeeisen wurde früher entweder in offenen Herden (beim Frischprozeß) unter Luftzutritt oder (beim Puddelprozeß) in Flamm-

öfen unter Umrühren geschmolzen, wobei Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Silicium oxydiert werden. Die Schlacke wird von der erkalteten Masse schließlich mechanisch (durch Walzen, Hämmern etc.) getrennt. Zu diesen beiden älteren Verfahren ist seit Jahren das hervorragendste Frischverfahren hinzugetreten, der sog. Bessmerprozeß. Bei diesem wird das geschmolzene Roheisen in birnförmigen Gefäßen, sog. Konvertern, der oxydierenden Wirkung eingblasener Luft ausgesetzt und dann durch Neigen der „Birne“ das Schmiedeeisen ausgegossen. Bei diesem Bessmerprozeß wird aber der Phosphor nicht verbrannt und dadurch „kaltbrüchiges“ Eisen erzeugt. Durch Ausfüttern der Birne mit einem basischen Futter (Kalk bezw. Dolomit) und Zugabe von Kalk als basischem Zuschlag gelingt die Entphosphorung (Thomasprozeß, basischer Bessmerprozeß). Der Phosphor tritt hierbei oxydiert an Kalk unter Bildung von „vierbasischem“ Calciumphosphat $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, welches den charakterisierten Bestandteil der als wertvolles Düngemittel benutzten Thomaschlacke bildet.

Wie der Stahl, welcher in seinem Kohlenstoffgehalt zwischen Roheisen und Schmiedeeisen steht, bereitet wird, ergibt sich nun aus dem Gesagten von selbst: entweder durch eine partielle Entkohlung des Roheisens oder eine Verarbeitung des Schmiedeeisens (Stabeisens) mit Roheisen oder durch Kohlung des Schmiedeeisens. Die Details betreffend soll nur noch angeführt werden, daß das beim Bessmerprozeß erhaltene Eisen technisch verwertbare Eigenschaften erst nach seiner Überführung in Stahl erhält. Es geschieht dieses entweder durch Kohlung oder dadurch, daß das Eisen mit Spiegeleisen (manganhaltigem Roheisen) in den geeigneten Mengenverhältnissen verschmolzen wird. Nun wird nach dem Neigen der Birne ausgegossen.

Das Schmiedeeisen (Stabeisen) enthält 0,1—0,6% Kohlenstoff, das Roheisen 3—6%, der Stahl 0,8—1,8%. Durch diese Zwischenstellung erhält der Stahl die Eigenschaft der Schmelzbarkeit (analog dem Roheisen) und der Schweißbarkeit (analog dem Schmiedeeisen). Das Gußeisen (spez. Gew. gegen 7,1) schmilzt gegen 1200°, das Schmiedeeisen (spez. Gew. 7,6—7,7) schmilzt bei 1900—2120°, der Stahl (spez. Gew. 7,5—8,0) schmilzt bei 1700—1900°; die Unterscheidungen des Stahls in verschiedene Sorten (Uchatiusstahl, Damaststahl usw.) richten sich theils nach der Bereitung, theils nach der Zusammensetzung.

Reines Eisen kann auch durch Reduktion von Eisenoxyd oder oxalsaurem Eisen im Wasserstoffstrome erhalten werden (arzneilich angewendetes Ferrum reductum). — Das Eisen wird vom Magnete angezogen; es löst sich in Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure auf zu Chlorür, Nitrat, Sulfat. Die Eisenoxydulsalze leiten sich vom Eisenoxydul FeO ab, die Eisenoxydsalze vom Eisenoxyd Fe_2O_3 . Außerdem gibt es noch eisensaure Salze (z. B. K_2FeO_4 Kaliumferrat), denen das im freien Zustande nicht bekannte (den Verbindungen SO_3 , CrO_3 usw. entsprechende) Oxyd FeO_3 zu Grunde liegt. Durch Oxydation (mit Salpetersäure, Chlor u.) gehen die Oxydulsalze in Oxydsalze und durch Reduktion (mit naszierendem Wasserstoff, schwefliger Säure, Zinnchlorür u.) letztere in erstere über. Für die Oxydulsalze ist charakteristisch, daß sie mit Ferrichantalium einen blauen Niederschlag (Turnbullsblau) geben, und für die Oxydsalze ist charakteristisch die rote Lösung mit Rhodansalzen (Eisenrhodanidbildung). In den Oxydulverbindungen tritt das Eisen zweiwertig, in den Oxydverbindungen dreiwertig auf. Für die Dreiwertigkeit des Eisens in

den Drydsalzen spricht die Dampfdichte des Eisenchlorids, dem die Formel FeCl_3 zukommt. Speziell ist folgendes hervorzuheben.

Das Schwefeleisen FeS entsteht beim Verschmelzen von Eisen mit Schwefel; es dient zur Schwefelwasserstoffbereitung. — Das Ferrosulfat (Eisenbitriol) FeSO_4 kristallisiert mit 7 Mol. Wasser (vergl. Magnesium); im großen wird der rohe Bitriol durch freiwillige Oxydation des gerösteten Eisenkiesels an der Luft, Auslaugen usw. gewonnen. — Das aus reinem Eisenoxydsalz mit Alkalilauge unter Luftabschluß ausgeschiedene Eisenoxydhydrat Fe(OH)_2 ist ein Reagens auf Sauerstoff, durch den es oxydiert wird. — Das wasserfreie Eisenchlorid FeCl_3 entsteht beim Erhitzen von Eisen im Chlorstrom, das wasserhaltige $\text{FeCl}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ beim Eindampfen der durch Salpetersäure oder Chlor oxydierten Chlorürlösung: $3 \text{FeCl}_2 + 3 \text{HCl} + \text{HNO}_3 = 3 \text{FeCl}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{NO}$. — Durch Ammoniak und Alkalilauge entsteht in Eisenoxydlösungen ein brauner Niederschlag von Eisenoxydhydrat Fe(OH)_2 .

Aluminium. Während das Bor (vergl. Bor) zu den Metalloiden gehört, gehört das Aluminium zu den Metallen und zwar zu den sog. Erdmetallen, von denen die bekanntesten Aluminium, Gallium, Indium, Thallium, die am wenigst untersuchten die übrigen in der Reihe des Systems stehenden sind. Zum Unterschied von Gallium, Indium und Thallium (welche auch als besondere Galliumgruppe unterschieden werden) bildet das Aluminium ausschließlich Verbindungen, in denen es dreiwertig fungiert.

Das Aluminium findet sich in der Natur nur in Verbindungen und zwar vorwiegend als Silikat bezw. Doppelsilikat vor: Feldspat, Glimmer, Ton, Kaolin. Kristallisierte Oxyde sind Rubin, Korund und Saphir; auch der Smirgel

ist kristallisierte Tonerde. Tonerdehydrat (mit Eisenoxyd) ist der Bauxit, Natriumaluminiumfluorid der Kryolith (vergl. Soda). — Die Gewinnung des Aluminiums geschah früher durch Einwirkung von Natrium auf Chloraluminium oder das Doppelsalz $\text{AlCl}_3, 3 \text{NaCl}$ unter Anwendung von Kryolith als Flußmittel oder nach anderer zum Teil auf demselben Prinzip beruhender Methode. Diese Verfahren sind nun durch die elektrolytische Gewinnung des Aluminiums ganz verdrängt, namentlich seitdem man von den sauerstoffhaltigen Aluminiumverbindungen (Tonerde etc.) ausgeht, die bei Gegenwart von Kohle sowohl der schmelzenden wie zerlegenden Wirkung des Stromes ausgesetzt werden. Der Sauerstoff verbindet sich dabei mit dem Kohlenstoff zu Kohlenoxyd, welches entweicht. Ist gleichzeitig Kupfer zugegen, welches sich mit dem Aluminium legieren kann, so entsteht die sog. Aluminiumbronze, die sich durch große Festigkeit auszeichnet. — Eine Legierung von Kupfer, Zink und Aluminium ist das Aluminiummessing, eine Legierung von Aluminium und Gußstahl das Stahlaluminium.

Das Aluminium ist ein sehr leichtes (spez. Gew. 2,6) silberweißes, bei 700° schmelzendes, luftbeständiges Metall, welches in der letzten Zeit dadurch weitere hervorragende Bedeutung als nur zur Fabrikation von Luxus- und Gebrauchsgegenständen erlangt hat, daß es als Reduktionsmittel bei der Metallgewinnung und zur Erzeugung hoher Temperaturen für Schweißzwecke mit größtem Vorteil angewendet werden kann. Chrom und Mangan, zwei in der Stahl- bzw. Kupferindustrie in ausgedehnter Weise benutzte Metalle, werden heute als sog. aluminogenetische Metalle gewonnen. Umgekehrt kann die bei solchen Reduktionen auftretende Wärmemenge zur Erzeugung hoher Temperaturen für Schweißzwecke benutzt werden. Unter

dem Namen Thermit kommt hierfür eine Mischung von Metalloxyden (Eisenoxyd, Braunstein) mit Aluminium in den Handel. Die bei den genannten Reaktionen abfallende Schlacke von geschmolzenem Aluminiumoxyd findet als Schleifmittel unter dem Namen Korubin Verwendung. — Das Aluminium ist in verdünnter Schwefelsäure und in Salpetersäure sehr schwer löslich, in Salzsäure aber leicht löslich. Auch in Alkalilauge löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf: $2 \text{ Al} + 2 \text{ KOH} + 2 \text{ H}_2\text{O} = 2 \text{ KAlO}_2 + 3 \text{ H}_2$. Die entstehende Verbindung ist ein Aluminat; solche Aluminate entstehen auch beim Lösen von Tonerdehydrat in Alkalilauge: $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{KOH} = \text{KAlO}_2 + 2 \text{ H}_2\text{O}$; sie leiten sich theils von dem normalen $\text{Al}(\text{OH})_3$ ab (z. B. $\text{Al}(\text{OK})_3$), theils von dem wasserärmern Hydrat $\text{AlO} \cdot \text{OH} = \text{AlO}_2\text{H}$. Durch Kohlensäure werden die Aluminate zerlegt (vergl. Kryolithsoda). Natürlich vorkommende Aluminate sind Spinell $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Mg}$, Garnit $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Zn}$, Pleonast $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Fe}$, Chrysoberyll $\text{Al}_2\text{O}_4\text{Be}$. — Durch Ammoniak und Alkalilauge werden die Aluminiumsalze gefällt (unter Bildung von $\text{Al}[\text{OH}]_3$); der Niederschlag ist in Alkalilauge löslich, in Ammoniak unlöslich. U. a. ist dieses eine charakteristische Reaktion auf Aluminium. Für die Dreiwertigkeit des Aluminiums spricht die Dampfdichte des Chlorids, dem die Formel AlCl_3 zukommt. Im speziellen gilt von den Aluminiumverbindungen folgendes.

Das gallertartig (z. B. durch Erhitzen des Aluminiumacetats usw.) ausgeschiedene Aluminiumoxydhydrat $\text{Al}(\text{OH})_3$ verbindet sich mit vielen Farbstoffen zu „Lacken“, eine zur Fixierung der Farben technisch angewendete Eigenschaft. Als Nebenprodukt entsteht Tonerdehydrat bei der Bereitung der Kryolithsoda. — Das wasserfreie Aluminiumchlorid AlCl_3 wird durch Erhitzen von Aluminium-

oxyd und Kohle oder von metallischem Aluminium im Chlorstrom erhalten. — Der gewöhnliche Alaun ist die Doppelverbindung $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$. Alaun wird bereitet durch Erhitzen von Alaunstein $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2$, $2 \text{Al}(\text{OH})_3$, Auslaugen usw. oder durch Rösten von Alaunschiefer (einem eisenkieshaltigen Aluminiumsilikat), wobei durch die Oxydation des Eisenkieses ($\text{FeS}_2 + 7 \text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$) eine Aufschließung des Tonerde-silikats erfolgt $\text{Al}_2[\text{SiO}_3]_3 + 3 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Al}_2[\text{SO}_4]_3 + 3 \text{SiO}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$), nachheriges Auslaugen, Zusatz von Kaliumsulfat usw. oder aus Kryolith, Bauxit und andern tonerdigen Mineralien. Über isomorphe Alaune vergl. Isomorphismus. — Wird die durch Kneten von Ton mit Wasser erhaltene zähe Masse gebrannt, so wird dieselbe fest und feuerbeständig. Auf diesem Prinzip beruht die Fabrikation der Tonwaren, (Ziegel, Töpferwaren, Steinzeug, Fayence, Porzellan), von denen die einen für die Zwecke der Anwendung noch besonders verglast werden. — Ultramarin, welches sich in der Natur als Lasurstein findet, wird durch Erhitzen von Ton, Soda oder Natriumsulfat, Schwefel und Holzkohle bei Luftabschluß zunächst als grünes Ultramarin gewonnen, welches dann beim Erhitzen mit Schwefel unter Luftzutritt in das blaue Ultramarin übergeht. Das Ultramarin ist eine Verbindung von Aluminiumsilikat mit Natriumsulfiden (und vielleicht Hyposulfid). Eine einheitliche Konstitutionsformel läßt sich nicht aufstellen. — Weißes, gelbes, rotes Ultramarin entstehen fast nach derselben Methode wie das grüne.

Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran. Die Zusammengehörigkeit dieser vier Elemente mit dem Schwefel, wie sie das Periodische System zeigt, äußert sich besonders in den höchsten Sauerstoffverbindungen: SO_3 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 und UO_3 . Die diesen Säureanhydriden

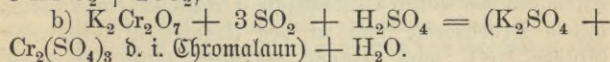
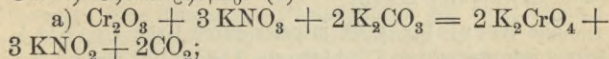
entsprechenden Salze sind ähnlich konstituiert. Das hervorragendste Element ist das Chrom. Von den andern Elementen ist nur wenig zu berücksichtigen.

