

UNIVERSAL
LIBRARY

OU_220848

UNIVERSAL
LIBRARY

Karl A. Hofmann

Lehrbuch
der
Anorganischen Chemie



Fünfte Auflage
Mit 109 Abbildungen und 7 farbigen Spektraltafeln

Druck und Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges.
Braunschweig 1924

Alle Rechte vorbehalten.

Vorwort zur fünften Auflage.

Wie schon bei der ersten Auflage betont worden ist, soll dieses Buch sowohl dem Studierenden als Einführung in die anorganische Chemie dienen als auch dem Forscher in Wissenschaft und Technik einen Überblick über den gegenwärtigen Stand unseres Wissens auf diesem Gebiete ermöglichen. Hierzu sind die für den Anfänger allgemein wichtigen Teile durch größeren Druck kenntlich gemacht, während die besonderen Ergänzungen verkleinert angefügt sind.

Auch in der vorliegenden fünften Auflage ist der Grundsatz befolgt worden, zunächst die Tatsachen an Hand der Versuche zu beschreiben und davon ausgehend weiterhin die Folgerungen und Verallgemeinerungen abzuleiten. Bisweilen mag diese Anordnungsweise veraltet erscheinen, nachdem die Erforschung der Elemente und ihrer Verbindungen tiefliegende Beziehungen und Gesetzmäßigkeiten aufgedeckt hat, unter die sich viele Erscheinungen einordnen lassen, so daß man diese aus jenen ableiten könnte. Aber die Wandlungen der Stoffe und ihre Eigenschaften sind hierfür zu mannigfaltig, und es wird noch lange Zeit dauern, bis die theoretische Chemie sich der theoretischen Physik ebenbürtig an die Seite wird stellen können.

Um später in Wissenschaft und Technik Fortschritte erzielen zu können, muß der Chemiker in erster Linie zum Experimentieren angehalten werden, um danach aus den Ergebnissen Schlüsse zu ziehen; er muß die Tatsachen als die Grundlagen aller Betrachtungen kennen und achten lernen, und erst später wird er fähig sein, aus der Theorie Antrieb und Richtung zu erhalten, wie die forschenden Versuche weiter zu lenken sind.

Es ist zumal für den Techniker von größter Wichtigkeit, neben Vorkommen, Darstellungsweise und Struktur der Stoffe, ihre Eigenschaften und ihre Verwertbarkeit kennenzulernen, und deshalb ist hierauf besonderes Gewicht gelegt worden, zum Unterschied von den meisten übrigen Lehrbüchern der Chemie. Die grundlegenden Anschauungen über den gasförmigen Zustand, über die Natur der Lösungen und die elektrolytische Dissoziation,

die Begriffe des chemischen Gleichgewichts, der Massenwirkung, der Komplexbildung, die kolloiden Formen sind weiter vorgezogen als früher und geeigneten Ortes bei den betreffenden Stoffen eingefügt worden, desgleichen die Erscheinungen der Katalyse. Die Besprechung des periodischen Systems der Elemente ist der allgemeinen Behandlung des metallischen Zustandes angeschlossen, während als zusammenhängende Sondergebiete die Schieß- und Sprengstoffe, die neuere anorganisch-chemische Strukturlehre, der Bau der Kristalle, die radioaktiven Stoffe, der Bau der Atome und das Wesen der Materie, die Verbreitung der Elemente außerhalb der Erdoberfläche in den Schlußkapiteln folgen.

Bei dem schnellen Fortschritt der chemischen Wissenschaft in den letzten Jahren erforderte die Bearbeitung dieser fünften Auflage längere Zeit als die der vorausgehenden, und die Einfügung der neuesten Ergebnisse in den früheren Bestand machte vielfache, ausgedehnte Umarbeitungen notwendig. Doch ist es gelungen, das Werk nach Anlage und Umfang im wesentlichen zu erhalten. Die neueren Arbeiten sind durch die Anfügung der Autorennamen kenntlich gemacht.

Allen Fachgenossen, die zur bisherigen Verbreitung und zur Verbesserung dieses Buches beigetragen haben, bringe ich hiermit meinen Dank zum wiederholten Ausdruck.

Charlottenburg, im Oktober 1924.

K. A. Hofmann.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Vorwort	III—IV
Inhaltsübersicht	V—XIV
Erster Teil.	
Einleitung	1— 14
Geschichtlicher Überblick	1— 6
Vergleich der Chemie mit der Physik, chemische Forschungsweise	6— 9
Die Elemente, Menge der wägbaren Materie, Wesen der Materie	9— 13
Einteilung der Chemie	13, 14
Zweiter Teil. Nichtmetalle	
Sauerstoff	15— 32
Sauerstoff als Bestandteil der Luft, flüssige Luft	15— 21
Darstellung reinen Sauerstoffs	21, 22
Verbrennungserscheinungen im Sauerstoff	22— 24
Langsame Oxydation	24, 25
Erhaltung der wägbaren Materie bei der Verbrennung, nähere Definierung des Elementbegriffes, das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen	25— 30
Die Lehre von den Atomen	30— 32
Wasserstoff	32— 81
Darstellung von Wasserstoff	32— 35
Eigenschaften des Wasserstoffs, Verbrennung, Spektrum, Knallgas, Reduktionserscheinungen	35— 44
Formel des Wassers, Avogadros Hypothese, Ableitung der Atomgewichte, Äquivalentgewicht, Valenz	44— 49
Dampfdichte	49— 52
Volumen von einem Gasmol, Loschmidtsche Zahl, Gültigkeit der Naturgesetze, umkehrbare Reaktionen und chemisches Gleichgewicht	52— 55
Trägheit der Gasmoleküle, Katalyse, status nascendi	55— 58
Wasser	58— 74
Reinigung, Eigenschaften des Wassers, Dielektrizitätskonstante	58— 62
Das Wasser als Lösungsmittel, Natur der Lösungen, osmotischer Druck, Ionenlehre	62— 67
Eis, Kryohydrat, Eutektikum, Gefrierpunktserniedrigung, Prinzip des kleinsten Zwanges	68— 70
Wasserdampf, Sättigungsdruck, kritische Temperatur	70, 71
Phasenregel	71, 72
Dissoziation des Wassers	72, 73
Reaktionen und Nachweis des Wassers	73, 74
Wasserstoffperoxyd	74— 81
Bildungsweisen, Darstellung, Eigenschaften, oxydierende und reduzierende Wirkungen	74— 79
Säurenatur des Wasserstoffperoxyds, Peroxyde, Autoxydation	79, 80
Strukturformel des Wasserstoffperoxyds	80, 81

	Seite
Ozon	81— 86
Vorkommen, Bildungsweisen und Darstellung von Ozon . . .	81— 84
Eigenschaften des Ozons, Ozonide, Struktur des Ozons . . .	84— 86
Stickstoff	86—142
Elementarer Stickstoff	86— 90
Vorkommen, Darstellung	86— 88
Flüssiger und fester Stickstoff, Eigenschaften des Stickstoffs, aktiver Stickstoff, Nitride	88— 90
Ammoniak	90—104
Vorkommen, Darstellung, Synthese und Formel von Ammoniak	90— 95
Eigenschaften des Ammoniaks und Atomgewicht des Stick- stoffs	95, 96
Lösung von Ammoniak in Wasser, alkalische Reaktion, Begriff der Basen	96—101
Nachweis von Ammoniak, Verbrennung von Ammoniak . .	101—104
Salpetersäure	104—110
Vorkommen der salpetersauren Salze in der Natur	104—105
Darstellung der Salpetersäure	105—107
Eigenschaften und Formel der Salpetersäure	107—110
Begriff der Säuren, elektrolytische Dissoziation, Salzbildung in verdünnten Lösungen	110—114
Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd	114
Stickoxydul	114—116
Stickoxyd	116—121
Darstellung, Eigenschaften	116—118
Das Gleichgewicht $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2NO$, Prinzip des kleinsten Zwanges	118, 119
Reaktionen des Stickoxyds	119—121
Stickstoffsesquioxyd	121—122
Salpetrige Säure	122—125
Untersalpetrige Säure	125, 126
Stickstoffdioxyd	127—129
Darstellung der Salpetersäure aus Luft oder Ammo- niak, Luftverbrennung im Lichtbogen	129—134
Hydroxylamin	134—136
Hydrazin	136—139
Stickstoffwasserstoffsäure	139—142
Schwefel	142—180
Elementarer Schwefel	142—147
Vorkommen, Gewinnung und Verwendung	142—145
Modifikationen des Schwefels, kolloider Schwefel	145—147
Schwefelwasserstoff	147—150
Polyschwefelwasserstoff, Polysulfide	150, 151
Schwefeldioxyd	151—156
Schwefeltrioxyd	156—160
Geschichtliches, Darstellung	156, 157
Das Kontaktverfahren	157—160
Schwefelsäure	160—168
Vorkommen	160
Das Bleikammerverfahren	160—164
Schwefelsäurehydrate, Prozentgehalt wässriger Schwefel- säure	164, 165
Eigenschaften, Verwendung und Nachweis der Schwefelsäure	165—168

	Seite
Rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure	168
Nitrosylschwefelsäure	168, 169
Schwefelperoxyd, Überschwefelsäure, Sulfopersäure	169—170
Schwefelsequioxyd, unterschweiflige Säure, Sulfoxylsäure	170—172
Thioschwefelsäure	173, 174
Dithionsäure, Polythionsäuren	174, 175
Verbindungen von Schwefel mit Chlor, Fluor und Brom	175—177
Schwefelstickstoff, Stickstoffpentasulfid	177, 178
Schwefelstickstoffsäuren	178—180
Selen	181—184
Elementares Selen, Vorkommen, Gewinnung, Modifikationen	181, 182
Selenwasserstoff, Selendioxyd, Selensäure	182, 183
Selenhalogenide	183, 184
Tellur	184—187

Gruppe der Halogene.

Chlor	187—212
Elementares Chlor	187—193
Vorkommen, Geschichtliches, Darstellung	187—189
Eigenschaften des Chlors, Chlorknallgas, Verwendung des Chlors	189—198
Chlorwasserstoff	193—198
Vorkommen, Darstellung von Chlorwasserstoff	193, 194
Eigenschaften des Chlorwasserstoffs, Verteilungssatz, Henry- Daltonsches Gesetz	194, 195
Reaktionen der Salzsäure, Königswasser, Nitrosylchlorid . . .	195—198
Chlorstickstoffverbindungen	198—200
Sauerstoffsäuren und Oxyde des Chlors	200—212
Allgemeines über Chlor-Sauerstoffverbindungen, gekoppelte Reaktionen	200, 201
Unterchlorige Säure, Hypochlorite, Chlormonoxyd	201—203
Chlorsäure, Chlorate, Aktivierung von Chloraten durch Osmium	203—206
Chlordioxyd, Chlorite	206, 207
Überchlorsäure, Bau der Moleküle	207—210
Oxoniumsalze	210, 211
Nitrosylperchlorat	211, 212
Brom	212—215
Elementares Brom	212—214
Bromwasserstoff	214, 215
Sauerstoffsäuren des Broms	215
Jod	215—224
Elementares Jod	215—219
Jodwasserstoff	219, 220
Jodsauerstoffsäuren	221—223
Jodstickstoff	223, 224
Fluor	224—229
Elementares Fluor	224—226
Fluorwasserstoff, Fluoride, Verwendung der Fluorver- bindungen	226—229

	Seite
Phosphor	229—257
Vorkommen der Phosphate	229, 230
Elementarer Phosphor	230—240
Farbloser Phosphor, Darstellung, Eigenschaften, Nachweis . .	230—236
Roter Phosphor	236—238
Zündmittel	238—240
Phosphorwasserstoffe	240—243
Bemerkung zur Namengebung	243
Verbindungen von Phosphor mit den Halogenen	243—247
Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz	244, 245
Oxyde des Phosphors	247—249
Säuren des Phosphors	249—255
Orthophosphorsäure	249—252
Salzbildung der Phosphorsäure	250—252
Pyrophosphorsäure, Metaphosphorsäure, Metaphosphate . .	252, 253
Unterphosphorsäure, phosphorige Säure, unterphosphorige Säure	253—255
Sulfide des Phosphors	255, 256
Phosphorstickstoffverbindungen	256, 257
Arsen	258—269
Elementares Arsen, Vorkommen, Darstellung, Modifikationen	258—260
Oxyde des Arsens	260—264
Arsenik, Vorkommen, Giftwirkung, Eigenschaften, Nachweis	260—263
Arsenpentoxyd, Arsensäure	263, 264
Sulfide des Arsens	264—266
Verbindungen des Arsens mit den Halogenen	266, 267
Arsenwasserstoff	267—269
Antimon	270—276
Elementares Antimon	270, 271
Verbindungen von Antimon mit Sauerstoff	272, 273
Verbindungen von Antimon mit den Halogenen	273—275
Verbindungen von Antimon mit Schwefel	275, 276
Antimonwasserstoff	276
Kohlenstoff	277—336
Elementarer Kohlenstoff	277—292
Diamant	277—280
Graphit	280—283
Retortenkohle, Glanzkohlenstoff	283
Amorphe Kohlearten	283—292
Koks, Holzkohle, Ruß	283—288
Adsorption durch Holzkohle	284—287
Chemische Eigenschaften der amorphen Kohle	288
Mineralische Kohlen, Entstehung der Steinkohlen	288—292
Kohlendioxyd	292—301
Vorkommen der Kohlensäure, Kreislauf des Kohlenstoffs in der belebten Welt	292—294
Darstellung, Eigenschaften der Kohlensäure	294
Versuche mit fester Kohlensäure	294—296
Energie der Bildung von Kohlendioxyd	296, 297
Chemische Eigenschaften, Säurenatur der Kohlensäure	297—301
Kohlenstoffmonoxyd	301—308
Darstellung, Generatorgas, Wassergas, Kraftgas	301—303

	Seite
Eigenschaften, Struktur und Reaktionen von Kohlenoxyd . .	303—306
Verbrennung, Zerfall von Kohlenoxyd	306—308
Ameisensäure	308, 309
Oxalsäure	309, 310
Blausäure	310, 311
Cyan	312
Knallsäure	312—314
Cyansäure, Carbaminsäure, Rhodanwasserstoffsäure	314, 315
Kohlensuboxyd	315, 316
Schwefelkohlenstoff	316—318
Kohlensubdisulfid, -sulfür, -oxysulfid	318, 319
Kohlenwasserstoffe	319—336
Methan und Chlorierungsprodukte	319—322
Bindungsfestigkeit des Kohlenstoffs	322, 323
Höhere Kohlenwasserstoffverbindungen	323—325
Äthylen	325, 326
Leuchtgasflamme, Gasbrenner, Gasöfen	326—330
Carbide, Acetylen, Acetylide	330—336
Silicium	336—359
Elementares Silicium. Darstellung, Reaktionen	336—338
Siliciumcarbid	339—341
Siliciumdioxyd	341—346
Quarz, Feuerstein, Opal, Kieselgur	341—344
Quarzglas	344, 345
Chemisches Verhalten des Siliciumdioxyds, Silikate . .	345, 346
Kolloide und Kristalloide	346—352
Wasserhaltiges Siliciumdioxyd, Dialyse	349—352
Silicium und Schwefel, Silicium und Stickstoff . . .	352
Halogenverbindungen des Siliciums, Atomgewicht des Siliciums	352—355
Kieselflußsäure	355, 356
Siliciumwasserstoffe	356—359
Germanium	359—361
Titan	362—365
Zirkonium	365—367
Hafnium	367
Bor	367—373
Vorkommen des Bors, elementares Bor	367—369
Borsäure, Borate, Perborate	369—371
Verbindungen von Bor mit den Halogenen und anderen Nicht- metallen	371, 372
Borwasserstoffverbindungen und Hypoborate	372, 373
Dritter Teil. Metalle	374—656
Einleitung	374—387
Kennzeichen der Metalle und Unterschiede von den Nicht- metallen, Regel von Dulong und Petit	374—376
Einatomigkeit der Metalle, Elektroaffinität, Natur der chemi- schen Kräfte	376—379
Faradaysches Gesetz, atomistische Auffassung der Elektrizität, Elektronen, metallische Leitung	379—381
Chemische Bindung	382
Elektrolytische Lösungstension, Normalpotentiale	382—385
Einteilung der Metalle nach dem spezifischen Gewicht, Atom- volumen, Atomvolumina und Eigenschaften	385—387

	Seite
Das periodische System der Elemente	387—393
Geschichte	387, 388
Die periodische Anordnung der Elemente	388—390
Die im periodischen System zum Ausdruck kommenden Gesetzmäßigkeiten	390—392
Die praktische Bedeutung des periodischen Systems und seine Mängel	392, 393
I Gruppe Alkalimetalle	393—443
Allgemeines	393, 394
Kalium	394—415
Geschichtliches, Vorkommen und Gewinnung der Kalisalze	394—397
Kaliummetall	398, 399
Oxyde des Kaliums	399
Kaliumhydroxyd, Alkalelektrolyse	399—405
Maßanalyse	404
Kaliumchlorid	405
Kaliumchlorat, -perchlorat	405—409
Kaliumbromid, -jodid, Alkalipolyhalogenide, Kaliumcyanid	409—411
Kaliumcarbonat, -oxalat, Weinstein	411, 412
Kalisalpeter, Kaliumsulfid, Kaliumsulfat	412—415
Ammoniumsalze	415—419
Natrium	419—438
Geschichtliches, Vorkommen	419, 420
Natriummetall, Umkehr des Spektrums	420—424
Natriumhydrid, Natriumamid, Natriumperoxyd	424—426
Natriumhydroxyd, Natriumchlorid	426—429
Massenwirkungsgesetz, Löslichkeitsprodukt, Aussalzen	429, 430
Natriumhypochlorit, -chlorat	430, 431
Natriumcarbonat, Sodaprozesse	431—434
Natronalpeter, Natriumphosphat, -sulfat	434—437
Natriumthiosulfat, übersättigte Lösungen, Natriumsulfid u. -sulfid	437, 438
Rubidium	438, 439
Cäsium, Alkalipolyhalogenide	439, 440
Lithium	440—443
II Gruppe Erdalkalimetalle	444—476
Allgemeines	444
Magnesium	444—452
Vorkommen, Magnesiummetall, Grignardsche Reaktion	444—447
Verbindungen des Magnesiums	447—452
Calcium	452—469
Vorkommen des Calciums, Calciumcarbid, Calciummetall	452—454
Calciumnitrid, -phosphid, -hydrid	454, 455
Calciumoxyd, Kalkmortel, Zemente, Atzkalk	455—458
Calciumchlorid, Chlorkalk, Calciumfluorid	459—461
Gips, Calciumsulfid, -sulfid	461—463
Leuchtmassen	463, 464
Calciumcarbonat, Harte des Wassers	464—466
Calciumnitrat, -phosphate, Superphosphat	466
Calciumsilikate, Glas	467—469
Strontium	469, 470
Barium	470—475
Beryllium	475, 476

	Seite
III. Gruppe: Erdmetalle	476—509
Aluminium	477—493
Vorkommen, Aluminiummetall	477—481
Aluminiumnitrid, -carbid, Tonerde	481—484
Aluminiumsulfat, Alaune	484—486
Andere Aluminiumverbindungen	486—488
Aluminiumsilikate und Tonwaren	488—491
Feuerfeste Materialien, Ultramarin, Zeolithe und Permutite	491—493
Metalle der seltenen Erden, Allgemeines	493—495
Thorium	495—497
Bedeutung der Thorerde für die Glühlichtindustrie, Auerlicht	497—499
Cerium, Terbium	499—501
Farblose, dreiwertige seltene Erden: Scandium, Yttrium,	
Lanthan, Gadolinium; Ytterbinderden	499—502
Gefärbte seltene Erden, selektive Absorption	502, 503
Neodym, Praseodym, Samarium, Europium, Dysprosium,	
Holmium, Erbium, Thulium	503—505
Gallium, Indium, Thallium	506—509

Schwermetalle aus der Gruppe der Erdalkalimetalle:

Zink, Cadmium, Quecksilber	509—525
Zink	509—514
Cadmium	514, 515
Quecksilber	515—525
Quecksilbermetall	515—517
Quecksilberoxyd	518
Mercurisalze	518—524
Struktur der basischen Salze	519
Mercurosalze	524, 525

Schwermetalle aus der Gruppe der Alkalimetalle:

Kupfer, Silber und Gold	525—552
Kupfer	525—537
Konstanten, Vorkommen, physiologische Bedeutung	525, 526
Kulturgeschichtliche Bedeutung des Kupfers	526, 527
Kupfermetall, Kupferlegierungen	527—530
Cuprerverbindungen	530—535
Cuproverbindungen	535—537
Silber	537—546
Vorkommen und Gewinnung des Silbers	537—539
Eigenschaften des Metalls, kolloides Silber	539—541
Verbindungen des Silbers	542—546
Gold	546—552
Vorkommen des Goldes, Goldgewinnung und Goldscheidung	546—548
Eigenschaften des Goldes, kolloides Gold	548—550
Verbindungen des Goldes	550—552

	Seite
IV. Gruppe Schwermetalle der Kohlenstoffgruppe	552—570
Zinn	553—557
Vorkommen und Gewinnung des Zinns	553
Verwendung und chemisches Verhalten von Zinn	554, 555
Verbindungen des Zinns	555—557
Blei	558—567
Vorkommen und Gewinnung des Bleis	558
Eigenschaften des Metalls, Giftwirkungen	559, 560
Verwendung von Blei, kolloides Blei	560
Verbindungen mit zweiwertigem Blei	560—564
Verbindungen mit vierwertigem Blei	564—567
Wismut	567—570
V. Gruppe: Metalle der Erdsäuren	571—575
Vanadin	571—573
Niob	573, 574
Tantal	574, 575
VI Gruppe Säuren bildende Metalle aus der sechsten Gruppe des periodischen Systems	575—594
Chrom	575—583
Vorkommen, Verwendung, metallisches Chrom	575, 576
Chromverbindungen, Hydratisomerie, Chromosalze	577—580
Verbindungen des sechswertigen Chroms	580—583
Überchromsäuren	583
Molybdän	583—589
Komplexe Säuren	585—588
Wolfram	589—591
Uran	592—594
VII. Gruppe	595—604
Mangan	595—604
Vorkommen der Manganverbindungen, Darstellung des Metalls	595, 596
Manganverbindungen	596—598
Manganverbindungen	598, 599
Verbindungen mit vierwertigem Mangan	599, 600
Höhere Halogenverbindungen des Mangans	601
Mangansäure und Übermangansäure, Manganheptoxyd	601—604
VIII Gruppe	604—656
Eisen	604—627
Vorkommen des Eisens	604, 605
Darstellung und physikalische Eigenschaften des Eisens, Hochofenprozeß	605—608
Übersicht über die technisch wichtigsten Eisensorten, Bessemer-Prozeß, Thomas-Verfahren, Siemens-Martin-Verfahren, Eisenlegierungen, Rolle des Kohlenstoffs im Eisen	608—612
Chemische Eigenschaften des Eisens	613, 614
Eisenoxyde, Eisensulfide	614—618
Eisensalze	618—623
Berlinerblau, Turnbullsblau, Nitroprussidnatrium	623—626
Eisencarbonyl, Stickoxydeisenverbindungen	626, 627

	Seite
Nickel	627—632
Vorkommen, Darstellung, Verwendung	627—629
Kohlenoxydnickel	629
Nickelverbindungen	630—632
Kobalt	632—640
Vorkommen, Gewinnung, Verwendung	632, 633
Kobaltcarbonyl, Kobaltoxyde	634
Kobaltosalze	635, 636
Kobaltisalze	636, 637
Kobaltammine	637—639
Struktur der Kobaltammine, Haupt- und Nebenvalenzen, Koordinationszahl	639, 640
Platinmetalle	640—656
Allgemeines, Eigenschaften, Vorkommen, Produktion, Gewinnung und Reinigung der Platinmetalle	640—642
Platin	642—649
Eigenschaften, Verwendung	642, 643
Katalytische Wirkungen des Platins, Wesen der Katalyse	643—646
Platinverbindungen	646—649
Palladium	649—651
Iridium	651, 652
Rhodium	652, 653
Osmium	653—655
Ruthenium	655—656

Die Edelgase: Helium, Argon, Neon, Krypton, Xenon 656—661

Vierter Teil. I. Schieß- und Sprengstoffe . 662—680

Schwarzpulver	663—667
Geschichte des Schwarzpulvers	663
Herstellung und Wirkungsweise des Schwarzpulvers	664—667
Rauchschwaches Pulver, Schießbaumwolle, Sprengpulver	667—669
Sprengstoffe	669—680
Allgemeines, Deflagration, Verpuffung, Explosion, Detonation.	669—671
Brisanz, Bleiblock nach Trauzl	671, 672
Beständigkeit der Sprengstoffe, Initialzündung	672—674
Chlorat-, Perchlorat- und Ammonsalpetersprengstoffe, Sicherheitsprengstoffe	674—676
Schießwolle, Nitroglycerin, Pikrinsäure, Trinitrotoluol	677
Sprengmischungen mit flüssiger Luft als Sauerstoffträger	677—680

II. Neuere anorganisch-chemische Strukturlehre 681—692

1. Haupt- und Nebenvalenzen	681—684
2. Die Bedeutung der Koordinationszahl	684, 685
3. Räumliche Deutung der Koordinationszahl	686—690
4. Übereinstimmung der Struktur von Amminen, Hydraten und komplexen Säuren	690—692

III. Bau der Kristalle 692—697**IV. Die radioaktiven Stoffe 697—709**

Entdeckungsgeschichte, chemische Eigenschaften des Radiums .	697, 698
Versuche mit Radium, Natur der Radiumstrahlen	698—701
Zerfall der Radiumatome, Umwandlungsprodukte des Radiums,	
Alter der Mineralien	701—705
Isotope, Nebenreihe des Urans	705, 706
Thoriumreihe, Mesothorium	707, 708
Radioelemente als Indikatoren	708, 709

V. Der Bau**der Atome und das Wesen der Materie . . 709—728**

Rutherfords Hypothese, Formel für die Serienspektren, Atom-	
modell nach Bohr	710—712
Moseleys Gesetz und das neue System der Elemente . . .	712, 713
Die Ordnungszahl als Kernladungszahl und das Wesen der	
chemischen Bindung, Kossels Theorie	713—720
Atomgewichte, Nullpunktenergie, Isotopen	720—724
Beständigkeit der Elemente	724—727
Wesen der Materie	727, 728

VI. Verbreitung**der Elemente außerhalb der Erdoberfläche . 729—734**

Verbreitung der Elemente	729
Astronomische Spektralanalyse, Sternspektren, Nebelflecken . .	730—733
Energiehaushalt und Austausch der Materie im Weltenraume .	733, 734
Namenregister	735—739
Sachregister	740—761

Erster Teil.

Einleitung.

Geschichtlicher Überblick. Die Naturwissenschaften beruhen auf der Beobachtung, die uns zunächst die Erscheinungen der Natur und weiterhin die Zusammenhänge zwischen diesen erkennen läßt. Nicht von geistigem Streben getrieben, auch nicht aus bloßer Neugierde hat seit uralter Zeit der Mensch die ihn umgebende Natur beobachtet, vielmehr zwangen ihn dazu Hunger und Kälte sowie Krankheiten und alle die Gefahren, die ihm von seiten der feindlichen Natur drohten, und je härter sich dieser Kampf ums Dasein gestaltete, desto mehr mußte der Mensch seine natürlichen Gaben entfalten und anstrengen, um nicht das Schicksal unzähliger Arten des tierischen Stammbaumes zu teilen, nämlich auszusterben oder von anderen Lebewesen zurückgedrängt zu werden.

Die ersten noch unsicheren Spuren menschenähnlicher Wesen finden wir in den Eolithen des Oligozän (älteres Tertiär) als Feuersteinscherben, die wohl zum Schlagen, Schaben und Schneiden dienen konnten, aber keine höhere Kunstfertigkeit voraussetzten. Solange die Ahnen des Menschengeschlechtes in dem milden Klima der Tertiärzeit lebten, fehlte der Zwang, die Hilfsmittel zu vervollkommen, die Natur gab freigebig Nahrung und Ruhestätte. Als aber gegen Ausgang dieser Erdperiode die gewaltigen Vergletscherungen in Europa, Asien, Amerika begannen, als die Eiszeit eintrat, da verschwand das Paradies der nördlichen Länder, und die menschenähnlichen Geschöpfe mußten entweder nach tropischen Erdteilen flüchten oder, wo dies wegen der auch von Süden, von den Alpen und Pyrenäen ausgehenden Gletscher nicht möglich war, in den zwar vom ewigen Eis freien, aber von Schneestürmen durchtobten, in trübe, kalte Winternacht versunkenen Landstrichen sich behaupten. Dies war nur möglich mit der Hilfe des Feuers, der ersten und größten Erfindung des Menschen.

Dem vom Blitz gezündeten Waldbrand, vielleicht auch den gegen das Ende der Tertiärzeit allenthalben hervordringenden vulkanischen Feueressen, hatte der Mensch den Feuerbrand entnommen und für seine Zwecke dienstbar gemacht, und wenn ihm die sorglich gehütete Feuerstätte erlosch, so fand er durch Beobachtung Mittel und Wege, das Feuer zu erzeugen, sei es durch Reiben von hartem in weichem Holz

oder durch Auffangen des Funkens aus Feuerstein und Eisenkies auf trockenem Moos oder Baumschwamm. „Nur mit dem Feuer konnten sich die Urmenschen an den nebeltruben, kalten und schneesturmreichen Rand des Eises wagen, wo ihnen zwar keine pflanzliche Nahrung, aber dafür eine unerschöpfliche, wunderbare Quelle von animalischer Kost geboten wurde. Durch sie befähigt, die Unbilden des Klimas zu ertragen, durch sie entzündet zu kühnem Handeln, erhob sich unter dem Einfluß von Eis und Feuer ein gewalttatiges, starkes Geschlecht aus den Banden tierischer Ahnen empor“ (aus Johannes Walther: Geschichte der Erde und des Lebens). So finden wir denn die unzweifelhaften Spuren des feuerbesitzenden Menschen schon im Anfang der Eiszeit (Chelléenperiode), und hier tritt uns der Mensch zuerst als Erfinder im naturwissenschaftlichen Sinne des Wortes entgegen.

Die Beobachtung des Feuers lehrte später den Menschen, das Kupfer zu schmelzen, die Bronze und das Eisen aus den Erzen zu gewinnen; die Beobachtung der Tier- und Pflanzenwelt lehrte ihn, Gifte und Farben herzustellen; aus den Veränderungen des Traubensaftes beim Aufbewahren gewann er berauschende Getränke und weiterhin den Essig zum Heilen der Wunden und zur Haltbarmachung der Speisen.

Nur zwangsweise teilen wir die Erscheinungen der Natur in das Gebiet des greifbar Stofflichen und Wagbaren, der Materie¹⁾, und in das Gebiet der die örtlichen Verschiebungen, die inneren und äußeren Veränderungen der Materie bewirkenden Energie.

Wir können die Materie nicht wahrnehmen ohne die Energie des Lichtes, der Raumerfüllung, des Gewichtes oder der Wärme, und ebenso können wir die Energie nur an ihren Wirkungen auf die Materie der Umgebung und auf die unseres Körpers beobachten.

Dennoch hat es sich mit der Erweiterung der menschlichen Kenntnisse als zweckmäßig erwiesen, die Lehre der Materie, die Chemie, abzusondern von der Lehre der Energie, der Physik, weil zum tieferen Eindringen in die Erscheinungen der Natur die Beobachtung entweder auf die Materie oder auf die treibenden Kräfte der Energie überwiegend und mit einer gewissen Einseitigkeit konzentriert werden muß.

Wieweit in frühgeschichtlicher²⁾ Zeit die chemischen Kenntnisse der Kulturvölker gingen, wissen wir nur sehr unvollkommen. Jedenfalls kannten die Chaldaer und die alten Ägypter den gebrannten Kalk, den gebrannten Ton, die Kunst, Kupfer, Bronze, Eisen, Blei, auch Antimon aus den Erzen zu erschmelzen; als Farben kannten sie die Mennige, den Zinnober, den Ocker, das Auripigment, das Ultramarin, ferner ein Blau, aus Kupferoxyd und Natriumsilikat geschmolzen, auch

¹⁾ Allgemeiner ist die Definition: Was Ausdehnung und Trägheit besitzt, das ist für uns Materie. Daß ein Ding Trägheit besitzt, erkennen wir daran, daß es einer Kraft bedarf, um ihm eine Beschleunigung zu erteilen (Franz Exner)

²⁾ Zum Studium der Geschichte der Chemie seien besonders empfohlen die „Vorlesungen“ von R. Meyer, Akademische Verlagsgesellschaft, 1922 (Leipzig).

wußten sie den Indigo und den Krappfarbstoff aus den Pflanzen zu verwerten. Mit Indigo kann man aber nur färben aus der auf einer Reduktion des Farbstoffs beruhenden Küpe, die damals und noch lange danach mittels eines Gärungsprozesses erzeugt wurde. Um mit dem Krappfarbstoff (dem Alizarin) rot färben zu können, muß man das Gewebe mit Alaun oder der Tonerde des Alaunbaumes beizen. Alles dieses setzt erhebliche Einzelkenntnisse schon voraus, desgleichen die Färberei mit dem indigoverwandten Farbstoff der Purpurschnecke. Mit Kochsalz und Alaun bewahrten die Ägypter die Leichname von Menschen und Tieren als Mumien vor der Fäulnis.