Das Chrom (in den Oxydul- und Oxydverbindungen wertig wie das Eisen, in den höheren Oxyden wertig wie der Schwefel) findet sich in der Natur nur vererzt und zwar hauptsächlich als Chromeisenstein Cr_2O_3 , FeO , seltener als Rotbleierz PbCrO_4 . Der Chromeisenstein, bezw. das aus ihm dargestellte Kaliumdichromat ist das ausschließliche Material zur Darstellung des Chroms und der Chromverbindungen.

Das Chrom kann entweder durch Reduktion des Chromoxyds Cr_2O_3 mit Kohle oder Aluminium oder in nicht näher anzugebender Weise elektrolytisch oder durch Einwirkung von Natrium (oder Zink) auf Chromchlorid gewonnen werden. Aus der Zinkmischung wird es dann (der Regel entsprechend) beim Auflösen des Zinks in einer das Chrom nicht angreifenden Säure (Salpetersäure) als metallglänzendes, graues, kristallinisches Pulver erhalten. Technisch wichtig ist das aluminogenetische Chrom (s. Aluminium). Das metallische Chrom (spez. Gew. 6,8) ist so hart, daß es Glas schneidet; es löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung auf.

Die Verbindungen des Chroms mit Sauerstoff sind das Chromoxydulhydrat $\text{Cr}(\text{OH})_2$, das Chromoxyd Cr_2O_3 und die Chromsäure CrO_3 . Chromoxydulverbindungen (Chromoverbindungen) entstehen bei der Reduktion der Chromoxydverbindungen mit Wasserstoff und gehen umgekehrt durch Sauerstoffaufnahme leicht wieder in die andern zurück. Die durch naszierenden Wasserstoff reduzierte Chromchloridlösung dient als Reagens auf Sauerstoff, durch den die blaue Färbung in grün über-

geht. Die Chromoxydverbindungen sind u. a. dadurch charakterisiert, daß durch Alkalilauge grünes in Alkali unlösliches, in Ammoniak mit violetter Farbe lösliches Chromoxydhydrat $\text{Cr}(\text{OH})_3$ gefällt wird und daß durch Verschmelzen mit Salpeter und Soda eine gelbe Schmelze von chromsaurem Kalium bezw. Natrium entsteht (a); umgekehrt liefern die chromsauren Salze in saurer Lösung bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln (z. B. schwefliger Säure) Chromoxydsalze (b):



Speziell ist noch folgendes zu erwähnen:

Das Kaliumbichromat $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, welches das Kaliumsalz der Dichromsäure $\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ist (vergl. Pyroschwefelsäure), wird im großen durch Glühen des gepulverten Chromeisensteins mit Kalk und Pottasche bei Luftzutritt (Bildung von K_2CrO_4), Auslaugen und Versetzen mit so viel Schwefelsäure, als zur Bildung von Bichromat erforderlich ist, gewonnen: $2 \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$. Das Kaliumbichromat kristallisiert in großen roten Kristallen aus. — Durch Destillation von Bichromat mit Kochsalz (oder einem andern Chlorid) und Schwefelsäure entsteht ein rotes Destillat von Chromoxychlorid CrO_2Cl_2 ; durch Fällen der Lösung des Bichromats mit Bleiacetat entsteht Bleichromat PbCrO_4 als gelber Niederschlag (Chromgelb), welcher beim Erwärmen mit wenig Kalilauge rot wird (Chromrot); versetzt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Bichromatlösung mit wenig Wasserstoffsuperoxyd, so wird sie unter Bildung von Überchromsäure HCrO_4 blau. — Durch Zugabe der notwendigen Menge Kalilauge oder

Pottasche zum Dichromat, Auskristallisieren usw. erhält man das unmittelbar aus dem Chromeisenstein erhältliche gelbe Salz K_2CrO_4 .

Phosphormolybdänsäure $10 MoO_2, H_3PO_4$ und die entsprechende Phosphorwolframsäure dienen als Reagentien auf die sog. Alkaloide (vergl. Organische Chemie). Molybdänsaures Ammoniak $(NH_4)_2MoO_4$ wird zur Erkennung und Bestimmung der Phosphorsäure (und Arsen Säure) benutzt.

Die Uransalze, z. B. salpetersaures Uran $U_2(NO_3)_2$, leiten sich von einem Drydhydrate $UO_2(OH)_2$ ab; die in diesem Drydhydrate und in den Uransalzen auftretende Gruppe UO_2 wird Uranyl genannt. (Vgl. Antimon bezw. Antimonyl.)

Radium. An den Uranerzen (Pechblende usw.), dem Uranmetall und verschiedenen aus den erdtern erhaltenen Verbindungen hat man die Eigenschaft beobachtet, daß sie beeinflussend auf die photographische Platte wirken, so daß sich diese entwickeln läßt, ferner daß sie die Luft elektrisch leitend machen und in verschiedenen Substanzen Phosphoreszenz erregen, so z. B. Baryumplatincyänür zum Leuchten bringen. Als Träger dieser Eigenschaften wurden zunächst drei bestimmte aktive Stoffe angesehen, denen man die Natur chemischer Elemente zuschrieb, welche die chemischen Eigenschaften bekannter Elemente, vor allem des Baryums, Wismuts, Thors haben, ohne mit ihnen identisch zu sein. Es sind das Radium mit seiner baryumähnlichen, das Polonium mit seiner wismutähnlichen und das Aktinium mit seiner thorähnlichen Natur. Sie bezw. ihre Salze wurden nach den für die gewöhnlichen Elemente bezw. deren Salze geltenden Methoden gewonnen. Es scheint, daß aber auch von noch andern Elementen aktive Gegenstände existieren. Am untersuchtsten ist das aktive Baryum oder Radium (Atomgewicht S. 16), nach dem dann auch die Aktivität aller andern Stoffe nur als Radioaktivität bezeichnet wird, ohne daß hiermit ein abschließendes Urteil gefällt sein soll. Man spricht also von radioaktivem Wismut, Blei usw. Radioaktive Substanz ist auf der Erde sehr verbreitet.

Nach dem Atomgewicht steht das Radium im Periodischen

System in derselben Reihe wie Thorium und Uran, an deren Mineralien das Vorkommen der radioaktiven Stoffe auch gebunden ist, und in derselben Gruppe wie die Erdalkalimetalle. Die Radiumsalze geben eine rote Flammenfärbung, phosphoreszieren und geben sowohl im festen (s. u.) wie gelösten Zustande kontinuierlich ein Gas ab. Solches aus wässrigen Lösungen entwickeltes Gas besteht aus Wasserstoff, Sauerstoff und Helium. Was die Entwicklung der beiden ersten Gase angeht, kann man somit von einer Art Elektrolyse des Wassers durch Radiumsalze sprechen. Auch entwickelt das Radiumbromid fortwährend Wärme, so daß die Temperatur der Radiumpräparate die der Umgebung übersteigt. Eine Lösung von Radiumbromid gibt unter Bildung von Radiumhydroxyd und unter Ozonisierung der Luft langsam Brom ab; als sekundäres Erzeugnis tritt dabei unterbromigsäures Salz auf. Das Radium und die radioaktiven Stoffe haben die weitere Eigenschaft, die gewöhnlichen Metalle und ihre Salze, aber auch nicht verwandte Stoffe durch Kontakt mit ihnen zu aktivieren; allein diese induzierte Energie geht nach und nach verloren im Gegensatz zu der natürlichen, die anscheinend unerschöpflich ist und sich nach einer vorübergehenden Verminderung wieder erholt. Die den radioaktiven Stoffen zukommenden Wirkungen kommen teilweise dadurch zustande, daß erstere Strahlen ausenden, die als Uranstrahlen oder als Becquerelstrahlen (nach dem ersten Beobachter so genannt) bezeichnet werden und die teils den Kathodenstrahlen, teils den Röntgenstrahlen gleichen. So zeigen die sehr wirksamen radioaktiven Substanzen auch physiologische Wirkungen, indem z. B. durch eine längere Bestrahlung der Haut diese entzündet wird, das Chlorophyll aus bestrahlten Pflanzenteilen verschwindet und Samen ihre Keimfähigkeit verlieren können. — Außer Strahlen senden die radioaktiven Substanzen auch noch gasförmige Materie, die Emanation, aus, die ähnliche Wirkung wie die Strahlen hat. Der Übergang der Emanation an andere Körper bewirkt deren (induzierte) Aktivität. Die Emanation findet sich in der atmosphärischen Luft und in den natürlichen Wässern vor. — Die Emanation betrachtet man als ein Zerfallprodukt, das aber selbst wieder bis zu einem Endprodukte zerfällt. Letzteres ist bei der Radiumemanation das Helium.

Mangan (wertig wie das Chrom). Das Mangan gehört in mancher Hinsicht zur Eisengruppe; in mancher Hinsicht bezüglich der höheren Sauerstoffverbindungen ist es aber mit dem Chlor und Chrom am meisten vergleichbar;

es gehört nach dem Periodischen System zur Nebengruppe des Chlors.

Das Mangan findet sich in der Natur nur im gebundenen Zustande in den sog. Manganerzen und als Nebenbestandteil vieler Mineralien (in Begleitung des Eisens) sowie in vielen namentlich eisenhaltigen Mineralwässern. Auch in Pflanzen (Weizen, Roggen, Reis, Gerste, Thee) und in dem Organismus der Tiere (den Haaren, Knochen, dem Blut, der Milch) ist Mangan nachgewiesen worden; es liegt hier ein ähnlicher Kreislauf des Mangans von der Ackerfrume bis in den Tierkörper vor, wie ihn das Calciumphosphat zeigt. Die wichtigsten Manganerze sind: Braunstein (Pyrolusit, Weichmanganerz) MnO_2 , Hausmannit (Schwarz-manganerz) Mn_3O_4 , Braunit Mn_2O_3 , Manganit (Graumanganerz, Graubraunstein) $Mn_2O_3 \cdot H_2O$, ferner Psilomelan (Hartmanganerz), Polianit und Wad, welche superoxyd (MnO_2)-haltig sind, Manganspat ($MnCO_3$) und Mangankiesel (Mangan-silikate).

Die Gewinnung des Mangans kann entweder durch Reduktion der Oxide mit Kohle mit unwesentlichen Abänderungen oder durch Erhitzen von Fluormangan (aus $MnCO_3$ und HFl) mit Natrium oder durch Elektrolyse einer konzentrierten Manganchlorürlösung, der leicht schmelzbaren Doppelchloride $MnCl_2 \cdot 2 KCl$ und $MnCl_2 \cdot 2 NaCl$ oder in sonst nicht näher zu erwähnender Art geschehen. Technisch wichtig ist nur das aluminogenetische Mangan (s. Aluminium).

Das Mangan ist ein grauweißes (nach Deville rötlichweißes wismutähnliches) Metall, welches vom Magneten nicht angezogen wird und das spez. Gew. 7,2 (die Angaben sind verschieden) hat. Das aluminogenetische Mangan läuft an feuchter Luft nur nach längerem Liegen etwas an.

Mit Sauerstoff verbindet sich das Mangan in verschiedenen Verhältnissen. Mit zunehmendem Sauerstoffgehalt nimmt der basische Charakter des Oxyds ab, der saure dagegen zu; das Manganoxydul ist demnach die stärkste Base; die höheren Sauerstoffverbindungen MnO_3 und Mn_2O_7 , welche zwar im freien Zustande nicht bekannt sind, sind die hypothetischen Anhydride der Mangansäure und Übermangansäure. Das Superoxyd MnO_2 zeigt sowohl die Eigenschaft eines säurebildenden wie eines basischen Oxyds. Außer dem Manganoxydul MnO entwickeln alle übrigen Oxyde (und die Salze der betr. Säuren) beim Erwärmen mit Salzsäure Chlor. Die beständigen Oxyde sind MnO (Manganoxydul), Mn_3O_4 (Manganoxyduloxyd), Mn_2O_3 (Manganoxyd), MnO_2 (Mangansuperoxyd), in denen das Sauerstoffverhältnis vorschreitet in der Art $MnO_1 : MnO_{1\frac{1}{3}} : MnO_{1\frac{1}{2}} : MnO_2$. Die Manganoxydulsalze sind die bekanntesten und beständigsten Mangansalze. Sie sind im wasserhaltigen Zustande rötlich, im wasserfreien farblos. Zur Bereitung der Mangansalze dient besonders das Mangankarbonat als Ausgangsmaterial, welches durch Fällung des Mangansulfats $MnSO_4$ mit Natrium(bi)carbonat erhalten wird. Das Mangansulfat seinerseits wird durch Erhitzen von Braunstein mit Schwefelsäure $2 MnO_2 + 2 H_2SO_4 = 2 MnSO_4 + 2 H_2O + O_2$, Ausfällen des Eisens mit kohlensaurem Mangan ($Fe_2[SO_4]_3 + 3 MnCO_3 + 3 H_2O = 2 Fe[OH]_3 + MnSO_4 + 3 CO_2$) usw. erhalten. Für die Mangansalze ist u. a. charakteristisch, daß sie durch Schwefelammonium unter Bildung fleischfarbenen Schwefelmangans MnS gefällt werden, daß der durch Natronlauge entstehende Niederschlag (von $Mn[OH]_2$) an der Luft (leichter nach Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd) braunschwarz wird (unter Bildung von MnO_2) und daß sie mit Salpeter und Soda eine grüne

Schmelze geben (unter Bildung von manganfaurem Kalium K_2MnO_4 bezw. Natrium). Speziell ist über die Mangan-
salze nichts Besonderes mehr zu erwähnen.

Eine Verbindung von Mangansuperoxyd mit Kalk ent-
steht bei der technischen Regenerierung des Braunsteins
aus der Manganchlorürlauge von der Chlorgasbereitung.
Da die Lauge das verhältnismäßig wertvolle Mangan des
angewendeten Braunsteins enthält, so wird dieselbe in der
Art auf Braunstein zum Zwecke der Chlorbereitung ver-
arbeitet, daß man sie mit Kalk und Luft behandelt, wo-
durch das zur Chlorgasbereitung geeignete Calciummanganit
 $Mn_2O \cdot CaO$ erhalten wird (Weldon's Verfahren).

Das übermanganfaure Kalium, Kaliumper-
manganat, $KMnO_4$ wird durch Zerlegen des mangan-
fauren Kaliums durch Kohlenensäure, Trennung vom Nieder-
schlag, Eindampfen usw. im großen gewonnen: $3 K_2MnO_4$
 $+ 2 CO_2 + H_2O = 2 KMnO_4 + MnO_2 \cdot H_2O +$
 $2 K_2CO_3$. Das manganfaure Kalium wird wieder durch
Schmelzen von Braunstein mit Alkali unter Zusatz eines
Oxydationsmittels (meist chlorsauren Kaliums) gewonnen:
 $3 MnO_2 + 6 KOH + KClO_3 = 3 K_2MnO_4 + KCl +$
 $3 H_2O$. Das in großen tiefroten Prismen kristallisierende
Kaliumpermanganat ist ein energisches Oxydationsmittel.
Auf der Haut usw. erzeugte Flecken werden rasch durch
schweflige Säure entfernt.

Platinmetalle. Als Platinmetalle werden Platin und
seine im Platinerz im gediegenen Zustande auftretenden
Begleiter Ruthenium, Rhodium, Palladium, Os-
mium und Iridium bezeichnet. Ruthenium (spez. Ge-
wicht 12,26), Rhodium (spez. Gew. 12,1) und Palladium
(spez. Gew. 11,8) bilden die sog. leichten Platinmetalle,
die übrigen (Os = 22,4; Ir = 22,28, Pt = 21,4 spez.
Gewicht) die schweren. In ihrem chemischen und physi-

kalischen Charakter entsprechen die Platinmetalle ziemlich den in der betreffenden Reihe des Systems über ihnen stehenden Metallen Eisen, Nickel und Kobalt. Osmium und Ruthenium bilden Oxide der Formel OsO_3 und RuO_3 (Osmiumsäure-, Rutheniumsäureanhydrid), welche sich mit Basen zu Salzen vereinigen. Iridium und Rhodium bilden die (den Manganoxiden entsprechenden) Oxide IrO (RhO), Ir_2O_3 (Rh_2O_3), IrO_2 (RhO_2). Platin und Palladium bilden zwei Reihen von Salzen: die Oxidul- und Oxidverbindungen; in den erstern ist das Metall zweiwertig (PdCl_2), in den letztern vierwertig (PtCl_4). Die Platinmetalle haben den Charakter edler Metalle, indem aus ihren Verbindungen die Metalle verhältnismäßig sehr leicht (oft schon beim Glühen) erhalten werden können. Für die Platinmetalle ist charakteristisch, daß die dem Platinchlorid PtCl_4 entsprechend zusammengesetzten Chloride mit den Chloralkalien entsprechend zusammengesetzte komplexe Salze (z. B. PtCl_6K_2) geben, die zufolge ihrer verschiedenen Löslichkeit zur Trennung verwertet werden. Solche Salze sind von eigentümlichen Metallchloridchlorwasserstoffsäuren z. B. PtCl_6H_9 (Platinchloridchlorwasserstoffsäure) abzuleiten, in denen das Edelmetall als Anionbestandteil vorhanden ist. — Die Gewinnung der Platinmetalle aus dem Platinerz beginnt damit, daß dem gewaschenen Platinerz mit schwachem Königswasser zuerst das Gold, mit starkem dann das Platin, Palladium, Rhodium, Ruthenium, Iridium entzogen wird, wobei Osmium-Iridium und Platin-Iridium zurückbleiben. Daran schließt sich dann die Verarbeitung der Lösung und des Platinrückstandes an, worauf nicht weiter eingegangen werden soll. Kolloidale Lösungen von Platin, Palladium und Iridium sind bei der Kathodenzerstäubung aus Drähten jener Metalle im elektrischen Lichtbogen unter Wasser er-

halten worden (vergl. Silber). — Das Palladium hat die Eigenschaft, Wasserstoff zu absorbieren (vergl. Wasserstoff). — Das durch Glühen von Platinsalmiak $\text{PtCl}_6(\text{NH}_4)_2$ erhaltene Platin heißt Platinschwamm; das durch Reduktion der Platinchloridlösung (PtCl_4) etwa mit Eisenvitriol ausgeschiedene Platinpulver, welches ein energischer Sauerstoffüberträger ist, wird Platinmohr genannt.

Anhang.

Spektralanalyse. Die Spektralanalyse stützt sich darauf, daß glühende Gase oder Dämpfe (also nicht die zur Glut erhitzten festen Körper) Licht von bestimmter Brechbarkeit anstrahlen und daher Spektra geben, welche aus einzelnen hellen Linien bestehen. Ähnliches zeigen auch die Dämpfe der Alkalisalze, Erdalkalisalze usw., bei welchen das Spektrum der einzelnen Metalle nach Farbe und Lage der Linien charakteristisch ist. Auf diese Weise hat man in der Spektralanalyse ein sehr empfindliches Hilfsmittel, Metalle, die in Gaszustand versetzt werden können, sei es in der nicht leuchtenden Bunsenflamme oder gar unter Benutzung des elektrischen Funkens nebeneinander zu erkennen.

Die Bunsensche Flamme. Während gewöhnliche Flammen einen glühenden äußern Mantel, in dem eine durchgehends unvollständige und nur an ihrem Rande vollständige Verbrennung stattfindet, und einen innern dunkeln Teil von unverbrannten Gasen meist erkennen lassen, wird bei dem Bunsenschen Brenner durch die an den untern Öffnungen einströmende Luft eine vollständige

Verbrennung erzielt. Dadurch ist die Flamme nichtleuchtend geworden und andererseits hat sie eine bedeutend höhere Temperatur erhalten. Über die verschiedenartige Benutzung der Bunsenschen Flamme zur Vorprüfung muß auf die speziellen Werke analytischen Inhalts verwiesen werden.

Qualitative Analyse. Die qualitative Analyse d. h. derjenige Teil der analytischen Chemie, welcher sich mit der Ermittlung der Zusammensetzung der Substanzen ohne Rücksicht auf die gewichtlichen Verhältnisse befaßt, beruht auf einer geschickten Kombination der für einzelne Elemente und deren Verbindungen gleichbleibenden Reaktionen mit denen für jedes einzelne Element und deren Verbindungen charakteristischen. Demnach werden in der qualitativen Analyse die Elemente zunächst nach Gruppen unterschieden, die ihrerseits wieder in Untergruppen geteilt werden können. Es haben solche Gruppen und Untergruppen aber nichts mit den früher auf Grund des Periodischen Systems oder anderer Analogie zusammengestellten gemeinsam.

Die qualitative Analyse unterscheidet zunächst Metalle und Metalloide. Für die erstern ist charakteristisch das Verhalten gegen Schwefelwasserstoff und zwar werden durch Schwefelwasserstoff gefällt als Schwefelmetalle*):

a) aus saurer Lösung (nicht aber aus alkalischer): As, Sb, Sn,

b) aus saurer und alkalischer Lösung: Hg, Ag, Cu, Cd, Bi, Pb,

c) aus alkalischer Lösung (nicht aber aus saurer): Zn, Fe, Mn, Ni, Co,

*) Bei der Analyse spricht man von der Fällung der Elemente durch dieses oder jenes Reagens (Cu durch H_2S u. c.). Es soll dieses aber heißen, daß die Elemente aus ihren Verbindungen durch das betreffende Reagens in einer bei der Analyse in Betracht zu ziehenden Verbindungsform (oder je nach der Natur des Reagens im freien Zustande) ausgeschieden werden.

d) weder aus saurer noch alkalischer Lösung: Al, Cr, Ba, Sr, Ca, Mg, K, Na, Li.

Dagegen werden die Elemente Al und Cr schon durch Alkalien und deren Carbonate und Sulfide als Drydhydrate gefällt; die Elemente Ba, Sr, Ca, welche durch Ammoniak nicht gefällt werden und deren Drydhydrate in Wasser löslich sind, werden durch Alkalicarbonate als Carbonate und durch Phosphate als Phosphate gefällt. Das Magnesium wird durch Alkalicarbonate und -phosphate gleichfalls gefällt. Das Drydhydrat ist aber in Wasser unlöslich; Ammoniak fällt die Magnesiumsalze bei Gegenwart von Ammoniaksalzen (!) nicht. Die Alkalien werden weder durch ein Phosphat noch durch ein Carbonat gefällt. (Vergl. hierzu Lithium.)

Sind nun die Elemente der einzelnen Gruppen gefällt, so handelt es sich um die Trennung derselben innerhalb der Gruppe. Das Studium der qualitativen Eigenschaften zeigt, daß auch jedes einzelne Element etwas Eigenartiges hat, was es von den andern Elementen derselben Gruppe unterscheidet. Da die Metalle noch in verschiedenen Verbindungsformen (z. B. in mehreren Drydationsstufen) auftreten können, so hat auch hierauf die qualitative Analyse Rücksicht zu nehmen.

Die Metalloide sind diejenigen Elemente (in der analytischen Chemie!), welche Säuren bilden und die die Eigenschaften der obigen Metalle nicht besitzen. Während bei der qualitativen Untersuchung auf Metalle fast stets eine Trennung vorgenommen wird, wird dieselbe bei der Untersuchung auf Säuren fast nie ausgeführt. — Für die Säuren gibt es hauptsächlich zwei Orientierungsreagentien:

a) Chlorbarium, durch welches aus neutraler Lösung gefällt werden: Kohlensäure, Schwefelsäure, Chromsäure usw.,

b) salpetersaures Silber, durch welches aus mit Salpetersäure angesäuerter Lösung gefällt werden: Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure usw.

Endlich werden weder durch Chlorbaryum noch durch salpetersaures Silber gefällt: Salpetersäure, Chlorsäure, Essigsäure.

Dann aber gibt es für jede einzelne Säure charakteristische Reaktionen.

Bei der qualitativen Analyse kommt auch noch das Äußere der Substanz in Betracht: Farbe, Geruch, Löslichkeit, Verhalten beim Erhitzen usw., wodurch sehr wertvolle Anhaltspunkte sehr häufig gegeben werden. Die letztern Prüfungen werden unter dem Namen Vorprüfung zusammengefaßt.

Alphabetisches Register.

- Affinität 32.
 Aftinium 162.
 Alabafter 135.
 Alaun 159.
 Alaune f. Ifomorphismus.
 Alaunfchiefer 159.
 Alaunftein 159.
 Alkalimetafle 126.
 Allotropie 13.
 Aluminate 122. 158.
 Aluminium 156.
 Aluminiumbronce 157.
 Aluminiumchlorid 158.
 Alumintummeffing 157.
 Alumintumoxydhydrat 158.
 Amalgame 144.
 Ammoniat 92.
 Ammoniaffalze 95.
 Ammontum 96.
 " " kohlenfaur. 96.
 " " molybdäns. 162.
 " " fchwefelfaur. 96.
 Ammontumhydrofulfid. 97.
 Ammoniumfalze 96.
 Ammoniumfulffhydrat 97.
 Analyse, qualitative 169.
 Anthracit 113.
 Antichlor 89.
 Antimon 102.
 Antimonige Säure 105.
 Antimonfäure 105.
 Antimonwafferftoff 105.
 Antimonbl 107.
 Apatit 102.
 Äquivalentgewicht 37.
 Argentan 140.
 Argon 67.
 Arfen 102.
 Arfeniate 107.
 Arfenige Säure 106.
 Arfenit 106.
 Arfenite 107.
 Arfenwafferftoff 105.
- Afbest 139.
 Atom 18. 20.
 Atomgewicht 19. 20.
 Atomgewichtsbefimmung 21.
 Atomverfettung 37.
 Atomvolumen 36.
 Atomwärme 28.
 Äthalf 137.
 Kuripigment 102.
 Avogadrofche Hypothefe 23.
 Äzide 92.
 Äzibilität 121.
 Äzoimid 92.
- Barytwaffer 136.
 Baryum 135.
 Baryumfuperoxyd 136.
 Bajen 119.
 Bajität 120.
 Bauxit 157.
 Berlinerblau 118.
 Beryll 139.
 Beryllium 139.
 Befeimerprozeß 154.
 Bitterfalz 141.
 Blattgold 149.
 Blattfilber 147.
 Blaufäure 117.
 Blei 149.
 Bleiglätte 150.
 Bleiglanz 149.
 Bleifarbonat 151.
 Bleioxyd 150.
 Bleifuperoxyd 151.
 Bleiweiß 151.
 Blenden 77.
 Blutlaugenfalz 118.
 Bor 109.
 Borax 111.
 Borfluorwafferftofffäure
 Borfäure 111. [111.
 Bortrioxyd 111.
- Brauneifenftein 153.
 Braunit 164.
 Braunftein 164.
 Brom 68, 71.
 Bromate 76.
 Bromide 47.
 Bromkalium 129.
 Bromfäure 76.
 Bromwafferftofffäure 74
 Bronze 144.
 Bunsenfche Flamme 168.
- Cadmium 139.
 Calcium 135.
 Calciumfarbid 119.
 Carnallit 127.
 Cäffium 126.
 Caftor 127.
 Cement 137.
 Cer 119.
 Chemie 8.
 " Einteilung der 11.
 Chlor 68, 71.
 Chlorammonium 96.
 Chlorate 76.
 Chloride 47.
 Chlorite 76.
 Chlorfalf 75. 138.
 Chlormonoxyd 76.
 Chlornatrium 132.
 Chlorfäure 76.
 Chlorotetroxyd 76.
 Chlortrioxyd 76.
 Chlorwaffer 71.
 Chlorwafferftofffäure 73.
 Chrom 159.
 Chromeifenftein 160.
 Chromgelb 161.
 Chromoxychlorid 161.
 Chromrot 161
 Chryfoberyll 158.
 Chryfeit 67.
 Cöbleftein 135.