Auch die Kenntnis von Giften und Heilmitteln war vor mehr als vier Jahrtausenden hochentwickelt. Die Chaldäer kannten wohl die Brechwirkungen von Antimon- und Arsenpräparaten, und die ägyptischen Priester wußten ihre Geheimnisse zu wahren durch Verabreichung eines Trankes des Schweigens.

Heute noch wissen selbst die rohesten Naturvölker die Gifte der Strychnospflanzen, der Wolfsmilchgewächse, insonderheit des Upasbaumes (*Antiaris toxicaria*), mit Geschicklichkeit zu extrahieren und vor Zersetzung zu bewahren.

Leider sind Aufzeichnungen der ägyptischen Kenntnisse nicht erhalten geblieben, aber die Araber traten das Erbe der alten Priester des Nillandes an, des Landes „Chemi“¹⁾, und nannten unter Voraussetzung des Artikels al die ägyptische Kunst Alchemie. Bald wandte sich das Streben in der Folgezeit immer mehr der Gewinnung des Goldes zu, und unterstützt durch die Beobachtung, daß man aus dem metallisch messinggelbglänzenden Eisenkies tatsächlich Gold gewinnen konnte, glaubte man an die Möglichkeit, unedle Metalle in edle, insbesondere Kupfer oder Messing in Gold verwandeln zu können. Doch blieben die alten Gelehrten noch immer so weit auf dem Boden der Wirklichkeit, daß sie durch nüchterne Beobachtung wertvolle Entdeckungen machten, wie die Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter, Alaun und Kupfervitriol, der Salzsäure aus Kochsalz und Eisenvitriol, der Schwefelsäure aus dem Eisenvitriol. Auch machte man eine hochwichtige Erfindung, indem man, wohl auf Grund chinesischer Kenntnisse des Salpeters (Chinasalz genannt), Mischungen aus Salpeter, Schwefel und Kohle bereitete. Aus diesem ursprünglich nur als Brand- und Sprengmittel verwendeten Pulver entwickelte sich im 13. Jahrhundert das Schießpulver.

Ins Abenteuerliche wuchs die Alchemie und wurde zur schwarzen Kunst, als nach Unterdrückung und Vertreibung der Araber ihre Kennt-

¹⁾ Chemi bedeutet soviel als schwarz, und wegen der schwarzen Erde im Gegensatz zum roten Wüstensand hieß Ägypten in der koptischen Sprache Chemi. Nach E. v. Lippmann bedeutete Chemi = das Schwarze bei den spätgriechischen Alchemisten das „schwarze Präparat“, in dem man Anfang und Ende der Verwandlungen suchte; siehe das Werk dieses Autors: *Entstehung und Ausbreitung der Alchemie*.

nisse sich von Spanien aus in Europa ausbreiteten. Unter dem unheilvollen Einfluß mystisch-religiöser Vorstellungen wurde selbst der sonst klare Blick von hochbegabten Männern, wie Albertus Magnus, Roger Bato, Raymundus Lullus, getrübt, und man suchte nach der *quinta essentia*, die als Stein der Weisen, großes Elixier oder Magisterium (Meisterstück) unedle Metalle in Gold verwandeln sollte und als *aurum potabile* alle Krankheiten heilen, das Alter verjungen, sowie endlich das Leben verlängern mußte. Hieraus ergab sich als besondere Richtung die Iatrochemie (*iatrós* = Arzt), die zunächst zwar ganz richtig die Lebensvorgänge als chemische, die Heilkunde als angewandte Chemie auffaßte und von berühmten Ärzten, wie Paracelsus (gestorben 1541), Libavius, Glauber (1604—1668), vertreten wurde, aber gleich der schwarzen Kunst zu unmittelbar auf den praktischen Gewinn gerichtet war. Diese Forschungsweise war ja, abgesehen von den mystischen Formen und Vorstellungen, in die sie gekleidet war, die nachstliegende, natürlichste; denn von Anfang an strebte der Mensch nach chemischen Kenntnissen nur des materiellen Vorteiles wegen; aber je mehr die Oberfläche der Natur daraufhin abgesucht worden war, um so tiefer mußte man gehen, um die versteckt liegenden Schätze zu heben. Dies läßt sich aber mit Sicherheit nur dadurch erzwingen, daß man mit unbefangenen Blick Teil für Teil das zutage geforderte Material betrachtet, mustert, sichtet, ordnet, den Zusammenhang zwischen den einzelnen Teilen zu finden sucht und dann erst auf die praktische Verwertbarkeit der Beobachtungen Rücksicht nimmt; man muß, um über die oberflächlichen Funde hinauszukommen, voraussetzungslos, man muß wissenschaftlich forschen. Die wissenschaftliche Forschungsweise ist die verfeinerte, vertiefte Kunst des Suchens.

Diese fehlte zumeist den Alchemisten und Iatrochemikern; aber man tut ihnen Unrecht, wenn man sie als Abenteurer, Gaukler oder Betrüger ansieht. Die oben genannten Männer strebten nach Erkenntnis, und wir verdanken ihnen viele wichtige Entdeckungen, wie z. B. die des Wasserstoffs durch Paracelsus, der Kohlensäure durch Libavius und van Helmont, des Phosphors durch Brand (1669), der Leuchtsteine durch Vincentius Casciorolus (Anfang des 17. Jahrhunderts), der Antimonpräparate, der Wismutsalze und des Zinnchlorids durch Libavius (1605), sowie auch die meisten metallurgischen Prozesse schon von den Alchemisten aufgefunden wurden.

Sicherlich standen diese Männer der wahren chemischen Forschungsweise viel näher als die großen Philosophen des klassischen Altertums und ihre Anhänger in den späteren Zeiten des Mittelalters; denn sie gebrauchten ihre natürlichen Sinne und versanken nicht in abstrakte Spekulationen über die Teilbarkeit der Materie, wie Anaxagoras und Demokritos, über den Aufbau der Welt aus den vier Elementen Wasser, Feuer, Luft und Erde, wie Empedokles und Aristoteles, oder über das Wesen des metallischen Zustandes, wie Plato.

Es bleibt für die Forschungsart der griechischen Philosophen der Mangel an jedem Bedürfnis charakteristisch, die Ergebnisse des Denkens auch durch objektive Versuche, Experimente, zu prüfen. Erst die alexandrinische Schule der griechischen Forscher hat, vielleicht unter dem Einfluß arabischer Denkungsart, mit einer wirklichen, auf Experimente gegründeten Naturforschung begonnen, welche ganz die gleichen Wege gegangen ist, die wir auch heute noch benutzen.

Der Grund, weshalb die höchstentwickelten Kulturvölker des klassischen Altertums, die Griechen und Römer, an den Fortschritten der Chemie keinen tätigen Anteil nahmen, lag in dem geistigen Hochmut, der sich ganz unverhüllt in einem Satz Plutarchs ausspricht: „Wir brauchen zwar die Färber und Salbenköche, aber wir halten sie für niedrige Handwerker“, wörtlich *βαυαῖσους*, vor dem Ofen arbeitende, d. h. gewöhnliche Handwerker im Gegensatz zu den hochstehenden Vertretern der schönen Künste und Wissenschaften. Römer und Griechen überließen solch niedrige Arbeit den Sklaven, die eben nur die ihnen befohlene Arbeit verrichteten.

Bis über die Mitte des 19. Jahrhunderts hinaus machte sich dieser geistige Hochmut der klassisch gebildeten Menschen zum Schaden chemischer Forschung geltend und hielt viele Kräfte davon fern, und hätten nicht die drohenden Krankheiten oder der Hunger nach Gold die chemische Forschung aufrecht erhalten, so wäre nach dem Zusammenbruch der arabischen Kultur dieses Wissensgebiet von der Renaissance im Abendlande vollends unterdrückt worden.

Die wissenschaftliche Richtung der Chemie wurde von Boyle (1627—1691) eingeleitet, und die erste, zwar irrige, aber doch brauchbare Theorie entwickelte Stahl (1660—1734). Diese Phlogistontheorie (vom griechischen Wort *φλογιστός* = verbrannt) geht zurück auf Plato, der das Rosten für eine Ausscheidung hielt. Allgemein nahm man an, daß beim Rosten (Verkalken) sowie beim Verbrennen das Phlogiston entweiche, und man nannte die hinterbleibenden Produkte Phlegma oder dephlogistierte Stoffe. Um aus ihnen wieder die ursprünglichen Substanzen, wie die Metalle, herzustellen, mußte man ihnen Phlogiston wieder zuführen, was mit phlogistierter Luft (Wasserstoff) oder mit der phlogistonreichen Kohle gelang, die dabei ihrerseits in dephlogistierte Luft (Kohlensäure) überging. Viele wertvolle Untersuchungen über Metalle, Mineralien, Phosphorsäure, über die Gase usw. verdanken wir den Anhängern der Phlogistontheorie, insbesondere Marggraf, Priestley, Scheele, Cavendish, Bergman und Black.

Als man die Gewichte der verbrauchten Stoffe mit denen der Verbrennungsprodukte verglich, fand man freilich, daß letztere mehr wogen als erstere, wonach also das Phlogiston beim Entweichen das Gewicht erhöhen mußte. Aber man half sich über diese Tatsachen hinweg mit der Annahme, das Phlogiston besitze ein negatives Gewicht. Erst Lavoisier (geboren 1743, hingerichtet im Schreckensjahr 1794) zog aus diesen Beobachtungen mit voller Bestimmtheit den nächst-

liegenden richtigen Schluß, daß bei der Verbrennung wie bei der Verkalkung (dem Rosten) nicht ein Stoff mit negativem Gewicht entweiche, sondern daß dabei ein Stoff mit positivem Gewicht hinzukomme, und zwar aus der umgebenden Luft. Diesen Stoff nannte er Oxygène, Säurebildner, woher wir die Bezeichnung Sauerstoff haben, weil manche Produkte der Verbrennung Säurenatur besitzen, und er wies 1774 in einem besonderen, den Arbeiten von Priestley entnommenen Versuch nach (siehe bei Sauerstoff), daß das Quecksilberoxyd so viel wiegt, als das verbrauchte Quecksilber und der verbrauchte Sauerstoff zusammen wiegen. Diesem Beispiel folgten zwar bald viele andere, aber obwohl Klaproth die neue Sauerstofftheorie eifrig vertrat, gelangte sie doch erst zu Anfang des 19. Jahrhunderts zu unbestrittener Herrschaft.

Um diese Zeit (1808—1827) begründete Dalton die Atomtheorie, die im Verein mit der Lehre von den Gasmolekulen, wie sie Avogadro 1811 entwickelte, den Grund legte zu unseren heutigen Anschauungen von der Struktur der Materie. Die dadurch geforderte gewaltige Entwicklung der Chemie im 19. und 20. Jahrhundert an dieser Stelle zu schildern, ist nicht nötig; denn der ganze folgende Inhalt dieses Buches wird diese Errungenschaften im einzelnen behandeln, soweit sie nicht in das Spezialgebiet der organischen Chemie oder physikalischen Chemie gehören.

Ehe wir aber zu den Einzelbesprechungen übergehen, müssen wir noch die besondere Arbeitsweise der wissenschaftlichen chemischen Forschung etwas näher beleuchten.

Vergleich der Chemie mit der Physik. Chemische Forschungsweise. Das Arbeitsgebiet der Physik ist verhältnismäßig einfach und leichter übersichtlich als das der Chemie; denn wir können die treibenden Kräfte, soweit sie die Materie nur äußerlich beeinflussen, auf die wenigen Erscheinungsformen der Energie, nämlich auf die mechanische Energie der Bewegung und der Gravitation, auf die Energie der Wärme, der Elektrizität und die strahlende Energie zurückführen, während die den inneren stofflichen Umsatz der Materie bewirkenden Kräfte als chemische Energie zunächst in das Gebiet der Chemie gehören.

Betrachten wir nun die uns umgebende Materie, so ergibt sich schon auf den ersten Blick eine ungeheure, verwirrende Zahl von verschiedenen Erscheinungsformen, was dem an mathematisch einfaches Denken gewohnten Anfänger besonders storend auffällt.

Die erste Aufgabe der Chemie besteht nun darin, dieses Wirrsal von Stoffen zu sondern und zu sichten, d. h. aus den Gemischen die einheitlichen Bestandteile, die Individuen, abzutrennen, zu isolieren und dann ihr Verhalten kennenzulernen.

Unter Individuum, d. h. einem im chemischen Sinne einheitlichen Stoff, versteht man solche Erscheinungsformen der Materie, die zunächst das Licht durchaus gleichmäßig beeinflussen, so daß auch unter dem

Mikroskop keine verschiedenartigen Teile nachzuweisen sind. Weiterhin müssen sie eine wenn auch beschränkte Widerstandsfähigkeit gegen die trennenden Einflüsse der anderen Energieformen, wie insbesondere der mechanischen Energie, besitzen, sie dürfen durch Schütteln oder unter dem Einfluß der Schwerkraft, auch der anziehenden Wirkung des Magnets nicht zerlegt werden. Verreibt man z. B. 56 Tle. Eisenpulver mit 32 Tln. Schwefelblumen so gut als möglich, so kann man doch unter dem Mikroskop die einzelnen Stoffe nebeneinander noch erkennen, bei längerem schwachen Schütteln tritt teilweise Entmischung ein, und mit dem Magneten kann man die Eisenteilchen herausziehen. Erhitzt man aber diese Mischung, so geht sie unter Erglühen in eine einheitliche Substanz, in das Schwefeleisen über, in dem man weder unter dem Mikroskop die Bestandteile nachweisen kann, noch auch durch Schütteln oder mit dem Magneten eine Trennung erreicht.

Ein chemisches Individuum kann demnach, wie das Schwefeleisen, aus verschiedenen Stoffen bestehen, aber diese dürfen nicht bloß miteinander gemengt sein, sondern sie müssen durch chemischen Umsatz miteinander vereint sein.

Vielfach zeigen einheitliche Stoffe auch gegen die Wärme ein scharf bestimmtes Verhalten, indem sie bei einer ganz bestimmten Temperatur schmelzen und weiterhin einen nur von der Temperatur abhängigen Dampfdruck zeigen, so daß sie beim Sieden vom ersten bis zum letzten Tropfen unverändert überdestillieren, ohne daß währenddem sich die Temperatur ändert. Sind diese beiden Kriterien: scharfer Schmelzpunkt und Siedepunkt, erfüllt, so darf man mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Einheitlichkeit der betreffenden Substanz schließen, nicht aber aus dem Mangel dieser Kennzeichen ohne weiteres folgern, daß ein Gemenge vorliegt; denn es gibt viele einheitliche Stoffe, die beim Schmelzen oder Verdampfen chemisch zersetzt werden, wie etwa der Rohrzucker.

Als einfachste, bekannteste Beispiele mögen destilliertes Wasser, auch Regenwasser, einerseits und bloß mechanisch filtriertes Meerwasser andererseits dienen. Beide erscheinen unter dem Mikroskop einheitlich, und auch die Schwerkraft bewirkt beim ruhigen Stehenlassen keine Trennung in verschiedenartige Stoffe, ebensowenig kann man durch Zentrifugieren eine solche erreichen.

Während aber das destillierte und das Regenwasser bei 0° vom ersten bis zum letzten Tropfen gefriert, sobald dazu durch einen Eissplitter der Anstoß gegeben ist, sinkt der Gefrierpunkt des Meerwassers tiefer und tiefer, je mehr Eis sich schon abgeschieden hat, und beim Destillieren gehen erstere unter einem bestimmten Druck bei einer ganz bestimmten Temperatur vom ersten bis zum letzten Tropfen über, während der Siedepunkt des Meerwassers in dem Maße steigt, als die Destillation fortschreitet. Schließlich bleibt aus dem abgedampften Meerwasser ein vom Wasser selbst verschiedener Rückstand, der aus den Salzen des Meeres, zumal aus Kochsalz, besteht.

Auch gegen Lösungsmittel zeigen einheitliche Stoffe oftmals ein charakteristisches Verhalten, indem sie durch teilweise Auflösung nicht zerlegt werden. Wird z. B. reines Kochsalz mit einer zur vollständigen Lösung unzureichenden Menge Wasser geschüttelt, der Rückstand getrocknet und das Filtrat eingedampft, so erweisen sich beide Teile, nämlich der nicht in Lösung gegangene und der daraus wieder abgeschiedene, völlig gleichartig. Ist aber dem Kochsalz, wie es häufig vorkommt, Chlormagnesium beigemengt, so kann man dieses durch wenig kaltes Wasser ausziehen und gewinnt aus der Lösung ein bitter schmeckendes Salz, das sich vom Kochsalz auch noch dadurch unterscheidet, daß es nach dem Eindampfen zur Trockne an feuchter Luft wieder zerfließt.

Wenn man aus dem einheitlichen Verhalten eines Stoffes gegen teilweise Auflösung mit großer Wahrscheinlichkeit auf das Vorliegen eines chemischen Individuums schließen darf, so ist das entgegengesetzte Verhalten doch nicht als ein Beweis dagegen anzunehmen, da viele Stoffe, wie z. B. das Wismutnitrat oder das Quecksilbersulfat, durch Wasser weitgehend chemisch zersetzt werden. Es ist deshalb bisweilen schwer zu unterscheiden, ob man ein Gemenge oder einen einheitlichen Stoff in Händen hat, und nirgends zeigt sich die Kunst und die zuverlässige Kritik des Chemikers deutlicher als gegenüber dieser Aufgabe.

Glücklicherweise kommt nun aber die Natur selbst dem Streben des Chemikers, zu sondern und zu sichten, in weitgehendem Maße entgegen, indem sie selbst aus dem Wirrsal der ursprünglichen Gemenge einheitliche Stoffe abtrennt mittels der ordnenden Kristallisationskraft. Gelingt es, eine Substanz aus einem Schmelzfluß, einer Lösung oder aus dem Dampfzustand in optisch einheitlichen Kristallen darzustellen, dann darf man diese mit weitgehender Sicherheit als chemisch einheitlich bezeichnen, weil Kristalle Fremdstoffe aus ihrem Gefüge in der Regel ausschließen. Diese Sicherheit wächst, wenn man findet, daß auch nach wiederholtem teilweisen Kristallisieren die optischen Eigenschaften und zumal der Schmelzpunkt sich nicht verändern, so daß die zuerst erscheinenden Kriställchen mit den später auftretenden übereinstimmen.

Aber die optische Untersuchung von Kristallen erfordert Übung, und es ist nachdrücklichst darauf hinzuweisen, daß das Studium der Kristallographie zur Ausbildung des Chemikers unbedingt notwendig ist.

Die Natur hat auch noch weiterhin die Aufgabe des Chemikers erleichtert, indem sie ihm die Mehrzahl der einfacheren Stoffe in fertig kristallisierter Form darbot, meist in so vollendeter Ausbildung, daß wir sie im Laboratorium nicht erreichen können.

Diese natürlich kristallisierten einheitlichen Stoffe bilden die Mehrzahl der Mineralien. An diesen Vorbildern hat der Mensch die erste wichtigste Aufgabe der wissenschaftlichen Chemie, die des Sonderns und Sichtens, klar erkennen müssen, und die Lehre von den Mineralien,

die Mineralogie, bildete die solide Grundlage, auf der die Chemiker des 18. und 19. Jahrhunderts ihre Wissenschaft begründeten. Dies ist heute noch beim Studium der Chemie, zumal der anorganischen Chemie, zu beachten, auch ganz abgesehen davon, daß man schon aus rein praktischen Gründen stets und immer wieder auf das Vorkommen der Ausgangsmaterialien in der Natur zurückkommen muß.

Zerlegung chemisch einheitlicher Stoffe: Elemente. Unterwirft man die chemischen Individuen energischen Einwirkungen physikalischer oder chemischer Natur, so lassen sich die meisten in noch einfachere Bestandteile zerlegen, bis man an Haltepunkte gelangt, wo eine weitere Trennung mit Hilfe chemischer Agenzien, hoher Temperaturen oder elektrolytischer Vorgänge nicht mehr möglich ist.

Diese einfachen Stoffe nennt man Elemente (von dem lateinischen Wort *elementum*, der Baustein) oder Grundstoffe. Aus diesen niederen Einheiten lassen sich die höheren Einheiten der materiellen Welt aufbauen, so wie man aus Bausteinen ein Gebäude ausführen kann. Nach den neuesten, im Schlußkapitel dieses Buches dargelegten Forschungsergebnissen sind diese Elemente nicht Urstoffe im strengen Sinne des Wortes, sondern sie bestehen aus positiven und negativen elektrischen Quanten und lassen sich wahrscheinlich auch dementsprechend zerlegen. Aber hierzu sind Energiemengen erforderlich, die millionenmal größer sind als die in unseren Laboratorien beliebig verfügbaren. (Näheres hierüber vgl. Bau der Atome, Kap. V.)

Demgemäß ist ein chemisches Element ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann.

Schon Empedokles (450 v. Chr.) und nach ihm Aristoteles teilten die Natur in Elemente ein: Feuer, Wasser, Luft und Erde, aber diese Einteilung ist durchaus oberflächlich; denn das Feuer ist ein Vorgang, kein Stoff, und das Wasser ist zwar ein chemisches Individuum, aber wir können dasselbe durch verschiedene energische Einwirkungen noch zerlegen. Die Luft ist, wie sich bald zeigen wird, ein Gemenge, und die Erde ist, wie der erste Blick zeigt, aus den allerverschiedenartigsten Stoffen zusammengesetzt.

Wir kennen gegenwärtig etwa 87 Elemente und wissen neuerdings auf Grund der Röntgenspektren, daß noch fünf neue, bisher unbekannte, existieren können.

In der folgenden Tabelle (S. 10) sind die bereits sicher bekannten aufgezählt mit ihren Atomgewichten, deren Bedeutung erst später klargelegt werden soll.

Verbreitung der Elemente. Die Zahl von 92 Elementen läßt erkennen, daß die Grundlage, auf der sich die Erscheinungsformen des Stoffes aufbauen, selbst schon von komplizierter Art ist, doch kommt diesen Elementen praktisch und wissenschaftlich keine gleichmäßig

Atomgewichte.

Ag	Silber	107,88	Mo	Molybdän	98,0
Al	Aluminium	27,1	N	Stickstoff	14,008
Ar	Argon	39,88	Na	Natrium	23,00
As	Arsen	74,96	Nb	Niobium	98,5
Au	Gold	197,2	Nd	Neodym	144,3
B	Bor	10,82	Ne	Neon	20,2
Ba	Barium	137,4	Ni	Nickel	58,68
Be	Beryllium	9,02	O	Sauerstoff	16,000
Bi	Wismut	209,0	Os	Osmium	190,9
Br	Brom	79,92	P	Phosphor	31,04
C	Kohlenstoff	12,00	Pb	Blei	207,2
Ca	Calcium	40,07	Pd	Palladium	106,7
Cd	Cadmium	112,4	Pr	Praseodym	140,9
Ce	Cerium	140,2	Pt	Platin	195,2
Cl	Chlor	35,46	Ra	Radium	226,0
Co	Kobalt	58,97	Rb	Rubidium	85,5
Cr	Chrom	52,0	Rh	Rhodium	102,9
Cs	Casium	132,8	Ru	Ruthenium	101,7
Cu	Kupfer	63,57	S	Schwefel	32,07
Dy	Dysprosium	162,5	Sb	Antimon	121,8
Em	Emanation	222	Sc	Scandium	45,10
Er	Erbium	167,7	Se	Selen	79,2
Eu	Europium	152,0	Si	Silicium	28,3
F	Fluor	19,00	Sm	Samarium	150,4
Fe	Eisen	55,84	Sn	Zinn	118,7
Ga	Gallium	69,9	Sr	Strontium	87,6
Gd	Gadolinium	157,3	Ta	Tantal	181,5
Ge	Germanium	72,5	Tb	Terbium	159,2
H	Wasserstoff	1,008	Te	Tellur	127,5
He	Helium	4,00	Th	Thorium	232,1
Hg	Quecksilber	200,6	Ti	Titan	48,1
Ho	Holmium	163,5	Tl	Thallium	204,4
In	Indium	114,8	Tu	Thullium	169,4
Ir	Iridium	193,1	U	Uran	238,2
J	Jod	126,92	V	Vanadium	51,0
K	Kalium	39,10	W	Wolfram	184,0
Kr	Krypton	82,9	X	Xenon	130,2
La	Lanthan	139,0	Y	Yttrium	88,7
Li	Lithium	6,94	Yb	Ytterbium	173,5
Lu	Lutetium	175,0	Zn	Zink	65,87
Mg	Magnesium	24,32	Zr	Zirkonium	90,6
Mn	Mangan	54,93			

wichtige Bedeutung zu. Sehr anschaulich hat dies F. W. Clarke in seinen Erörterungen über die relative Häufigkeit der Elemente dargestellt, bei welchen er annimmt, daß die Zusammensetzung der festen Erdkruste bis zu einer Tiefe von 16 km unter dem Seespiegel dieselbe

sei, welche wir an der Oberfläche und in den bisher erforschten Tiefen kennen. Das mittlere spezifische Gewicht dieser Kruste läßt sich zu 2,50 annehmen. Bei Hinzurechnung des Meeres und der Atmosphäre erweist sich diese äußere Erdschicht als zur Hälfte aus Sauerstoff und zu einem Viertel aus Silicium bestehend, während die übrigen 25 Proz. durch die sonstigen auf der Erde vorkommenden Elemente gebildet werden. Davon fallen 7,30 Proz. auf Aluminium, 5,10 Proz. auf Eisen, 3,50 Proz. auf Calcium, 2,50 Proz. auf Magnesium, während Natrium und Kalium zu je 2,20 Proz. vertreten sind. Gerade diejenigen Elemente aber, die sich der menschlichen Wahrnehmung am meisten aufdrängen, weil ihre Verbindungen unter dem Antrieb des Sonnenlichtes und der Sonnenwärme auf rastloser Wanderschaft begriffen sind, treten quantitativ zurück. So findet sich der Wasserstoff mit nur 0,94 Proz., der Kohlenstoff mit 0,21 Proz., der Phosphor mit 0,09 Proz., der Stickstoff mit 0,02 Proz. aufgeführt. Das Material, welches die Meere bildet, und dasjenige, woraus die Lebewesen sich aufbauen, bildet nur einen kleinen Bruchteil der Masse einer 16 km starken Erdrinde, und da es, soweit die Tiefbohrung dies ergeben hat, in größerer Tiefe nicht oder doch fast nicht mehr angetroffen wird, so erscheint seine Menge gegenüber der Größe des ganzen Erdballs als eine verschwindend geringe. Selbst der Chlorgehalt der Erdkruste berechnet sich zu nur 0,15 Proz., und doch würde allein das im Ozean gelöste Kochsalz im isolierten Zustande den Raum sämtlicher Kontinente über dem Meeresspiegel mit all ihren Bergriesen und Gebirgszügen einnehmen.

Weil nun das mittlere spezifische Gewicht der diesen Berechnungen zugrunde gelegten Erdkruste nur zu 2,50 anzunehmen ist, das spezifische Gewicht des gesamten Erdballs aber zu 5,58 ermittelt wurde, so folgt, daß die spezifisch leichteren Elemente sich an der Oberfläche angesammelt haben, während die tieferen Schichten der Erde bis hinab zum Mittelpunkt überwiegend aus den schweren Elementen bestehen. Als solche kommen in Betracht die Schwermetalle und unter diesen besonders das Eisen, das ja auch den Hauptbestandteil vieler Meteoriten bildet, die wir als Bruchstücke zertrümmerter Weltkörper ansehen.

Auf Grund der neueren Erdbebenforschung schließt man auf das Vorhandensein eines festen kugelförmigen Kernes im Erdinnern, dessen Radius etwa $\frac{3}{4}$ bis $\frac{4}{5}$ des Erddurchmessers beträgt und dessen Dichte gleich 7,5 ist. Dieser im wesentlichen aus festem Eisen bestehende Kern wird von einer ziemlich dünnen Schicht glutflüssigen Magmas umgeben und außen durch die feste Gesteinskruste abgeschlossen.

Menge der wägbaren Materie. Als Einheit der Masse gilt das Gramm, das ist die Masse eines cm^3 Wassers bei 4° . In dieser Einheit beträgt die Masse der Erde $6 \cdot 10^{27}$ und die der Sonne $2 \cdot 10^{33}$. Für die unserem Auge zurzeit erreichbare Welt wird die Zahl der Fixsterne auf etwa 100 Millionen geschätzt, und weil diese Gestirne der Masse nach von unserer Sonne nicht erheblich abweichen, kommt man für die

Gesamtmasse der Welt zu etwa 10^{42} g. Aber diese Masse ist auf einen ungeheuren Raum verteilt, denn der Durchmesser des ganzen Fixsternhimmels läßt sich auf etwa 4000 Lichtjahre schätzen, d. i. eine Entfernung von $4 \cdot 10^{16}$ km. Die mittlere Dichte der Weltmaterie ist demnach äußerst gering.

Wesen der Materie. Wie im Kapitel V am Schluß dieses Buches gezeigt werden soll, besteht kein grundsätzlicher Unterschied zwischen Materie und Energie; denn träge und schwere Masse, die man früher als besonderes Attribut der Materie zuwies und für diese als kennzeichnend ansah, kommt nach der Einsteinschen Relativitätstheorie auch der Energie zu. Weiter lehrt die neueste Atomforschung: Es gibt keine Materie als ein besonderes Etwas, indem aller Stoff aufgebaut ist aus räumlich zueinander bestimmt angeordneten und nach bestimmten Gesetzen bewegten positiven und negativen elektrischen Einheiten.

Trotzdem wird man den Begriff der Materie beibehalten, eben weil sie eine besondere, und zwar äußerst dichte Anordnungsform der elektrischen Energie darstellt. Weil uns das Wesen der elektrischen Einheiten unbekannt ist, liegt auch das innerste Wesen der Materie selbst im Dunkeln.

Wie bei den Naturwissenschaften überhaupt, ist auch bei der Chemie die unterste Grundlage, auf der sich die Erscheinungen der sichtbaren Welt aufbauen, noch verborgen, und man kann nicht, von wenigen Voraussetzungen ausgehend, so wie es in der Mathematik geschieht, das Lehrgebäude der Chemie aufrichten. Die chemische Forschung und der chemische Unterricht müssen von der dem Blick zunächstliegenden Oberfläche aus allmählich in die Tiefe dringen, und je weiter diese Bohrarbeit fortschreitet, um so mehr Zusammenhänge zwischen dem zutage geforderten Material lassen sich aufdecken. Weil dieses realer Art ist und in Gestalt von Tatsachen unvergänglichen Wert besitzt, können spätere Funde dieses nicht mehr ändern, sondern uns nur veranlassen, unsere Vorstellungen, Hypothesen und Theorien umzuformen. Von diesen werden unsere durch das Experiment erlangenen Erfahrungen nicht berührt, und die gewaltige Arbeit der Forscher seit Lavoisier bleibt in ihrer ganzen Geltung fortbestehen, ebenso wie die experimentellen Forschungsergebnisse der Phlogistiker und der Alchemisten, obwohl diese sich ganz falsche Vorstellungen gebildet hatten.

Die Chemie ist eine Erfahrungswissenschaft, nicht eine Geisteswissenschaft, und der Anfänger macht sich beim Beginn seiner chemischen Studien selbst unnötige Schwierigkeiten, indem er meint, man müsse chemische Vorgänge und Erscheinungen von vorne herein nach Art mathematischer Ableitungen behandeln und verstehen. Wer Chemie studieren will, muß, wie der Mensch der uralten Zeiten, zunächst nur beobachten und das, was er mit seinen Sinnen wahrgenommen hat,

seinem Gedächtnis einprägen. Erst dann, wenn einige Eindrücke aus der Beobachtung haften geblieben sind, können die Beziehungen zwischen den Tatsachen verfolgt werden.

Einteilung der Chemie. Die forschende Tätigkeit des Chemikers erstreckt sich zunächst, wie wir oben gesehen haben, auf die Isolierung der Individuen aus den bisweilen sehr komplizierten Gemischen der Natur und weiterhin auf die Zerlegung dieser Stoffe in die Grundstoffe, die Elemente. Diese Tätigkeit, die Materie zu trennen und ihre Bestandteile nachzuweisen, ist die Aufgabe der analytischen Chemie (von *ἀναλύειν* auflösen, auftrennen). Man hat vielfach die Chemie kurzweg als Scheidekunst bezeichnet, doch mit Unrecht; denn dies ist nur ein Teil der Chemie und nicht das Ganze.

Wie die Natur aus den Elementen die unzähligen Erscheinungsformen aufbaut, so kann der Mensch die äußeren Bedingungen hierzu bieten und so die Elemente miteinander zu komplizierten Gebilden sich vereinigen lassen, und dies ist die zweite Aufgabe, nämlich die der synthetischen Chemie (von *σύνθεσις* Zusammensetzung, -stellung, -fügung). Die gewaltige Entwicklung der technischen Chemie, zumal in Deutschland, beruht zumeist auf den Leistungen der Forschung auf diesem Gebiete.

Wenn nun durch die vereinte Arbeit der analytischen und synthetischen Chemie der stoffliche Zusammenhang und die Eigenschaften der materiellen Erscheinungsformen, wenn uns ihre Qualitäten bekannt sind, dann kann man die quantitativen Beziehungen zwischen diesen Qualitäten vielfach mathematisch behandeln, ähnlich wie dies in der Physik fast allgemein möglich ist. Aber man muß sich stets vergegenwärtigen, daß die Mathematik eine Gedankenmühle ist, die nur klar definierte Begriffe verarbeiten kann und nur quantitative Beziehungen zwischen vorher schon erkannten Qualitäten auswerten läßt. Die Mathematik lehrt niemals qualitativ Neues, was nicht schon in den Voraussetzungen, von denen die Rechnung ausgeht, enthalten wäre. Der mathematischen Behandlung der Chemie muß deshalb die qualitative Kenntnis der Materie vorausgehen, man kann die Mathematik erst dann anwenden, wenn man die Experimentalchemie in ihren wesentlichsten Teilen beherrscht.

Diese mathematische quantitative Verwertung des experimentellen Materials bildet einen Teil der physikalischen Chemie. Diese bringt den Verlauf chemischer Vorgänge in zahlenmäßige Beziehungen zu den Konzentrationen der Stoffe und zu den äußeren Bedingungen der Temperatur und des Druckes. Sie lehrt uns ferner die Gesetze, nach denen wir mit Hilfe der Wärme und der Elektrizität stoffliche Veränderungen bewirken können, sie knüpft die eine Zeitlang nur losen Beziehungen zwischen Physik und Chemie neuerdings mit wachsendem Erfolg enger und bildet eine wesentliche Ergänzung der Experimentalchemie, insbesondere der anorganischen.

Aber auch diese kann der Physik nicht entraten, und es muß nachdrücklich darauf hingewiesen werden, daß von Anfang an das Studium der Physik mit dem der Chemie gleichen Schritt halten soll.

In dem vorliegenden Lehrbuch wird der Wert physikalischer Kenntnisse zum Verständnis der chemischen Vorgänge deutlich genug hervortreten. Da gegenwärtig auf allen Gymnasien und Mittelschulen die Elemente der Physik gelehrt werden, ist es überflüssig, diese hier zu wiederholen, und der Leser wird in den einzelnen Fällen auf die betreffenden Lehrbücher¹⁾ zurückgreifen können. Weil dagegen die Chemie an den genannten Anstalten vielfach nur nebenbei behandelt wird, soll hier kein diesbezügliches Wissen vorausgesetzt werden. Dies ist auch um deswillen geboten, weil im Unterschiede zu den anderen Naturwissenschaften die Anfangsgründe der Chemie dem Lernenden die meisten Schwierigkeiten bereiten.

¹⁾ Zur grundlegenden Allgemeinbildung sei hier besonders aufmerksam gemacht auf die „Vorlesungen über die physikalischen Grundlagen der Naturwissenschaften“ von Franz Exner Verlag Franz Deuticke, Wien.

Zweiter Teil.

In den bisher bewährten Lehrbüchern der Chemie werden die Elemente eingeteilt in Metalle und Nichtmetalle, und auch hier soll dieses Prinzip beibehalten werden, weil die Unterrichtserfahrung lehrt, daß sich die Chemie der Nichtmetalle in einfacherer Weise von Anfang an entwickeln läßt als die der Metalle, deren Verbindungen die Kenntnis der Nichtmetalle voraussetzen.

In den extremen Fällen ist es leicht, diese beiden Klassen von Elementen zu unterscheiden; doch finden sich mannigfache Übergänge, wie ja auch sonst die Natur nicht unvermittelt schafft.

Eine scharfe Definition des Begriffes eines Nichtmetalles kann erst bei der Besprechung der Metalle gegeben werden, weil das Fehlen der metallischen Eigenschaften erst nach Kenntnis dieser letzteren verständlich ist; doch sei allgemein vorangestellt, daß die Nichtmetalle im Gegensatz zu den Metallen die negative Elektrizität bevorzugen, sie nehmen zumeist negative elektrische Ladungen auf.

Nichtmetalle.

I. Gruppe:

Sauerstoff, Wasserstoff, Stickstoff.

Sauerstoff, Zeichen **O**, Atomgewicht = 16,000,

Schmelzpunkt — 227° und Siedepunkt — 183,0°, kritische Temperatur — 119°, kritischer Druck = 50 Atmosphären, spezifisches Gewicht des flüssigen Sauerstoffs beim Siedepunkt 1,17. Gewicht eines Liters des gasförmigen Sauerstoffs bei 0° und 760 mm Druck = 1,429 g; von Scheele entdeckt 1774.

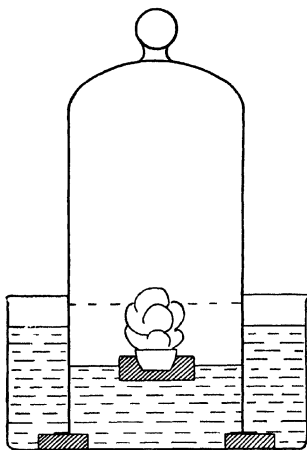
Sauerstoff als Bestandteil der Luft. Wie schon in der Einleitung mitgeteilt wurde, ist der Sauerstoff auf der Erdoberfläche dem Gewichte nach mit 50 Proz. vertreten und übertrifft somit alle anderen Elemente hinsichtlich der Menge seines Vorkommens. Aber weitaus die Hauptmasse des Sauerstoffs ist festgebunden im Wasser und in den Gesteinen, so daß nur ein relativ kleiner Bruchteil im freien Zustande sich findet,

und zwar in der Luft, die dem Volumen nach 20,8 Proz., dem Gewichte nach 25 Proz. davon enthält.

Daß die Luft im chemischen Sinne nicht einheitlich ist, sondern ein Gemenge darstellt, ergibt sich aus ihrem Verhalten gegen brennbare Stoffe.

Laßt man z. B. ein Stück Phosphor unter einer durch Wasser nach außen abgesperrten Glasglocke brennen, wie dies die Fig. 1 deutlich macht, so verlöschen diese Stoffe nach kurzer Zeit, obwohl noch $\frac{4}{5}$ des anfänglichen Gasvolumens übrig bleiben, sobald die entwickelte Wärme

Fig. 1.



Verbrennung von Phosphor in Luft, die über Wasser abgesperrt ist. Der Phosphor befindet sich in dem durch einen Korkring schwimmend erhaltenen kleinen Tiegel.

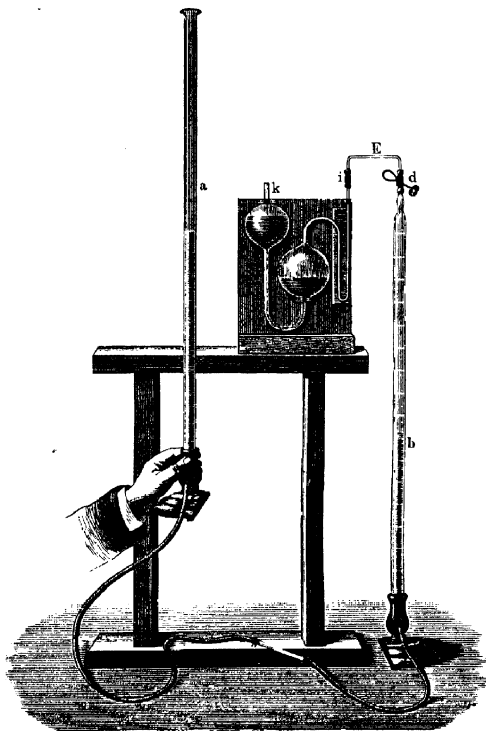
entwichen ist und die anfängliche Temperatur sich wieder eingestellt hat. Wir schließen daraus, daß nur $\frac{1}{5}$ der Luft sich an der Verbrennung beteiligt hat, und weil das Sperrwasser sauer schmeckt und gegen blauen Lackmus die den Sauren eigene Rotfärbung bewirkt, nennen wir diesen Bestandteil der Luft Sauerstoff. Um den Prozentgehalt der Luft an Sauerstoff genauer zu ermitteln, laßt man diesen bei gewöhnlicher Temperatur auf Phosphor unter Wasser, auf alkalische Pyrogallollosung oder auf Kupfer wirken, das sich unter einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Kupfersalzlosung befindet. Hierzu dient am besten die von Hempel angegebene Apparatur (Fig. 2).

Die Pipette *ka* ist mit der alkalischen Pyrogallollosung zunächst vollkommen gefüllt, während die Burette *ba* zuerst so viel Luft über Wasser abgesperrt enthält, daß beim Senken der Laufrohre *a* bis zum gleichen Niveau des Wassers in beiden Rohren die Luft in *b* genau 100 ccm Raum einnimmt. Dann öffnet man den Quetschhahn bei *d* und treibt das Gas durch *E* über die Pyrogallollosung. Nach 15 bis 20 Minuten saugt man zurück und mißt wieder bei gleichem Niveau des Wassers in *a* und *b* das Volumen des Gasrestes. Dieser wird zu 79,2 ccm gefunden, der Unterschied von $100 - 79,2 = 20,8$ entspricht dem verbrauchten Sauerstoff.

Den Gasruckstand, der im ersten Falle sich nicht an der Verbrennung, im zweiten sich nicht an der Wirkung auf Pyrogallol beteiligt, nennt man Stickstoff, weil eine Flamme darin erstickt und weil auch Tiere in diesem Gase allmählich ersticken.

Wie in der Einleitung schon besprochen wurde, hat zuerst Lavoisier die Vorgänge der Verbrennung und des Rostens richtig verstanden und nachgewiesen, daß diese auf der Wirkung eines Bestandtheiles der Luft, den er Oxygène = Säurebildner nannte, mit der verbrennenden Substanz bzw. dem rostenden Metall beruhen.

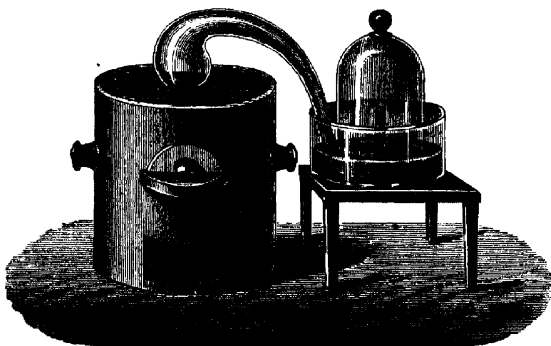
Fig. 2.



Er bediente sich im Jahre 1774 hierzu der umstehend ersichtlichen Versuchsanordnung. Unter der Glasglocke (Fig. 3) befand sich über Quecksilber abgesperrte Luft, die in Verbindung stand mit der Luft in der Retorte. Diese enthielt zudem metallisches Quecksilber. Nachdem dieses auf dem Kohleofen mehrere Tage lang nahe am Sieden erhalten worden war, zeigte sich auf dem Quecksilber der Retorte roter „Queck-

silberkalk“¹⁾, und nach dem Abkühlen ergab sich eine beträchtliche Abnahme des Luftvolumens. Als dann die Retorte stärker erhitzt wurde, verschwand der rote „Quecksilberkalk“, und nach raschem Abkühlen war die Volumverminderung wieder ausgeglichen, das ursprüngliche Volumen wieder hergestellt. Daraus ergab sich, daß bei der „Verkalkung“ des Quecksilbers ebenso viel aus der Luft aufgenommen wird, als bei der Wiederbildung des Metalles aus seinem Kalk von diesem abgegeben wird, daß demnach das Verkalken oder Rosten in der Vereinigung des Metalles mit einem Teile der Luft besteht, im Gegensatz zu der damals gültigen Anschauung, nach der beim Rosten ein Stoff, Phlogiston genannt, aus dem Metall entweichen sollte.

Fig. 3.



Da, wie schon Priestley gefunden hatte, aus dem roten-Quecksilberrost bei starkem Erhitzen ein Gas entwich, das die Verbrennungserscheinungen viel lebhafter unterhielt als die Luft selbst, schloß Lavoisier weiter, daß der den Rost erzeugende Teil der Luft auch die Verbrennung bewirke. Wegen der sauren Reaktion mancher Verbrennungsprodukte nannte er diesen Teil Oxygène, d. h. Säurebildner, und den trägen Luftrückstand, der weder die Verbrennung noch die Atmung unterhalten konnte, Azote, zu deutsch Stickstoff. Die Verbindungen des Sauerstoffs nennt man allgemein Oxyde.

Streng genommen darf man aus den vorstehenden Versuchen nur folgern, daß die Luft Sauerstoff und Stickstoff enthält, nicht aber, daß diese darin als bloßes Gemisch vorliegen. Die Luft könnte auch eine Verbindung dieser beiden Elemente sein, wie wir solche später beim Stickstoff in größerer Zahl kennenlernen werden, und die bisher gemachten Beobachtungen wären dann so zu deuten, daß durch die

¹⁾ Unter Metallkalk verstand man damals den Rost, nach unserer jetzigen Kenntnis das Oxyd des betreffenden Metalles.

beteiligten Stoffe, nämlich den Phosphor, die alkalische Pyrogallolösung oder das Quecksilber, unter Sauerstoffverbrauch diese Verbindung, Luft genannt, zersetzt wird.

Versuche mit flüssiger Luft. Mit der gegenwärtig fast allenthalben in den Laboratorien zu beschaffenden flüssigen Luft läßt sich aber beweisen, daß auch ohne die Einwirkung chemischer Vorgänge durch einfache Destillation sich der Sauerstoff von den übrigen Bestandteilen der Luft trennt.

Gießt man flüssige Luft in ein Becherglas und hält in die entweichenden Dämpfe einen glimmenden Holzspan, so erlischt er, wenn die Luft frisch aus einem Lindeschen Verflüssiger kommt, oder er glüht nur schwach weiter, wenn sie aus einem Hampsonapparat stammt bzw. schon einige Zeit lang aufbewahrt worden war. Je weiter nun die Verdampfung der flüssigen Luft in dem Becherglas fortschreitet, um so lebhafter glüht der Span in dem Dampf, und wenn annähernd $\frac{2}{3}$ entwichen sind, dann geht das Glühen in flammende Verbrennung über, so daß jedesmal, wenn man den auch nur an einem Punkte schwach glimmenden Span über die Öffnung hält, dieser sofort mit heller Flamme aufleuchtet.

Hieraus müssen wir schließen, daß beim freiwilligen Verdampfen der flüssigen Luft zuerst überwiegend der Stickstoff entweicht und der Sauerstoff sich im Rückstand anreichert. Eine solche freiwillige Trennung zweier Stoffe ohne Anwendung höherer Temperaturen und ohne die Einwirkung eines dritten Stoffes (der glimmende Span wurde absichtlich nicht in die flüssige Luft, sondern nur in den aus dieser schon entwichenen Dampf gebracht, so daß er nicht auf die flüssige Luft wirken konnte) schließt das Vorhandensein chemisch bindender Kräfte zwischen diesen beiden Stoffen aus und läßt uns die flüssige Luft lediglich als eine Lösung von flüssigem Sauerstoff in flüssigem Stickstoff erscheinen.

Zum selben Ergebnis gelangen wir durch Beobachtung des Siedepunktes der flüssigen Luft. Man bringt diese möglichst frisch in einen Stehkolben aus Jenaer Glas und hält nahe der Flüssigkeit in den austretenden Dampf ein Pentanthermometer. Dieses zeigt zunächst etwa -192° , doch bald steigt die Temperatur und erreicht schließlich, wenn fast alles verdampft ist, -183° . Wäre die Luft eine Verbindung, so müßte sie, weil bei der sehr niedrigen Temperatur eine Zersetzung ausgeschlossen erscheint, einen konstanten Siedepunkt zeigen. Aus dem eben beobachteten entgegengesetzten Verhalten schließen wir auf ein Gemisch.

Das gleiche ergibt sich aus dem folgenden Versuch: Gießt man in ein Becherglas von 1 Liter Inhalt zu 500 ccm Wasser reichlich flüssige Luft, so siedet diese lebhaft auf, weil ihr das um etwa 200° wärmere Wasser viel Wärme zum Verdampfen zuführt. Diese siedende Schicht flüssiger Luft schwimmt oben auf, sie ist also leichter als das Wasser,

und zwar etwa im Verhältnis von 0,9 zu 1. Allmählich aber lösen sich dicke Tropfen nach unten ab und sinken im Wasser unter, wenn sie auch durch die lebhafte Verdampfung vorübergehend immer wieder nach oben gerissen werden. Die flüssige Luft wird also allmählich schwerer als das Wasser, ihr spezifisches Gewicht nimmt während der Verdampfung zu, d. h. sie wird entmischt, sie ist ein Gemenge. Dabei beobachtet man, daß der flüssig gebliebene Rest immer deutlicher eine blauliche Farbe annimmt, wodurch die Entmischung der Luft auch schon äußerlich sich kenntlich macht. Diese blauliche Farbe kommt dem Sauerstoff zu im Unterschied von dem farblosen Stickstoff. Mit dem Spektralapparat findet man in dem durch flüssigen Sauerstoff hindurchgedrungenen Licht vier Absorptionsstreifen, von denen die stärksten im Orange und Gelb liegen.

Die Trennung von Stickstoff und Sauerstoff auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit (Stickstoff siedet bei $-195,7^{\circ}$ unter Normaldruck, Sauerstoff bei -183°) wird in der Technik durchgeführt, um größere Mengen Sauerstoff bzw. Stickstoff billig darstellen zu können. Man erreicht ohne große Verluste eine Konzentration von 90 bis 95 Proz. Sauerstoff.

Die Vorführung der flüssigen Luft zu Anfang einer Experimentalvorlesung über anorganische Chemie empfiehlt sich auch noch aus dem Grunde, weil hieran gezeigt werden kann, daß Stoffe, die wie der Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur Gase sind, bei entsprechend niedriger Temperatur als Flüssigkeiten auftreten. Ferner kann man die Wirkung tiefer Temperaturen auf sonst als Gase oder Flüssigkeiten bekannte Stoffe bei dieser Gelegenheit vorführen, um den Übergang der drei Aggregatzustände der Materie: Gas—Flüssigkeit—fester Körper zu erläutern.

Übergießt man Quecksilber mit flüssiger Luft, so erstarrt es alsbald zu silberähnlichem kristallinen Metall. Bringt man Äther in einem Reagenzglas in flüssige Luft, so erstarrt er schnell zu harten, farblosen Kristallen; Alkohol dagegen wird zunehmend dickflüssiger und zäher als Sirup, die Oberfläche sinkt infolge der Zusammenziehung muldenförmig ein; allmählich wird die Masse sprode und hart wie Glas, bekommt auch vielfache Risse und Sprünge, bleibt aber amorph. Hält man eine Blume in flüssige Luft, so gefriert das Wasser in den Pflanzenzellen augenblicklich, und das Gewebe wird dadurch so sprode, daß es durch leichten Stoß zu Pulver zerstaubt wird. Ein kleinerer Apfel, den man einige Minuten lang unter flüssige Luft getaucht hat, zerspringt in Splitter, wenn man ihn auf den Boden fallen läßt. Ein weicher elastischer Gummischlauch wird in flüssiger Luft glashart, klingt beim Anschlagen an Glas und läßt sich mit dem Hammer zerschlagen. Ein Bleiglockchen gibt nach 10 Minuten langem Verweilen in flüssiger Luft beim Anschlagen mit einem Glasstab einen hellen Ton, als ob es aus reinem Silber bestände.

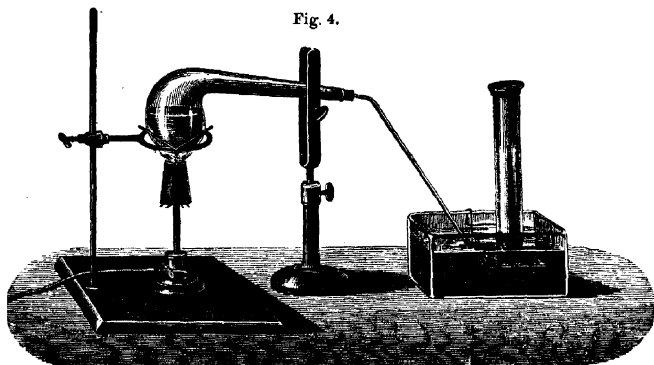
Die beiden letzterwähnten Versuche zeigen, wie durch die tiefe Temperatur die Elastizität des Materials verändert wird. Taucht man

ein Reagenzrohr, mit Schwefelstücken gefüllt, in die flüssige Luft, so sieht man bald, daß auch die Farbe von der Temperatur beeinflusst wird; der gelbe Schwefel wird weiß wie Kreide. Auch Brom, roter Phosphor und viele andere Stoffe ändern ihre Farbe mit der Temperatur in auffälliger Weise.

Auf die Herstellung der flüssigen Luft in den Gasverflüssigern von Linde und Hampson sowie auf die Aufbewahrung in den die Verdampfung verzögernden Gefäßen von Weinhold und Dewar soll hier nicht eingegangen werden, weil die Beschreibung und Erklärung in das Gebiet der Physik gehören.

Darstellung von reinem Sauerstoff. Zur Darstellung von völlig reinem Sauerstoff eignet sich die flüssige Luft nicht, weil man die letzten Beimengungen an Stickstoff und einigen anderen Gasen, die

Fig. 4.



wir als Edelgase später besprechen werden, auch durch wiederholtes Destillieren nicht entfernen kann, man ist hierfür auf die Entwicklung von Sauerstoff aus chemischen Verbindungen angewiesen.

Nach dem Vorgange von Priestley (1774) und Lavoisier erhitzt man rotes Quecksilberoxyd in einem Glasrohr oder in einer Retorte aus schwer schmelzbarem Glas und fängt nach Verdrängung der Luft das Gas über Wasser auf, wie die Fig. 4 ergibt.

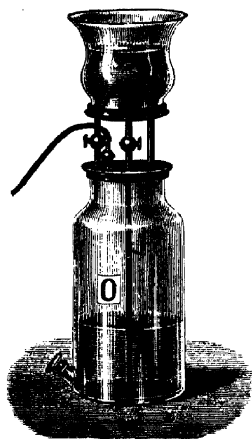
Um hier wie in allen folgenden Beispielen größere Mengen eines Gases zu sammeln und aufzubewahren, bedient man sich eines Gasometers aus Glas oder Metall (Fig. 5 a. f. S.).

Da man aus 10 g Quecksilberoxyd nur wenig mehr als 500 ccm Sauerstoffgas erhält, empfiehlt sich zur Darstellung besser das sauerstoffreiche chloresaurer Kalium, Kaliumchlorat, von welchem 10 g gegen 2800 ccm Sauerstoff abgeben. Um die Zersetzung dieses Salzes zu befördern, mischt man ihm etwa $\frac{1}{10}$ seines Gewichtes Braunstein zu und verfährt im übrigen wie vorhin. Auch aus rotem chromsauren

Kalium (Kaliumdichromat) läßt sich beim Erhitzen mit dem doppelten Gewicht konzentrierter Schwefelsäure sehr reiner Sauerstoff darstellen.

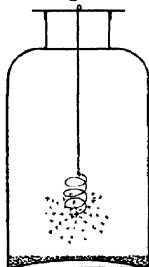
Die zahlreichen anderen, zum Teil technisch wichtigen Methoden der Sauerstoffgewinnung, wie aus Bariumperoxyd, Natriumperoxyd, Wasserstoffperoxyd, Chlorkalk, bleisauem Kalk, sowie insbesondere durch Elektrolyse des Wassers, sollen bei den betreffenden Stoffen besprochen werden.

Fig. 5.



Gasometer.

Fig. 6.



Verbrennungserscheinungen im Sauerstoff. Weil in der Luft nur 20,8 Volumprozent Sauerstoff enthalten sind neben dem trägen Stickstoff und den gleichfalls indifferenten Edelgasen, verlaufen die Verbrennungsvorgänge in der Luft viel weniger lebhaft als in reinem Sauerstoff. Bringt man in Flaschen untenstehender Form (Fig. 6), die mit reinem oder wenigstens stark konzentriertem Sauerstoff gefüllt sind, in einem eisernen Löffelchen brennenden Schwefel, so nimmt die an der Luft nur schwach bläuliche Flamme hellen intensiv blauen Glanz an; desgleichen verbrennt Phosphor mit intensiver Lichtentwicklung viel heftiger als an der Luft. Glühende Kohle glüht lebhaft, und selbst Eisen, das beim Glühen an der Luft sich nur langsam mit Oxyd bedeckt, verbrennt im Sauerstoff mit lebhaftem Funkensprühen (siehe Fig. 6) zu Hammerschlag (Eisenoxyduloxyd). Um diese Verbrennung einzuleiten, steckt man an das untere Ende der spiralförmig ausgebogenen Uhrfeder ein Stück Zündschwamm, bringt diesen zum Glühen und hält dann den Draht in die Sauerstoffflasche.

Die hellste und blendendste Lichterscheinung, die auf chemischem Wege überhaupt hervorgerufen werden kann,

zeigt ein im Sauerstoff brennender Magnesiumdraht; doch muß man in diesem Falle die Augen durch eine blaue Brille vor der übermäßigen Lichtwirkung schützen. Auch lockeres Zink, wie Zinkwolle, verbrennt im Sauerstoff mit prächtiger, blendend weißer Lichtentwicklung.

Diese Lichtentwicklung sowie die sonstigen Erscheinungen der Verbrennung sind Folgen der hohen Wärmeentwicklung bei der Vereinigung des Sauerstoffs mit den verbrennbaren Substanzen. Die Wärme-

mengen mißt man bekanntlich in Calorien, und man versteht unter der im folgenden stets gebrauchten großen Calorie diejenige Wärmemenge, welche 1 kg Wasser von 14,5° auf 15,5° erwärmt. Weil die Verbrennungsvorgänge in erster Linie wegen der daraus gewinnbaren Wärmemenge uns interessieren, seien hier einige diesbezügliche Zahlen aufgeführt:

1 g Phosphor	entwickelt bei vollständiger Verbrennung	. . .	6 Cal.
1 g Schwefel	" " "	"	2,2 "
1 g Kohle	" " "	"	8 "
1 g Magnesium	" " "	"	6 "
1 g Aluminium	" " "	"	7 "
1 g Eisen	" " "	"	1,1 "
1 g Zink	" " "	"	1,3 "

Diese Wärmeentwicklung ist nun völlig dieselbe, wenn die Stoffe in dem verdünnten Sauerstoff der Luft verbrennen, wie wenn sie im reinen konzentrierten Sauerstoff verbrennen. Aber in letzterem findet die Verbrennung schneller statt, und es verteilt sich die Wärme auf ein geringeres stoffliches Quantum, weil der verdünnende Stickstoff fehlt, so daß die Temperatur der Flamme viel höher steigt als in der Luftflamme, und zwar auf 2000 bis 2500°.

Hierzu kommt noch, daß infolge der Verdünnung mit dem Stickstoff der Luftsauerstoff von den meisten brennbaren Stoffen nur sehr mangelhaft ausgenutzt wird. So erlischt z. B. eine Kerze in einem abgeschlossenen Luft-raum, sobald der Gehalt des Gases von 20,6 Proz. auf 14 Proz. O₂ gesunken ist; ein mit Alkohol getränkter Wattebausch erlischt bei 11 Proz., leicht entzündliche Holzkohle bei 9 Proz., Schwefel bei 13,5 Proz. O₂ (F. C. Müller). Eine Wasserstoffflamme erlischt bei etwa 6 Proz., Kohlenoxyd bei 10 Proz. O₂. Kohlenwasserstoffe vermögen in Luft von 16 Proz. Sauerstoff abwärts nicht mehr zu brennen (Th. Rhead).

Damit eine Substanz in der Luft oder im reinen Sauerstoff brennt, muß sie zuvor auf eine ziemlich genau bestimmte Temperatur erwärmt werden, die man die Entzündungstemperatur nennt. Diese ist bei den verschiedenen Körpern sehr verschieden, wie z. B. der farblose Phosphor an der Luft schon bei + 60° Feuer fängt, der Schwefel bei 250°, die Kohle je nach ihrer Beschaffenheit bei 350 bis 550°. Die meisten als Brennstoffe bekannten festen und flüssigen Körper entzünden sich an der Luft bei 500 bis 650°; in reinem Sauerstoff liegt diese Temperatur um ungefähr 50° niedriger.

Ausnahmsweise, z. B. in Berührung mit rauen Metallteilchen, können Äther- oder Alkohol-Luftgemische schon bei 200° entflammen.

Wenn ein evakuiertes Gefäß mit einem Vorratsraum voll Äther- oder Schwefelkohlenstoff-Luftgemisch schnell in Verbindung gesetzt wird, so kann „Stoßzündung“ erfolgen. Hierher gehört wohl auch die Entzündung poröser Kohle, insbesondere solcher, die Eisenoxyd enthält (L. Wöhler), in eisernen doppelwandigen Gefäßen (wie sie neuerdings zur Aufbewahrung von flüssiger Luft dienen), wenn durch Undichtwerden der inneren Eisenfläche plötzlich hochprozentiger Sauerstoff zu der Kohle im Zwischenraum dringt.

Taucht man einen brennenden Span in flüssige Luft, deren Temperatur ungefähr 188° unter dem Nullpunkt, also reichlich 700° unter

der Entzündungstemperatur des Holzes liegt, so verlischt der Span nicht, sondern er brennt im Gegenteil viel lebhafter fort als in gasförmiger Luft. Besonders dann, wenn in der flüssigen Luft infolge teilweiser Verdampfung sich der Sauerstoff angereichert hat, gewährt diese Verbrennung ein prächtiges Schauspiel. Mit zischendem und knatterndem Geräusch und blendender Lichtentwicklung verbrennt der Span inmitten einer Umgebung von flüssiger Luft, jedoch, genauer betrachtet, nicht in dieser selbst, sondern in einer Hülle aus verdampfter Luft, die sich zwischen ihm und der flüssigen Luft befindet. Die Wärmeleitung dieser Gashülle ist so gering, daß sie den Temperaturunterschied des brennenden Spans von etwa $+2500^{\circ}$ gegen die Temperatur der flüssigen Luft von -188° nicht ausgleichen kann, und so besteht ein Temperaturgefälle von 2700° auf einer Strecke von weniger als $\frac{1}{2}$ cm.

Die von dem brennenden Holz entwickelte Wärme ist sehr viel größer als die Warmemenge, welche zur Verdampfung des für die Verbrennung nötigen Sauerstoffs erfordert wird.

Mischt man feinst verteilte Holzkohle oder Kienruß mit flüssiger Luft in einem ausgehohnten Holzklotz durch gutes Umrühren mit einem Holzspan, bis ein dicker Brei entstanden ist, und zündet diesen an, so fährt eine mächtige, überaus helle und heiße Flamme rauschend in die Höhe.

Noch jäher und deshalb auch gefährlicher wird die Verbrennung, wenn man Watte, mit Ruß bestäubt, mit flüssiger Luft trankt und dann entzündet. Sie verbrennt dann so heftig wie Schießbaumwolle. In geeigneter Weise umhüllt und gezündet, übertreffen solche Gemische selbst den Dynamit an zerstörender Gewalt, wie wir in dem besonderen Kapitel über Sprengstoffe sehen werden.