- Cyan 117.
 Cyanide 117.
 Cyanwasserstoff 117.

Diamant 113.
 Diamid 91.
 Dischwefelsäure 87.
 Dissoziation, elektr. 40.
 Dithionige Säure 89.
 Dithionjäure 82. 90.
 Dolomit 139.
 Doppelsalze 121.

Eau de Javelle 75.
Eau de Labarague 75.
 Eisen 153.
 Eisenchlorid 156.
 Eisenoxydhydrat 156.
 Eisenoxydulhydrat 156.
 Eisenvitriol 156.
 Elektrolyse 52.
 Elemente 5. 13.
 " aristotetische 5.
 " Gewinnung d. 47.
 " Tafel d. 16.
Energie, Erhaltung d. 9.
Erdalkalimetalle 135.

Fehlingsche Lösung 145.
 Feldspat 156.
 Fermente, anorgan. 33.
 Ferrochankalium 118.
 Ferrochankwasserstoffsäure 118.
Ferrum reductum 155.
 Fliegenstein 102.
Fluor 68. 71.
 Fluorbor 111.
 Fluoride 47.
 Fluorwasserstoffsäure 72.
 Flußsäure 72.
 Formeln, chemische 30.

Gallium 156.
 Galmei 139.
 Gasglühlicht 119.
 Germanium 119.
 Giftmehl 106.
 Gips 135. 138.
 Glanze 77.
 Glas 139.
 Glaserz 146.
 Glaubersalz 132.
 Gleichung, chemische 30.
 Glimmer 156.

Gold 149.
 Goldchlorid 149.
 Goldpurpur 148.
 Goldschwefel 107.
 Grabierwerke 132.
 Graphit 114.
 Graupiesglanz 102.
 Greenockit 139.
 Grundstoffe 6.

Halogene 68.
 Halogenwasserstoffsäuren
 Haloide 47. [68
 Hausmannit 164.
 Helium 67.
 Hirschhorngeist 94.
 Hirschhornsalz 96.
 Höllestein 147.
 Hydrazin 92.
 Hydroperoxyd 65.
 Hydroxylamin 97.
 Hygrol 142.
 Hyperbromate 76.
 Hyperchlorate 76.
 Hyperjodate 76.
 Hypobromite 76.
 Hypochlorite 76.
 Hypojodite 76.

Indikatoren 124.
Indium 156.
Jod 25. 68. 72.
 Jodate 76.
 Jodide 47.
 Jodkalium 120.
 Jodsäure 76.
 Jodtinktur 72.
 Jodwasserstoffsäure 74.
Jridium 166.
 Isomorphismus 29.

Kainit 139.
Kalklauge 129.
Kalkum 126.
 Kaliumbichromat 161.
 " chlorsaures 130.
 " cyansaures 118.
 " kobaltnitrit 153.
 " kohlenensaures 131.
 " permanganat 166.
 " übermanganf. 166.
Kalk, gebrannter 137.
 " geköchter 137.
 " phosphorsaurer 138.
Kalkbrei 137.

Kalkmilch 137.
Kalkwasser 13
Kalomei 145.
Kaolin 156.
Karbide 118.
Karbonate 117.
Karbonylchlorid 115.
Karborundum 119.
Katalyse 33.
Kiese 77.
 Kieselfluorwasserstoffsäure
 Kieselsäure 112. [111.
 Kieserit 139.
 Knallgas 64.
Kobalt 151.
 Kobaltchlorür 152.
 Kobaltoxydhydrat 153.
 Kochsalz 132.
Kohlendioryd 115.
Kohlenoxyd 115.
Kohlensäure 115.
Kohlenstoff 113.
Kollargol 147.
 Kolloidsubstanzen 113.
 Königswasser 101.
 Konstitutionswasser 64.
 Kontaktwirkung 33.
Korubin 158.
Korund 156.
Kreide 135.
 Kristalloidsubstanzen 113.
Kristallwasser 64.
Kryolith 157
Krypton 67.
Kupfer 141.
 Kupferglanz 142.
 Kupferkies 142.
 Kupfernitrid 152.
 Kupferoxyd 146.
 Kupferoxydul 146.
 Kupfervitriol 145.

Lachgas 99.
Leblancscher Sodaprozess
 Legierungen 27. [133.
Lepidolith 127.
Lithium 126.
Lithiumglimmer 127.
Luft, atmosphär. 56. 67.
Luzigas 99.

Magnesia alba 140.
 " gebrannte 140.
 " schwefels. 141.
 " usta 140.

- Magnesit 139.
 Magnesium 139.
 Magnesium carbonic.
 Magneteisenstein 153. [140.
 Magnium 139.
 Malachit 142.
 Mangan 163.
 Mangant 164.
 Mangankarbonat 165.
 Mangantiesel 164.
 Manganspat 164.
 Marmor 135.
 Masikit 151.
 Materle 6. 9. 19.
 Meerschaum 139.
 Mennige 151.
 Merkurisälze 145.
 Merkurösälze 145.
 Messing 140.
 Metalle 14. 24.
 Gewinnung d. 50.
 Metallhydrofole 52.
 Metalloide 14. 24.
 Gewinnung d.
 Molekül 18. 20. [48.
 Molekulargewicht 19. 20.
 Molekulargewichtsbestim-
 mung 21 23. 26.
 Molekularvolumen 22.
 Molybdän 159.
 Wörterl 137.

 Natrium 126. [135.
 " doppelkohlenf.
 " kohlenfaures 132.
 " schwefelsaur. 132.
 " superoxyd 129.
 " thiofulfat 89.
 " unterschweflig.
 Natronlauge 129. [89.
 Neon 67.
 Neßlersches Reagens 95.
 Neufilber 140.
 Neutrale Körper 120.
 Nidel 151.
 Nidelammoniumsulfat 152.
 Niob 108.
 Nitrate 101.
 Nitride 91.
 Nitrite 100.
 Nitrose Säure 85.
 Nitrosylschwefelsäure 84.
 Nomenklatur 45.

 Okklusion 55.

 Olivin 139.
 Opal 112
 Osmium 166.
 Oxydationsmittel 59.
 Oxyde 46.
 Ozon 59
 Ozonwasser 61.

 Palladium 166.
 Pentathionsäure 82. 90.
 Periodisches System 34
 Pharaoschlange 118.
 Phosphengas 115.
 Phosphate 106.
 Phosphor 102
 " amorpher 104.
 " roter 104.
 " schwarzer 104.
 Phosphorige Säure 105.
 Phosphorit 102
 Phosphormolybdänf. 162.
 Phosphorsalz 112.
 Phosphorsäure 106.
 Phosphorwasserstoff 105.
 Phosphorwolframsf. 162.
 Pinfsalz 150.
 Platin 166.
 Pleonast 158.
 Pofianit 164.
 Poflux 127.
 Polonium 162.
 Polymorphie 79.
 Polyzellen 159.
 Pottasche 131.
 Präzipitat, weißer 145.
 Proportionen, konstante 15.
 " multiple 15
 Pifomelan 164.
 Pyrolufit 164.
 Pyrofwefelsäure 87.

 Quarz 112.
 Quecfilber 141.
 Quecfilberamidchlorid 145.
 Quecfilberchlorid 144.
 Quecfilberchlorit 145.
 Quecfilberjobid 145.
 Quecfilberoxyd 144.

 Radium 162.
 Reaktionsbedingungen 33.
 Realgar 102.
 Reduktionsmittel 59.
 Rhodanfaktium 118.
 Rhodanquecfilber 118.

 Rhodium 166.
 Rofes Metall 108.
 Rotbleierz 160.
 Rotcifenstein 153.
 Rotkupfererz 142.
 Rubidium 126.
 Rubin 156.
 Ruthenium 166.

 Salmiat 96.
 Salmiakceift 94.
 Salpeter 130.
 Salpetersäure 100.
 " anhydrit 100.
 " rauchende 100
 Salpetrige Säure 99.
 Salpetrigsäureanhydrit 99.
 Salzbildner 68.
 Salze 119.
 " basische 121.
 " faure 121.
 Salzfäure 73.
 Saphir 156.
 Saffolin 111.
 Sauerstoff 55.
 Säuren 119.
 Scheidewasser 101.
 Scherbenfobalt 102.
 Schießpulver 130.
 Schiffspefches Salz 108.
 Schwarzmannanerz 164.
 Schwefel 25. 77.
 " präzipitierter 78.
 Schwefelblumen 77.
 Schwefelbioxyd 81.
 Schwefeleifen 146.
 Schwefelfaktium 131.
 Schwefelties 153.
 Schwefelkohlenstoff 117.
 Schwefelkies 131.
 Schwefelmilch 78.
 Schwefelsäure 84.
 " englische 85.
 " Nordhäuser [87.
 Schwefelsäure, rauchende
 Schwefelsesquioxyd 82. [87.
 Schwefeltrioxyd 84.
 Schwefelwasserstoffwasser
 Schweflige Säure 81. [80.
 Schweizerisches Reagens
 Schwerpat 135. [146.
 Selen 80.
 Serpentin 139.
 Silber 147.

- Silber, Crebés lösl. 147.
 Silicium 109.
 Siliciumdiorhyd 112.
 Siliciumfluorid 110.
 Siliciumwasserstoff 110.
 Silicate 112.
 Smaragd 139.
 Smirgel 156.
 Soda 132.
 Solutio arsenicalis 107.
 Solvay's Sodaproceß 134.
 Spateisenstein 153.
 Speisestock 152.
 Spektralanalyse 168.
 Spinell 158.
 Stahl 154.
 Stahlsaluminium 157.
 Status nascendi 34.
 Stickstoff 90.
 Stickoxyd 99.
 Stickoxydul 98.
 Stickstoffpentoxyd 98.
 Stickstofftetroxid 98.
 Stickstofftrioxyd 98.
 Stickstoffwasserstoffsäure 91.
 Stöchiometrie 17.
 Strontianit 135.
 Strontium 135.
 Sublimat 144.
 Sulphide 79.
 Sulfoäsen 125.
 Sulfoäuren 125.
 Sulfoalze 125.
 Sulfvin 127.
 Symbole, chemische 15.
 Talc 139.
 Tantal 108.
 Tellur 37. 80.
 Tetraboräure 111.
 Tetrathionsäure 82. 90.
 Thallium 156.
 Thermit 158.
 Thermochemie 43.
 Thomaschlacke 154.
 Thorium 119.
 Titan 119.
 Ton 156.
 Tonwaren 159.
 Triphyllin 127.
 Trithionsäure 82. 90.
 Turnbull'sblau 155.
 Ueberchlorsäure 76.
 Ueberchromsäure 161.
 Ueberjodsäure 76.
 Ueberschwefelsäure 88.
 Ultramarin 159.
 Unterbromige Säure 76.
 Unterchlorige Säure 76.
 Unterchlorsäureanhydrid
 Unterjodige Säure 76. [76.
 Unterphosphorige Säure
 Untersalpetersäure 99. 106.
 Untersalpetrige Säure 99
 Uran 159.
 Uranyl 162.
 Urstoff 37.
 Valenz 37.
 Vanadin 108.
 Verbindung, chemische 8.
 Verwandtschaft, chem. 32.
 Verwittern 64.
 Volumgewichte 22.
 Volumverhältnisse 21.
 Wad 164
 Wärme, spezifische 28.
 Wasser 61.
 Wassergas 53.
 Wasserglas 112.
 Wasserstoff 52.
 Wasserstoffsuperoxyd 65.
 Wasserstoffsuperoxid 81.
 Welbon's Verfahren 166.
 Wertigkeit d. Elemente 37.
 Wismut 108.
 Wismutoder 108.
 Wismutsubnitrat 109.
 Witherit 135.
 Wolfram 159.
 Wood'sches Metall 108.
 Zink 139.
 „ schwefelsaures 141.
 Zinkblende 139.
 Zinkcarbonat 141
 Zinkoxyd 141.
 Zinkstaub 141.
 Zinkvitriol 141
 Zinkweiß 141.
 Zinn 149.
 Zinnchlorid 150.
 Zinnchlorür 150.
 Zinnober 142.
 Zinnsäure (Meta) 150.
 Zinnstein 149.
 Zinnsulfid 150.
 Zinnsulfür 150.
 Zirkonium 119.

Im gleichen Verlage erschien:

Organische Chemie

von

Dr. Jos. Klein

in Mannheim

Dritte, verbesserte Auflage

Preis: in Leinwand gebunden 80 Pfennige

(Sammlung Götschen Nr. 38.)



Nachdem die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und die zwei Arten seiner Atomverfettung und die nötigen Schlußfolgerungen kurz dargestellt sind und die Isomerie, Metamerie, Polymerie, die geometrische Isomerie, Tautomerie, Desmotropie usw. ihre Erläuterung gefunden haben, werden die aliphatischen (kettenförmigen), dann die cyclischen (ringförmigen) Verbindungen behandelt. Die Benzolverbindungen finden eine leicht zu übersehende Darstellung, über die Terpene wird das Wesentlichste mitgeteilt, über die Verbindungen von noch nicht näher bekannter Konstitution das Nötigste gesagt. Für die Nomenklatur sind die Beschlüsse der Genfer internationalen Konferenz beibehalten worden, da die Durchführung der neueren Nomenklatur nach Sachlage nur Verwirrung herbeigeführt hätte. Knappheit und Klarheit zeichnen die Darstellung aus. Neuere Synthesen von praktischem oder theoretischem Interesse wurden der neuen Auflage mehrfach eingefügt.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Verzeichnis der erschienenen Bände.