Langsame Oxydation. Man nennt, wie schon erwähnt wurde, die Verbindung einer Substanz mit dem Sauerstoff Oxydation. Diese muß nun keineswegs immer unter Feuererscheinung vor sich gehen, sondern sie findet öfters auch bei gewöhnlicher Temperatur so langsam statt, daß man die Wärmeentwicklung meist nicht ohne weiteres wahrnehmen kann, obwohl sie schließlich denselben Betrag erreicht wie bei der schnell verlaufenden Oxydation der Verbrennung, wenn die Produkte der Verbrennung dieselben sind wie die der langsamen Oxydation und man beide Male von derselben Substanzmenge ausging. Das Rosten der Metalle ist ein solcher langsamer Oxydationsprozeß. Der wichtigste Vorgang dieser Art spielt sich im lebenden tierischen Organismus ab. Bei der Atmung wird der Sauerstoff der Luft oder der im Wasser gelöste in den Kiemen oder Lungen in großer Oberfläche dem Blut zugeführt und von dem dunkelroten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, locker gebunden zum hellroten Oxyhämoglobin. Dieses wandert mit dem Blutkreislauf in die Gewebe, gibt dort den Sauerstoff an die von der Verdauung aufgenommenen Stoffe, insbesondere an die Kohlenhydrate, wie Stärke und Zucker, ab, die dadurch zu Wasser und Kohlensäure

oxydiert werden. Dieser Vorgang erzeugt die Wärme und alle Energie, welche der lebende tierische Organismus zur Erhaltung seiner Funktionen braucht.

Ein erwachsener Mensch atmet in der Stunde etwas mehr als $\frac{1}{2}$ cbm Luft ein, deren Sauerstoff er zu $\frac{1}{6}$ zurückhält, so daß in der ausgeatmeten Luft 16 Volumprocente Sauerstoff neben Stickstoff und Edelgasen, sowie 4,4 Volumprocente Kohlensäure auftreten. Im Laufe von 24 Stunden wird so etwa $\frac{1}{2}$ cbm Sauerstoff aufgenommen und verbraucht.

Den im Wasser durch Kiemen atmenden Tieren kommt der Umstand zugute, daß sich der Sauerstoff leichter im Wasser löst (100 Raumteile Wasser lösen bei 0° 4, bei 15° 3,4 Raumteile Sauerstoff) als der Stickstoff, so daß die im Wasser gelöste Luft rund 85 Proz. Sauerstoff enthält statt 21 Proz., wie die Luft der Atmosphäre.

Für manche niedere Organismen, z. B. die im Verdauungskanal des Menschen lebenden, ist der Sauerstoff nicht nur überflüssig, sondern direkt schädlich, und ganz besonders ist der Cholerabazillus sowie der das Wurstgift erzeugende Bacillus botulinus gegen Sauerstoff empfindlich. Je nach ihrem Bedarf an Sauerstoff unterscheidet man die Lebewesen in aërobe (luftlebende) und anaërobe (ohne Luft lebende).

Der Lebensprozeß der Pflanzen verläuft im wesentlichen in umgekehrter Richtung als der der Tiere. Zwar verbrauchen auch die Pflanzen im Dunkeln in untergeordnetem Maße Sauerstoff, aber im Licht spalten sie mittels des Chlorophylls die Kohlensäure in freien Sauerstoff, der sich der Luft mitteilt, und Kohlenstoff, der, mit den Bestandteilen des Wassers verbunden, die Kohlenhydrate liefert, die neben den weiterhin gebildeten Eiweißstoffen den Körper der Pflanze aufbauen. Indem die Pflanze dem Tier zur Nahrung dient und dabei ihre Bestandteile durch den Sauerstoff der Luft wieder zu Wasser und Kohlensäure oxydiert werden, halten sich die Entwicklung von freiem Sauerstoff durch die grünen Pflanzenteile und der Verbrauch dieses Gases von seiten der Tiere so weit das Gleichgewicht, daß die Zusammensetzung der Luft sich hinsichtlich des Sauerstoffgehaltes nicht merklich ändert.

Die Erhaltung der wägbaren Materie bei der Verbrennung, das Gesetz der konstanten Proportionen und das der multiplen Proportionen. Während man, wie schon mehrfach erwähnt wurde, in der Mitte des 18. Jahrhunderts allgemein annahm, daß bei der Verbrennung und auch beim Rosten ein Stoff (Phlogiston genannt) entweiche, wissen wir jetzt, daß hierbei im Gegenteil von den verbrennenden oder rostenden Stoffen ein Bestandteil der Luft, nämlich der Sauerstoff, aufgenommen wird. Demgemäß muß das Gewicht der Verbrennungs- oder, allgemein gesagt, der Oxydationsprodukte größer sein als das der nicht oxydierten Ausgangsmaterialien. Dies läßt sich durch die folgende Versuchsanordnung ¹⁾ zeigen.

¹⁾ Als einfachste Versuchsanordnung hängt man an die eine Seite der Wage einen Magnet, taucht diesen in feinstes Eisenpulver, tariert und entzündet dann das strahlighaftende Eisen mit einer Flamme.

Wiederholt man den Versuch mit zwei Schwefelstückchen statt der Kerze oder mit leicht entzündlichen Kohlestäbchen aus Faulbaumholz (Rotkohle), so findet man übereinstimmend, daß die Verbrennungsprodukte mehr wiegen als die ursprüngliche Substanz, und daß ganz allgemein ein verbrennender Stoff eine ganz bestimmte Gewichtsmenge von Verbrennungsprodukten liefert. Die Verbrennung oder, wie wir aus dem Vorhergehenden schon wissen, die Oxydation, d. h. die Vereinigung mit dem Sauerstoff, erfolgt demnach in ganz bestimmten Gewichtsmengen, die für jeden Stoff charakteristisch, aber bei verschiedenen Stoffen verschieden sind.

Um dies aufs einfachste und übersichtlichste nachweisen zu können, wiederholen wir die Verbrennung von Magnesiumdraht und Zinkwolle in den mit reinem Sauerstoff gefüllten Flaschen, wobei wir aber nur so wenig von diesen Metallen anwenden, daß nach der Verbrennung noch reichlich Sauerstoff übrig bleibt. Zudem wiegen wir vor der Verbrennung das Metall und danach das weiße Oxyd. So finden wir, daß unabhängig von der Höhe des Sauerstoffüberschusses auf 1 g Magnesium stets 1,658 g Magnesiumoxyd und auf 1 g Zink stets 1,244 g Zinkoxyd erhalten werden.

Mittels einer etwas komplizierteren Versuchsanordnung können wir auch bestimmen, wieviel Sauerstoff hierbei verbraucht wurde, und finden dann bei Magnesium für 1 g Metall 0,658 g Sauerstoff und bei Zink für 1 g 0,244 g Sauerstoff, also genau so viel Sauerstoff, als die Gewichtszunahme von Metall zum Oxyd beträgt.

Für Quecksilber hat man den analogen, aber, wie oben besprochen, weit langsameren Verlauf der Oxydation schon zu Lavoisiers Zeiten mit der Waage verfolgt und gefunden, daß, auf unsere Gewichte umgerechnet, auf 1 g Quecksilber 1,08 g rotes Quecksilberoxyd und ein Sauerstoffverbrauch von 0,08 g treffen. Zudem konnte man hier durch stärkeres Erhitzen den Vorgang rückgängig machen und aus 1,08 g rotem Oxyd wieder 1 g Metall und 0,08 g Sauerstoff herstellen.

Hieraus folgt, daß bei der Verbrennung und bei der langsamen Oxydation dieser Metalle die Vereinigung mit dem Sauerstoff nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen stattfindet, und daß das Produkt der Vereinigung, das Oxyd, genau so viel wiegt als die Summe des verbrauchten Metalles und des verbrauchten Sauerstoffs.

Da alle bisher gemachten uberaus zahlreichen Beobachtungen auch für andere Stoffe zum selben Ergebnis führten, können wir ganz allgemein sagen:

Der Sauerstoff verbindet sich mit anderen Stoffen nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, und die Produkte wiegen genau so viel, als die Komponenten zusammen.

Hieraus folgt, daß auch bei den energischsten Prozessen, die wir kennen, nämlich bei den Verbrennungen, die Menge der wagbaren Materie erhalten bleibt was an Gewicht der

Wiederholt man den Versuch mit zwei Schwefelstückerchen statt der Kerze oder mit leicht entzündlichen Kohlestäbchen aus Faulbaumholz (Rotkohle), so findet man übereinstimmend, daß die Verbrennungsprodukte mehr wiegen als die ursprüngliche Substanz, und daß ganz allgemein ein verbrennender Stoff eine ganz bestimmte Gewichtsmenge von Verbrennungsprodukten liefert. Die Verbrennung oder, wie wir aus dem Vorhergehenden schon wissen, die Oxydation, d. h. die Vereinigung mit dem Sauerstoff, erfolgt demnach in ganz bestimmten Gewichtsmengen, die für jeden Stoff charakteristisch, aber bei verschiedenen Stoffen verschieden sind.

Um dies aufs einfachste und übersichtlichste nachweisen zu können, wiederholen wir die Verbrennung von Magnesiumdraht und Zinkwolle in den mit reinem Sauerstoff gefüllten Flaschen, wobei wir aber nur so wenig von diesen Metallen anwenden, daß nach der Verbrennung noch reichlich Sauerstoff übrig bleibt. Zudem wiegen wir vor der Verbrennung das Metall und danach das weiße Oxyd. So finden wir, daß unabhängig von der Höhe des Sauerstoffüberschusses auf 1 g Magnesium stets 1,658 g Magnesiumoxyd und auf 1 g Zink stets 1,244 g Zinkoxyd erhalten werden.

Mittels einer etwas komplizierteren Versuchsanordnung können wir auch bestimmen, wieviel Sauerstoff hierbei verbraucht wurde, und finden dann bei Magnesium für 1 g Metall 0,658 g Sauerstoff und bei Zink für 1 g 0,244 g Sauerstoff, also genau so viel Sauerstoff, als die Gewichtszunahme von Metall zum Oxyd beträgt.

Für Quecksilber hat man den analogen, aber, wie oben besprochen, weit langsameren Verlauf der Oxydation schon zu Lavoisiers Zeiten mit der Waage verfolgt und gefunden, daß, auf unsere Gewichte umgerechnet, auf 1 g Quecksilber 1,08 g rotes Quecksilberoxyd und ein Sauerstoffverbrauch von 0,08 g treffen. Zudem konnte man hier durch stärkeres Erhitzen den Vorgang rückgängig machen und aus 1,08 g rotem Oxyd wieder 1 g Metall und 0,08 g Sauerstoff herstellen.

Hieraus folgt, daß bei der Verbrennung und bei der langsamen Oxydation dieser Metalle die Vereinigung mit dem Sauerstoff nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen stattfindet, und daß das Produkt der Vereinigung, das Oxyd, genau so viel wiegt als die Summe des verbrauchten Metalles und des verbrauchten Sauerstoffs.

Da alle bisher gemachten überaus zahlreichen Beobachtungen auch für andere Stoffe zum selben Ergebnis führten, können wir ganz allgemein sagen:

Der Sauerstoff verbindet sich mit anderen Stoffen nach ganz bestimmten Gewichtsverhältnissen, und die Produkte wiegen genau so viel, als die Komponenten zusammen.

Hieraus folgt, daß auch bei den energischsten Prozessen, die wir kennen, nämlich bei den Verbrennungen, die Menge der wägbaren Materie erhalten bleibt: was an Gewicht der

Ausgangsstoffe verbraucht wird, erscheint in den Produkten wieder.

Das gilt, wie man später fand, nicht nur für die Vorgänge der Vereinigung mit dem Sauerstoff, für die Bildung der Oxyde, sondern ganz allgemein für alle chemischen Vorgänge.

Man nennt dies das Gesetz von der Erhaltung der Materie, das dem ersten Hauptsatz der Physik, dem Gesetz von der Erhaltung der Energie, vollkommen entspricht.

Wie die Energie, so können wir auch die Materie weder schaffen noch vernichten, wir können mit Hilfe der Naturkräfte nur die Erscheinungsformen, die Qualitäten der sinnlich wahrnehmbaren Welt mit Ausnahme der Elemente ineinander umwandeln, aber die von Anfang an gegebenen Quantitäten nicht ändern.

Den Teil unserer Wissenschaft, der sich auf die Mengenverhältnisse bezieht, in denen sich die Stoffe miteinander verbinden oder sonst umsetzen, nennt man Stochiometrie, von *στοιχεῖον* = Grundstoff und *μέτρον* = Maß.

Nähere Definierung des Elementbegriffes. Wie schon in der Einleitung gebracht wurde, verstehen wir unter Elementen die zunächst nicht mehr in einfachere Arten zerlegbaren Arten der Materie, in die wir alle zusammengesetzten Stoffe analytisch spalten und aus denen wir synthetisch die komplizierteren Formen wieder aufbauen können.

Nach dem Vorausgehenden wiegen alle Verbindungen genau so viel, wie die Summe ihrer Bestandteile, und weil wir unter diesen schließlich die Elemente verstehen, wiegt eine Verbindung so viel, wie die daran beteiligten Elemente zusammen oder, mit anderen Worten, eine Verbindung wiegt schwerer, als jedes einzelne der darin enthaltenen Elemente für sich.

Unterwerfen wir demnach ein gegebenes Gewicht eines Elementes irgendwelchen Einwirkungen, so erhalten wir, weil die wagbare Materie unzerstörbar und unvermehrbar ist, entweder dasselbe Gewicht wieder, wenn sich das Element nicht mit anderen vereinigt hat, oder aber wir erhalten eine Verbindung des Elementes mit anderen, und dies Produkt wiegt mehr als das ursprünglich angewendete Gewicht des Elementes, von dem wir ausgingen.

Hieraus ergibt sich nach W. Ostwald eine besondere Formulierung des Begriffes eines Elementes, die so lautet: Elemente sind Stoffe, die bei keiner chemischen Umsetzung daraus mit vermindertem, sondern entweder als solche mit unverändertem Gewicht oder in Form schwerer wiegender Produkte hervorgehen.

Über den erweiterten Elementbegriff siehe Kapitel V am Schluß

Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Die Tatsache, daß der Sauerstoff sich mit den anderen Elementen nach bestimmten Gewichtsverhältnissen vereinigt, ist nur ein spezieller Fall der allgemein gültigen Erfahrung, daß sich die Stoffe nur in ganz bestimmten

Gewichtsverhältnissen, Proportionen, miteinander verbinden oder umsetzen. Dies nennt man das Gesetz der konstanten Proportionen.

Hierauf kann man eine schärfere Definition des Begriffes der chemisch einheitlichen Verbindungen und Individuen gründen, als dies in unserer Einleitung möglich war. Wenn wir z. B. bei der Verbrennung von Zink oder Magnesium von diesen Metallen mehr verwenden, als dem vorhandenen Sauerstoff entspricht, so bleibt der Überschuß des Metalles unverbrannt und vermengt mit dem Oxyd zurück, das dadurch eine graue Färbung annimmt. Diese Produkte sind Gemische und keine einheitlichen Stoffe, keine Individuen. Solche entstehen aber, wenn durch genügende Sauerstoffzufuhr das Zink oder Magnesium vollständig verbrannt wird. Ist mehr Sauerstoff vorhanden, als hierfür erforderlich ist, so bleibt der Überschuß an gasförmigem Sauerstoff unverbunden über dem Oxyd zurück.

Ein einheitlicher Stoff, ein chemisches Individuum, enthält demnach die Bestandteile in ganz bestimmtem Mengenverhältnis gebunden, er ist nach dem Gesetz der konstanten Proportionen aufgebaut, sofern er aus mehr als einem Element besteht. Liegt ein unverbundenes Element vor, so ist dieses nach der Definition des Elementbegriffes nicht zerlegbar und deshalb ein chemisch einheitliches Individuum.

Nun kennen wir zahlreiche Fälle, in denen sich der Sauerstoff mit einem Element nach verschiedenen Gewichtsverhältnissen verbindet, aber dies widerspricht nicht dem Gesetz von den konstanten Proportionen; denn diese Produkte sind nach Aussehen und sonstigen physikalischen Eigenschaften, wie auch nach ihrem chemischen Verhalten voneinander verschieden, und für jedes dieser Produkte ist das Gewichtsverhältnis zwischen dem betreffenden Element und dem Sauerstoff ein ganz bestimmtes, wie es das Gesetz der konstanten Proportionen fordert.

Z. B. kann 1 g Kohlenstoff sich mit 1,333 g Sauerstoff zu Kohlenmonoxyd und weiterhin mit 2,666 g Sauerstoff zu Kohlendioxyd verbinden;

oder 1 g Mangan kann sich mit 0,291 g Sauerstoff zum graugrünen regulär kristallisierten Manganoxydul,

aber auch mit 0,582 g Sauerstoff zum braunschwarzen tetragonal kristallisierten Braunstein

und weiterhin mit 1,018 g Sauerstoff zum jodähnlichen, violette Dämpfe bildenden Anhydrid der Übermangansäure verbinden; auch bei den Verbindungen zwischen Sauerstoff und Stickstoff, Sauerstoff und Chlor und sonst noch vielfach werden uns solche Fälle begegnen.

Vergleichen wir nun die Mengenverhältnisse miteinander, in denen 1 g Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff verbindet, so finden wir diese gleich $1,333:2,666 = 1:2$

oder bei Mangan gleich $0,291:0,582:1,018 = 2:4:7$.

Die Mengen Sauerstoff, die sich mit einer gegebenen Menge eines Elementes zu mehreren unter sich verschiedenen Verbindungen vereinigen, stehen demnach in einfachem Zahlenverhältnis zueinander.

Diese Gesetzmäßigkeit kehrt wieder, wenn wir statt Sauerstoff Chlor, Brom, Jod verwenden, und ganz allgemein bestätigt sich das Gesetz der multiplen, d. h. vielfachen Proportionen, das wir kurz so formulieren:

Die Elemente können sich untereinander oftens in mehr als einem Gewichtsverhältnis zu verschiedenen Verbindungen vereinigen, doch entspricht jeder dieser Verbindungen ein ganz bestimmtes Gewichtsverhältnis, und die Gewichtsmengen eines Elementes, die mit einer gegebenen Menge des anderen Elementes sich verbinden, stehen in einfachem Zahlenverhältnis zueinander.

Die Lehre von den Atomen. Die Frage nach dem inneren Bau der Materie hat schon die Philosophen des klassischen Altertums beschäftigt und verschiedene Beantwortung gefunden.

Anaxagoras (geb. 500 v. Chr.) nahm an, daß die Materie aus einem Urstoff bestehe und in einander gleichartige Teile unbegrenzt teilbar sei. Nach Demokritos (geb. um 460 v. Chr.) dagegen hat die Teilbarkeit bestimmte Grenzen, weil alle Körper aus zwar sehr kleinen, aber doch nicht unendlich kleinen Teilchen von verschiedenen Formen bestehen sollten, die nicht mehr weiter geteilt werden konnten. Er nannte diese Teilchen Atome, *ἄτομος* = unteilbar, und versuchte die verschiedenen Sinnesindrücke der Stoffe durch die verschiedenen Formen der wirksamen Atome zu erklären.

Es fällt nicht schwer, zwischen diesen beiden Ansichten zu wählen; denn wenn wir uns überhaupt eine Vorstellung vom feineren Bau der Materie machen wollen, so dürfen wir diese nicht für unbegrenzt, d. h. unendlich teilbar halten, weil wir uns einen unbegrenzten, ins Unendliche fortführbaren Teilungsvorgang nicht vorstellen können. In den Worten „unbegrenzt oder unendlich“ bringen wir ja nichts anderes zum Ausdruck, als das Hinaustreten über unser Vorstellungsvermögen. Daß aber unser Verstand nur mit wohldefinierten Begriffen und klaren Vorstellungen erfolgreich arbeiten kann, ist hinlänglich bekannt.

Es kann sich deshalb nur noch darum handeln, ob wir für die allein eine Vorstellung ermöglichende Anschauung der atomistischen Beschaffenheit des Stoffes Tatsachen anführen können, die sie bestätigen, und ob sie uns für das Verständnis chemischer Erscheinungen von Nutzen ist.

Schon die Tatsache, daß wir Gase, also die feinsten Aufteilungsformen der Materie, durch Glas, Metall und andere Stoffe so fest einschließen können, daß selbst die weitergehende Aufteilung durch elektrische Entladungen sie nicht in den Stand setzt, zu entweichen, spricht gegen eine schrankenlose Aufteilungsmöglichkeit.

Wenn wir Zink, Magnesium, Phosphor, Kohle usw. verbrennen, so verschwinden diese Stoffe für unser Auge insofern, als wir sie in den Oxyden auch mit dem schärfsten Mikroskop nicht mehr wahrnehmen können, und bedenken wir, daß bei diesen Verbrennungen die höchsten Temperaturen auftreten, die wir erzeugen können, so schließen wir, daß hier die Bedingungen für die größtmögliche Aufteilung dieser Stoffe gegeben sind. Ließe sich diese Aufteilung ins Unbegrenzte fortsetzen, dann sollten sich bei der Bildung dieser Oxyde die verbrennenden Stoffe mit dem Sauerstoff schrankenlos durchdringen haben, wie es auch zunächst den Anschein hat.

Aber das Gesetz der konstanten Proportionen lehrt uns, daß keine schrankenlose Durchdringung stattfindet, sondern daß der Vereinigung der Elemente scharf bestimmte Grenzen gezogen sind. Diese Grenzen müssen aber in der Natur der Elemente selbst liegen, und diese Grenzen können wir uns nicht anders vorstellen, denn als räumlich begrenzte Teilchen, die keine Durchdringung zulassen und demnach unteilbar, d. h. Atome sind.

Als endliche Wesen und schließliche Bestandteile der Materie müssen die Atome auch Masse und Gewicht besitzen.

Ferner müssen die Atome eines Elementes untereinander sich chemisch gleichen, sonst könnten wir ihr Verhalten gegen andere Stoffe zur Zerlegung des Elementes verwerten, was dem Begriff des Elementes widerspricht.

Die Berechtigung der Atomlehre ergibt sich ohne weiteres aus der Anwendung auf das Verständnis der sonst rätselhaften Gesetze der konstanten und der multiplen Proportionen:

Die Bildung der Oxyde und weiterhin aller Verbindungen kann nach der Atomlehre nur in der Weise vor sich gehen, daß die Atome der verschiedenen Elemente sich miteinander verbinden, und zwar in bestimmter Anzahl, weil die Atome selbst nicht unbestimmte, sondern bestimmte Wesen sind. Einer bestimmten Anzahl von Atomen entspricht aber nach dem Vorausgehenden ein bestimmtes Gewicht, und so erklärt sich das Gesetz der konstanten Proportionen.

Wenn zu einer Verbindung aus zwei Elementen noch mehr Atome eines derselben unter Bildung einer neuen Verbindung hinzutreten, so muß ebenso wie vorhin auch deren Anzahl eine bestimmte sein, und weil zwei bestimmte Zahlen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen, so folgt hieraus die Erklärung des Gesetzes der multiplen Proportionen. Wenn dieses endlich, wie weiter oben gezeigt wurde, meist sehr einfache Zahlenverhältnisse ergibt, so folgt, daß sich in diesen Fällen ein Atom des einen Elementes nur mit einer kleinen Zahl von Atomen des anderen verbindet, z. B. 1 At. Kohlenstoff mit 1 At. Sauerstoff zu Kohlenoxyd und mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlendioxyd; oder 1 At. Mangan mit 1 At. Sauerstoff zum Manganoxydul und 1 At. Mangan mit 2 At. Sauerstoff zum Braunstein, sowie endlich 2 At. Mangan mit 7 At. Sauerstoff zum Anhydrid der Übermangansäure.

Freilich konnten wir zunächst auch annehmen, daß 2 At. Kohlenstoff mit 2 At. Sauerstoff zu Kohlenoxyd und 2 At. Kohlenstoff mit 4 At. Sauerstoff sich zum Kohlendioxyd vereinigen usw., aber wir werden bald nachweisen können, daß die einfache Annahme hier wie auch sonst zumeist die richtige ist.

Nur dem Wasserstoff gegenüber zeigt der Kohlenstoff eine größere Variationsmöglichkeit hinsichtlich der Verbindungsfähigkeit der Atome, und hierin liegt auch der Grund, weshalb die Chemie des Kohlenstoffs als organische Chemie gesondert behandelt wird.

Seit der Begründung der Atomlehre durch Dalton im Anfang des 19. Jahrhunderts hat diese nicht nur alle bisher beobachteten Tatsachen zu erklären vermocht, sondern die Forscher der Chemie auch in den Stand gesetzt, die Möglichkeiten vorauszusehen und danach mit Erfolg ihre Versuche einzurichten.

Die absolute Größe der Atome kommt zwar für den Chemiker zunächst nicht in Betracht, doch sei erwähnt, daß man auf Grund physikalischer Daten schließt, daß auf 1 g Wasserstoff 635 000 Trillionen Atome und auf 1 g Uran mehr als 2660 Trillionen Atome kommen. Diese und die entsprechenden anderen Zahlen haben sich für gasförmige Elemente bei Zugrundelegung der verschiedenartigsten Beobachtungen und Berechnungen mit solcher Übereinstimmung ergeben, daß wir hierin eine Bestätigung für die Richtigkeit der Lehre von den Atomen erblicken können.

Bezeichnenderweise ist die Physik in neuester Zeit gleichfalls zur atomistischen Auffassung der Elektrizität und des Magnetismus sowie der Energie der Wärme und der strahlenden Energie übergegangen, woraus man schließen muß, daß die Lehre von den Atomen entweder im Wesen der Natur selbst oder wenigstens in der Beschaffenheit unseres forschenden Geistes begründet ist.

Wasserstoff,

Zeichen **H**, von Hydrogenium = Wasserbildner, Atomgewicht 1,008.

Schmelzpunkt — 253° , Siedepunkt — $252,5^{\circ}$, kritische Temperatur — 241° , kritischer Druck 20 Atm. Spezifisches Gewicht des flüssigen Wasserstoffs = 0,07 beim Siedepunkt, Gewicht von 1 Liter Wasserstoffgas bei 0° und 760 mm Druck = 0,089 95 g.

Der Wasserstoff ist, wie die Spektralanalyse ergibt, ein Bestandteil aller selbstleuchtenden Gestirne bzw. ihrer gasförmigen Umhüllung. Auch die Nebelflecken enthalten dieses Element neben Helium und einem oder mehreren noch unbekannten Elementen: Asterium oder Nebulium.

In unserer Atmosphäre finden sich nur geringe Spuren dieses Gases, sofern wir die unteren schweren Luftschichten berücksichtigen, nämlich 0,01 Proz. Wasserstoff und 0,000 15 Proz. Helium.

Der Wasserstoff gelangt in die Luft aus natürlichen Gasquellen, wie solche zumal sich in den Staßfurter Salzbergwerken finden. Den

Spalten im Karnallit entströmt fast reiner Wasserstoff, der vermutlich durch die radioaktive Wirkung der Kalisalze auf Wasser entstanden ist. Auch die Gasquellen der Petroleumgebiete enthalten Wasserstoff, desgleichen die Ausströmungen der Vulkane und Fumarolen.

Auf biologischem Wege entsteht Wasserstoff aus Cellulose, sowie aus allen Kohlehydraten, die der Buttersäuregärung unterliegen. Letztere ist der Typ der „Wasserstoffgärung“. Bei Verletzung beliebiger Gliedmaßen hat man im vergangenen Kriege die ungemein häufige Erfahrung gemacht, daß die Erreger des sogenannten Gasbrandes Gas, und zwar Wasserstoff erzeugen durch eine Art Buttersäuregärung, deren Substrat nicht die Cellulose oder Eiweißkörper, sondern im wesentlichen die Kohlehydrate der Muskulatur (Zucker und Glykogen) sind (C. Neuberg).

Weitaus die größte Menge Wasserstoff findet sich im Wasser gebunden, das zu 11,2 Gew.-Proz. aus Wasserstoff und zu 88,8 Proz. aus Sauerstoff besteht. Bindet man diesen an andere Elemente, so wird der Wasserstoff frei.

Hierzu wirft man ein Stück Natrium in Wasser, worauf sich das Metall unter lebhafter Gasentwicklung zischend auf der Oberfläche hin und her bewegt und schließlich als Ätznatron gelöst wird. Um das Gas aufzusammeln, drückt man kleine Stücke des Metalles mittels eines aus Drahtnetz geformten Löffels unter den mit Wasser gefüllten Zylinder, wie die Fig. 8 ergibt. Hält man das offen auf dem Wasser schwimmende Natrium mit einer kleinen Drahtschlinge fest, so entzündet sich der Wasserstoff und brennt mit gelber Flamme. Metallisches Kalium wirkt so energisch auf das Wasser ein, daß augenblicklich die Entzündung erfolgt. In diesem Falle brennt das Gas wegen der Kaliumdämpfe mit rötlichvioletter Flamme.

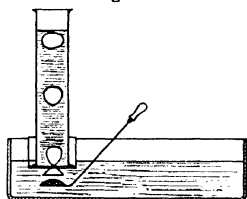


Fig. 8.

Entwicklung von Wasserstoff aus Wasser mittels Natrium.

Auch das Calciummetall entzieht dem Wasser den Sauerstoff sehr energisch und macht den Wasserstoff frei, was wir durch die Gleichung $\text{Ca} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{H}_2$ ausdrücken können.

Das Calciumhydrid, CaH_2 , liefert mit Wasser das Doppelte an Wasserstoff: $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$, wobei man aus 42 g Calciumhydrid 45 Liter Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur gewinnt.

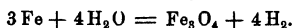
Aluminium und Silicium zersetzen, namentlich in Gegenwart von Natronlauge, gleichfalls das Wasser, und insbesondere das Silicium macht so große Mengen Wasserstoff frei (aus 28 g Silicium 45 Liter Wasserstoff von gewöhnlicher Temperatur), daß man im Kriege vielfach hieraus die Füllung der Fesselballons deckte.

Zink und Eisen wirken auf das Wasser erst bei höheren Temperaturen in demselben Sinne wie die vorausgehenden:

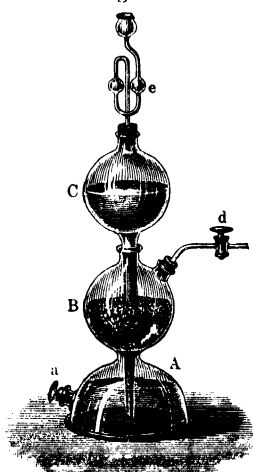


Am einfachsten mischt man hierzu gleiche Teile Zinkstaub und gelöschten Kalk und erhitzt dies in einem Rohr aus schwer schmelzbarem Glas zur beginnenden Rotglut. Hierbei gibt der Kalk das beim Löschen gebundene Wasser ab, und dieses wird vom Zink zersetzt.

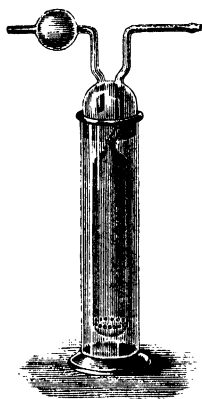
Um mittels Eisen das Wasser zu zersetzen, leitet man Wasserdampf durch ein mit Eisenspanen gefülltes rotgluhendes Rohr



Auf diese Weise hat schon im Jahre 1783 Lavoisier aus Wasser den Wasserstoff abgeschieden, Cavendish und Watt schlossen aus der Ver-
Fig. 9.



Gasentwickler nach Kipp.



Waschflasche zum Waschen der Gase

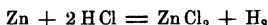
Auch die Kohle zersetzt bei heller Glut das Wasser unter Entwicklung von Kohlenoxyd und Wasserstoff: $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2$. Dies Gemisch nennt man Wassergas (Naheres darüber folgt in dem Kapitel Kohlenstoff)

Glüht man Kohle mit geloschtem Kalk, so entweichen Kohlensäure und Wasserstoff. $\text{C} + 2\text{Ca}(\text{OH})_2 = 2\text{CaO} + \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$, und wenn man Wassergas über Kalk bei 500° leitet, so wirkt das Kohlenoxyd auf Wasser reduzierend $\text{CO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$, so daß reiner Wasserstoff entweicht (siehe bei Kohlenoxyd).

Im Laboratorium erhält man den Wasserstoff am bequemsten durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure auf Zink oder Eisen. Letzteres liefert jedoch neben dem Wasserstoff größere Mengen ubelriechender Gase, und deshalb zieht man trotz dem höheren Preise das Zink vor.

Am besten bedient man sich hierbei eines Gasentwicklungsapparates nach Kipp (Fig. 9). Das granulirte Zink befindet sich in der

mittleren kugelförmigen Erweiterung *B*, die verdünnte, meist 20 proz. Salzsäure im oberen und im untersten Raum *C* und *A*. Öffnet man den Hahn *d*, so drückt die Flüssigkeit die Luft heraus und gelangt zum Zink, wo der Umsatz, dessen Einzelheiten erst beim Zink näher besprochen werden können, nach der Gleichung



vor sich geht. Schließt man den Hahn, so drückt der entwickelte Wasserstoff die Säure aus dem mit Zink beschickten Raum nach unten und von da in die oberste Kugel, so daß das Zink, solange der Apparat nicht gebraucht wird, vor der Einwirkung der Säure geschützt ist.

Um den Wasserstoff von mitgerissenen Säurenebeln und von dem aus rohem Zink oder roher Salzsäure stammenden Arsenwasserstoff und anderen Beimengungen zu befreien, leitet man ihn durch zwei Waschflaschen (Fig. 10), von denen die erste mit Natronlauge, die zweite mit Kaliumpermanganatlösung gefüllt ist. Um schließlich das Gas zu trocknen, schaltet man noch eine solche Flasche mit etwas konzentrierter Schwefelsäure oder ein mit entwässertem Chlorcalcium gefülltes U-Rohr vor (Fig. 11).

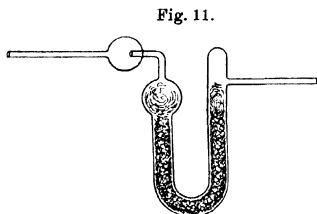


Fig. 11.

U-Röhre zum Trocknen der Gase.

Große Mengen von Wasserstoff gewinnt man als Nebenprodukt in der Technik bei der Elektrolyse¹⁾ wässriger Lösungen von Chlorkalium oder Chlornatrium zwecks Darstellung von Ätzalkalien und Chlor, oder man elektrolysiert verdünnte Natronlauge zwischen Eisenelektroden und erhält an der Anode Sauerstoff, an der Kathode Wasserstoff. Dieser Wasserstoff kommt in stählernen Zylindern, unter einem Druck von 150 bis 170 Atm. komprimiert, in den Handel.

Auf die zahlreichen sonstigen Bildungs- und Darstellungsweisen für Wasserstoff soll später an geeigneten Stellen eingegangen werden.

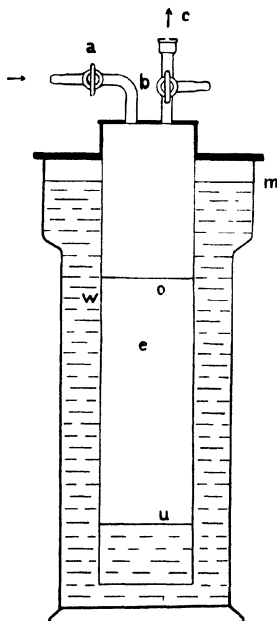
Eigenschaften des Wasserstoffs. Der Wasserstoff ist ein vollkommenes Gas, das den Gesetzen von Boyle und Gay-Lussac mit großer Genauigkeit folgt und deshalb als Grundlage der neueren Thermometrie dient. Sein Siedepunkt von $-252,5^{\circ}$ unter Atmosphärendruck liegt dem absoluten Nullpunkt von -273° so nahe, daß man mit Hilfe des im Vakuum verdampfenden Wasserstoffs jenem nahekommen kann. Bei -258° erstarrt der Wasserstoff zu farblosen Kristallen. Oberhalb -241° , der kritischen Temperatur, kann man den Wasserstoff nicht

¹⁾ Auf diesem Wege haben schon 1909 die chemischen Werke in Bitterfeld gegen 810 000 cbm und die Filiale der Höchstler Farbwerke in Gersthofen 170 000 cbm Wasserstoff dargestellt.

mehr verflüssigen; bei dieser Temperatur muß man einen Druck von 20 Atm. aufbieten, um die Vergasung zu verhindern.

In den Apparaten von Dewar, Olszewski, Travers, Kamerlingh Onnes verflüssigt man den Wasserstoff, indem man das Gas auf 200 Atm. komprimiert und dann bei starkster Kühlung durch im Vakuum verdampfte flüssige Luft nach dem Gegenstromprinzip sich ausdehnen läßt. Hierbei gehen ungefähr 90 Proz. des Wasserstoffs als Gas fort, das wieder von einer Pumpe abgefangen wird, und gegen 10 Proz. treten als Flüssigkeit auf.

Fig 12.



Messung der Ausstromungs-
geschwindigkeit

Die praktisch wichtigste physikalische Eigenschaft des Wasserstoffgases ist sein niedriges spezifisches Gewicht. Der Wasserstoff ist das leichteste Gas, indem 1 Liter bei 0° und 760 mm Druck nur 0,089 95 g wiegt, wogegen 1 Liter Luft unter denselben Bedingungen 1,293 g wiegt. Die Luft ist demnach 14,4 mal schwerer als der Wasserstoff, und hierauf beruht der Auftrieb von Luftballons. Weil man besonders dichte Hüllen braucht, um den Wasserstoff am Entweichen zu verhindern, erreicht man praktisch mit einem Kubikmeter nur einen Auftrieb von 1 kg Gewicht. Das zu etwa 50 Proz. aus Wasserstoff, im übrigen aus schwereren Gasen bestehende Leuchtgas gibt für einen Kubikmeter nur 0,7 kg Auftrieb. Um zwei Personen mit der Gondel und Ausrüstung tragen zu können, muß ein mit Wasserstoff gefüllter Ballon 600 cbm, bei Leuchtgasfüllung 1000 cbm Gas enthalten.

Diese Verwendung des Wasserstoffs geht zurück auf den Physiker Charles, der gleichzeitig mit Montgolfier, dessen Ballon mit warmer Luft gefüllt war, im Jahre 1783 den ersten Wasserstoffballon steigen ließ. Während der Revolutionskriege (1793 bis 1796) wurden vier Wasserstoffballons zu Rekognoszierungszwecken verwendet, deren größter, Herkules genannt, gegen 30 Schuh Durchmesser hatte. In der Schlacht von Fleurus (1794) sollen zwar diese Ballons in einer Höhe von 400 bis 500 m wichtige Aufklärungsdienste geleistet haben, aber die Kosten für jede Füllung betrugen gegen 6000 Franken, so daß bei dem Geldmangel der damaligen Zeit man bald davon abkam und Napoleon (1799) die Luftschifferanstalt wieder auflöste.

Heutzutage ist angesichts der großen Erfolge des Grafen v. Zeppelin die Verwendung von Wasserstoffballons so allgemein bekannt, daß hierauf

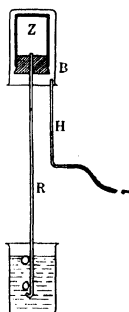
nicht weiter eingegangen werden soll; es sei nur erwähnt, daß größere Luftschiffe gegen 50 000 cbm Wasserstoff zur Füllung benötigen.

Mit dem spezifischen Gewicht der Gase steht in engstem Zusammenhang ihre Fähigkeit, durch enge Öffnungen zu entweichen. Nach einem bekannten physikalischen Gesetz verhalten sich die Ausströmungsgeschwindigkeiten U_1 und U_2 zweier Gase umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus ihren spezifischen Gewichten d_1 und d_2 :

$$U_1 : U_2 = \sqrt{d_2} : \sqrt{d_1}.$$

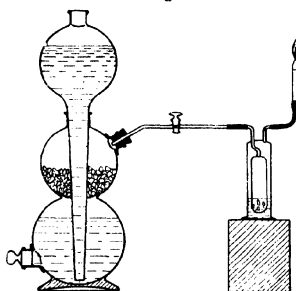
Vergleicht man demnach die Ausströmungsgeschwindigkeit eines Gases mit der von Luft, so findet man durch Rechnung aus dem bekannten spezifischen Gewicht der Luft das des untersuchten Gases.

Fig. 13.



Diffusion von Wasserstoff
durch eine poröse Tonzelle.

Fig. 14.



Brennbarkeit von Wasserstoff.

Mit Hilfe eines Apparates (Fig. 12) prüft man die für Ballonfüllung in Betracht kommenden Gase, insbesondere den Wasserstoff. Durch a wird das Gas zugeleitet und durch b die Luft verdrängt, so daß sich der innere Zylinder e mit dem Gas füllt, das sonst durch Wasser abgesperrt wird. Bei c ist ein Ventil angebracht, das im wesentlichen aus einem Platinblech besteht, welches an einer Stelle eine sehr enge Öffnung hat.

Wird a geschlossen und b so gestellt, daß der Weg nach außen versperrt, aber nach c offen ist, dann drückt die Wassersäule vom Niveau m im äußeren Gefäß w das Gas durch die Öffnung in c heraus. Man mißt mittels einer Rennuhr die Zeit, welche verstreicht, während das Wasser im inneren Rohr von der Marke u bis zur Marke o dem Gase nachsteigt.

Bringt man über einen Zylinder aus porösem Ton Z ein Becherglas B (s. Fig. 13) und leitet durch H Wasserstoff unter dieses, so sammelt sich der Wasserstoff wegen seines im Vergleich zu Luft viel

geringeren Gewichtes in dem nach unten offenen Glas an und dringt schneller durch die poröse Tonwand in die Zelle hinein, als die Luft aus der Zelle in den äußeren Raum entweichen kann. Dadurch steigt der Druck innerhalb der Zelle, und durch das Rohr *R* tritt Gas am unteren Ende im Wasser heraus. Nimmt man nun das Becherglas fort, so entweicht der Wasserstoff schneller aus der Tonzelle, als durch diese die Luft von außen nachdringen kann, der Druck sinkt, und das Wasser steigt infolgedessen im Rohr *R* empor.

Der Wasserstoff zeigt eine verhältnismaßig hohe Leitfähigkeit für Wärme. Bringt man z. B. in einem mit der Öffnung nach unten gestellten, über Wasser mit Kohlendioxyd oder Stickstoff gefüllten Glaszylinder eine Platinspirale galvanisch zum Glühen und verdrängt dann diese Gase durch Wasserstoff, so leuchtet die Spirale nicht mehr, weil sie im Wasserstoff viel mehr Wärme durch Leitung verliert als in den anderen Gasen. Nach Graetz leitet Wasserstoff die Wärme 7 mal besser als Luft.

Im Wasser löst sich der Wasserstoff so wenig auf, daß man ihn ohne erheblichen Verlust über Wasser auf sammeln und aufbewahren kann. Auffallenderweise löst sich der Wasserstoff in einigen Metallen sehr leicht, so z. B. im Palladium. Nach den neuesten Bestimmungen von A. Gutbier nimmt dieses als schwammförmiges Metall das 850 fache Volumen Wasserstoff auf. Auch das zusammenhängende Metall absorbiert große Mengen Wasserstoff, und zwar als Elektrode bei der elektrolytischen Wasserstoffentwicklung über 600 Volumina, ohne, abgesehen von einer mäßigen Ausdehnung, sein Aussehen merklich zu ändern.

Auch Kupfer absorbiert nach A. Sieverts in festem und noch mehr in geschmolzenem Zustand reichliche Mengen Wasserstoff, so daß beim Erstarren ein Teil des gelösten Gases unter Spratzen entweicht, und zwar auf 1 Vol. Kupfer 4,8 Vol. Wasserstoff; Eisen gibt unter ähnlichen Bedingungen das 7 fache, Nickel das 12 fache Volumen Wasserstoff wieder ab. Erhitzt man Tantaldraht von 0,3 mm Durchmesser im Wasserstoff auf 800° und kühlt dann langsam auf + 15° ab, so werden für 1 g Tantal gegen 47 ccm Wasserstoff gebunden. Die Löslichkeit von Wasserstoff im Platin ist viel geringer als im Kupfer, Nickel oder Eisen, steigt aber viel schneller mit der Temperatur an als bei diesen Metallen und beträgt für 100 g Platindraht von 0,3 mm Dicke bei 1136° = 0,086, bei 1239° = 0,055, bei 1342° = 0,084 mg Wasserstoff. Deshalb dringt Wasserstoff bei heller Rotglut durch die 1,1 mm dicke Wand eines Platinrohres, pro 1 qm zu 490 ccm in einer Minute, durch, und Schmiedeeisen ist gegen Wasserstoff bei Rotglut 270 mal durchlässiger als gegen Kohlenoxyd. Hierauf beruht die große Schwierigkeit, mit Wasserstoff unter Druck bei höheren Temperaturen zu arbeiten, wie dies z. B. die technische Ammoniaksynthese erfordert.

Während in den eben erwähnten Fällen der Wasserstoff nach Art eines flüchtigen Metalles sich mit den betreffenden Metallen legiert, bildet er mit Natrium oder Kalium bei ungefähr 350° kristallisierte Verbindungen, Hydride, wie KH , NaH , und mit Lithium vereinigt er sich unter bedeutender Warmentwicklung zu LiH . Calcium verbrennt im Wasserstoff von 400° an und bildet unter starkem Erglühen das Calciumhydrid, CaH_2 . In diesen Hydriden wirkt der sonst ausgeprägt elektropositive Wasserstoff als elektronegatives Element (siehe bei Lithium).

Die wichtigste Eigenschaft des Wasserstoffs ist seine Brennbarkeit. Laßt man reinen, aus Zink und Salzsäure entwickelten und mit Natronlauge sowie mit Kaliumpermanganat gewaschenen Wasserstoff (Fig. 14) aus einer oben plattinierten Metallrohre ausströmen, so entzündet er sich

zunächst nicht, sondern erst, nachdem er auf die Entzündungstemperatur von 590 bis 600° durch einen anderen brennenden Körper gebracht wurde. Hierbei verbrennt der Wasserstoff mit dem Sauerstoff der Luft zu Wasser, wie man leicht erkennt, wenn man ein größeres trockenes Becherglas mit der Öffnung nach unten über die Flamme hält. Als bald zeigt sich an den Glaswänden ein aus Wassertröpfchen bestehender Beschlag, den man sehr deutlich sichtbar machen kann, wenn man vorher im Becherglas feingepulvertes Methylenblau verteilt hat. Diese Vereinigung zu Wasser ist von einer sehr bedeutenden Wärmeentwicklung begleitet, so daß auf 1 g verbrannten Wasserstoff = 11,2 Liter 34,2 große Calorien entwickelt werden, das ist so viel Wärme, als 34,2 kg Wasser bräuchen, um von 14,5° auf 15,5° erwärmt zu werden. Infolgedessen ist die Flamme sehr heiß, so daß ein hineingehaltener dünner Platindraht gelb glüht und ein Stückchen eines Gasglühstrumpfes blendend weißes Licht ausstrahlt. Die größte Hitze, von ungefähr 2000°, findet man am Beginn des oberen Drittels der Flamme, etwas außerhalb der Mitte. Trotz dieser hohen Temperatur leuchtet die Wasserstoffflamme nur schwach bläulich, wie denn allgemein Gase durch bloße Temperaturerhöhung viel weniger als feste Stoffe (vgl. Platindraht, Glühstrumpf) zur Lichtaussendung gebracht werden können. Um diese bei Gasen zu bewirken, unterwirft man sie dem Einfluß elektrischer Entladungen in einer Plückerschen Röhre (Fig. 15). Damit die Entladung durchgehen kann, muß der Druck des Gases bis auf wenige Millimeter erniedrigt werden, was man mittels einer Quecksilberluftpumpe erreicht. Läßt man den hochgespannten Strom eines kleineren Funkeninduktors aus den Elektroden durch das Gas treten, so leuchtet die Kapillare in der Mitte des Rohres mit einem für das betreffende Gas charakteristischen Licht; bei Wasserstoff ist dieses Leuchten rötlich. Zerlegt man das Licht mit dem Spektralapparat, so findet man für Wasserstoff besonders vier starke Linien von den Wellenlängen in 10^{-9} mm: $H\alpha = 6565$, $H\beta = 4863$, $H\gamma = 4342$, $H\delta = 4103$ (s. Tafel I: Spektra der Hauptgase).

Mittels dieser Spektra lassen sich noch äußerst geringe Mengen mancher Gase nachweisen, z. B. von Wasserstoff noch 10^{-15} g, und auf diesem Wege erhalten wir Kunde von der Gegenwart des Wasserstoffs auf den feinsten Weltkörpern, wie schon beim Vorkommen des Wasserstoffs erwähnt wurde.

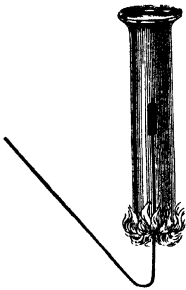
Fig. 15.



Plückerröhre mit
Aluminiumelektroden
für elektrische Ent-
ladungen in Gasen.

Weil der Wasserstoff bei der Verbrennung selbst Sauerstoff verbraucht, kann er natürlich die Verbrennung einer Kerze oder dergleichen nicht unterhalten. Bringt man ein hohes zylindrisches Glasgefäß über die Ausstromungsöffnung eines Wasserstoffapparates, und zwar mit der Mündung nach unten, so verdrängt der leichtere Wasserstoff die schwerere Luft, und das Gefäß füllt sich mit Wasserstoff.

Fig. 16.

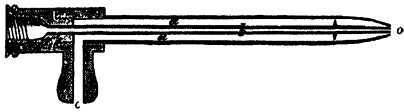


Erlöschen einer Kerze im Wasserstoffgas

Bringt man dann ein Wachskerzchen von unten her in den Zylinder, so brennt der Wasserstoff an der Mündung, aber die Kerze im Innern erlischt, wie dies die Fig. 16 zeigt.

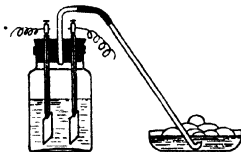
Brennt der Wasserstoff in Luft, so bietet ihm diese den Sauerstoff nur in ver-

Fig. 17.



Daniellscher Hahn.

Fig 18



Knallgasentwickler

dünnter Form, so daß die entwickelte Wärme durch den anwesenden Stickstoff auf ein größeres Gasquantum sich verteilt und dadurch die Temperatur erniedrigt wird. Deshalb erreicht man viel höhere Hitze, wenn man konzentrierten oder reinen Sauerstoff dem Wasserstoff zuführt, was man im Knallgasgebläse mittels des Daniellschen Hahnes erreicht (Fig. 17). Man führt durch *c* und *a* den Wasserstoff, am besten aus einer Wasserstoffbombe, durch

b den Sauerstoff, voneinander getrennt, der gemeinsamen Öffnung *o* zu. Mittels dieses Knallgasgebläses schmilzt man in der Technik Platin, Schmelzpunkt 1755°, selbst Aluminiumoxyd, Schmelzpunkt 2010°, für künstlichen Korund, Saphir oder Rubin nach dem Verfahren von Verneuil, bringt Stahl oder auch Schmiedeeisen zum lokalen Schmelzen oder in Gegenwart von überschüssigem Sauerstoff zum Verbrennen, worauf das autogene Schweißen und Schneiden beruht (siehe auch bei Acetylen).

Richtet man die Spitze einer kleinen Knallgasflamme gegen eine Kalkplatte, so strahlt diese intensiv weißes Licht aus (Drummonds Kalklicht). Neuerdings dienen hierfür Zirkondioxydbletchen, die nicht bloß haltbarer sind, sondern auch noch helleres, weißes Licht liefern als die Kalkplatte.

Bei allen Versuchen, die auf der Verbrennung des Wasserstoffs beruhen, hat man mit größter Vorsicht darauf zu achten, daß nicht vor der Entzündung sich dem Wasserstoff schon Luft oder gar reiner Sauerstoff beimengt, weil sonst die Verbrennung innerhalb des Gasgemisches äußerst schnell und mit explosiver Gewalt erfolgt. Deshalb stülpt man vor dem Anzünden des einem Wasserstoffentwicklungsapparat entströmenden Gases über die Austrittsöffnung ein Reagenzröhrchen, verschließt dieses mit dem Daumen und hält es, die Öffnung immer nach unten, dann gegen eine Flamme. Ist noch Luft in dem Apparat, so brennt der Wasserstoff nicht ruhig, sondern es schlägt eine Flamme mit pfeifendem Geräusch durch das Innere des Röhrchens.

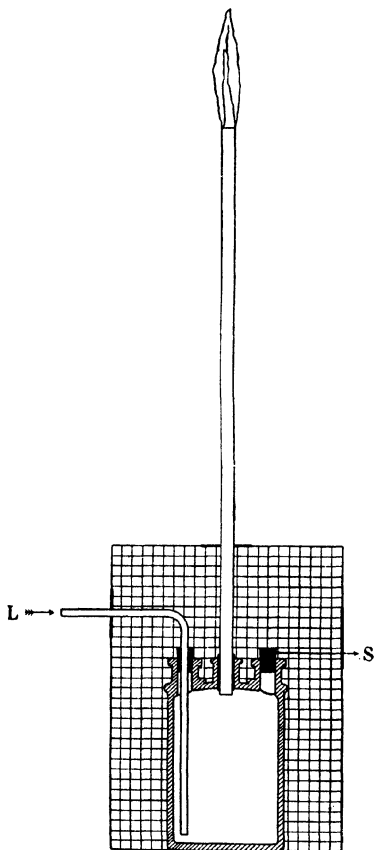
Die untere Grenze der Entzündbarkeit feuchter Luftgemische von Normaldruck ermittelte neuerdings Coward für Wasserstoff zu 4,1 Proz., für Methan zu 5,3 Proz., für Kohlenoxyd zu 12,5 Proz., woraus hervorgeht, daß der Wasserstoff in dieser Hinsicht zu den gefährlichsten Gasen gehört.

Unter Knallgas selbst versteht man die zur vollständigen Verbrennung günstigste Mischung von 2 Raumteilen Wasserstoff mit 1 Raumteil Sauerstoff. Am einfachsten

erhält man diese durch Elektrolyse des Wassers [in Gegenwart von 10 Proz. Schwefelsäure in dem in Fig. 18 abgebildeten Knallgasentwickler.

Die Entflammungstemperatur von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen hängt beträchtlich ab von der Beschaffenheit der das Gas einschließenden Wände. Läßt man, um diese auszuschalten, beide Gase gegen-

Fig. 19.



Apparat zur Vorführung der Wasserstoffexplosion.

einander strömen, so tritt die Entzündung für Knallgas ein bei 642° (H. v. Wartenberg).

Um die Explosion des Knallgases gefahrlos vorführen zu können, füllt man in das Schalchen eine mäßig starke Seifenlösung, so daß das entweichende Gas in Form von Seifenblasen sich ansammelt. Sind deren genug entstanden, dann entfernt man den Entwickler und berührt die Seifenblasen mit einem brennenden Span, worauf sofort mit lautem Knall das Gas zu Wasser verbrennt. Hierbei wird die Verbrennungswärme des Wasserstoffs in weniger als $\frac{1}{1000}$ Sekunde frei, und dieser in äußerst kurzer Zeit stattfindende Energieaustritt bedingt die Explosion (Naheres siehe unter Sprengstoffen).

Die sehr bedeutende Energie, mit der sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser vereinigen, spielt in den Synthesen der anorganischen und der organischen Chemie eine sehr bedeutende Rolle, indem H-Atome mannigfacher Verbindungen mit den O-Atomen anderer Verbindungen in gemäßigter Reaktion als Wasser austreten können, wonach sich die infolge des H- bzw. O-Austrittes ungesättigten Reste zu neuen Molekülen vereinigen. So wird die Wasserbildung zum treibenden Moment für die Synthesen, zum Vorspann, der die Verkettungsreaktion nach sich zieht. In solcher Weise kann auch die Bildungsenergie anderer einfacher Stoffe, wie z. B. die von Chlorwasserstoff, HCl , synthetisch nutzbar gemacht werden.

Wir haben kein mechanisches Instrument, um in das Getriebe der Atome richtend einzugreifen, aber wir können die durch freiwillig verlaufende chemische Vorgänge, wie die obigen, gegebene Richtung des Umsatzes ausnutzen, um andere, nicht von selbst verlaufende Vorgänge zwangsweise folgen zu lassen (siehe gekoppelte Reaktionen bei Chlorwasser).

Um zu zeigen, wie eine Wasserstoff- oder auch eine Leuchtgasexplosion zustande kommt, bedient man sich der beifolgenden Versuchsanordnung (Fig. 19 a. v. S.).

Eine dreifach tubulierte Flasche steht unter einem Drahtkorb, damit im Falle der Zertrümmerung die Splitter keinen Schaden anrichten können. Zunächst leitet man bei *L* Leuchtgas oder Wasserstoffgas ein und, nachdem die Luft verdrängt ist (Prüfung siehe vorhin), zündet man das Gas am oberen Rohrende an. Nun schließt man die Gaszufuhr und nimmt durch eine seitliche Öffnung im Drahtkorb den Stopfen *S* heraus, so daß Luft in die Flasche dringen kann. Bald darauf sieht man, wie die Flamme sich in die Öffnung des oberen Glasrohres zurückzieht und, weil sie keine Luft mehr von außen braucht, in dem Rohr herunterläuft. Die Geschwindigkeit, mit der sich diese „Inflammation“ fortbewegt, hängt von der Weite des Rohres sowie von dem Mischungsverhältnis der Gase ab, erreicht aber höchstens 30 m in der Sekunde. Sowie diese Inflammation in der Flasche angelangt ist, folgt mit lautem, drohnendem Schlag die Explosion. Diese pflanzt sich mit der Geschwindigkeit der Schallwellen in dem erhitzten Gas fort, so

daß bei reinem Knallgas eine Strecke von 2800 m in einer Sekunde explodiert. Die Höchsttemperatur bei der Explosion erreicht gegen 3350° und der Höchstdruck 20 Atmosphären.

Bei obiger Versuchsanordnung ist das Gemisch durch den Stickstoff der Luft stark verdünnt, so daß die Explosion viel schwächer ausfällt als bei Knallgas selbst.

Wie empfindlich Gasflammen gegen Schallwellen sind, kann man an der chemischen Harmonika wahrnehmen, die aus der Akustik bekannt sein dürfte. Hält man über eine kleine Wasserstofflampe eine trockene, etwa 1 cm weite, oben und unten offene Glasröhre, so entsteht ein eigentümlich singender Ton, der höher oder tiefer ist, je nachdem die Glasröhre tiefer oder höher gehalten wird. Stets muß die Wasserstofflampe im Innern des Rohres brennen. Dieses bildet dann die Klangröhre einer Pfeife, die Flamme die vibrierende Zunge.

Auf der abgemilderten Verpuffung von Wasserstoff oder anderen verbrennbaren Gasen und Dämpfen im Gemisch mit Luft beruhen unsere heutigen Explosionsmotoren (siehe auch bei Methan und Leuchtgas).

Es ist bemerkenswert, daß bei der explosiven Verbrennung der meisten Gasgemische die Anwesenheit kleiner Mengen Wasserdampf eine wichtige Rolle spielt. Wird z. B. völlig trockenes Knallgas in einem einige Zentimeter weiten und etwa 15 cm langen Glasrohr an einer Stelle auf Rotglut erhitzt, so beginnt nach 10 bis 15 Sekunden langsame Verbrennung, indem ein Flämmchen in etwa $\frac{1}{4}$ Sekunde das Rohr durchläuft, ohne daß Explosion erfolgt. Diese tritt aber ein, wenn feuchtes Knallgas ebenso behandelt wird. Das bei trockenem Knallgas nach Beginn der Reaktion sich bildende Wasser gelangt nicht schnell genug in die unverbrannten noch reaktionsträgen Schichten, um die Reaktion bis zur Explosion steigern zu können (A. Coehn).

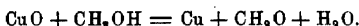
Reduktionserscheinungen. Weil der Wasserstoff sich unter großer Energieentwicklung mit dem Sauerstoff verbindet, nimmt er bei erhöhter Temperatur vielen Oxyden den Sauerstoff weg: er reduziert diese.

Leitet man trockenen Wasserstoff über gepulvertes Eisenoxyd, so wird dieses schon bei 250° zum Oxyduloxyd, bei 500° zum Oxydul und bei 600° zum Metall reduziert.

Kupferoxyd wird bei 135 bis 140° schon zum Metall reduziert, und auf diesem Wege bestimmt man nach $\text{CuO} + \text{H}_2 = \text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ in der organischen Elementaranalyse neben dem Kohlenstoff auch den Wasserstoff durch Wägung als Wasser in einem Chlorcalciumrohr.

Sehr einfach kann man die oxydierende Wirkung des Sauerstoffs und die reduzierende des Wasserstoffs zeigen, wenn man eine Kupferdrahtnetzrolle mit dem Gebläsebrenner so erhitzt, daß die Luft möglichst zum erhitzten Metall treten kann. Dieses wird schwarz wegen der Bildung von Kupferoxyd. Hält man danach die Rolle in das Innere einer großen Wasserstoff- oder auch Leuchtgaslampe, so wird sie unter Reduktion zu Metall glänzend rot. Man kann auch die schwach glühende oxydierte Rolle in ein Reagenzglas tauchen, auf dessen Boden sich etwas Asbest und einige Tropfen Methylalkohol, CH_3OH , befinden. Dieser reduziert

das Oxyd mittels eines Teiles seines Wasserstoffs zu hellrotem Kupfer, während er selbst zu Formaldehyd oxydiert wird:



Je edler die Metalle sind, um so leichter werden ihre Oxyde vom Wasserstoff reduziert und um so niedrigere Temperaturen sind hierfür erforderlich, wie wir später noch sehen werden.

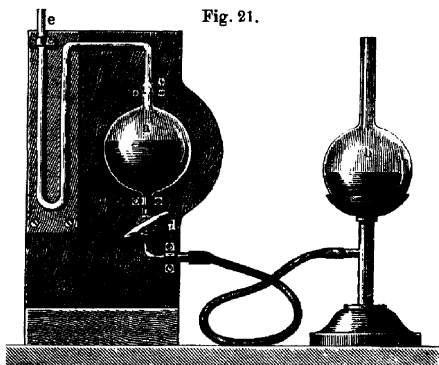
Sehr beständige Oxyde, wie die von Chrom, Vanadin, Niob können durch Wasserstoff von 5 Atmosphären Druck bei 2500° reduziert werden, wenn man das hierbei gebildete Wasser stetig entfernt, indem man den Wasserstoff strömen läßt. Selbst Zirkon- und Thoroxyd lassen sich so noch reduzieren, wenn andere Metalle zugegen sind, die, wie z. B. das Wolfram, die reduzierten Metalle aufnehmen (H. v. Wartenberg).

Fig. 20.



Eudiometer.

Fig. 21.



Explosionspipette.

Die Lehre von den Gasmolekülen, die Formel des Wassers und die Grundlage der Atomgewichte. Um das Volumenverhältnis zu bestimmen, in dem sich Wasserstoff und Sauerstoff zu Wasser verbinden, läßt man ein bestimmtes Volumen reinen Wasserstoff, z. B. 10 ccm, mit einem mäßigen Überschuß an Luft, z. B. 40 ccm, im geschlossenen Raum verpuffen, mißt die danach eingetretene Volumenverminderung, in diesem Falle = 15 ccm, und bestimmt den im Gasrest noch vorhandenen Sauerstoff. Zieht man diesen von dem in der verwendeten Luft anfangs gegebenen Sauerstoff ab, nämlich 8,32 — 3,32, so ergibt sich der Sauerstoffverbrauch = 5,0 ccm. Zur Ausführung solcher Bestimmungen verwendete man früher sogenannte Explosionseudiometer (Fig. 20), während man gegenwärtig die Explosionspipette nach Hempel vorzieht; in der Zeichnung (Fig. 21) befindet sich oberhalb *e* ein Quetschhahn, auf den die Kapillare *c* und der Explosionsraum *a* folgt; *b* ist das zum Heben und Senken dienende Niveaugefäß.

Als Sperrflüssigkeit nimmt man Wasser oder für genaueres Arbeiten Quecksilber. Man mischt den Wasserstoff und die Luft in einer Gasbürette (siehe bei Sauerstoff), treibt das Gemisch durch *e* nach *a*, das zuerst ganz mit Wasser oder Quecksilber gefüllt sein muß, schließt den oberen Quetschhahn und den Glashahn *d* und läßt bei *o*, zwischen den Enden der eingeschmolzenen Drähte, den Funken eines kleinen Induktionsapparates überschlagen, wodurch die Verpuffung ausgelöst wird. Dann treibt man den Gasrest wieder in die Meßbürette zurück, mißt das Volumen und erfährt so die infolge der Verpuffung eingetretene Abnahme.

Daß man nicht reines Knallgas, sondern eine durch Stickstoff und überschüssige Luft stark verdünnte Mischung verpuffen läßt, hat seinen Grund darin, daß die Glasgefäße durch die heftige Explosion von reinem Knallgas zertrümmert werden würden.

Vermindert man den Druck des Knallgases unter 146 mm, so kann durch elektrische Funken keine Explosion mehr hervorgerufen werden, desgleichen wenn man weniger als 8,2 Vol. Knallgas mit Sauerstoff oder weniger als 15,9 Vol. Knallgas mit Wasserstoff auf 100 ccm unter normalem Druck verdünnt (Franz Fischer).

Man kann demnach die Explosionswirkung von Knallgas auch durch Druckverminderung oder durch einen Überschuß an Wasserstoff oder Sauerstoff schwächen, solange man innerhalb der angegebenen Verdünnungsgrenzen bleibt.