- Ackerbau- u. Pflanzenbaulehre** von Dr. Paul Rippert in Berlin u. Ernst Langenbed in Bochum. Nr. 232.
- Agrikulturchemische Kontrollwesen, Das**, von Dr. Paul Kriehse in Göttingen. Nr. 304.
- Akustik**. Theoret. Physik I. Teil: Mechanik u. Akustik. Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- **Musikalische**, v. Dr. Karl L. Schäfer, Dozent an der Univerf. Berlin. Mit 35 Abbild. Nr. 21.
- Algebra**. Arithmetik u. Algebra v. Dr. H. Schubert, Prof. a. d. Gelehrtenfchule d. Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- Alpen, Die**, von Dr. Rob. Sieger, Prof. an der Univerfität und an der Ergotafademie des k. k. Handelsmuseums in Wien. Mit 19 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 129.
- Altertümer, Die deutſchen**, v. Dr. Franz Fuhs, Direktor d. Stadt. Museums in Braunschweig. Mit 70 Abb. Nr. 124.
- Altertumskunde, Griechische**, von Prof. Dr. Rich. Maiſch, Neubearb. von Rektor Dr. Franz Pohlhammer. Mit 9 Vollbildern. Nr. 16.
- **Römische**, von Dr. Leo Bloch in Wien. Mit 8 Vollb. Nr. 45.
- Analyſe, Chem.-Chem.**, von Dr. G. Lunge, Prof. a. d. Eidgen. Polytechn. Schule i. Zürich. Mit 16 Abb. Nr. 195.
- Analyſis, Höhere**, I: Differentialrechnung. Von Dr. Frdr. Junker, Prof. am Karlsruhgymnaſium in Stuttgart. Mit 68 Fig. Nr. 87.
- — Repetitorium und Aufgabensammlung 3. Differentialrechnung v. Dr. Friedr. Junker, Prof. am Karlsruhgymnaſium in Stuttgart. Mit 46 Fig. Nr. 146.
- — II: Integralrechnung. Von Dr. Friedr. Junker, Prof. am Karlsruhgymnaſium in Stuttgart. Mit 89 Fig. Nr. 88.
- Analyſis, Höhere**, Repetitorium und Aufgabensammlung zur Integralrechnung von Dr. Friedr. Junker, Prof. am Karlsruhgymnaſium in Stuttgart. Mit 50 Fig. Nr. 147.
- **Niedere**, von Prof. Dr. Benedikt Sporer in Ehingen. Mit 5 Fig. Nr. 53.
- Arbeiterfrage, Die gewerbliche**, von Werner Sombart, Prof. an der Univ. Breslau. Nr. 209.
- Arbeiterverſicherung, Die**, von Dr. Alfred Manes in Berlin. Nr. 267.
- Arithmetik und Algebra** von Dr. Herm. Schubert, Prof. an der Gelehrtenfchule des Johanneums in Hamburg. Nr. 47.
- — Beispielfammlung zur Arithmetik u. Algebra v. Dr. Hermann Schubert, Prof. an der Gelehrtenfchule des Johanneums in Hamburg. Nr. 48.
- Ästhetik, Allgemeine**, von Prof. Dr. Max Diez, Lehrer an d. Kgl. Akademie der bildenden Künfte in Stuttgart. Nr. 300.
- Astronomie**. Größe, Bewegung und Entfernung der Himmelskörper von A. S. Möbius, neu bearb. v. Dr. W. S. Wislicenus, Prof. a. d. Univerf. Straßburg. Mit 36 Abb. u. 1 Sternk. Nr. 11.
- Astrophysik**. Die Beſchaffenheit der Himmelskörper von Dr. Walter S. Wislicenus, Prof. an der Univerfität Straßburg. Mit 11 Abbild. Nr. 91.
- Aufgabensammlg. 3. Analyt. Geometrie d. Ebene** v. O. Th. Bürklen, Prof. am Realgymnaſium in Schw. Gmünd. Mit 32 Figuren. Nr. 236.
- — **d. Raumes** von O. Th. Bürklen, Prof. am Realgymnaſium in Schw. Gmünd. Mit 8 Fig. Nr. 309.
- **Phyſikaliſche**, v. G. Maſler, Prof. der Mathem. u. Phyſik am Gymnaſ. in Ulm. Mit d. Reſultaten. Nr. 243.
- Auflabentwürfe** von Oberſtudenrat Dr. L. W. Straub, Rektor des Eberhard-Ludwigs-Gymnaſiums in Stuttgart. Nr. 17.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

6. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Quadrate** von Wilh. Weitbrecht, Prof. der Geodäsie in Stuttgart. Mit 15 Figuren und 2 Tafeln. Nr. 302.
- Baukunst, Die, des Abendlandes** von Dr. K. Schäfer, Assistent am Gewerbemuseum in Bremen. Mit 22 Abbild. Nr. 74.
- Betriebskraft, Die zweckmäßigste,** von Friedrich Barth, Obergeringieur in Nürnberg. I. Teil: Die mit Dampf betriebenen Motoren nebst 22 Tabellen über ihre Anschaffungs- und Betriebskosten. Mit 14 Abbild. Nr. 224.
- 2. Teil: Verschiedene Motoren nebst 22 Tabellen über ihre Anschaffungs- und Betriebskosten. Mit 29 Abbild. Nr. 225.
- Bewegungsspiele** von Dr. E. Kohlransch, Prof. am Kgl. Kaiser Wilhelms-Gymnasium zu Hannover. Mit 14 Abbild. Nr. 96.
- Biologie der Pflanzen** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 127.
- Biologie der Tiere I: Entstehung u. Weiterbild. d. Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur** v. Dr. Heinr. Simroth, Prof. an der Universität Leipzig. Mit 33 Abbild. Nr. 131.
- II: Beziehungen der Tiere z. organ. Natur von Dr. Heinr. Simroth, Prof. an der Univerf. Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.
- Gleicherei. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe** von Wilhelm Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule f. Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Brauerwesen I: Mälzerei** von Dr. Paul Dreverhoff, Direktor d. Brauer- u. Mälzerschule zu Grimma. Mit 16 Abbild. Nr. 303.
- Buchführung** in einfachen und doppelten Posten von Rob. Stern, Oberlehrer der Öffentl. Handelslehranst. u. Doz. d. Handelshochschule z. Leipzig. Mit vielen Formulare. Nr. 115.
- Buddha** von Prof. Dr. Edmund Hardy. Nr. 174.
- Burgenkunde, Abriss der,** von Hofrat Dr. Otto Piper in München. Mit 30 Abbild. Nr. 119.
- Chemie, Allgemeine und physikalische,** von Dr. Max Rudolphi, Prof. a. d. Techn. Hochschule in Darmstadt. Mit 22 Fig. Nr. 71.
- **Analytische,** von Dr. Johannes Hoppe. I: Theorie und Gang der Analyse. Nr. 247.
- II: Reaktion der Metalloide und Metalle. Nr. 248.
- **Anorganische,** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 37.
- siehe auch: Metalle. — Metalloide.
- Chemie, Geschichte der,** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule Stuttgart. I: Von den ältesten Zeiten bis zur Verbrennungstheorie von Lavoisier. Nr. 264.
- II: Von Lavoisier bis zur Gegenwart. Nr. 265.
- **der Kohlenstoffverbindungen** von Dr. Hugo Bauer, Assistent am chem. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I. II: Aliphatische Verbindungen. 2 Teile. Nr. 191. 192.
- III: Kohlenstoffliche Verbindungen. Nr. 193.
- IV: Heterocyclische Verbindungen. Nr. 194.
- **Organische,** von Dr. Jos. Klein in Mannheim. Nr. 38.
- **Physiologische,** von Dr. med. A. Legahn in Berlin. I: Assimilation. Mit 2 Tafeln. Nr. 240.
- II: Dissimilation. Mit einer Tafel Nr. 241.
- Chemisch-Technische Analyse** von Dr. G. Lunge, Prof. an der Eidgenöss. Polytechn. Schule in Zürich. Mit 16 Abbild. Nr. 195.
- Dampfessel, Die. Kurzgefasstes Lehrbuch** mit Beispielen für das Selbststudium u. d. praktischen Gebrauch von Friedrich Barth, Obergeringieur in Nürnberg. Mit 67 Fig. Nr. 9.