Wir erfahren auf diese Weise, daß 2 Vol. Wasserstoff (vgl. oben 10 ccm) mit 1 Vol. Sauerstoff (vgl. oben 5 ccm) sich zu Wasser verbinden, und da wir dessen Menge feststellen können, läßt sich leicht berechnen, daß dieses Wasser als Wasserdampf 2 Vol. (nach obigen Mengen 10 ccm) einnimmt, wenn wir die Temperatur so hoch wählen (über 100°), daß das Wasser nicht wie hier flüssig wird, sondern als Dampf verbleibt.

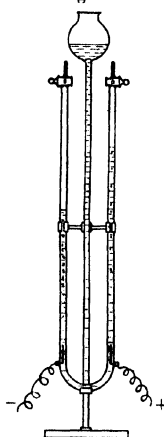
Zur Bestätigung dieses für die folgenden Betrachtungen höchst wichtigen Ergebnisses überzeugen wir uns ferner noch davon, daß auch bei der elektrolytischen Zersetzung des mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Wassers in dem oben abgebildeten Apparat (Fig. 22) von Hofmann an der Kathode 2 Raumteile Wasserstoff auftreten, wenn an der Anode 1 Raumteil Sauerstoff entwickelt wurde.'

Übereinstimmend kommen wir zur Grundgleichung der Chemie:

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff liefern oder stammen aus 2 Vol. Wasserdampf.

Auch in allen anderen Fällen, wo gasförmige Stoffe sich miteinander verbinden, geschieht dies nach einfachen Volumenverhältnissen,

Fig. 22.

Hofmanns Apparat
zur Elektrolyse des Wassers.

und das Volumen der entstandenen Verbindung steht, wenn gasförmig, ebenfalls in einem einfachen Zahlenverhältnis zu dem ihrer Komponenten (Ausgangsstoffe).

Dies ist das Gesetz von Gay-Lussac und Humboldt.

Ein ähnliches Beispiel bietet die Entstehung (oder Zersetzung) von Chlorwasserstoff aus Chlorgas und Wasserstoffgas; hier gilt die Beziehung:

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlorgas liefern oder stammen
aus 2 Vol. Chlorwasserstoffgas

Zur Erklärung dieser Tatsache, daß die Verbindungen der Gase stets nach sehr einfachen Volumenverhältnissen erfolgen, stellte Avogadro 1811 auf Grund von damals schon in der Physik gelaufenen Vorstellungen über das Wesen der Gase die Hypothese auf, daß sämtliche Gase unter gleichen Bedingungen der Temperatur und des Druckes in gleichen Volumteilen die gleiche Anzahl Gasteilchen enthalten.

Zu dieser Ansicht gelangt man auch ohne Kenntnis der chemischen Vorgänge bei den Reaktionen der Gase aus dem gleichartigen Verhalten der Gase gegen Änderungen des Druckes und der Temperatur. Alle Gase, so sehr sie auch stofflich voneinander sich unterscheiden, folgen oberhalb ihres Verflüssigungspunktes dem Gesetz von Boyle-Mariotte: $\text{Druck} \times \text{Volumen} = \text{konstant}$, und dem Gesetz von Gay-Lussac: $\text{Volumen bei } t^0 = \text{Volumen bei } 0^0 (1 + 0,003\,663\,t)$

Dies zwingt zu dem Schluß, daß der physikalische Bau der Gase, trotz ihrer chemisch-stofflichen Verschiedenheit, stets der gleiche sei, und dies können wir uns nur so auslegen, daß die Zahl der Gasteilchen unter gleichen Druck- und Temperaturbedingungen stets dieselbe ist.

Die Gasteilchen nennen wir Gasmoleküle, von moles die Masse, molécule kleinster Teil

Avogadro überschrieb seine im Journal de Physique, Paris 1811, erschienene Arbeit: „Essai d'une manière de déterminer les masses relatives des molécules élémentaires des corps et les proportions selon lesquelles elles entrent dans les combinaisons.“

Wie groß die Zahl der Gasmoleküle z. B. in einem Liter ist, bleibt für uns zunächst gleichgültig, wir wollen sie mit n bezeichnen. Dann erhalten die beiden vorstehenden Gleichungen die folgende Form

1. $2\,n\text{-Mol. Wasserstoff} + 1\,n\text{-Mol. Sauerstoff} \rightleftharpoons 2\,n\text{-Mol. Wasserdampf};$
2. $1\,n\text{-Mol. Wasserstoff} + 1\,n\text{-Mol. Chlorgas} \rightleftharpoons 2\,n\text{-Mol. Chlorwasserstoff}.$

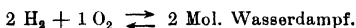
Durch Division mit n fällt diese Zahl auf beiden Seiten fort, und so vereinfachen sich diese Gleichungen zu

1. $2\text{ Mol. Wasserstoff} + 1\text{ Mol. Sauerstoff} \rightleftharpoons 2\text{ Mol. Wasserdampf};$
2. $1\text{ Mol. Wasserstoff} + 1\text{ Mol. Chlorgas} \rightleftharpoons 2\text{ Mol. Chlorwasserstoff}.$

Nach 1. liefert 1 Mol. Sauerstoff 2 Mol. Wasserdampf, es muß deshalb das Sauerstoffmolekül sich in 2 oder ein Multiplum von 2 Atomen¹⁾ spalten.

Nach 2. liefert 1 Mol. Wasserstoff 2 Mol. Chlorwasserstoff, es muß deshalb auch das Wasserstoffmolekül sich in 2 oder ein Multiplum von 2 At. spalten.

Da wir in allen bis jetzt untersuchten Umsetzungen von Wasserstoff bzw. Sauerstoff niemals ein Multiplum über 2 annehmen müssen, um die Volumenverhältnisse entsprechend zu deuten, halten wir die Zahl 2 selbst für richtig. Das Wasserstoffatom bezeichnen wir mit H, das Sauerstoffatom mit O und demgemäß ihre Gasmoleküle mit H₂ bzw. O₂. Dann wird Gleichung 1



In den 2 Mol. des entstandenen Wasserdampfes muß dieselbe Anzahl von Wasserstoff- bzw. Sauerstoffatomen vorhanden sein wie in den Ausgangsstoffen, sonst wären ja bei der Bildung des Wassers oder bei seiner Zersetzung Atome zerstört oder geschaffen worden, was gegen den Atombegriff und gegen das Gesetz von der Erhaltung der Materie verstoßen würde.

Demnach muß 1 Mol. Wasserdampf 2 At. Wasserstoff und 1 At. Sauerstoff enthalten, und die Formel für das gasförmige Wasser ergibt sich zu H₂O.

Ableitung der Atomgewichte. Äquivalentgewicht. Wie die Frage nach der absoluten Zahl der Moleküle in einem Liter Gas, so hat auch die Frage nach dem absoluten Gewicht der Atome für uns kein unmittelbares Interesse. Jedenfalls ist das absolute Gewicht der Atome sehr klein, weil, wie früher angegeben wurde, in 1 g Wasserstoff 635 000 Trillionen Atome enthalten sein dürften, so daß wir zu äußerst kleinen Gewichten gelangen müßten, wenn wir das Gramm als Einheit beibehalten wollten. Zudem ist diese Zahl nur aus theoretisch recht komplizierten Berechnungen abgeleitet und nicht so genau bestimmbar, daß wir hierauf unsere Atomgewichte gründen dürften. Wir wählen uns deshalb eine chemische Einheit an Stelle des aus dem Gewicht eines Kubikzentimeters Wasser abgeleiteten Grammes.

Nun ist der Wasserstoff das leichteste von allen Gasen, und nach dem Vorhergehenden müssen wir schließen, daß seine Moleküle und weiterhin auch seine Atome leichter sind als die aller uns bekannten Stoffe. Deshalb wählen wir das Gewicht von einem Wasserstoffatom als unsere Einheit für die Berechnung der Atomgewichte und definieren diese folgenderweise:

Das Atomgewicht gibt an, wievielmals so schwer das betreffende Atom wiegt als 1 At. Wasserstoff.

¹⁾ Über die Lehre von den Atomen siehe weiter vorn bei Sauerstoff.

Wollen wir nun das Atomgewicht des Sauerstoffs ableiten, so müssen wir wissen, in welchem Gewichtsverhältnis dieser mit dem Wasserstoff im Wasser enthalten ist. Hierfür ergeben die genauesten Bestimmungen der neuesten Zeit übereinstimmend, daß auf 1 g Wasserstoff 7,94 g Sauerstoff treffen.

Dieses Gewicht Sauerstoff nennt man, unabhängig von jeder Theorie, das Äquivalentgewicht des Sauerstoffs, und weiterhin versteht man unter dem Äquivalentgewicht irgend eines einheitlichen Stoffes, sei es ein Element oder eine Verbindung, die Menge, welche 1 g Wasserstoff zu binden oder auch zu ersetzen vermag, oder kurzer, die sich mit 1 g Wasserstoff umsetzt.

Das Äquivalentgewicht (von *aequivalens* gleichwertig) ist demnach eine rein experimentell ermittelte Größe, deren man sich bei chemischen Rechnungen, zumal in der Titrieranalyse, bedient, ohne irgendwelche theoretische Voraussetzung.

Das Atomgewicht soll (nach Definition, siehe vorhin) angeben, wievielmals so schwer das Atom des Sauerstoffs wiegt als 1 At. Wasserstoff. Auf diese Einheit unserer Atomgewichte sind, wie die gewichtsmaßige Feststellung ergibt, 7,94 mal so viel Gewichtseinheiten Sauerstoff im Wasser gebunden, und diese Zahl wäre das Atomgewicht des Sauerstoffs, wenn dem Wasser die Formel HO zukame, d. h. wenn 1 At. H an 1 At. O gebunden wäre, wie man dies vor etwa 60 Jahren auch allgemein angenommen hat. Nun weiß man aber nach dem Vorhergehenden, daß für das Wasser die Formel H_2O gilt, mit 2 At. H auf 1 At. O. Das Atomgewicht des Sauerstoffs ist mithin die Gewichtsmenge, die an 2 Wasserstoffatome = 2 Einheiten gebunden ist und demgemäß $2 \times 7,94 = 15,88$.

Wie man sieht, kommt diese Zahl der ganzen Zahl 16 ziemlich nahe, und weil man die Äquivalentgewichte und weiterhin die Atomgewichte viel öfters aus der Analyse von Sauerstoff- als aus der von Wasserstoffverbindungen mit größtmöglicher Genauigkeit ableiten kann, mithin meistens auf das Atomgewicht des Sauerstoffs bei den Rechnungen zurückkommen muß, ist man fast allgemein dahin übereingekommen, dieses genau = 16,000 zu setzen und dafür dem Wasserstoff das Atomgewicht von 1,008 zuzuweisen.

Obwohl damit, streng genommen, unsere Grundlage für die Atomgewichte etwas verschoben wurde, erreicht man damit den Vorteil, daß unsere Äquivalent- bzw. Atomgewichte, weil sie meist direkt aus dem Verbindungsverhältnis mit dem Sauerstoff sich ergeben, nicht abhängig sind von dem vielleicht doch trotz aller Übereinstimmung der neueren Forschungsergebnisse nicht ganz sicheren Wert des Zahlenverhältnisses, in dem sich der Sauerstoff mit dem Wasserstoff verbindet.

Auch nähern sich bei der Grundlage von Sauerstoff = 16 die Atomgewichte einiger besonders wichtiger Elemente, wie zumal das des Kohlenstoffs = 12,00, so weit ganzen Zahlen, daß hierdurch eine nicht unwesentliche rechnerische Erleichterung geschaffen wird.

Valenz oder Wertigkeit. Da wir keine sicher definierte Verbindung kennen, in der 1 At. Wasserstoff mit mehr als 1 At. eines anderen Elementes verbunden ist, setzen wir die zahlenmäßige Bindungsfähigkeit des Wasserstoffatoms $= 1$.

Das Sauerstoffatom bindet im Wasser H_2O zwei Wasserstoffatome, äußert somit zwei Bindungseinheiten oder, wie man sich zumeist ausdrückt, zwei Wertigkeiten, auch Valenzen genannt. Der Sauerstoff ist im Wasser zweiwertig. Die gegenseitige Bindung der Atome kennzeichnet man durch einen Strich oder Punkt, z. B. $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ oder $\text{H}.\text{O}.\text{H}$, wobei nichts anderes ausgedrückt wird, als daß die chemischen Kräfte von einem Atom zum anderen wirken. Nähere Vorstellungen über das Wesen der Bindung sind in einem der Schlußkapitel: Bau der Atome, entwickelt.

Allgemein definiert man als Wertigkeit oder Valenz eines Atoms die Zahl von Wasserstoffatomen, die von diesem gebunden oder durch dieses aus einer Bindung, z. B. aus dem Wasser, verdrängt, ersetzt werden können. Unter Äquivalentgewicht (s. weiter oben) versteht man diejenige Menge eines Stoffes, die sich mit 1 g Wasserstoff zu verbinden oder die 1 g Wasserstoff zu ersetzen vermag.

Molekulargewichte. Nach dem Vorhergehenden sind die Gasmoleküle die kleinsten Teilchen eines Elementes oder einer Verbindung, die wir im Gaszustande oder sonst im Zustande der Verdünnung des betreffenden Stoffes anzunehmen haben. Um die Gewichte dieser Moleküle auszudrücken, nehmen wir dieselbe Einheit, wie sie uns für die Atomgewichte diene, nämlich das Gewicht eines Wasserstoffatoms. Auch wenn wir das Atomgewicht des Sauerstoffs genau $= 16,000$ und damit das des Wasserstoffs $= 1,008$ setzen, können wir in erster Annäherung $\text{H} = 1$ annehmen.

Das Molekulargewicht des Wasserstoffs ist dann 2, weil das Molekül aus 2 At. ($= \text{H}_2$) besteht (siehe bei der Ableitung der Formel des Wassers weiter vorn). Das Molekulargewicht des Sauerstoffs ist 32, weil das Molekül 2 At. ($= \text{O}_2$) enthält, und das Molekulargewicht des Wassers H_2O ergibt sich als die Summe von $16 + 2 = 18$.

Wir können aber die Molekulargewichte gasförmiger Stoffe auch unabhängig von der Kenntnis ihrer Zusammensetzung nach rein physikalischen Methoden bestimmen, und zwar zunächst aus der **Gas- bzw. Dampfdichte**, d. h. dem Gewichte der Volumeneinheit.

Dampfdichte. Ermitteln wir z. B. das Gewicht von 1 Liter Wasserdampf bei 105° und 760 mm Druck und das Gewicht von 1 Liter Wasserstoff unter denselben Bedingungen, so finden wir, daß ersteres 9mal so groß ist als letzteres. Da nach Avogadros Hypothese alle Gase in gleichem Volumen unter denselben Druck- und Temperaturbedingungen dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten, sagt uns diese

Zahl 9, daß 1 Mol. Wasserdampf 9 mal so schwer ist als 1 Mol. Wasserstoff, und weil dieses = 2 angenommen wird, folgt hieraus das Molekulargewicht des Wasserdampfes = 18.

Zur Dampfdichtebestimmung dienen: 1. Die Methode von A. W. Hofmann, nach der eine abgewogene Menge der Substanz über dem

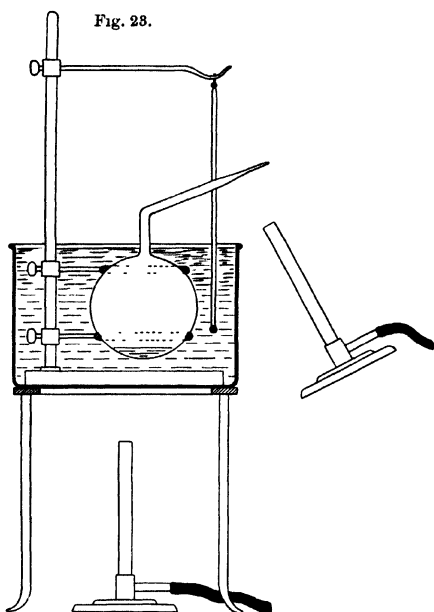


Fig. 23.

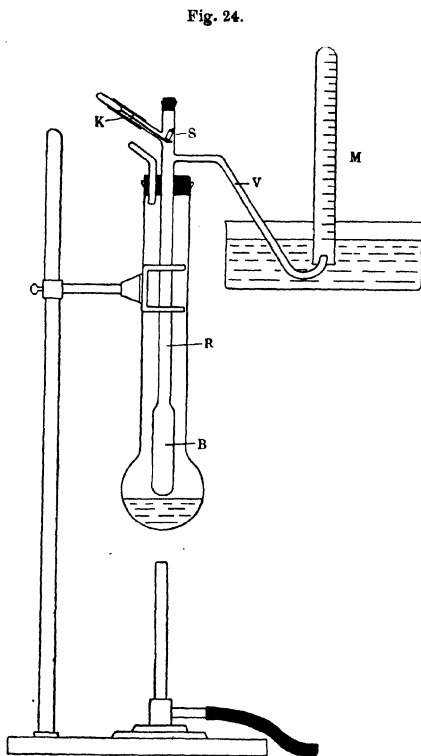
Dampfdichtebestimmung nach Dumas

Quecksilber einer Barometerrohre durch äußere Dampfheizung unter vermindertem Druck verdampft und das Volumen des Dampfes unmittelbar abgelesen wird. 2. Die Methode von Dumas (s. Fig. 23). Hier wird in einem eng ausgezogenen Rundkolbchen die eingefüllte Substanz durch das Heizbad verdampft und dadurch die Luft aus dem Kolbchen verdrängt. Sobald die Substanz vollkommen vergast ist, wird oben abgeschmolzen und nach dem Abkühlen das Glasgefäß samt dem gasförmigen und flüssigen oder festen Inhalt gewogen (a).

Darauf wird die zugeschmolzene Spitze geöffnet, das Glas leer (b) und dann nach Füllung mit Quecksilber oder Wasser gewogen (c). Aus $a - b$ erfährt man unter Berücksichtigung des Luftinhaltes von b das Gewicht der unter dem äußeren Barometerstand vergast gewesenen Stoffmenge, aus $c - b$ das Gewicht der den gleichen Raum einnehmenden Quecksilbermenge bzw. Wassermenge und hieraus durch Division mit dem spezifischen Gewicht des Quecksilbers oder Wassers das vorher vom Gas eingenommene Volumen. Die Dampfdichte ist dann gleich dem Gewicht $a - b$, dividiert durch das Volumen. 3. Weit aus am meisten bedient sich der Chemiker der Methode von V. Meyer (s. Fig. 24). Hier wird die gewogene Substanz S in das vorher auf konstante, über dem Siedepunkt liegende Temperatur geheizte Gefäß B hinabgeworfen, indem der Gummischlauch K senkrecht gestellt wird. Der entwickelte Dampf verdrängt aus B durch

R und V ein ihm gleiches Volumen Luft, das bei M über Wasser sich ansammelt. Man mißt demnach nicht unmittelbar das Volumen des Dampfes, sondern das diesem entsprechende, auf die Temperatur von M herabgesunkene Volumen der verdrängten Luft. Ersetzt man das Glasgefäß B durch ein solches aus Porzellan oder Iridium, so kann man Dampfdichtebestimmungen bis zu 1500° und bis zu 2000° ausführen, wie dies von V. Meyer, H. Biltz, W. Nernst und v. Wartenberg geschehen ist. Als Heizbäder dienen: Schwefel, Siedep. 444° , Phosphorpentasulfid, Siedep. 515° , Zinnchlorür, 604° , und weiter hinauf Gasöfen mit Wassergasheizung.

Auch aus der Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen durch kapillare Röhren oder kleinste Öffnungen (siehe weiter vorn bei Wasserstoff die Bestimmung der Ausströmungsgeschwindigkeit) können wir ihre Molekulargewichte ableiten, wenn wir die Diffusionsgeschwindigkeit des betreffenden Gases mit der des Wasserstoffs unter denselben Bedingungen vergleichen. Denn die Diffusionsgeschwindigkeiten zweier Gase verhalten sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln aus der Dichte, d. h. dem spezifischen Gewicht dieser Gase. Die spezifischen Gewichte der Gase stehen aber, weil die Anzahl der Teilchen im selben Volumen die gleiche ist, im Verhältnis ihrer Molekulargewichte zueinander.



Dampfdichtebestimmung nach V. Meyer.

Für feste oder flüssige, nicht unzersetzt verdampfende Stoffe können wir die Molekulargewichte bestimmen aus der Gefrierpunktniedrigung oder Siedepunkterhöhung, die sie in einem Lösungsmittel bewirken, nach Methoden, die in allen Lehrbüchern der Physik und insbesondere der physikalischen Chemie eingehend behandelt werden. Hier sei darauf

hingewiesen, daß durch die Auflösung eines Stoffes in einem Lösungsmittel eine ähnlich weitgehende Aufteilung in die Moleküle erfolgt, wie bei der Verdampfung (siehe bei Wasser, Gefrierpunktniedrigung).

Wählt man Wasser als Lösungsmittel, so ist zu beachten, daß dieses bei Säuren, Basen und Salzen eine noch weitergehende Spaltung hervorruft, indem die Moleküle in elektrisch geladene Bruchstücke, die man Ionen nennt, gespalten werden. In solchen Fällen findet man das Molekulargewicht entsprechend zu niedrig, nämlich nur die Hälfte des erwarteten, wenn der Stoff in zwei Ionen vollständig zerfallen ist, oder nur ein Drittel, wenn drei Ionen entstehen (siehe bei Wasser als Lösungsmittel).

Volumen von einem Gasmol. Loschmidtsche Zahl. Gültigkeit der Naturgesetze, umkehrbare Reaktionen und chemisches Gleichgewicht. Unter einem Gramm-Mol oder, meist kürzer bezeichnet, unter einem Mol verstehen wir das Molekulargewicht eines Stoffes in Gramm ausgedrückt. Z. B. ist das Mol Wasserstoff = 2 g Wasserstoff, genauer = 2,016 g, das Mol Sauerstoff = 32 g Sauerstoff, das Mol Wasser = 18 g Wasser, genauer = 18,016 g.

Für die Umrechnungen von Gewichten auf den im Gaszustande eingenommenen Raum muß man sich merken, daß jedes Mol eines Gases bei 0° und 760 mm Druck 22,41 Liter Raum einnimmt.

Wenn z. B. Zink sich in Salzsäure löst nach der Gleichung



so folgt daraus, daß die von einem Atomgewicht Zink in Gramm = 65,4 g Zink entwickelte Menge von 2 g Wasserstoff 22,41 Liter erfüllt bei 0° und 760 mm Druck; oder wenn Calcium mit Wasser reagiert nach der Gleichung $\text{Ca} + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + \text{H}_2$, so erhalten wir aus dem Gramm-Atomgewicht des Calciums = 40,1 g ebenfalls 22,41 Liter Wasserstoffgas.

Die Anzahl der Moleküle, die im Kubikmillimeter eines Gases bei 0° und Atmospharendruck enthalten ist, wurde von Loschmidt (1865) zu $2,0 \times 10^{16}$ berechnet.

Da 1 cmm Wasserstoff 0,000 09 mg wiegt, folgt für das Gewicht von 1 At. Wasserstoff = $1,00 \times 10^{-21}$ mg und für das Gewicht eines Gasmoleküls vom Molekulargewicht $M = M \times 10^{-21}$ mg.

Nach neuesten Ermittlungen enthält jedes Mol eines Gases entsprechend 22,41 Liter von 0° und 760 mm Druck $60,6 \times 10^{23}$ Moleküle. Die Durchmesser der Gasmoleküle liegen innerhalb der Grenzen 10^{-8} bis 10^{-9} cm.

Wie schon früher bemerkt wurde, spielen diese Zahlen für die Atomgewichte keine Rolle, weil wir als Einheit unserer Atomgewichte nicht das Gramm, sondern das Gewicht von einem Atom Wasserstoff angenommen haben bzw. statt dessen das Atomgewicht des Sauerstoffs = 16,00 setzten.

Es sei aber darauf hingewiesen, daß die ungeheure Anzahl von Atomen oder Molekülen, wie sie in einem sinnlich wahrnehmbaren stofflichen Quantum vorhanden ist, die Gültigkeit unserer Naturgesetze bedingt. Denn die im einzelnen unregelmäßigen und zufälligen Wärmebewegungen der Atome oder Moleküle und die daraus folgenden gleichfalls zufälligen Einzelwirkungen vereinigen sich gemäß der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu einer Durchschnittswirkung, von der Abweichungen wegen der ungeheuren Zahl der Einzelfälle in endlichen Zeiten nicht zu erwarten sind, die demnach gesetzmäßig erscheint. (Näheres hierüber siehe in dem ausgezeichneten Werk von Franz Exner: Vorlesungen über die physikalischen Grundlagen der Naturwissenschaften [Verlag Deuticke, Wien 1922].) Die gesetzmäßigen Vorgänge im Makrokosmos beruhen auf der Vielzahl der zufälligen Ereignisse im Mikrokosmos.

1. So zeigt z. B. ein Thermometer in einem Gase, das nach außen gegen Wärmeein- und -austritt geschützt ist, eine konstante Temperatur an, die der mittleren, durchschnittlichen lebendigen Potenz $\frac{m}{2} v^2$ der Gasmoleküle entspricht, obwohl diese wegen der ungleichmäßigen, zufälligen Zusammenstöße, untereinander und mit den Gefäßwänden, sich in sehr verschiedenen Bewegungszuständen befinden und demgemäß Bewegungsenergien $\frac{m}{2} v^2$ haben, die teils größer, teils kleiner sind als der am Thermometer gemessene mittlere Wert und die sich bei jedem Molekül zeitlich äußerst schnell ändern. Nicht die einzelnen Moleküle, wohl aber ihre Vielzahl zeigen eine konstante Temperatur.

2. Der zweite Hauptsatz sagt aus, daß Wärme nicht von selbst von niederer zu höherer Temperatur, sondern freiwillig nur von höherer zu niederer Temperatur übergehen kann. Auch dieser Erfahrungssatz kann nur für eine Vielzahl von Molekülen gelten; denn die Wärmeenergie der einzelnen Moleküle ist bald größer, bald kleiner als dem gemessenen Durchschnittswert der Temperatur entspricht, und aus einem sehr kleinen Volumenelement des Gasraumes, das infolge der zufälligen Anwesenheit von langsam bewegten Molekülen relativ kälter ist, werden doch solche langsam bewegte Moleküle trotz ihrer geringeren Geschwindigkeit in ein benachbartes Volumenelement übertreten können, das zufolge der zufälligen Anwesenheit schneller bewegter Moleküle relativ wärmer ist. So geht aber mit den Molekülen Wärme freiwillig von niederer zu höherer Temperatur über entgegen dem zweiten Hauptsatz, obwohl naturgemäß dieser Vorgang weniger wahrscheinlich ist als der umgekehrte. Erst bei der Vielzahl von Gasmolekülen, wie sie in einem irgend meßbaren Raume bei meßbarem Druck stets vorhanden ist (siehe obige Zahl von Loschmidt), wird die Wahrscheinlichkeit zur Gesetzmäßigkeit, indem das Übertreten schneller bewegter Moleküle zu den Orten langsamer bewegter Moleküle in Gesamtheit überwiegen muß, sofern wir endliche Zeiten voraussetzen.

3. Der von einer eingeschlossenen Gasmasse auf die Wände ausgeübte Druck bleibt für eine gegebene Temperatur konstant. Er entspricht dem mittleren, durchschnittlichen Wert der Bewegungsgröße $m \cdot v$ der auflprallenden Moleküle und muß für ein sehr kleines Flächenelement von Augenblick zu Augenblick wechseln, bald größer, bald kleiner sein als der am Ganzen gemessene Druck, je nachdem ein schneller oder langsamer bewegtes Molekül zufällig auflprallt. Nur die Vielzahl bewirkt den konstanten Druck.

Aus 1. und 3. folgt, daß das bekannte Gasgesetz $p \cdot v = RT$ (wo p den Druck, v das Volumen, T die absolute Temperatur der Gasmasse und R die Gaskonstante bedeuten) nur für den unseren Sinnen zuganglichen Makrokosmos gilt wegen der Vielzahl der in einem beobachtbaren Gasvolumen enthaltenen Moleküle.

4. Die Vielzahl der zufälligen Ereignisse im Mikrokosmos der Moleküle beschränkt auch die Gültigkeit unserer Reaktionsgleichungen. Wenn wir z. B. den Vorgang der Wasserbildung in üblicher Weise formulieren: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, so drucken wir damit aus, daß 2 Mol. H_2 und 1 Mol. O_2 geben 2 Mol. H_2O und daß in jedem beliebigen Volumen Knallgas sich alle Moleküle restlos zu Wasser umsetzen, wenn der Vorgang irgendwie, z. B. durch einen Funken, ausgelöst worden ist. So sollten aus 2 Mol. Wasserstoff $= 2 \times 2,016 \text{ g}$ und 1 Mol. Sauerstoff $= 32 \text{ g}$ hervorgehen genau 2 Mol. Wasser $= 2 \times 18,016 \text{ g}$. Dies trifft auch, soweit die Genauigkeit unserer Meßmethoden erkennen läßt, zu, wenn wir die Reaktionswärme austreten lassen, so daß schließlich Wasser von nur mittlerer Temperatur entsteht. Solange aber die Temperatur hoher als etwa 1000° bleibt, ist der Umsatz nicht vollständig (wie die genauen Zahlen auf S. 72 unter „Dissoziation des Wassers“ zeigen werden), weil von solcher Temperatur an das Wasser in nachweisbarem Grade rückwärts zerfällt in Wasserstoff und Sauerstoff: die Wasserbildung ist umkehrbar und wir drucken dies durch die umkehrbare Reaktionsgleichung aus:



Es ist nun zunächst für den Anfänger nicht verständlich, warum bei einer bestimmten Temperatur, z. B. 1500° , sich Wasser bilden kann, während es doch bei derselben Temperatur wieder zerfällt. Nun ist eben zu bedenken, siehe 1. oben, daß von der ungeheuren Anzahl von Molekülen, die ein meßbares Volumen Knallgas oder Wasserdampf enthält, infolge der ungeordneten, zufälligen Bewegungszustände, die ja das Wesen der Wärme ausmachen, die einzelnen Moleküle sich in sehr verschiedenen Bewegungs- und Erschütterungszuständen befinden, obwohl die Temperatur des meßbaren Gasvolumens eine bestimmte ist. Denn die gemessene Temperatur gibt nur den Durchschnittswert und keineswegs den Einzelwert der Bewegungsenergie der Moleküle an. So werden stets einzelne Wassermoleküle durch heftige Zusammenstöße mit anderen zersprengt werden, und zwar in einer Anzahl pro Zeiteinheit,

die mit der Durchschnittstemperatur des Gases steigen muß. Es wird sich für jede Temperatur ein bewegliches Gleichgewicht einstellen, bei dem in derselben Zeit gleich viele Wassermoleküle gebildet und zersetzt werden, so daß die Anzahl der im gegebenen Volumen vorhandenen H_2 -, O_2 - und H_2O -Moleküle sich nicht ändert. Dies soll durch die umkehrbare Reaktionsgleichung (siehe oben) ausgedrückt werden.

Bei konstant erhaltener Temperatur macht dieses System den Eindruck, als blieben bestimmte Mengen von Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserdampf unverändert nebeneinander bestehen: der Makrokosmos scheint zu ruhen, obwohl der Mikrokosmos (das sind die Moleküle) unter dem Antrieb der Wärmebewegung sich in fortwährendem, gegenläufigem Umsatz befindet. Sinkt die Temperatur allmählich auf z. B. 600° herab, dann nimmt die Zahl der in beschränkter Zeit durch Wärme-Erschütterung zersprengten Wassermoleküle so sehr ab, daß, soweit die Beobachtungsgenauigkeit reicht, alles Knallgas zu Wasser vereinigt ist und die Gleichung $2 H_2 + O_2 = 2 H_2O$ hinlänglich berechtigt wird.

Wie unter dem Antrieb der Wärme, so kann auch durch Belichtung mit ultravioletttem Licht sowohl Wasser aus Knallgas gebildet, als auch zu Knallgas zersetzt werden und es bildet sich dann ein photochemisches Gleichgewicht aus.

Die auf dem Wechselspiel der Vielzahl von Molekülen beruhenden umkehrbaren Reaktionen und die ihnen zukommenden Gleichgewichte spielen in der Chemie eine sehr wichtige Rolle, wie sich alsbald bei der Ammoniaksynthese, beim Schwefelsäure-Kontaktprozeß, beim Wassergas usw. zeigen wird.