- Dampfmaschine, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch m. Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Friedrich Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 48 Fig. Nr. 8.
- Dampfturbinen, Die,** ihre Wirkungsweise und Konstruktion von Ingenieur Hermann Wilda in Bremen. Mit 89 Abbild. Nr. 274.
- Dichtungen a. mittelhochdeutscher Frühzeit.** In Auswahl m. Einlgt. u. Wörterb. herausgegeben v. Dr. Herm. Jantzen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 137.
- Dietrichheven.** Kudrun u. Dietrichheven. Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. L. Jiriczek, Prof. an der Univerf. Münfter. Nr. 10.
- Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junker,** Prof. a. Karls-Gymnasium in Stuttgart. Mit 68 Fig. Nr. 87.
- Repetitorium u. Aufgabensammlung z. Differentialrechnung von Dr. Frdr. Junker, Prof. am Karls-Gymnasium in Stuttgart. Mit 46 Fig. Nr. 146.
- Eddalieder** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Dr. Wilhelm Ranisch, Gymnasial-Oberlehrer in Osnabrück. Nr. 171.
- Eisenhüttenkunde** von A. Krauß, dipl. Hütteningen. I. Teil: Das Roheisen. Mit 17 Fig. u. 4 Tafeln. Nr. 152.
- II. Teil: Das Schmiedeeisen. Mit 25 Figuren und 5 Tafeln. Nr. 153.
- Elektrizität.** Theoret. Physik III. Teil: Elektrizität u. Magnetismus. Von Dr. Gust. Jäger, Prof. a. d. Univerf. Wien. Mit 33 Abbildgn. Nr. 78.
- Elektrochemie** von Dr. Heinr. Danneel, Privatdozent in Breslau. I. Teil: Theoretische Elektrochemie und ihre physikalisch-chemischen Grundlagen. Mit 18 Fig. Nr. 252.
- Elektrotechnik.** Einführung in die moderne Gleich- und Wechselstromtechnik von J. Herrmann, Professor der Elektrotechnik an der Kgl. Techn. Hochschule Stuttgart. I: Die physikalischen Grundlagen. Mit 47 Fig. Nr. 196.
- Elektrotechnik II:** Die Gleichstromtechnik. Mit 74 Fig. Nr. 197.
- III: Die Wechselstromtechnik. Mit 109 Fig. Nr. 198.
- Epigonen, Die, des höfischen Epos.** Auswahl aus deutschen Dichtungen des 13. Jahrhunderts von Dr. Viktor Junk, Aktuar der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften in Wien. Nr. 289.
- Erdmagnetismus, Erdstrom, Polarlicht** von Dr. A. Nippoldt jr., Mitglied des Königl. Preussischen Meteorologischen Instituts zu Potsdam. Mit 14 Abbild. und 3 Taf. Nr. 175.
- Ethik** von Professor Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 90.
- Exkursionsflora von Deutschland** zum Bestimmen der häufigeren in Deutschland wildwachsenden Pflanzen von Dr. W. Migula, Professor an der Forstakademie Eisenach. 1. Teil. Mit 50 Abbild. Nr. 268.
- 2. Teil. Mit 50 Abbild. Nr. 269.
- Familienrecht.** Recht des Bürgerlichen Gesetzbuches. Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tige, Prof. a. d. Univ. Göttingen. Nr. 305.
- Färberei.** Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei u. ihre Hilfsstoffe v. Dr. Wilh. Massot, Lehrer a. d. Preuß. höh. Fachschule f. Textilindustrie i. Krefeld. M. 28 Fig. Nr. 186.
- Feldgeschütz, Das moderne, I:** Die Entwicklung des Feldgeschützes seit Einführung des gezogenen Infanteriegewehrs bis einschließlich der Erfindung des rauchlosen Pulvers, etwa 1850 bis 1890, von Oberstleutnant W. Hendenreich, Militärlehrer an der Militärtechn. Akademie in Berlin. Mit 1 Abbild. Nr. 306.
- II: Die Entwicklung des heutigen Feldgeschützes auf Grund der Erfindung des rauchlosen Pulvers, etwa 1890 bis zur Gegenwart, von Oberstleutnant W. Hendenreich, Militärlehrer an der Militärtechn. Akademie in Berlin. Mit 11 Abbild. Nr. 307.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Fernsprechwesen, Das**, von Dr. Ludwig Kellstab in Berlin. Mit 47 Fig. und 1 Tafel. Nr. 155.
- Festigkeitslehre** von W. Hauber, Diplom-Ingenieur. Mit 56 Fig. Nr. 288.
- Filzfabrikation. Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Finanzwissenschaft v. Präsident Dr. R. van der Borcht** in Berlin. Nr. 148.
- Fischerei und Fischzucht** v. Dr. Karl Eckstein, Prof. an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 159.
- Formelsammlung. Mathemat., u. Repetitorium d. Mathematik**, enth. die wichtigsten Formeln und Lehrsätze d. Arithmetik, Algebra, algebraischen Analysis, ebenen Geometrie, Stereometrie, ebenen u. sphärischen Trigonometrie, math. Geographie, analyt. Geometrie d. Ebene u. d. Raumes, d. Different.- u. Integralrechn. v. O. Th. Bürklen, Prof. am Kgl. Realgymn. in Schw.-Gmünd. Mit 18 Fig. Nr. 51.
- **Physikalische**, von G. Mahler, Prof. a. Gymn. in Ulm. Mit 65 Fig. Nr. 136.
- Forstwissenschaft** von Dr. Ad. Schwappach, Professor an der Forstakademie Eberswalde, Abteilungsdirigent bei der Hauptstation des forstlichen Versuchswesens. Nr. 106.
- Grenzwort, Das, im Deutschen** von Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 55.
- Grenzwörterbuch, Deutsches**, von Dr. Rud. Kleinpaul in Leipzig. Nr. 273.
- Gardinenfabrikation. Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Technischen Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Geodäsie** von Dr. C. Reinherz, Prof. an der Techn. Hochschule Hannover. Mit 66 Abbild. Nr. 102.
- Geographie, Astronomische**, von Dr. Siegm. Günther, Prof. an der Techn. Hochschule in München. Mit 52 Abbild. Nr. 92.
- **Physische**, von Dr. Siegm. Günther, Prof. an der Königl. Techn. Hochschule in München. Mit 32 Abbild. Nr. 26.
- **Landeskunde**. Länderkunde.
- Geologie** von Prof. Dr. Eberh. Fraas in Stuttgart. Mit 16 Abbild. und 4 Taf. mit über 50 Fig. Nr. 13.
- Geometrie, Analytische, der Ebene** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 57 Fig. Nr. 65.
- **Aufgabensammlung zur Analytischen Geometrie der Ebene** von O. Th. Bürklen, Prof. am Kgl. Realgymnasium in Schwab.-Gmünd. Mit 32 Fig. Nr. 256.
- **Analytische, des Raumes** von Prof. Dr. M. Simon in Straßburg. Mit 28 Abbild. Nr. 89.
- **Aufgabensammlung z. Analyt. Geometrie d. Raumes** von O. Th. Bürklen, Prof. a. Realgymn. i. Schwab.-Gmünd. Nr. 8 Fig. Nr. 301.
- **Darstellende**, von Dr. Robert Haufner, Prof. an der Univ. Jena. I. Mit 110 Fig. Nr. 142.
- **Ebene**, von G. Mahler, Prof. am Gymnasium in Ulm. Mit 111 zweifarb. Fig. Nr. 41.
- **Projektive**, in synthet. Behandlung von Dr. Karl Doehlemann, Prof. an der Universität München. Mit 91 Fig. Nr. 72.
- Geschichte, Sächsische**, von Dr. Karl Brunner, Prof. am Gymnasium in Pforzheim und Privatdozent der Geschichte an der Techn. Hochschule in Karlsruhe. Nr. 230.
- **Bayerische**, von Dr. Hans Odel in Augsburg. Nr. 160.
- **des Byzantinischen Reiches** von Dr. K. Roth in Kempten. Nr. 190.
- **Deutsche, I: Mittelalter** (bis 1519) von Dr. F. Kurze, Prof. am Kgl. Luisengymn. in Berlin. Nr. 33.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Geschichte, Deutsche II: Zeitalter der Reformation und der Religionskriege (1500–1648)** von Dr. F. Kurze, Professor am Königl. Luisengymnasium in Berlin. Nr. 34.
- **III: Vom Westfälischen Frieden bis zur Auflösung des alten Reichs (1648–1806)** von Dr. F. Kurze, Prof. am Kgl. Luisengymnasium in Berlin. Nr. 35.
- siehe auch: Quellensunde.
- **Französische**, von Dr. R. Sternfeld, Prof. a. d. Univerf. Berlin. Nr. 85.
- **Griechische**, von Dr. Heinrich Swoboda, Prof. an der deutschen Univerf. Prag. Nr. 49.
- **des 19. Jahrhunderts v. Oskar Jäger**, o. Honorarprofessor an der Univerf. Bonn. 1. Bdchn.: 1800–1852. Nr. 216.
- 2. Bdchn.: 1853 bis Ende d. Jahrh. Nr. 217.
- **Israels** bis auf die griech. Zeit von Lic. Dr. J. Benzinger. Nr. 231.
- **Lothringens**, von Dr. Herm. Derichsweiler, Geh. Regierungsrat in Straßburg. Nr. 6.
- **des alten Morgenlandes** von Dr. Fr. Hommel, Prof. a. d. Univerf. München. M. 6 Bild. u. 1 Kart. Nr. 43.
- **Oesterreichische**, I: Von der Urzeit bis zum Tode König Albrechts II. (1439) von Prof. Dr. Franz von Krones, neubearbeitet von Dr. Karl Uhlirz, Prof. an der Univ. Graz. Mit 11 Stammtaf. Nr. 104.
- II: Von 1526 bis zur Gegenwart von Hofrat Dr. Franz von Krones, Prof. a. d. Univerf. Graz. Nr. 105.
- **Römische**, von Realgymnasial-Dir. Dr. Jul. Koch in Grunewald. Nr. 19.
- **Russische**, v. Dr. Wilh. Reeb, Oberl. am Obergymnasium in Mainz. Nr. 4.
- **Sächsische**, von Professor Otto Kaemmel, Rektor des Nikolaigymnasiums zu Leipzig. Nr. 100.
- **Schweizerische**, von Dr. K. Dändliker, Prof. a. d. Univ. Zürich. Nr. 188.
- **Spanische**, von Dr. Gustav Diercks. Nr. 266.
- **der Chemie** siehe: Chemie.
- Geschichte der Malerei** siehe: Malerei.
- **der Mathematik** s.: Mathematik.
- **der Musik** siehe: Musik.
- **der Pädagogik** siehe: Pädagogik.
- **der Physik** siehe: Physik.
- **des deutschen Romans** s.: Roman.
- **der deutschen Sprache** siehe: Grammatik, Deutsche.
- **des deutschen Unterrichtswesens** siehe: Unterrichtswesen.
- Geschichtswissenschaft, Einleitung in die**, von Dr. Ernst Bernheim, Prof. an der Univerf. Greifswald. Nr. 270.
- Gesebuch, Bürgerliches**. Recht des Bürgerlichen Gesebuches, viertes Buch: Familienrecht, von Dr. Heinr. Tise, Prof. an d. Univerf. Göttingen. Nr. 305.
- Gesundheitslehre**. Der menschliche Körper, sein Bau und seine Tätigkeiten, von E. Rebmann, Oberschulrat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seiler. Mit 47 Abb. u. 1 Taf. Nr. 18.
- Gewerbewesen** von Werner Sombart, Prof. an d. Univerf. Breslau. I. II. Nr. 203. 204.
- Gewichtswesen**. Maß-, Münz- und Gewichtswesen von Dr. Aug. Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.
- Gleichstrommaschine, Die**, von C. Kinzbrunner, Ingenieur und Dozent für Elektrotechnik an der Municipal School of Technology in Manchester. Mit 78 Fig. Nr. 257.
- Gletscherkunde** von Dr. Fritz Macháček in Wien. Mit 5 Abbild. im Text und 11 Taf. Nr. 154.
- Gottfried von Straßburg**. Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach u. Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höf. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Kgl. Friedrichscollegium zu Königsberg i. Pr. Nr. 22.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Grammatik, Deutsche, und kurze Geschichte der deutschen Sprache** von Schulrat Professor Dr. O. Lyon in Dresden. Nr. 20.
- **Griechische, I: Formenlehre** von Dr. Hans Melker, Prof. an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 117.
- **II: Bedeutungslehre und Syntax** von Dr. Hans Melker, Prof. an der Klosterschule zu Maulbronn. Nr. 118.
- **Lateinische. Grundriß der lateinischen Sprachlehre** von Prof. Dr. W. Votisch in Magdeburg. Nr. 82.
- **Mittelhochdeutsche. Der Nibelunge Nôt in Auswahl und mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch** von Dr. W. Golther, Prof. an der Univerf. Rostock. Nr. 1.
- **Russische, von Dr. Erich Berneker, Prof. an der Univerf. Prag.** Nr. 66.
- siehe auch: Russisches Gesprächsbuch. — Lesebuch.
- Handelskorrespondenz, Deutsche, von Prof. Th. de Beaur, Officier de l'Instruction Publique.** Nr. 182.
- **Englische, von E. E. Whitfield, M. A., Oberlehrer an King Edward VII Grammar School in King's Lynn.** Nr. 237.
- **Französ. von Prof. Th. de Beaur, Officier de l'Instruction Publique.** Nr. 183.
- **Italienische, von Prof. Alberto de Beaur, Oberlehrer am Kgl. Institut S. S. Annunziata in Florenz.** Nr. 219.
- **Spanische, von Dr. Alfredo Nadal de Mariezcurrena.** Nr. 295.
- Handelspolitik, Auswärtige, von Dr. Heinr. Sieveking, Prof. an der Univerf. Marburg.** Nr. 245.
- Handelswesen, Das, von Dr. Wilh. Leris, Prof. a. d. Univerf. Göttingen.** I: Das Handelspersonal und der Warenhandel. Nr. 296.
- **II: Die Effektenbörfe und die innere Handelspolitik.** Nr. 297.
- Harmonielehre** von A. Halm. Mit vielen Notenbeilagen. Nr. 120.
- Hartmann von Aue, Wolfram von Eschenbach und Gottfried von Straßburg.** Auswahl aus dem höfischen Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Königlichen Friedrichs-Collegium zu Königsberg i. Dr. Nr. 22.
- Hauptliteraturen, Die, d. Orients** v. Dr. M. Haberlandt, Privatdoz. a. d. Univerf. Wien. I. II. Nr. 162. 163.
- Heldensage, Die deutsche, von Dr. Otto Luitpold Jiriczek, Prof. an der Univerf. Münster.** Nr. 32.
- siehe auch: Mythologie.
- Industrie, Anorganische Chemische, v. Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg.** I: Die Leblancsodaindustrie und ihre Nebenzweige. Mit 12 Taf. Nr. 205.
- **II: Salinenwesen, Kalisalze, Düngerindustrie und Verwandtes.** Mit 6 Taf. Nr. 206.
- **III: Anorganische Chemische Präparate.** Mit 6 Tafeln. Nr. 207.
- **der Silikate, der künstl. Bausteine und des Mörtels.** I: Glas- und keramische Industrie von Dr. Gustav Rauter in Charlottenburg. Mit 12 Taf. Nr. 233.
- **II: Die Industrie der künstlichen Bausteine und des Mörtels.** Mit 12 Taf. Nr. 234.
- Integralrechnung** von Dr. Friedr. Junker, Prof. am Karlslymn. in Stuttgart. Mit 89 Fig. Nr. 88.
- Integralrechnung. Repetitorium und Aufgabenfammling zur Integralrechnung** von Dr. Friedrich Junker, Prof. am Karlslymn. in Stuttgart. Mit 50 Fig. Nr. 147.
- Gartenkunde, geschichtlich dargestellt** von E. Gelcid, Direktor der k. k. Nautischen Schule in Sussinpiccolo und S. Sauter, Prof. am Reallymn. in Ulm, neu bearb. von Dr. Paul Dinje, Assistent der Gesellschaft für Erdkunde in Berlin. Mit 70 Abbild. Nr. 30.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband

80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Kirchenlied.** Martin Luther, Thom. Murner, und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- Klimakunde I:** Allgemeine Klimalehre von Prof. Dr. W. Köppen, Meteorologe der Seewarte Hamburg. Mit 7 Taf. und 2 Fig. Nr. 114.
- Kolonialgeschichte** von Dr. Dietrich Schäfer, Prof. der Geschichte an der Univerf. Berlin. Nr. 156.
- Kompositionslehre.** Musikalische Formenlehre von Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.
- Kontrollwesen, Das agrrikulturchemische,** von Dr. Paul Krißche in Göttingen. Nr. 304.
- Körper, der menschliche, sein Bau und seine Tätigkeiten,** von E. Rebmann, Oberschulrat in Karlsruhe. Mit Gesundheitslehre von Dr. med. H. Seifer. Mit 47 Abbild. und 1 Taf. Nr. 18.
- Kristallographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. an der Univerf. Straßburg. Mit 190 Abbild. Nr. 210.
- Kudrun und Dietrichsyeu.** Mit Einleitung und Wörterbuch von Dr. O. E. Jiriczek, Prof. an der Univerf. Münster. Nr. 10.
— siehe auch: *Leben, Deutsches*, im 12. Jahrhundert.
- Kultur, Die, der Renaissance.** Gesittung, Forschung, Dichtung von Dr. Robert F. Arnold, Privatdozent an der Univerf. Wien. Nr. 189.
- Kulturgegeschichte, Deutsche,** von Dr. Reinh. Günther. Nr. 56.
- Künste, Die graphischen,** von Carl Kampmann, Fachlehrer a. d. k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit zahlreichen Abbild. und Beilagen. Nr. 75.
- Kurzschrift** siehe: *Stenographie.*
- Länderkunde von Europa** von Dr. Franz Heiderich, Prof. am Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 14 Textfärtchen und Diagrammen und einer Karte der Alpineinteilung. Nr. 62.
— **der außereuropäischen Erdteile** von Dr. Franz Heiderich, Prof. a. Francisco-Josephinum in Mödling. Mit 11 Textfärtchen u. Profil. Nr. 63.
- Landeskunde von Baden** von Prof. Dr. O. Kienitz in Karlsruhe. M. Profil, Abbild. und 1 Karte. Nr. 199.
— **des Königreichs Bayern** von Dr. W. Götz, Prof. an der Kgl. Techn. Hochschule München. Mit Profilen, Abbild. u. 1 Karte. Nr. 176.
— **von Britisch-Nordamerika** von Prof. Dr. A. Opper in Bremen. Mit 13 Abbild. und 1 Karte. Nr. 284.
— **von Elfaß-Lothringen** von Prof. Dr. R. Langenbeck in Straßburg i. E. Mit 11 Abbildgn. u. 1 Karte. Nr. 215.
— **der Iberischen Halbinsel** von Dr. Fritz Regel, Prof. an der Univerf. Würzburg. Mit 8 Kärtchen und 8 Abbild. im Text und 1 Karte in Farbendruck. Nr. 235.
— **von Österreich-Ungarn** von Dr. Alfred Grund, Professor an der Univerf. Berlin. Mit 10 Textillustration. und 1 Karte. Nr. 244.
— **des Königreichs Sachsen** v. Dr. J. Semmrich, Oberlehrer am Realgymnaf. in Plauen. Mit 12 Abbild. u. 1 Karte. Nr. 258.
— **von Skandinavien** (Schweden, Norwegen und Dänemark) von Heinrich Kerp, Lehrer am Gymnasium und Lehrer der Erdkunde am Comenius-Seminar zu Bonn. Mit 11 Abbild. und 1 Karte. Nr. 202.
— **des Königreichs Württemberg** von Dr. Kurt Häffert, Prof. der Geographie an der Handelshochschule in Köln. Mit 16 Vollbildern u. 1 Karte. Nr. 157.
- Landwirtschaftliche Betriebslehre** von Ernst Langenbeck in Bochum. Nr. 227.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.** Kulturhistorische Erläuterungen zum Nibelungenlied und zur Kudrun. Von Prof. Dr. Jul. Dieffenbacher in Freiburg i. B. Mit 1 Taf. und 30 Abbild. Nr. 93.
- Lessings Emilia Galotti.** Mit Einleitung und Anmerkungen von Prof. Dr. W. Votsch. Nr. 2.
- **Miina v. Barnhelm.** Mit Anm. von Dr. Tomajsek. Nr. 5.
- Licht.** Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gust. Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.
- Literatur, Althochdeutsche,** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen von Th. Schaffler, Prof. am Realgymnasium in Ulm. Nr. 28.
- Literaturdenkmäler des 14. u. 15. Jahrhunderts.** Ausgewählt und erläutert von Dr. Hermann Janßen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 181.
- **des 16. Jahrhunderts I: Martin Luther, Thom. Murner u. das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts.** Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- **II: Hans Sachs.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 24.
- **III: Von Brant bis Rollenhagen: Brant, Gutten, Fischart, sowie Cierexos und Fabel.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 36.
- Literaturen, Die, des Orients.** I. Teil: Die Literaturen Ostasiens und Indiens v. Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Univerf. Wien. Nr. 162.
- II. Teil: Die Literaturen der Perser, Semiten und Türken, von Dr. M. Haberlandt, Privatdozent an der Univerf. Wien. Nr. 163.
- Literaturgeschichte, Deutsche,** von Dr. Max Koch, Professor an der Univerf. Breslau. Nr. 31.
- **Deutsche, der Klassikerzeit** von Carl Weitzbrecht, Prof. an der Techn. Hochschule Stuttgart. Nr. 161.
- **Deutsche, des 19. Jahrhunderts** von Carl Weitzbrecht, Prof. an der Techn. Hochschule Stuttgart. I. II. Nr. 134. 135.
- **Enalische,** von Dr. Karl Weiser in Wien. Nr. 69.
- — Grundzüge und Haupttypen der englischen Literaturgeschichte von Dr. Arnold M. M. Schröer, Prof. an der Handelshochschule in Köln. 2 Teile. Nr. 286. 287.
- **Griechische,** mit Berücksichtigung der Geschichte der Wissenschaften von Dr. Alfred Gerde, Prof. an der Univerf. Greifswald. Nr. 70.
- **Italienische,** von Dr. Karl Voßler, Prof. an der Univerf. Heidelberg. Nr. 125.
- **Nordische,** I. Teil: Die isländische und norwegische Literatur des Mittelalters von Dr. Wolfgang Goltzer, Prof. an d. Univerf. Rostock. Nr. 254.
- **Portugiesische,** von Dr. Karl von Reinhardttoettner, Prof. an der Kgl. Techn. Hochschule München. Nr. 213.
- **Römische,** von Dr. Hermann Joachim in Hamburg. Nr. 52.
- **Russische,** von Dr. Georg Polonskij in München. Nr. 166.
- **Slavische,** von Dr. Josef Karásef in Wien. I. Teil: Ältere Literatur bis zur Wiedergeburt. Nr. 277.
- 2. Teil: Das 19. Jahrh. Nr. 278.
- **Spanische,** von Dr. Rudolf Beer in Wien. I. II. Nr. 167. 168.
- Logarithmen.** Vierstellige Tafeln und Gegentafeln für logarithmisches und trigonometrisches Rechnen in zwei Farben zusammengestellt von Dr. Hermann Schübert, Prof. an der Gelehrtenschule des Johann-neums in Hamburg. Nr. 81.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Logik.** Psychologie und Logik zur Einführung in die Philosophie von Dr. Th. Eschenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Luther, Martin, Thom. Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrhunderts.** Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberlehrer am Nikolaigymnasium zu Leipzig. Nr. 7.
- Magnetismus.** Theoretische Physik III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.
- Malerei, Geschichte der, I. II. III. IV. V.** von Dr. Rich. Muther, Prof. an d. Univerf. Breslau. Nr. 107—111.
- Mälzerei.** Brauereiwesen I: Mälzerei von Dr. P. Dreverhoff, Direktor d. Öffentl. u. l. Sächs. Versuchsstat. für Brauerei u. Mälzerei, sowie der Brauer- u. Mälzerschule zu Grimma. Nr. 303.
- Maschinenelemente, Die.** Kurzgefaßtes Lehrbuch mit Beispielen für das Selbststudium und den prakt. Gebrauch von Fr. Barth, Oberingenieur in Nürnberg. Mit 86 Fig. Nr. 3.
- Maß-, Münz- und Gewichtswesen** von Dr. August Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.
- Maßanalyse** von Dr. Otto Röhm in Stuttgart. Nr. 221.
- Materialprüfungswesen.** Einführ. i. d. mod. Technik d. Materialprüfung von K. Memmler, Diplomingenieur. Ständ. Mitarbeiter a. Kgl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde. I: Materialeigenschaften. — Festigkeitsversuche. — Hilfsmittel f. Festigkeitsversuche. Mit 58 Fig. Nr. 311. — II: Metallprüfung u. Prüfung v. Hilfsmaterialien d. Maschinenbaues. — Baumaterialprüfung — Papierprüfung. — Schmiermittelprüfung. — Einiges über Metallographie. Mit 31 Fig. Nr. 312.
- Mathematik, Geschichte der,** von Dr. A. Sturm, Professor am Obergymnasium in Seitenstetten. Nr. 226.
- Mechanik.** Theoret. Physik I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- Meereskunde, Physische,** von Dr. Gerhard Schott, Abteilungsvorsteher an der Deutschen Seewarte in Hamburg. Mit 28 Abbild. im Text und 8 Taf. Nr. 112.
- Messungsmethoden, Physikalische** v. Dr. Wilhelm Bährdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Groß-Lichterfelde. Mit 49 Fig. Nr. 301.
- Metalle** (Anorganische Chemie 2. Teil) v. Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Königl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 212.
- Metalloide** (Anorganische Chemie 1. Teil) von Dr. Oskar Schmidt, dipl. Ingenieur, Assistent an der Kgl. Baugewerkschule in Stuttgart. Nr. 211.
- Metallurgie** von Dr. Aug. Geib, diplom. Chemiker in München, I. II. Mit 21 Fig. Nr. 313. 314.
- Meteorologie** von Dr. W. Trabert, Prof. an der Univerf. Innsbruck. Mit 49 Abbild. und 7 Taf. Nr. 54.
- Mineralogie** von Dr. R. Brauns, Prof. an der Univerf. Kiel. Mit 130 Abbild. Nr. 29.
- Minnefang und Spruchdichtung.** Walther von der Vogelweide mit Auswahl aus Minnefang und Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Günther, Prof. an der Oberrealschule und an der Techn. Hochschule in Stuttgart. Nr. 23.
- Morphologie, Anatomie u. Physiologie der Pflanzen.** Von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 141.
- Münzwesen.** Maß-, Münz- und Gewichtswesen von Dr. Aug. Blind, Prof. an der Handelsschule in Köln. Nr. 283.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Murner, Thomas.** Martin Luther, Thomas Murner und das Kirchenlied des 16. Jahrh. Ausgewählt und mit Einleitungen und Anmerkungen versehen von Prof. G. Berlit, Oberl. am Nikolaigymn. zu Leipzig. Nr. 7.
- Musik, Geschichte der alten und mittelalterlichen,** von Dr. A. Möhler. Mit zahlreichen Abbild. und Musikbeilagen. Nr. 121.
- Musikalische Formenlehre (Kompositionslehre)** v. Stephan Krehl. I. II. Mit vielen Notenbeispielen. Nr. 149. 150.
- Musikgeschichte des 17. und 18. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. Nr. 239.
- **des 19. Jahrhunderts** von Dr. K. Grunsky in Stuttgart. I. II. Nr. 164. 165.
- Musiklehre, Allgemeine,** v. Stephan Krehl in Leipzig. Nr. 220.
- Anthologie, Germanische,** von Dr. Eugen Moqf, Prof. an der Univerf. Leipzig. Nr. 15.
- **Griechische und römische,** von Dr. Herm. Steuding, Prof. am Kgl. Gymnasium in Würzen. Nr. 27.
- siehe auch: Heldenfage.
- Nautik.** Kurzer Abriß des täglich an Bord von Handelsschiffen angewandten Teils der Schifffahrtstunde. Von Dr. Franz Schulze, Direktor der Navigations-Schule zu Lübeck. Mit 56 Abbild. Nr. 84.
- Nibelunge, Der, Nôt** in Auswahl und Mittelhochdeutsche Grammatik mit kurzem Wörterbuch von Dr. W. Golther, Prof. an der Univ. Rostock. Nr. 1.
- — siehe auch: Leben, Deutsches, im 12. Jahrhundert.
- Nutzpflanzen** von Prof. Dr. J. Behrens, Vorst. d. Großh. landwirtschaftl. Versuchsanst. Augustenberg. Mit 53 Fig. Nr. 123.
- Pädagogik** im Grundriß von Prof. Dr. W. Rein, Direktor des Pädagog. Seminars an der Univ. Jena. Nr. 12.
- **Geschichte der,** von Oberlehrer Dr. H. Weimer in Wiesbaden. Nr. 145.
- Paläontologie** v. Dr. Rud. Hoernes, Prof. an der Univ. Graz. Mit 87 Abbild. Nr. 95.
- Parallelperspektive.** Rechtwinklige und schiefwinklige Aronometrie von Prof. J. Vonderlinn in Breslau. Mit 121 Fig. Nr. 260.
- Perspektive** nebst einem Anhang üb. Schattenkonstruktion und Parallelperspektive von Architekt Hans Strengberger, Oberl. an der Baugewerkschule Köln. Mit 88 Abbild. Nr. 57.
- Petrographie** von Dr. W. Bruhns, Prof. a. d. Univerf. Straßburg i. E. Mit 15 Abbild. Nr. 173.
- Pflanze, Die, ihr Bau und ihr Leben** von Oberlehrer Dr. E. Dennert. Mit 96 Abbild. Nr. 44.
- Pflanzenbiologie** von Dr. W. Migula, Prof. a. d. Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 127.
- Pflanzenkrankheiten** v. Dr. Werner Friedrich Bruch in Gießen. Mit 1 farb. Taf. u. 45 Abbild. Nr. 310.
- Pflanzen-Morphologie, -Anatomie und -Physiologie** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakad. Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 141.
- Pflanzenreich, Das.** Einteilung des gesamten Pflanzenreichs mit den wichtigsten und bekanntesten Arten von Dr. F. Reinecke in Breslau und Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakad. Eisenach. Mit 50 Fig. Nr. 122.
- Pflanzenwelt, Die, der Gewässer** von Dr. W. Migula, Prof. an der Forstakademie Eisenach. Mit 50 Abbild. Nr. 158.
- Pharmakognosie.** Von Apotheker F. Schmitthener, Assistent am Botan. Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe. Nr. 251.
- Philosophie, Einführung in die,** von Dr. Max Wentscher, Prof. a. d. Univerf. Königsberg. Nr. 281.
- **Psychologie und Logik zur Einführ.** in die Philosophie von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