Trägheit der Gasmoleküle, Katalyse, Status nascendi. Wenn wir Knallgas bei gewöhnlicher Temperatur in Glasgefäßen aufbewahren, so findet auch nach Monaten keine merkliche Wasserbildung statt. Diese Trägheit der beiden Gase Wasserstoff und Sauerstoff muß auffallen, wenn wir uns vergegenwärtigen, mit welcher Gewalt die Vereinigung nach Berührung mit einer Flamme plötzlich erfolgt. Bestände der gasförmige Sauerstoff und ebenso der Wasserstoff aus freien Atomen, so wäre uns die Trägheit bei gewöhnlicher Temperatur ganz unverständlich. Denn die Energie, die im Knallgas aufgespeichert ist, müßte die Vereinigung der Atome zu Wasser ohne weiteres bewirken.

Wir wissen aber aus dem Vorigen, daß diese Gase nicht aus den freien Atomen, sondern aus Verbindungen der Atome, aus den Molekülen O_2 bzw. H_2 bestehen.

Diese einfachsten Verbindungen, welche Sauerstoff- bzw. Wasserstoffatome bilden, sind nun sehr beständiger Natur, und um sie zu lösen, um also die freien Atome aus den Molekülen abzuspalten, bedarf es eines sehr bedeutenden Energieaufwandes.

Nach A. v. Weinberg ist die zur Spaltung eines Moles Wasserstoff $= 2 g$ in die Atome erforderliche Energie $= 81,3$ Cal. und der entsprechende Wert für ein Mol Sauerstoff $= 118,6$ Cal.

Wenn sich nun Wasser bildet nach der Gleichung:



so setzt sich diese Wärmeentwicklung zusammen aus der Bildungswärme von 2 Wassermolen aus den freien Wasserstoff- und Sauerstoffatomen, vermindert um die Zersetzungswärme von 2 Wasserstoffmolen und 1 Sauerstoffmol. Wir beobachten demnach nur den Überschuß an Energie bei der Wasserbildung über die zur Spaltung der Wasserstoff- und Sauerstoffmoleküle erforderliche Arbeit.

Damit der Vorgang der Wasserbildung einsetzen kann, muß zunächst Trennungsarbeit an den Molekülen des Knallgases verrichtet werden.

Allgemein vergleicht W. Ostwald solche unter gewissen Bedingungen labile, bei den zunächst gegebenen Verhältnissen aber doch beständige Systeme mit einem auf die Basis gestellten hohen Prisma. Ehe dieses umfällt und sich auf eine Langseite legt, muß die Arbeit geleistet werden, das Prisma über eine Kante der Basis so weit zu kippen, bis der Schwerpunkt nicht mehr über der Unterkante liegt, sondern über diese hinaus verschoben worden ist.

Bringt man eine Flamme an das Knallgas, so genügt deren Temperatur, um an einem kleinen Teile der zunächst berührten Schicht diese Arbeit zu verrichten. Dieser Teil setzt sich zu Wasser um, und die hierbei nach obiger Gleichung entwickelte Menge genügt, um weitere Gasschichten zum Umsatz zu bringen usw. Wegen dieser progressiven Steigerung der Wärmeentwicklung und damit der Temperatur braucht die anfängliche Spaltung der tragen Moleküle in die wirksamen Atome keineswegs beträchtlich zu sein.

Nach J. Langmuir sind im Wasserstoffgas auf 10 000 Mol. bei $2000^\circ = 83$, bei $2300^\circ = 140$, bei $2500^\circ = 310$, bei $3100^\circ = 1700$, bei $3500^\circ = 8400$ Mol. in die Atome gespalten.

Als Mittel, um die auf dem Molekularzustand der Materie beruhende Tragheit zu beseitigen, verwendet der Chemiker in weitaus den meisten Fällen die Energie der Wärme, weil diese nicht nur die Bewegung der Moleküle als Ganzes steigert, sondern auch die Bewegung der Atome innerhalb der Moleküle erhöht, so daß diese schließlich aus dem Molekularverband gelockert bzw. frei werden.

Ein anderes Mittel, um schon bei niedrigen Temperaturen Reaktionen in Gang zu bringen oder zu beschleunigen, ist die **Katalyse** (von *κατάλυσις*, Auflösung, Aufhebung), deren Wesen bei Platin noch besonders erläutert werden soll.

Hier sei allgemein nur bemerkt, daß ein echter Katalysator, ohne selbst verändert zu werden, Reaktionen beschleunigt, indem er die Bindungen der Atome innerhalb der Moleküle auflockert und so die Atome nach außen wirksam macht, wie dies durch die Wärmebewegung höherer Temperaturen auch erreicht wird.

¹⁾ Nach neuester Bestimmung von W. A. Roth.

Sehr schön läßt sich diese Wirkung zeigen, wenn man an den aus einer Brenneröhre in die Luft ausströmenden, nicht entzündeten Wasserstoff ein Stückchen einer ganz dünnen Platinfolie hält, die man vorher mit einigen Tropfen Platinchloridlösung betropft und dann in einer Flamme schwach geglüht hat. Obwohl das Platin beim Heranbringen an den Gasstrom zunächst die gewöhnliche Temperatur hat, fängt es doch bald zu glühen an, und dann brennt der durch das glühende Platin erhitzte Wasserstoff mit Flamme weiter. Hiervon machte schon im Jahre 1823 Döbereiner Gebrauch für sein nebenstehend abgebildetes Feuerzeug (Fig. 25). Dieses enthält einen Zinkblock Z und verdünnte Schwefelsäure, die nach Maßgabe der Ausströmung des Wasserstoffs aus dem oberen Ventil zum Zink treten kann, nach dem Schließen des Ventils aber durch den entwickelten Wasserstoff wieder in den äußeren Raum hinein vom Zink weggedrückt wird. Bei Pt befindet sich lockeres Platin, sogenannter Platinschwamm, gegen den der Wasserstoff beim Öffnen des Ventils tritt, so daß er entflammt.

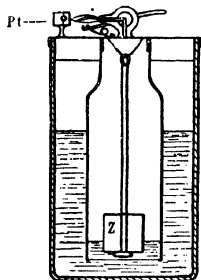
In noch höherem Grade als das Platin hat das Palladium die Fähigkeit, den Wasserstoff aus dem trägen Zustande in eine aktive Form zu bringen, wovon man neuerdings nach dem Vorgange von Paal ausgedehnten Gebrauch macht zur Reduktion organischer Stoffe.

Die bis zur Entzündung führende Katalyse von Wasserstoff-Luftgemengen beruht darauf, daß Platin und noch mehr Palladium, wie wir schon früher sahen, zunächst den Wasserstoff lösen. In dieser metallischen Lösung ist der Wasserstoff teilweise in Form seiner Atome anzunehmen, und diese wirken auf den an der Oberfläche adsorbierten (angesaugten) Sauerstoff der Luft unter Wasserbildung. Hierdurch wird Wärme entwickelt, und diese genügt bei sehr dünnem Metallblech oder sehr lockerem Metallschwamm, um stellenweise Glut herbeizuführen, so daß die Entzündungstemperatur des Gasgemisches von ungefähr 600° erreicht wird.

Wie stark die Reduktionswirkung des Wasserstoffs durch die Lösung im Palladium gefördert wird, kann man zeigen, wenn man Wasserstoffgas zu einer Kupfervitriollösung leitet. Es tritt keine Reduktion ein. Gibt man aber etwas fein verteiltes Palladium hinzu, so scheidet sich bald metallisches Kupfer aus. Leitet man mit viel Luft verdünnten Wasserstoff durch eine Glaskapillare, in der sich ein wenig mit Palladium bedeckter Asbest befindet, so erfolgt schon bei 140° die Wasserbildung. Hierauf beruht eine sehr gute Bestimmung des Wasserstoffs in der Gasanalyse. Der Kohlenwasserstoff Methan, CH_4 , wird bei dieser Temperatur nicht oxydiert.

Auch fein verteiltes, bei möglichst niedriger Temperatur aus seinem Oxyd reduziertes Nickel löst hinlängliche Mengen Wasserstoff, um bei

Fig. 25.



Döbereiners Feuerzeug.

Temperaturen von etwa 160° aufwärts kräftige Reduktionswirkungen zu ermöglichen; so werden im großen Maßstabe flüssige Fette durch Wasserstoffanlagerung in feste verwandelt (Fetthärtung).

Status nascendi. Hierunter versteht man den Zustand der Stoffe in dem Augenblick ihrer Entstehung. Dieser zeichnet sich durch eine auffallend große Reaktionsfähigkeit aus, die auf der Anwesenheit ungebundener, ungesättigter Teile beruht.

Ein einfacher Fall dieser Art liegt vor in dem aus Wasser oder Säuren austretenden Wasserstoff. Wirkt z. B. Natrium auf Wasser, so wird nach der Gleichung: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$ der Wasserstoff Atom für Atom aus dem Wasser ausgetrieben, und ehe diese Zeit haben, sich zu den Molekülen H_2 aneinander zu binden, sind sie zeitweilig als freie und darum sehr reaktionsfähige Atome vorhanden. Auch aus Zink und verdünnter Säure wird der Wasserstoff zunächst in Form seiner Atome ausgetrieben, und so wohl bei allen Vorgängen, wo aus wässriger Lösung die Wasserstoffentwicklung vor sich geht.

Um den Unterschied in der reduzierenden Wirksamkeit des fertigen molekularen Wasserstoffs gegenüber dem naszierenden zu erkennen, braucht man nur einerseits den einem Kippschen Apparat entnommenen gasförmigen Wasserstoff durch eine Permanganatlösung oder eine angesäuerte Kaliumdichromat- oder Kaliumpermanganatlösung zu leiten und andererseits davon getrennt zu diesen Lösungen Zink und verdünnte Schwefelsäure zu geben. Ersterenfalls beobachtet man auch nach Stunden keine Farbenänderung, weil die fertigen H_2 -Moleküle trager Natur sind, während im zweiten Falle das Permanganat sehr bald entfärbt und die Chromsäure zu grünem Chromsalz reduziert wird, weil die vom Zink ausgetriebenen H-Atome von der Permangansäure bzw. Chromsäure zu Wasser oxydiert werden, ehe sie Zeit haben, sich zu H_2 -Molekülen zu vereinigen.

Wir werden im folgenden sehr oft von der Eigenart des Status nascendi Gebrauch machen und sehr viele analoge Fälle kennenlernen.

Wasser, H_2O ,

Schmelzpunkt $\pm 0^{\circ}$ bei 1 Atmosphäre Druck, $+ 0,008^{\circ}$ im Vakuum, $- 20^{\circ}$ bei 2000 Atmosphären. Siedepunkt $+ 100^{\circ}$ bei 1 Atmosphäre Druck. Kritische Temperatur des Wassers $+ 370^{\circ}$. Spezifisches Gewicht des Eises bei $0^{\circ} = 0,9167$, des Wassers bei $0^{\circ} = 0,99987$, bei $+ 4^{\circ} = 1$. 1 Liter Wasserdampf wiegt bei 100° und 760 mm Druck 0,590 g. Prozentische Zusammensetzung des Wassers: 88,81 Sauerstoff, 11,19 Wasserstoff.

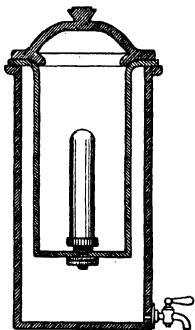
Das Wasser ist so allgemein verbreitet und allbekannt, daß es überflüssig erscheint, hierauf an dieser Stelle eingehen zu wollen. Auch die physikalischen Eigenschaften werden in der Physik genügend beschrieben, und die chemischen Eigenschaften hängen so sehr von der Natur der darauf wirkenden Stoffe ab, daß davon geeigneten Ortes immer wieder die Rede sein wird.

Wir können uns deshalb hier verhältnismäßig kurz fassen und uns auf die Angabe der wichtigsten Daten beschränken.

Völlig reines Wasser findet sich nirgends in der Natur; denn selbst die atmosphärischen Niederschläge enthalten neben Staubteilchen und Luft etwas Kohlensäure, Ammoniumnitrat und -nitrit, sowie Wasserstoffperoxyd und Spuren von Natriumsalzen gelöst.

Das Meerwasser der großen Ozeane enthält durchschnittlich 3,5 Proz. Salze, darunter größtenteils Kochsalz neben Magnesium- und Kaliumsalzen. Im Quell- und Brunnenwasser finden sich alle die löslichen Bestandteile des Bodens, durch den diese gedungen sind, insbesondere das die Härte verursachende Calciumbicarbonat und der Gips, bei denen

Fig. 26.



Steinzeug-Tropffilter. Durch die innere Filterkerze rinnt das Wasser aus dem inneren Gefäß in das äußere.

Fig. 27.



Tonfilter nach Pukall zum Filtrieren von außen nach innen.

wir darauf noch zurückkommen werden. Das Wasser der Teiche, Seen, Flüsse ist außerdem noch durch Schlammteilchen und niedere Organismen oft so stark verunreinigt, daß es ohne weiteres sich nicht zum Trinken eignet.

Das beste Trinkwasser liefern die Gebirge, wo die kleinen herabrieselnden Bäche reichlich mit Luft gemischt und durch deren oxydierende Wirkung von organischen Stoffen befreit werden. Die meisten großen Städte sind auf das Grundwasser angewiesen, welches, aus größerer Tiefe und dem Untergrunde unbewohnter Gelände geschöpft, bakterienfrei sein kann, da die Erdschichten als Filter wirken. Im großen gebraucht man als Filter ausgedehnte, aus Kies und Sand hergestellte Flächen, welche, mit den feinen Sinkstoffen des Wassers bedeckt, klares Wasser liefern und bei einer Filtrierleistung von nicht über 100 mm Wasserschicht in einer Stunde die Bakterien größtenteils zurückhalten.

Bei kleineren Filtrierapparaten (s. Fig. 26 u. 27), wie sie insbesondere in heißen Ländern wegen der Infektionsgefahr mit Ruhr, Typhus oder Cholera erforderlich sind, läßt man das Wasser durch

Hohlzylinder aus gebrannter Kieselgur (Berkefeld-Filter) oder aus poröser Kohle, sowie aus porösem Ton rinnen.

Zum Entfernen gelöster Kalk-, Mangan- oder Eisensalze bedient man sich neuerdings vielfach der Permutitfilter, auf die unter Ton noch zurückgekommen werden soll.

Für chemische Zwecke, insbesondere für analytische Arbeiten, muß das Wasser destilliert werden, wobei in bekannter Weise die nicht flüchtigen Bestandteile zurückbleiben. Aber auch solches Wasser enthält noch als regelmäßige Beimengung Kohlensäure gelöst und außerdem aus den Dichtungsstellen flüchtige organische Zersetzungsprodukte von Fetten oder Schmierölen.

Um auch diese zu entfernen, destilliert man nochmals aus einem Glasgefäß unter Zusatz von Kalilauge und etwas Kaliumpermanganat und leitet die Dämpfe durch Rohre aus Zinn oder Silber. In Glasgefäßen löst das Wasser etwas Alkalisilikate auf, weshalb man für reines Wasser zum Aufbewahren silberne Geräte oder versilberte Glasflaschen verwendet. Kupfer ist für solche Zwecke nicht verwendbar, weil es in Berührung mit Luft kleine Mengen von Kupferhydroxyd an das Wasser abgibt, die sich fast noch empfindlicher als durch chemische Reaktionen an ihrer Giftwirkung auf gewisse Algen, wie Spirogyren, sowie auf die Erreger von Typhus und Cholera nachweisen lassen.

Um absolut reines Wasser zu erhalten, muß man den Zutritt der Luft fernhalten, weil nicht nur die Kohlensäure aus der Luft, sondern auch diese selbst sich im Wasser auflöst. 1 Liter Wasser von 0° löst 28,64 ccm Luft auf, die zu 36 Proz. aus Sauerstoff und zu 64 Proz. aus Stickstoff besteht.

Frisch destilliertes Wasser zeigt in 5 m dicker Schicht eine rein himmelblaue Farbe, aber nach dreitägigem Stehen erscheint es hellgrün, etwa wie eine Lösung von Eisenvitriol gefärbt, ohne an Durchsichtigkeit zu verlieren. Dieser Farbenumschlag wird durch niedere Organismen, grüne Algen, hervorgerufen, die sich später an den Glaswänden der Gefäße als grüner Schlamm ansetzen. Nach Zusatz von etwas Quecksilberchlorid, das als starkes Gift die niederen Organismen tötet bzw. ihre Entwicklung hindert, behält das frisch destillierte Wasser seine blaue Farbe unverändert bei. Auch das Eis erscheint in dicken Schichten blau gefärbt und in Gegenwart grüner Algen blaugrün, wie man dies an der Farbe der Gletscher wahrnimmt.

Das spezifische Gewicht des Wassers erreicht den Höchstwert bei + 4°, und das Gewicht von 1 cdm = 1 Liter Wasser von 4° ist die Einheit unseres Gewichtes, nämlich das Kilogramm. Oberhalb und unterhalb + 4° dehnt sich das Wasser aus, so daß bei 0° das spezifische Gewicht 0,999 87 und bei 14° 0,999 27, bei 22° 0,997 8 beträgt.

Vollig reines Wasser leitet den elektrischen Strom fast gar nicht, aber schon sehr geringe Mengen von Kohlensäure oder Salzen erhöhen diese Fähigkeit so sehr, daß man mit Hilfe der Leitfähigkeit die Reinheit des Wassers auf das schärfste prüfen kann.

Wie wir später sehen werden, beruht die Leitfähigkeit nichtmetallischer Stoffe, insbesondere von Lösungen, auf der Wanderung elektrisch geladener Teile, die man Ionen nennt. Solche Ionen bildet auch das Wasser, nämlich Wasserstoffionen mit positiver Ladung H^+ und Hydroxylionen mit negativer Ladung OH' , aber in so außerordentlich geringer Menge, daß bei gewöhnlicher Temperatur erst auf 10 Millionen Liter 17 g Hydroxylion und 1 g Wasserstoffion treffen. Setzt man dem Wasser starke Säuren oder Basen, sowie deren Salze zu, so werden diese weitgehend in Ionen gespalten, die dann die Leitfähigkeit solcher Lösungen bewirken. Es beruht diese im Vergleich mit anderen Lösungsmitteln ganz außerordentlich starke dissoziierende Kraft des Wassers auf seiner hohen Dielektrizitätskonstante. Um den auch für die Chemie wichtigen Begriff der Dielektrizitätskonstante zu verstehen, sei die folgende einfachste Definition gegeben.

Die elektrostatische Wechselwirkung zweier elektrisch geladener Körper ändert sich je nach der Natur des Stoffes, in welchem sie sich befinden; ziehen sie sich im Vakuum mit der Kraft K an, so beträgt diese Kraft bei einem anderen zwischengelegten Stoff $\frac{K}{D}$, worin D die Dielektrizitätskonstante des betreffenden Mediums bedeutet.

Beträgt die Kapazität eines Kondensators C , wenn zwischen den beiden entgegengesetzten Beladungen ein Vakuum liegt, so steigt sie auf $C \cdot D$, wenn statt des Vakuums eine stoffliche Schicht von der Dielektrizitätskonstante D eingeschaltet wird.

Diese die elektrostatische Anziehung vermindernde und damit die Wiedervereinigung hemmende dielektrische Wirkung des Wassers ist wohl die Ursache dafür, daß in den wässrigen Lösungen von starken Säuren, Basen oder ihren Salzen eine ungeheure Anzahl von elektrisch geladenen Teilen, Ionen, nebeneinander auftreten kann. Die elektrische Ladung eines Wasserstoff- oder Hydroxylions beträgt $11,3 \times 10^{-21}$ absolute elektromagnetische Einheiten, die Anzahl elektrisch geladener Teilchen in 3,6proz. Salzsäure ist für 1 Liter zu 10^{24} positiv geladenen Wasserstoff- und zu ebensoviel negativ geladenen Chlorionen anzunehmen, woraus sich eine ungeheure Konzentration elektrischer Ladungen auf engem Raum ergibt, deren Vereinigungsbestreben durch die dielektrische Wirkung des Wassers verhindert wird.

Um die Sonderstellung des Wassers als Lösungsmittel in physikalischer und chemischer Hinsicht für die späteren Einzelfälle hervorzuheben, sei hier die Tabelle der Dielektrizitätskonstanten für einige Stoffe wiedergegeben (s. S. 62).

Infolge der Spaltung vieler Stoffe in Ionen, wie sie unter der Einwirkung des Wassers in viel weitergehendem Maße erfolgt als bei anderen Lösungsmitteln, vollzieht sich die Mehrzahl chemischer Vorgänge in wässriger Lösung mit auffallender Schnelligkeit, und deshalb ist das Wasser, ganz abgesehen von der fast kostenlosen Beschaffung, für den Chemiker weitaus das wichtigste Lösungsmittel.

Dielektrizitätskonstanten bei 18°.

Luft, Gase fast wie Vakuum	= 1	Glas	= 7,0 bis 8,0
Luft, flüssig	= 1,46	Anilin	= 7,3
Kohlendioxyd, flüssig . . .	= 1,58	Chloroform	= 5
Benzol	= 2,29	Methylalkohol	= 32
Schwefelkohlenstoff	= 2,58	Äthylalkohol	= 26
Kautschuk, vulkanisiert . .	= 2,6	Propylalkohol	= 22
Schwefel, fest	= 3,9	Nitrobenzol	= 36
Quarz	= 4,0 bis 4,5	Wasser	= 81
Äther	= 4,35		

Über die Molekulargröße des flüssigen Wassers gehen die Ansichten der Physiker ziemlich weit auseinander, doch dürfte es als wahrscheinlich gelten, daß, wenigstens in der Nahe des Nullpunktes, überwiegend $(H_2O)_2$, vielleicht auch $(H_2O)_4$ -Moleküle vorhanden sind, die mit steigender Temperatur zunehmend in die einfachen Moleküle H_2O des Wasserdampfes zerfallen. Für Lösungen von Wasser in Alkohol, Phenol, Bromoform, Äthylenbromid haben neuerdings Bruni und Amadori die Gegenwart von Doppelmolekülen $(H_2O)_2$ aus der Gefrierpunktniedrigung bzw. aus der Siedepunkterhöhung nachgewiesen.

Das Wasser als Lösungsmittel, Natur der Lösungen, osmotischer Druck, Ionenlehre.

Keine andere Flüssigkeit besitzt in dem Maße wie das Wasser die Fähigkeit, feste, flüssige oder gasförmige Stoffe der verschiedensten Art zu lösen, d. h. in einem solchen Grade der Aufteilung (Dispersität) aufzunehmen, daß diese Mischungen gegen das Licht völlig klar erscheinen. (Dagegen erweisen sich Suspensionen, Emulsionen und meist auch kolloide Lösungen bei Durchstrahlung mit einem Lichtkegel trübe, sie zeigen den Tyndalleffekt ähnlich wie staubige oder mit Tabakrauch angefüllte Luft)

Man hat früher die Lösungen als physikalische Gemenge bezeichnet und angenommen, daß nur physikalische und nicht auch chemische Kräfte die Auflösung bewirkten. Aber schon die Tatsache, daß beim Auskristallisieren, zumal aus wässrigen Lösungen, sehr oft ein Teil des Lösungsmittels in den Kristallen nach ganz bestimmten Gewichtsmengen gebunden mit austritt (Hydrate, Alkoholate, Ätherate usw.), beweist, daß die gelösten Stoffe vom Lösungsmittel gebunden werden; doch ist das letztere meist in so großem Überschuß vorhanden, daß die Lösung im allgemeinen keine einer bestimmten Formel entsprechende stochiometrische Zusammensetzung hat.

Neuerdings ist man in sehr vielen Fällen zu der Annahme gelangt, daß die gelösten Moleküle, zumal deren elektrisch geladene Teile, die Ionen, mit dem Lösungsmittel zu Solvaten verbunden sind, und man darf die Fähigkeit einer Flüssigkeit, als Lösungsmittel zu dienen, zurückführen auf das Vorhandensein chemischer Kräfte, die das Lösungsmittel an den gelösten Stoff binden.

Zwar scheint rein formal das Wassermolekül $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ in sich gesättigt zu sein, indem der Sauerstoff seine bindende Kraft an die beiden Wasserstoffatome heftet, aber es wird sich später bei den Oxoniumsalzen (siehe unter Überchlorsäure) zeigen, daß dem Sauerstoffatom auch nach Bindung von zwei Wasserstoffatomen oder diesen gleichwertigen anderen Atomen und Gruppen noch die Fähigkeit zukommt, anderweitige Bindungen einzugehen. Die Wassermoleküle besitzen also noch einen Rest von chemischer Bindungskraft, Restaffinität, der sich, wie vorher schon angegeben wurde, in der Bildung von Doppelmolekülen $(\text{H}_2\text{O}) \dots (\text{OH}_2)$ und wohl noch komplizierteren Molekülen des flüssigen Wassers äußert.

In vermindertem Grade, aber doch noch deutlich nachweisbar, zeigen auch die organischen Abkömmlinge des Wassers, die Alkohole und Äther, solche Restaffinitäten. Zur äußerlichen Unterscheidung drückt man die durch Hauptaffinitäten bewirkten Bindungen mit Strichen oder einfachen Punkten aus, wie z. B. $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ bzw. $\text{H}.\text{O}.\text{H}$, und setzt für die Bindungen durch Restaffinitäten punktierte Linien, wie $(\text{H}_2\text{O}) \cdots (\text{OH}_2)$, wobei aber kein grundlegender Unterschied zwischen beiden Kräften oder Bindungsarten anzunehmen ist, sondern im allgemeinen nur ein verschiedenes Maß derselben Anziehungskraft.

Diese chemisch bindende Anziehungskraft ist nach dem gegenwärtigen Stand unseres Wissens elektrischer Natur und der Sauerstoff in seinen Verbindungen ist der Sitz negativer Ladungen, während der gebundene Wasserstoff zumeist positive Ladung trägt. Statisch oder dynamisch bewirken diese entgegengesetzten Elektrizitäten den Zusammenhalt der Atome im Wassermolekül; doch findet hierbei keine vollkommene Neutralisierung statt, so daß das Wassermolekül nach außen noch als Dipol mit räumlich getrennter positiver und negativer Ladung sich betätigt: Restaffinität entfaltet.

Wegen dieser ausgeprägten Dipolnatur ist das Wasser ein vorzügliches Dielektrikum (siehe das Vorausgehende), wie man nachweisen kann, wenn man reinstes, den Strom praktisch nicht leitendes Wasser zwischen die entgegengesetzt geladenen Platten eines Kondensators bringt. Als elektrischer Dipol wirkt das Wasser lösend, indem es sich an die positiven und negativen Teile der zu lösenden Moleküle anheftet und so Solvate bildet.

Wenn die gelösten Moleküle zu einer Trennung in elektropositive und elektronegative Bruchstücke fähig sind, so werden diese an die negativen bzw. positiven Pole der Wassermoleküle gebunden und unter dem Antrieb der Wärmebewegung zeitweise mehr oder weniger weit voneinander entfernt: Ionenbildung. Die Ionen sind demnach mit mehr oder weniger zahlreichen Wassermolekülen verbunden, sie sind hydratisiert.

Wenn sich auch die Ionen des Wassers an der Spaltung der gelösten Moleküle beteiligen und sich mit deren Bruchstücken vereinigen,

so hat man den Vorgang der Hydrolyse, die z. B. bei Salzen nach dem Schema: $\text{MeX} + \text{HOH} = \text{MeOH} + \text{HX}$ zur Trennung in Metallhydroxyd und Säure führen kann.

Osmotischer Druck. Unter dem Antrieb der die Moleküle fester, flüssiger und gasformiger Stoffe bewegendem Wärme werden bei gleicher Temperatur aus locker aneinander gebundenen Molekülhaufen mehr Einzelmoleküle abgetrennt und in den Gasraum befördert, als aus fest aneinander geketteten Aggregaten. So lehrt die Erfahrung, daß die Siedepunkte der Stoffe außerordentlich von ihrer Natur abhängen, und daß es solche gibt, die erst dann merklich verdampfen, wenn die Intensität der Wärme, nämlich die Temperatur, groß genug geworden ist, um die Moleküle selbst zu zertrümmern. Solche Stoffe verdampfen dann nur unter Zerfall in einfachere chemische Verbindungen bzw. in die einzelnen Elemente. So ist z. B. der Rohrzucker bei 160° zwar schmelzbar, aber er verdampft nicht, und bei 210 bis 220° geht er, ohne vorher zu verdampfen, in dunkel gefarbte Zersetzungsprodukte (Caramel) über.

Es erhebt sich nun die Frage: Wie kann man solche nicht unzersezt flüchtige Stoffe, zu denen die Mehrzahl der organischen Sauerstoffverbindungen, darunter die Kohlenhydrate, aber auch viele anorganische Oxyde und Salze gehören, in denselben Grad der Aufteilung (Dispersität) bringen, wie ihn der Gaszustand aufweisen mußte?

Nach dem vorhin Gebrachten wird die Aufteilung, d. h. die Herauslösung der einzelnen Moleküle aus ihrem Verband, gelingen, wenn die den Zusammenhalt im festen oder flüssigen Zustand bewirkenden Restaffinitäten aufgehoben werden durch die Restaffinitäten eines von außen einwirkenden zweiten Stoffes. Als solcher gilt nun allgemein das Lösungsmittel und im besonderen das Wasser. Dieses bindet mit seinen Restaffinitäten die Zuckermoleküle und ermöglicht diesen, aus dem Verbands des festen Kristalles herauszutreten in den Raum der Lösung. So losgelöst und von den umgebenden Wassermolekülen im Zustande der Isolierung gehalten, sind die gelösten Moleküle dem Antrieb der Wärmebewegung in gleicher Weise ausgesetzt, als waren sie in einem Gasraume verdampft.

Wie die Moleküle eines Gases, so bewegen sich auch gelöste Moleküle in dem Raume mit Geschwindigkeiten, die der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur proportional sind, und vermöge dieser Bewegung üben sie auch einen dem Druck gasformiger Moleküle gleichen Druck auf die Umgebung aus, nämlich den osmotischen Druck. Dieser treibt die gelösten Moleküle von Stellen höherer Konzentration zu solchen von niederer, und dieser zwingt das Wasser, durch die für die gelösten Moleküle undurchdringliche, für die Wassermoleküle aber passierbare halbdurchlässige Membran hindurch zur Lösung zu wandern (vgl. Fig. 28).

Zur Messung des osmotischen Druckes schlägt man in der porösen Tonzelle *Z* Ferrocyankupfer nieder, indem man die Zelle mit einer

3proz. Ferrocyankaliumlösung fällt, sie dann in einer 3proz. Kupfersulfatlösung mehrere Tage stehen läßt und danach mit destilliertem Wasser gründlich auswäscht. Die in den Poren der Tonzelle abgeschiedene Haut von wasserhaltigem Ferrocyan kupfer bildet eine halbdurchlässige Membran, die zwar die kleinen Moleküle des Wassers durchläßt, nicht aber oder wenigstens sehr viel schwerer die im Wasser gelösten Stoffe, wie beispielsweise die großen Rohrzuckermoleküle.

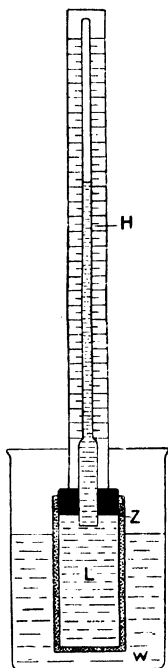
Taucht nun die Zelle in ein Becherglas mit reinem Wasser *W*, so kann die Lösung *L* durch die halbdurchlässige Membran hindurch Wasser aufnehmen, aber im allgemeinen keine gelösten Moleküle nach *W* hin abgeben. Diese stehen nach dem oben Gesagten unter dem Antrieb der Wärme, und ihre Bewegungen üben nach allen Seiten hin einen von der Konzentration und der Temperatur abhängigen Druck (den osmotischen Druck) aus, der vom Boden und von den Wänden der Zelle ausgehalten wird, nach oben hin aber in dem Steigrohr *H* zunächst nur dem auch auf das Wasser im Becherglase wirkenden Luftdruck begegnet und somit nicht aufgehoben wird. Nach dieser Richtung hin, also in das Steigrohr hinein, äußert sich der osmotische Druck, und um eine entsprechende Verschiebung der Lösung zu ermöglichen, wird Wasser aus *W* nach *L* angesaugt. Das Volumen der Flüssigkeit nimmt zu, und diese steigt in *H* so hoch, bis der hydrostatische Druck dem osmotischen Druck das Gleichgewicht hält.

Die von Pfeffer und de Vries auf solche Art ausgeführten Bestimmungen ergaben schon für verdünnte Lösungen ganz bedeutende Druckwerte, z. B. für eine 1proz. Zuckerlösung bei 0° 0,649 Atm., bei 6,8° 0,664 Atm., bei 22° 0,721 Atm.