6. 7. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Photographie, Die.** Von H. Kessler, Prof. an der k. k. Graphischen Lehr- und Versuchsanstalt in Wien. Mit 4 Taf. und 52 Abbild. Nr. 94.
- Physik, Theoretische.** I. Teil: Mechanik und Akustik. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 19 Abbild. Nr. 76.
- II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univ. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.
- III. Teil: Elektrizität und Magnetismus. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 33 Abbild. Nr. 78.
- **Geschichte der,** von A. Kistner, Prof. an der Großh. Realschule zu Sinsheim a. E. I: Die Physik bis Newton. Mit 13 Fig. Nr. 293.
- II: Die Physik von Newton bis zur Gegenwart. Mit 3 Fig. Nr. 294.
- Physikalische Aufgabensammlung** von G. Mahler, Prof. d. Mathem. u. Physik am Gymnasium in Ulm. Mit den Resultaten. Nr. 243.
- Physikalische Formelsammlung** von G. Mahler, Prof. am Gymnasium in Ulm. Mit 65 Fig. Nr. 136.
- Physikalische Messungsmethoden** v. Dr. Wilhelm Bahrdt, Oberlehrer an der Oberrealschule in Großlichterfelde. Mit 49 Fig. Nr. 301.
- Plastik, Die, des Abendlandes** von Dr. Hans Stegmann, Konservator am German. Nationalmuseum zu Nürnberg. Mit 23 Taf. Nr. 116.
- Poetik, Deutsche,** von Dr. K. Borinski, Prof. a. d. Univ. München. Nr. 40.
- Posamentiererei.** Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Ind. zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Psychologie und Logik zur Einführ.** in die Philosophie, von Dr. Th. Elsenhans. Mit 13 Fig. Nr. 14.
- Psychophysik, Grundriß der,** von Dr. G. S. Eipps in Leipzig. Mit 3 Fig. Nr. 98.
- Pumpen, hydraulische und pneumatische Anlagen.** Ein kurzer Überblick von Regierungsbaumeister Rudolf Vogdt, Oberlehrer an der kgl. höheren Maschinenbauschule in Posen. Mit zahlr. Abbild. Nr. 290.
- Quellenkunde zur deutschen Geschichte** von Dr. Carl Jacob, Prof. an der Univerf. Tübingen. 2 Bde. Nr. 279. 280.
- Rechnen, Kaufmännisches,** von Richard Just, Oberlehrer an der Öffentlichen Handelslehranstalt der Dresdener Kaufmannschaft. I. II. III. Nr. 139. 140. 187.
- Recht des Bürgerlichen Gesetzbuches.** Viertes Buch: Familienrecht von Dr. Heinrich Tizze, Prof. an der Univerf. Göttingen. Nr. 305.
- Rechtslehre, Allgemeine,** von Dr. Th. Sternberg, Privatdoz. an der Univerf. Lausanne. I: Die Methode. Nr. 169.
- II: Das System. Nr. 170.
- Rechtsschutz, Der internationale gewerbliche,** von J. Neuberger, Kaiserl. Regierungsrat, Mitglied des Kaiserl. Patentamts zu Berlin. Nr. 271.
- Redelehre, Deutsche,** v. Hans Probst, Gymnasialprof. in Bamberg. Mit einer Taf. Nr. 61.
- Religionsgeschichte, Alttestamentliche,** von D. Dr. Max Löhr, Prof. an der Univerf. Breslau. Nr. 292.
- **Indische,** von Prof. Dr. Edmund Hardy. Nr. 83.
- — siehe auch Buddha.
- Religionswissenschaft, Abriss der vergleichenden,** von Prof. Dr. Th. Achelis in Bremen. Nr. 208.
- Renaissance.** Die Kultur d. Renaissance. Gessittung. Forschung, Dichtung von Dr. Robert S. Arnold, Privatdoz. an der Univ. Wien. Nr. 189.
- Roman.** Geschichte d. deutschen Romans von Dr. Hellmuth Mielle. Nr. 229.
- Russisch-Deutsches Gesprächsbuch** von Dr. Erich Bernker, Prof. an der Univerf. Prag. Nr. 68.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Russisches Lesebuch** mit Glossar von Dr. Erich Berner, Prof. an der Univ. Prag. Nr. 67.
— — siehe auch: Grammatik.
- Sachs, Hans.** Ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Julius Sahr. Nr. 24.
- Säugetiere.** Das Tierreich I: Säugetiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Lampert, Vorsteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart Mit 15 Abbild. Nr. 282.
- Schattenkonstruktionen** v. Prof. J. Donderlinn in Breslau. Mit 114 Fig. Nr. 236.
- Schmarozer u. Schmarozerthum in der Tierwelt.** Erste Einführung in die tierische Schmarozerkunde v. Dr. Franz v. Wagner, a. o. Prof. a. d. Univ. Gießen. Mit 67 Abbild. Nr. 151.
- Schule, Die deutsche, im Auslande,** von Hans Amrhein in Halle a. S. Nr. 259.
- Schulpraxis.** Methodik der Volksschule von Dr. R. Senfert, Seminaroberlehrer in Annaberg. Nr. 50.
- Simplicius Simplicissimus** von Hans Jakob Christoffel v. Grimmelshausen. In Auswahl herausgegeben von Prof. Dr. F. Bobertag, Dozent an der Univ. Breslau. Nr. 138.
- Sociologie** von Prof. Dr. Thomas Achelis in Bremen. Nr. 101.
- Spitzenfabrikation.** Textil-Industrie II: Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Kgl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Sprachdenkmäler, Gotische,** mit Grammatik, Übersetzung und Erläuterungen v. Dr. Herm. Jantzen, Direktor der Königin Luise-Schule in Königsberg i. Pr. Nr. 79.
- Sprachwissenschaft, Germanische,** v. Dr. Rich. Coewe in Berlin. Nr. 238.
— **Indogermanische,** v. Dr. R. Meringer, Prof. a. d. Univ. Graz. Mit einer Taf. Nr. 59.
- Sprachwissenschaft, Romanische,** von Dr. Adolf Zauner, Privatdozent an der Univ. Wien. I: Lautlehre u. Wortlehre I. Nr. 128.
— II: Wortlehre II u. Syntax. Nr. 250.
- Semitische,** von Dr. C. Brodekmann, Prof. an der Univ. Königsberg. Nr. 291.
- Staatsrecht, Preussisches,** von Dr. Fritz Stier-Somlo, Prof. an der Univ. Bonn. 2 Teile. Nr. 298 u. 299.
- Stammeskunde, Deutsche,** von Dr. Rudolf Much, a. o. Prof. an der Univ. Wien. Mit 2 Karten und 2 Taf. Nr. 126.
- Statik, I. Teil:** Die Grundlehren der Statik starrer Körper v. W. Hauber, Diplom.-Ing. Mit 82 Fig. Nr. 178.
— II. Teil: Angewandte Statik. Mit 61 Fig. Nr. 179.
- Stenographie** nach dem System von F. F. Gabelsberger von Dr. Albert Schramm, Mitglied des Kgl. Stenogr. Instituts Dresden. Nr. 246.
— **Lehrbuch der Vereinfachten Deutschen Stenographie (Einig.-System Stolzeschren)** nebst Schlüssel, Lesebüchern u. einem Anhang v. Dr. Amsel, Oberlehrer des Kadettenhauses Oranienstein. Nr. 86.
- Sterechemie** von Dr. E. Wedekind, Prof. an der Univ. Tübingen. Mit 34 Abbild. Nr. 201.
- Stereometrie** von Dr. R. Glaser in Stuttgart. Mit 44 Fig. Nr. 97.
- Stilkunde** von Karl Otto Hartmann, Gewerbeschulvorstand in Lahr, Mit 7 Vollbildern und 195 Text-Illustrationen. Nr. 80.
- Technologie, Allgemeine chemische,** von Dr. Gust. Rauter in Charlottenburg. Nr. 113.
- Teerfarbstoffe, Die,** mit besonderer Berücksichtigung der synthetischen Methoden von Dr. Hans Bucherer, Prof. an der Kgl. Techn. Hochschule Dresden. Nr. 214.
- Telegraphie, Die elektrische,** von Dr. Lud. Reiffstab. Nr. 19 Fig. Nr. 172.

Sammlung Götschen Je in elegantem Leinwandband 80 Pf.

6. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Testament.** Die Entstehung des Alten Testaments von Lic. Dr. W. Staerf in Jena. Nr. 272.
- Die Entstehung des Neuen Testaments von Prof. Lic. Dr. Carl Clemen in Bonn. Nr. 285.
- Textil-Industrie II:** Weberei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Director der königlichen Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Masfot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Thermodynamik** (Technische Wärmelehre) von K. Walther und M. Röttinger, Dipl.-Ingenieuren. Mit 54 Fig. Nr. 242.
- Tierbiologie I:** Entstehung und Weiterbildung der Tierwelt, Beziehungen zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Prof. an der Univers. Leipzig. Mit 33 Abbild. Nr. 131.
- II: Beziehungen der Tiere zur organischen Natur von Dr. Heinrich Simroth, Prof. an der Univers. Leipzig. Mit 35 Abbild. Nr. 132.
- Tiergeographie** von Dr. Arnold Jacobi, Prof. der Zoologie an der Kgl. Forstakademie zu Tharandt. Mit 2 Karten. Nr. 218.
- Tierkunde** v. Dr. Franz v. Wagner, Prof. an der Univers. Gießen. Mit 78 Abbild. Nr. 60.
- Tierreich, Das, I:** Säugetiere von Oberstudienrat Prof. Dr. Kurt Lampert, Vorsteher des Kgl. Naturalienkabinetts in Stuttgart. Mit 15 Abbild. Nr. 282.
- Tierrechtlehre.** Allgemeine und spezielle, von Dr. Paul Rippert in Berlin. Nr. 228.
- Trigonometrie, Ebene und Sphärische,** von Dr. Gerh. Hessenberg, Privatdoz. an der Techn. Hochschule in Berlin. Mit 70 Fig. Nr. 99.
- Unterrichtswesen, Das öffentliche, Deutschlands i. d. Gegenwart** von Dr. Paul Stöhrer, Gymnasialoberlehrer in Zwidau. Nr. 130.
- **Geschichte des deutschen Unterrichtswesens** von Prof. Dr. Friedrich Seiler, Direktor des Kgl. Gymnasiums zu Ludau. I. Teil: Von Anfang an bis zum Ende des 18. Jahrhunderts. Nr. 275.
- II. Teil: Vom Beginn des 19. Jahrhunderts bis auf die Gegenwart. Nr. 276.
- Urschichte der Menschheit** v. Dr. Moriz Hoernes, Prof. an der Univ. Wien. Mit 53 Abbild. Nr. 42.
- Urheberrecht, Das deutsche,** an literarischen, künstlerischen und gewerblichen Schöpfungen, mit besonderer Berücksichtigung der internationalen Verträge von Dr. Gustav Rauter, Patentanwalt in Charlottenburg. Nr. 263.
- Versicherungsmathematik** von Dr. Alfred Loewy, Prof. an der Univ. Freiburg i. B. Nr. 180.
- Versicherungswesen, Das,** von Dr. iur. Paul Moldenhauer, Dozent der Versicherungswissenschaft an der Handelshochschule Köln. Nr. 262.
- Völkerkunde** von Dr. Michael Haberlandt, k. u. k. Kustos der ethnogr. Sammlung des naturhistor. Hofmuseums u Privatdoz. an d. Univers. Wien. Mit 56 Abbild. Nr. 73.
- Volkslied, Das deutsche,** ausgewählt und erläutert von Prof. Dr. Jul. Sahr. Nr. 25.
- Volkswirtschaftslehre** v. Dr. Carl Johs. Fuchs, Prof. an der Univers. Freiburg i. B. Nr. 133.
- Volkswirtschaftspolitik** von Präsident Dr. R. van der Borghst in Berlin. Nr. 177.
- Waltherlied, Das,** im Versmaße der Urschrift überetzt und erläutert von Prof. Dr. H. Althof, Oberlehrer a. Realgymnasium i. Weimar. Nr. 46.

Sammlung Götschen

Je in elegantem
Leinwandband 80 Pf.

G. J. Götschen'sche Verlagshandlung, Leipzig.

- Walther von der Vogelweide** mit Auswahl aus Minnefang u. Spruchdichtung. Mit Anmerkungen und einem Wörterbuch von Otto Guntter, Prof. a. d. Oberrealschule und a. d. Techn. Hochsch. in Stuttgart. Nr. 23.
- Warenkunde**, von Dr. Karl Hassack, Professor an der Wiener Handelsakademie. I. Teil: Unorganische Waren. Mit 40 Abbild. Nr. 222.
— II. Teil: Organische Waren. Mit 36 Abbild. Nr. 223.
- Wärme**. Theoretische Physik II. Teil: Licht und Wärme. Von Dr. Gustav Jäger, Prof. an der Univerf. Wien. Mit 47 Abbild. Nr. 77.
- Wärmelehre, Technische, (Thermodynamik)** von K. Walther u. M. Röttinger, Dipl.-Ingenieure. Mit 54 Fig. Nr. 242.
- Wäscherei**. Textil-Industrie III: Wäscherei, Bleicherei, Färberei und ihre Hilfsstoffe von Dr. Wilh. Massot, Lehrer an der Preuß. höh. Fachschule für Textilindustrie in Krefeld. Mit 28 Fig. Nr. 186.
- Wasser, Das**, und seine Verwendung in Industrie und Gewerbe von Dr. Ernst Leher, Dipl.-Ingen. in Saalfeld. Mit 15 Abbild. Nr. 261.
- Webererei**. Textil-Industrie II: Webererei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Wirkerei**. Textil-Industrie II: Webererei, Wirkerei, Posamentiererei, Spitzen- und Gardinenfabrikation und Filzfabrikation von Prof. Max Gürtler, Direktor der Königl. Techn. Zentralstelle für Textil-Industrie zu Berlin. Mit 27 Fig. Nr. 185.
- Wolfram von Eschenbach**. Hartmann v. Aue, Wolfram v. Eschenbach und Gottfried von Straßburg. Auswahl aus dem höh. Epos mit Anmerkungen und Wörterbuch von Dr. K. Marold, Prof. am Königl. Friedrichsfolleg. 3. Königsberg i. Pr. Nr. 22.
- Wörterbuch** nach der neuen deutschen Rechtschreibung von Dr. Heinrich Klenz. Nr. 200.
- **Deutsches**, von Dr. Ferd. Dettler, Prof. an der Universität Prag. Nr. 64.
- Zeichenschule** von Prof. K. Kimmich in Ulm. Mit 18 Taf. in Ton-, Farben- und Golddruck u. 200 Voll- und Teigtildern. Nr. 39.
- Zeichnen, Geometrisches**, von H. Becker, Architekt und Lehrer an der Baugewerkschule in Magdeburg, neu bearb. v. Prof. J. Vonderlinn, diplom. und staatl. gepr. Ingenieur in Breslau. Mit 290 Fig. und 23 Tafeln im Text. Nr. 58.

Weitere Bände erscheinen in rascher Folge.

BIBLIOTEKA POLITECHNICZNA
KRAKÓW

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

In unserem Verlage erscheint ferner die

Sammlung Schubert

Sammlung mathematischer Lehrbücher,

die, auf wissenschaftlicher Grundlage beruhend, den Bedürfnissen des Praktikers Rechnung tragen und zugleich durch eine leichtfaßliche Darstellung des Stoffes auch für den Nichtfachmann verständlich sind. In systematisch sich aufbauenden, selbständigen Einzeldarstellungen bildet das Unternehmen einen einheitlich angelegten Lehrgang der gesamten Mathematik, von den ersten Anfangsgründen der Arithmetik und Algebra bis zur höheren Mathematik.

Ausführliche Verzeichnisse unberechnet und postfrei.

G. J. Göschen'sche Verlagshandlung in Leipzig.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



I-301448



Biblioteka Politechniki Krakowskiej



10000297960