Der osmotische Druck der im menschlichen Blut gelösten Stoffe beträgt etwas mehr als 5 Atm. und gleicht dem einer Kochsalzlösung von 0,95 g auf 100 g Wasser. Diese physiologische Kochsalzlösung kann deshalb ohne Nachteil in das Blut gebracht werden, wogegen eine konzentriertere den Blutkörperchen Wasser entzieht und diese zum Schrumpfen bringt, und eine verdünntere umgekehrt die Blutkörperchen aufquellen macht.

Bei nicht zu konzentrierten Lösungen steigt der osmotische Druck proportional der Konzentration und proportional der absoluten Temperatur. van't Hoff hat aus solchen ursprünglich pflanzenphysiologischen Versuchsergebnissen abgeleitet, daß verdünnte Lösungen verschiedener Stoffe bei derselben Temperatur den gleichen osmotischen Druck ausüben, wenn sie in gleichem Flüssigkeitsvolumen die gleiche

Fig. 28.



Osmotische Zelle.

Anzahl gelöster Moleküle enthalten, wenn sie demnach isomolekular sind. Nicht die besondere chemische Natur des gelösten Stoffes und, wie sich weiterhin zeigte, auch nicht die chemische Natur des Lösungsmittels bestimmt die Größe des osmotischen Druckes, sondern dieser hängt nur ab von der Temperatur und von der Anzahl der in einem gegebenen Flüssigkeitsvolumen gelösten Moleküle.

Weiterhin leitete van 't Hoff ab, daß der osmotische Druck einer hinreichend verdünnten Lösung gleich dem Druck eines Gases von der Temperatur der Lösung ist, wenn 1 cm³ des Gases ebenso viele Gas-moleküle, als 1 cm³ der Lösung Moleküle des gelösten Stoffes enthält.

Eine verdünnte Lösung gleicht demnach hinsichtlich des von den gelösten Molekülen ausgeübten Druckes vollkommen einem gleich großen, von derselben Anzahl verdampfter Moleküle angefüllten Gasraum von derselben Temperatur, und man kann so auch nicht unzersetzt verdampfbare Stoffe mit Hilfe eines Lösungsmittels in ihre Moleküle aufteilen. An Stelle der Bestimmung der Molekulargröße im Gaszustande tritt dann auf Grund der Messung des osmotischen Druckes die Bestimmung im Zustande der Lösung. Weil aber die oben skizzierte direkte Messung des osmotischen Druckes umständlich und zeitraubend ist, mißt man diesen meist nach indirekten Methoden aus der Siedepunktserhöhung oder der Gefrierpunktserniedrigung, deren Betrag, entsprechend dem osmotischen Druck, proportional ist der Anzahl der in der Volumeneinheit der Lösung vorhandenen Moleküle gelöster Substanz (siehe unter Eis).

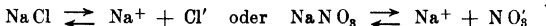
Besonders muß bemerkt werden, daß diese Gesetzmäßigkeiten nur für verdünnte Lösungen gelten, die etwa 1 g Molekulargewicht der Substanz in 10 Liter Lösung enthalten, ebenso wie normale Dampfdichten für gasförmige Stoffe nur dann erhalten werden, wenn diese sich unter solchen Druck- oder Temperaturbedingungen befinden, die erheblich ablegen vom Verflüssigungspunkt. Anderenfalls machen sich zwischen den Gasmolekülen anziehende Kräfte geltend, so wie auch gelöste Moleküle bei höheren Konzentrationen sich teilweise aneinanderlagern (sich assoziieren).

Suspensionen, Emulsionen und leimartige, kolloide Lösungen (siehe bei Kieselsäure, Silber und Gold) enthalten zum Unterschied von den echten Lösungen die Stoffe in gröberem Zustande von geringerer Aufteilung (kleinerem Dispersitätsgrade) und zeigen deshalb nur geringen bis verschwindend kleinen osmotischen Druck (siehe über Kolloide bei Kieselsäure).

Begründung der Ionenlehre. Bei verdünnten wässrigen, meist auch bei alkoholischen Lösungen von starken Säuren, Basen und Salzen findet man den osmotischen Druck bzw. die Gefrierpunktserniedrigung oder die Siedepunktserhöhung oft viel größer, als der Konzentration der gelösten Moleküle entspricht, und man schließt hieraus, daß die Zahl der gelösten Teilchen größer ist, als die der in Lösung gebrachten Moleküle. Diese müssen demnach eine weitere Aufteilung in Bruchstücke bzw. Atome erfahren haben. So sind z. B. Natriumchlorid (Kochsalz) oder Natriumnitrat (Salpeter) in etwa 5proz. wässriger Lösung so weit aufgeteilt,

daß aus den Molekülen NaCl bzw. NaNO_3 zwei Bruchstücke hervorgegangen sind. Es widerspricht aber dem chemischen Verhalten dieser Stoffe, anzunehmen, daß sich bei einem einfachen Lösungsvorgang das Natrium vom Chlor bzw. vom Salpetersäurerest trennen sollte und so die sehr bedeutende bei der Vereinigung zum Natriumchlorid- oder Salpetermolekül von den chemischen Kräften geleistete Arbeit nahezu durch nichts ausgeglichen werden könnte. Denn es wird bei der Auflösung dieser Salze nur ein im Vergleich zur Bildungswärme von NaCl bzw. NaNO_3 verschwindend kleiner Wärmebetrag von außen aufgenommen. Und doch müssen wir auf Grund der Messungen des osmotischen Druckes annehmen, daß gerade die energischsten Bindungen, wie wir sie in Salzen, starken Säuren und Basen vorfinden, in wässriger bzw. alkoholischer Lösung am vollständigsten gelöst sind.

Diesen Widerspruch hat S. Arrhenius im Jahre 1887 beseitigt, indem er zunächst darauf hinwies, daß die Stoffe, welche in Lösungen die abnorme Aufteilung der Moleküle am stärksten zeigen, in eben diesen Lösungen den elektrischen Strom am besten leiten, hervorragende Leiter zweiter Klasse sind. Er erweiterte und vertiefte sodann die schon von Clausius (1857) und H. v. Helmholtz (1880) vorbereitete Auffassung, daß in den Leitern zweiter Klasse frei bewegliche, elektrisch geladene Teilchen, Ionen (= Wanderer), vorhanden sind, und zeigte, daß man auf Grund des elektrischen Leitvermögens, zumal wässriger Lösungen, zahlenmäßig zu demselben Betrag der Molekülspaltung gelangt, wie ihn die Messung des osmotischen Druckes ergibt. Der hier wesentlichste Inhalt der Ionentheorie läßt sich kurz folgenderweise aussprechen: In verdünnten Lösungen können durch die Energie der Wärmebewegung Moleküle gespalten werden in Bruchstücke, die an Stelle der chemischen Bindung äquivalente elektrische Ladungen tragen. Nicht freie Natrium- und Chloratome bzw. Salpetersäurereste sind somit in der verdünnten Lösung anzunehmen, sondern positiv geladene Natriumionen und negativ geladene Chlor- bzw. Salpetersäureionen, die, wie eingangs dieses Kapitels erörtert wurde, mit Wassermolekülen verbunden sind. Der Vorgang dieser elektrolytischen Dissoziation:

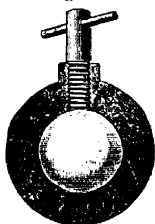


ist naturgemäß nur möglich, wenn dem Vereinigungsbestreben zwischen den entgegengesetzten elektrischen Ladungen eine Hemmung entgegengesetzt wird, wenn die anziehende Kraft genügend vermindert wird. Eine solche, die elektrostatische Anziehung vermindernde Wirkung übt nach dem vorausgehenden Kapitel das Lösungsmittel in um so stärkerem Maße aus, je größer seine Dielektrizitätskonstante ist. Nach dieser aber steht das Wasser anderen Lösungsmitteln weit voran, und deshalb finden wir in wässrigen Lösungen die höchsten Dissoziationsgrade und die größten Werte für die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen.

Je mehr Wasser vorhanden ist, je verdünnter die Lösungen sind, um so vollständiger wird die elektrolytische Dissoziation.

Festes Wasser, Eis. Reines Wasser kristallisiert bei 0° in hexagonalen Kristallen, wenn man durch lebhaft Bewegung oder durch ein Eiskriställchen die Unterkühlung vermeidet. Dabei werden für 1 kg 79,67 Cal. entwickelt, die umgekehrt zum Schmelzen des Eises wieder aufgewendet werden müssen. Hierauf beruht wesentlich die Temperatur-

Fig. 29.



Sprengen
einer eisernen Bombe durch
gefrierendes Wasser.

ausgleichung unserer Erdoberfläche durch die im Winter gefrierenden und im Frühling wieder auftauenden Wassermassen.

Während des Gefrierens dehnt sich das Wasser um $\frac{1}{11}$ seines Volumens aus, und durch den dadurch hervorgerufenen Druck sprengt das in den kapillaren Spalten der Gesteine enthaltene Wasser die Felsmassen und schafft damit den für die Vegetation erforderlichen Erdboden.

In den Zeiten, wo man noch keine Sprengstoffe kannte, sprengte man für den Bau der Alpenstraßen die Felsen durch Bohrlöcher, die mit Wasser gefüllt und durch die kalte Umgebung zum Gefrieren gebracht wurden.

Um diese gewaltsame Ausdehnung des gefrierenden Wassers zu zeigen, füllt man eine gußeiserne Bombe vollkommen mit Wasser, verschraubt sie dicht und legt sie in eine Mischung von Eis und Kochsalz, worauf alsbald unter dumpfem Krachen das Eisen zersprengt wird.

Durch Salze oder sonst leicht lösliche Stoffe wird der Gefrierpunkt des Wassers nach Maßgabe der Konzentration an gelösten Molekülen, also umgekehrt proportional dem Molekulargewicht der Stoffe, herabgedrückt. Desgleichen wird Eis durch Mischung mit löslichen Stoffen zum Schmelzen gebracht, und die hiermit verbundene Wärmebindung erniedrigt die Temperatur unter den Nullpunkt, so daß man mittels sogenannter Kältemischungen, z. B. Eis und Kochsalz, Eis und Magnesiumchlorid, Eis und konzentrierte Schwefelsäure, bis auf -25° hinabgelangt.

Beim Gefrieren verdünnter wässriger Lösungen, wie z. B. des Meerwassers, scheidet sich das kristallisierte Wasser in fast ganz reinem Zustande aus, während der flüssig gebliebene Anteil eine immer mehr sich konzentrierende Lösung ist, je mehr Eis sich daraus abgeschieden hat. Schließlich muß die Konzentration der Flüssigkeit die Löslichkeitsgrenze der gelösten Stoffe überschreiten, und diese scheiden sich von da an gemischt mit Eis ab. Solche Gemenge hat man früher für chemische Verbindungen gehalten und Kryohydrate genannt.

Die Temperatur, bei welcher die Lösung als Ganzes, d. h. zu einem mechanischen Gemenge von Eis und gelöstem Stoff erstarrt, ist gleichzeitig die tiefste Temperatur, die man beim Zusammenbringen von Eis und dem betreffenden Stoff erzeugen kann; so liefert Eis und Kochsalz -22° , Eis und Jodnatrium -30° . Wendet man gleichzeitig mehrere Salze an, so wird der Punkt des Kryohydrats noch stärker herabgedrückt; z. B. gelangt man mit Eis, Salmiak und Natronsalpeter bis auf $-31,5^{\circ}$.

Ganz entsprechend den wässerigen Lösungen verhalten sich in dieser Beziehung auch die Lösungen von Salzen in der Schmelze eines anderen Salzes oder von Metallen in den Lösungen in einem Metall (Legierungen). Bringt man solche Schmelzen zum teilweisen Erstarren, so wird infolge der Ausscheidung eines der Bestandteile die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit sich ändern; diese Änderung muß immer in dem Sinne erfolgen, daß der Erstarrungspunkt der zurückbleibenden Flüssigkeit sinkt, und so kommt man ganz allgemein durch teilweises Ausfrierenlassen schließlich zu einer Flüssigkeit vom niedrigsten Gefrierpunkt; bringt man sie zum Gefrieren, so muß die ausgeschiedene feste Substanz gleiche Zusammensetzung wie die flüssig zurückbleibende haben, die Flüssigkeit erstarrt also dann bei konstant bleibender Temperatur, und ebenso besitzt auch die erstarrte Flüssigkeit einen konstanten, d. h. von der geschmolzenen Menge unabhängigen Schmelzpunkt. Eine derartige Substanz nennt man eine eutektische Mischung, ein Eutektikum. Trotz dem einheitlichen Schmelzpunkt liegt hier keine chemische einheitliche Verbindung vor, sondern, wie bei den Kryohydraten, entweder ein mechanisches Gemenge oder eine erstarrte Lösung bzw. Legierung.

Die Gefrierpunktserniedrigung t , welche der Zusatz eines Stoffes vom Molekulargewicht M zu einem Lösungsmittel hervorbringt, beträgt $t = E \frac{m}{M}$, wenn m Gramme des gelösten Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen. E , die sogenannte molekulare Gefrierpunktserniedrigung, hängt vom Lösungsmittel ab, sie beträgt für Wasser 18,58, für Ameisensäure 27,7, für Eisessig 38, für Benzol 50,7.

Mit Hilfe der von Beckmann angegebenen Apparate kann man so aus der Ermittlung des Eispunktes kryoskopisch (von *κρύος*, Frost, Eis) das Molekulargewicht des gelösten Stoffes bestimmen, hat aber dabei zu beachten, daß besonders das Wasser an Säuren, Basen und Salzen eine weitgehende Spaltung der Moleküle in Ionen hervorruft, so daß das Molekulargewicht zu klein gefunden wird.

Auch durch mechanischen Druck kann man den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigen, und zwar bei einem Druck von n Atm. um $n \cdot 0,0072^\circ$. Unter einem Druck von 2000 Atm. schmilzt Eis nach Tammann bei -20° . Auf dieser Verflüssigung von Eis beruht die Bildung der Gletscher aus dem Schnee der Firnmulde, sowie die Beweglichkeit des Gletschereises unter der Einwirkung des vom Gewichte der Eismassen ausgeübten Druckes.

Sehr einfach läßt sich diese Erscheinung vorführen, indem man um einen horizontal befestigten Eisblock eine Drahtschlinge legt, die durch ein daranhängendes Gewicht nach unten gezogen wird. Allmählich schneidet die Schlinge durch das Eis; aber oberhalb des Drahtes friert dieses wieder zusammen, weil der Druck nur nach unten ausgeübt wird. Schließlich fällt die Drahtschlinge samt dem Gewicht unter dem Eisblock heraus, und in diesem sieht man die Schnittfläche, die den Weg

Ganz entsprechend den wasserigen Lösungen verhalten sich in dieser Beziehung auch die Lösungen von Salzen in der Schmelze eines anderen Salzes oder von Metallen in den Lösungen in einem Metall (Legierungen). Bringt man solche Schmelzen zum teilweisen Erstarren, so wird infolge der Ausscheidung eines der Bestandteile die Zusammensetzung der zurückbleibenden Flüssigkeit sich ändern; diese Änderung muß immer in dem Sinne erfolgen, daß der Erstarrungspunkt der zurückbleibenden Flüssigkeit sinkt, und so kommt man ganz allgemein durch teilweises Ausfrierenlassen schließlich zu einer Flüssigkeit vom niedrigsten Gefrierpunkt; bringt man sie zum Gefrieren, so muß die ausgeschiedene feste Substanz gleiche Zusammensetzung wie die flüssig zurückbleibende haben, die Flüssigkeit erstarrt also dann bei konstant bleibender Temperatur, und ebenso besitzt auch die erstarrte Flüssigkeit einen konstanten, d. h. von der geschmolzenen Menge unabhängigen Schmelzpunkt. Eine derartige Substanz nennt man eine eutektische Mischung, ein Eutektikum. Trotz dem einheitlichen Schmelzpunkt hegt hier keine chemische einheitliche Verbindung vor, sondern, wie bei den Kryohydraten, entweder ein mechanisches Gemenge oder eine erstarrte Lösung bzw. Legierung.

Die Gefrierpunktserniedrigung t , welche der Zusatz eines Stoffes vom Molekulargewicht M zu einem Lösungsmittel hervorbringt, beträgt $t = E \frac{m}{M}$, wenn m Gramme des gelosten Stoffes auf 100 g des Lösungsmittels kommen. E , die sogenannte molekulare Gefrierpunktserniedrigung, hängt vom Lösungsmittel ab, sie beträgt für Wasser 18,58, für Ameisensäure 27,7, für Eisessig 38, für Benzol 50,7.

Mit Hilfe der von Beckmann angegebenen Apparate kann man so aus der Ermittlung des Eispunktes kryoskopisch (von *κρύος*, Frost, Eis) das Molekulargewicht des gelosten Stoffes bestimmen, hat aber dabei zu beachten, daß besonders das Wasser an Säuren, Basen und Salzen eine weitgehende Spaltung der Moleküle in Ionen hervorruft, so daß das Molekulargewicht zu klein gefunden wird.

Auch durch mechanischen Druck kann man den Gefrierpunkt des Wassers erniedrigen, und zwar bei einem Druck von n Atm. um $n \cdot 0,0072^\circ$. Unter einem Druck von 2000 Atm. schmilzt Eis nach Tamman bei -20° . Auf dieser Verflüssigung von Eis beruht die Bildung der Gletscher aus dem Schnee der Firnmulde, sowie die Beweglichkeit des Gletschereises unter der Einwirkung des vom Gewichte der Eismassen ausgeübten Druckes.

Sehr einfach läßt sich diese Erscheinung vorführen, indem man um einen horizontal befestigten Eisblock eine Drahtschlinge legt, die durch ein daranhängendes Gewicht nach unten gezogen wird. Allmählich schneidet die Schlinge durch das Eis; aber oberhalb des Drahtes friert dieses wieder zusammen, weil der Druck nur nach unten ausgeübt wird. Schließlich fällt die Drahtschlinge samt dem Gewicht unter dem Eisblock heraus, und in diesem sieht man die Schnittfläche, die den Weg

des Drahtes durch das Eis bezeichnet, aber durch Neubildung von Eis (Regelation) wieder zusammengewachsen ist.

Die Erniedrigung des Gefrierpunktes bzw. Schmelzpunktes von Wasser durch Druck hängt damit zusammen, daß sich das Wasser beim Erstarren ausdehnt und beim Schmelzen zusammenzieht. Äußerer Druck muß demgemäß die Schmelzung befördern.

Nach einem allgemeinen Satz von D'Alembert, Gauß und Le Chatelier erfolgt in jedem im Gleichgewicht befindlichen System unter der Einwirkung äußeren Zwanges eine Verschiebung in dem Sinne, daß hierdurch der äußere Zwang vermindert wird. In unserem Falle vermindert das Eis den äußeren Zwang des Druckes, indem es unter Verflüssigung sein Volumen vermindert. Dies ist das Prinzip des kleinsten Zwanges.

Gasförmiges Wasser. Wasserdampf. Schon weit unterhalb des Gefrierpunktes verdampft das Wasser und entwickelt bei jeder Temperatur einen bestimmten Dampfdruck, oberhalb dessen die Verdampfung rückgängig gemacht wird unter Bildung von flüssigem Wasser oder Eis.

In der folgenden Tabelle ist der Sättigungsdruck des Wasserdampfes in Millimetern Quecksilber für mittlere Erdschwere angegeben:

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
— 15°	1,2	90°	525,8
0	4,6	100	760,0
+ 20	17,5	125	1 741
25	23,8	150	3 571
35	42,2	175	6 695
50	92,5	200	11 861

Innerhalb des für praktische Zwecke besonders wichtigen Gebietes der gewöhnlichen Zimmertemperaturen beträgt der Dampfdruck des Wassers:

Temperatur	Dampfdruck	Temperatur	Dampfdruck
10°	9,2	18°	15,5
11	9,8	19	16,5
12	10,5	20	17,5
13	11,2	21	18,6
14	12,0	22	19,8
15	12,8	23	21,1
16	13,6	24	22,4
17	14,5	25	23,8

Demnach ist bei 100° der Dampfdruck des Wassers gleich dem Normaldruck einer Atmosphäre, das Wasser siedet bei 100°. Die zur Umwandlung von flüssigem Wasser von 100° in Dampf von 100° erforderliche Wärmemenge, die latente Wärme des Dampfes, beträgt für 1 kg 539 Cal. Bei diesem Vorgang vergrößert das Wasser sein Volumen auf das 1650fache und gibt infolgedessen Energie ab gleich der mechanischen Arbeit, welche der Dampf bei seiner Bildung gegen den äußeren

Druck leistet. Der Warmewert dieser Arbeit ist aber nur etwa $\frac{1}{18}$ der ganzen latenten Verdampfungswärme, die übrigen $\frac{17}{18}$ gehen in den Dampf als innerer Energiezuwachs desselben ein; sie werden zum Teil dazu verbraucht, um die Entfernung der Wasserteilchen voneinander unter Überwindung der zwischen ihnen wirkenden Anziehungskräfte zu vergrößern. Weil sich die latente Verdampfungswärme nicht nach außen hin betätigen läßt, ist die Wärmeausnutzung der Dampfmaschine (im Verhältnis zum Explosionsmotor) eine mittelmäßige, und sie wird um so besser, je heißer und höher gespannt der Dampf zur Arbeitsleistung gelangt.

Oberhalb 370° läßt sich der Wasserdampf durch Druck nicht mehr verflüssigen. Dies ist die kritische Temperatur des Wassers, der hier ausgeübte Druck des Dampfes, der kritische Druck, beträgt 200 Atm. Zur Veranschaulichung des kritischen Zustandes dient der Versuch von Cagniard de la Tour. Man füllt eine starkwandige Glasröhre zu etwa der Hälfte mit Wasser, erhitzt so lange, bis der Wasserdampf die Luft verdrängt hat, und schmilzt dann die Rohre zu, so daß der Raum über der Flüssigkeit von dem gesättigten Dampf erfüllt ist. Erhitzt man das Rohr starker, so fängt bei der Annäherung an die kritische Temperatur die Flüssigkeit an, sich stark auszudehnen, der die Grenze zwischen Flüssigkeit und Dampf bezeichnende Meniskus wird zunehmend flacher, und wenn die kritische Temperatur erreicht ist, erfüllt die Substanz das Rohr als homogene Masse: der Unterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf hat aufgehört.

Phasenregel. Das Wasser tritt in drei Aggregatformen auf, nämlich als Eis, flüssiges Wasser und Dampf, und jede dieser drei Formen stellt eine besondere, äußerlich und physikalisch von den anderen verschiedene Erscheinung, eine Phase vor (von *palvouai*, erscheine), obwohl im chemischen Sinne stets dieselbe Substanz, nämlich das Wasser mit seinen Molekülen H_2O zugrunde liegt.

Es fragt sich nun, ob die Natur bei einer gegebenen Anzahl von Molekulararten unbegrenzt viele Erscheinungen bieten kann oder ob hierin eine Beschränkung gegeben ist.

Wir wissen, daß Eis, flüssiges Wasser und Dampf nur bei einer ganz bestimmten Temperatur nebeneinander existieren können. Schließt man diese drei Phasen in ein sonst leeres Gefäß ein, so beträgt der Druck 4,6 mm und die Temperatur, nämlich der Gefrierpunkt bzw. Schmelzpunkt, $+0,0077^{\circ}$, während er unter Atmosphärendruck genau bei 0° liegen würde. Dieser Temperaturpunkt von $+0,0077^{\circ}$, der wegen des gleichzeitigen Vorhandenseins von drei Phasen auch Tripelpunkt genannt wird, ist ein singularer (vereinzelter), und hier stehen die drei Phasen des Wassers in einem vereinzelter Gleichgewicht, indem der Dampfdruck des Eises ebenso groß ist wie der des daneben befindlichen flüssigen Wassers, nämlich gleich 4,6 mm Quecksilber. Ändern wir die Temperatur dauernd um einen ganz geringen Betrag, so verschwindet eine Phase, nämlich oberhalb $+0,0077^{\circ}$ das Eis und unterhalb $0,0077^{\circ}$ das flüssige Wasser. Wegen dieses Übergangs von einer Phase in die andere bezeichnet man diesen Punkt auch als Übergangspunkt. Gegen Änderungen der Temperatur ist das Gleichgewicht zwischen Eis, flüssigem Wasser und Dampf demnach labil, invariant.

Oberhalb von $+0,0077^{\circ}$ steht das Wasser bis zur kritischen Temperatur mit dem Dampf im vollständigen verschiebbaren Gleichgewicht; denn wenn beide in einem abgeschlossenen Gefäß erhitzt werden, so steigt entsprechend

der Temperatur wohl der Dampfdruck, aber bei genügenden Wassermengen bleibt neben der Phase des Dampfes die der Flüssigkeit fortbestehen.

Unterhalb $+0,0077^{\circ}$ tritt das Eis als feste Phase in das Gleichgewicht mit dem Dampf.

Wir können demnach aus der einen Molekülart des Wassers H_2O nur Systeme aufbauen, in denen zwei Phasen miteinander in einem verschiebbaren Gleichgewicht stehen, nebeneinander innerhalb gewisser Temperaturgrenzen stabil existenzfähig sind.

Diese zunächst nur für das Wasser nachgewiesene Beziehung zwischen der Zahl der Molekülarten (hier = 1) und der Zahl der im vollständigen Gleichgewicht nebeneinander existenzfähigen Phasen (hier = 2) wurde von Gibbs auch auf andere, kompliziertere Systeme ausgedehnt, und allgemein lautet die Phasenregel in der von Nernst (Lehrbuch der theoretischen Chemie) gegebenen Fassung wie folgt:

Es bedarf mindestens des Zusammenbringens von n verschiedenen Molekülarten, um alle Phasen (in beliebigen Mengenverhältnissen) eines aus $n + 1$ Phasen bestehenden vollständigen Gleichgewichtes aufbauen zu können. Wenn n Molekülarten in $n + 2$ Phasen reagieren, so ist ein Gleichgewichtszustand zwischen ihnen nur bei eindeutig bestimmten Bedingungen der Temperatur und des Druckes und nur bei ganz bestimmten Konzentrationsverhältnissen der einzelnen Phasen möglich.

Es ist so für die Koexistenz, für das Nebeneinanderbestehen der $n + 2$ Phasen ein singulärer Punkt, der „Übergangspunkt“, festgelegt.

Fügen wir demnach zu der einen Molekülart des Wassers noch eine zweite, etwa ein Salz, so können wir drei Phasen: festes Salz, Lösung, Wasserdampf, nebeneinander im vollständigen Gleichgewicht beobachten. Erhitzen wir dieses in einem Gefäß eingeschlossene System, so steigt zwar mit der Temperatur die Konzentration der Salzlösung und auch der Druck des Wasserdampfes, aber die drei Phasen bleiben nebeneinander bestehen.

Ebenso können wir aus den zwei Molekülarten Kalk, CaO , und Kohlendioxyd, CO_2 , drei Phasen: festen Kalk, festen kohlensauren Kalk und Kohlendioxydgas, in ein mit der Temperatur variierendes vollständiges Gleichgewicht bringen.

Die Phasenregel beschränkt demnach die Zahl der Erscheinungsformen bei gegebener Zahl der Molekülarten. Wir werden bei den kristallwasserhaltigen Salzen nochmals darauf zurückkommen.

Dissoziation des Wassers. Die Zersetzung des Wassers durch Metalle, Kohle, sowie durch die Energie des elektrischen Stromes haben wir schon bei der Besprechung des Wasserstoffs kennengelernt, und es bleibt nur noch übrig, den Zerfall des Wassers unter dem Einfluß hoher Temperaturen kurz zu besprechen.

Um die Spaltung im Sinne der Gleichung $2H_2O = 2H_2 + O_2$ durchzusetzen, muß dem Wasser dieselbe Energiemenge zugeführt werden, die bei der Entstehung aus Sauerstoff und Wasserstoff frei wurde. Diese beträgt für 1 Mol flüssiges Wasser (= 18 g) 68,4 Cal., woraus ohne weiteres klar wird, daß nur bei höchstkonzentrierter Wärmewirkung, d. h. nur bei sehr hohen Temperaturen ein teilweiser Zerfall eintreten kann.

Von 100 000 Wassermolekülen sind bei den folgenden absoluten Temperaturen zerfallen:

1800°	1500°	1630°	2155°	2300°
2,9	22	50	1180	2080

also auch bei hellster Weißglut nur ein verhältnismaäßig geringer Teil (siehe über das für jede Temperatur sich einstellende Gleichgewicht: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$, unter Gültigkeitsbereich der Naturgesetze auf S. 54). Bei den Temperaturen des Lichtbogens wird aber diese Spaltung schon sehr beträchtlich, was man am einfachsten im folgenden Versuch nachweist (Fig. 30).

Man läßt zwischen einem Stab aus Schmiedeeisen als Kathode $\rightarrow \text{Fe}$ und einer 20 proz. Soda-lösung den Lichtbogen der 220-Volt-Leitung übergehen.

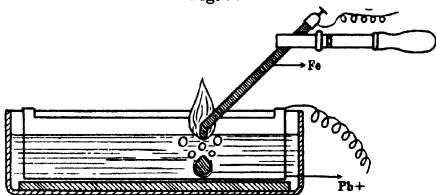
Als positive Elektrode dient ein Bleiblech $\rightarrow \text{Pb}$, das an der langen Seite des Troges steht. Am Boden des Glas troges liegt eine Holzplatte. Mittels des holzernen Handgriffs hält man zunächst den Eisenstab an die Oberfläche der Lösung und zieht ihn dann so weit empor, daß der Lichtbogen erhalten bleibt. Dieser zersetzt das Wasser teils elektrolytisch, größeren teils aber infolge der hohen Temperatur, und die Zersetzungsprodukte Wasserstoff und Sauerstoff bilden die Flamme. Der Eisenstab schmilzt unten ab, und die Tropfen von hellstweißgluhendem Eisen fallen in das Wasser, wo sie lebhaft Knallgas bilden, das in Gasblaschen emporsteigt, die, an der Oberfläche durch die Flamme des Lichtbogens gezündet, mit lautem, knatterndem Geräusch explodieren. Wegen dieser Bildung von Knallgas dürfen größere Mengen von weißgluhendem Eisen nicht in Wasser eingegossen werden, weil dadurch sehr heftige Explosionen hervorgerufen werden.

Diese Spaltung des Wassers bei sehr hohen Temperaturen verhindert den augenblicklichen vollständigen Umsatz von Wasserstoff und Sauerstoff in der Knallgasflamme und läßt diese höchstens eine Temperatur von 3000° erreichen, während aus der Verbrennungswärme und der spezifischen Wärme des Wasserdampfes ($= 0,38$ für konstantes Volumen und $0,465$ für konstanten Druck) eine Temperatur von fast $10\,000^\circ$ folgen mußte. Im innersten, heißesten Teil der Knallgasflamme findet nur teilweise Wasserbildung statt, die erst in der äußeren, kühleren Zone vollständig wird.

Reaktionen und Nachweis des Wassers. Auf die äußerst mannigfaltigen Reaktionen des Wassers mit anderen Stoffen kann erst bei diesen näher eingegangen werden, doch seien die wichtigsten Mittel, die man zum Trocknen von Gasen oder Flüssigkeiten verwendet, hier schon erwähnt.

Gebrannter Kalk, entwässertes Chlorcalcium, konzentrierte Schwefelsäure und ganz besonders Phosphorpentoxyd binden das Wasser, und zwar letzteres so vollkommen, daß man in Gasen, die über Phosphor-

Fig. 30



Zersetzung von Wasser
durch im Lichtbogen geschmolzenes Eisen

pentoxyd getrocknet wurden, das äußerst charakteristische Spektrum des Wasserstoffs nicht mehr wahrnimmt, wenn man sie in der Plückerschen Röhre durch elektrische Entladungen zum Leuchten bringt.

Um Spuren von Wasser nachzuweisen, löst man Bleijodid mit einem Drittel seines Gewichtes Jodkalium in Aceton, befeuchtet hiermit Filtrierpapier und läßt dieses im Exsikkator über Phosphorpentoxyd trocknen. Spuren von Wasserdampf oder flüssigem Wasser färben dieses Papier gelb, weil aus dem farblosen Doppelsalz $\text{PbJ}_2 \cdot \text{K}$ das intensiv gelbe Jodblei ausgeschieden wird.

Auch mit einer Lösung von Aluminiumäthylat in Xylol kann man Spuren von Wasser an der Bildung einer weißen, voluminösen Fällung von Tonerde erkennen. (F. Henle.)

Um kleine Mengen Wasser quantitativ zu bestimmen, kann man die Umsetzung mit Calciumhydrid verwenden und den nach der Gleichung $\text{CaH}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CaO} + 2\text{H}_2$ entwickelten Wasserstoff messen.

Größere Mengen, von etwa 0,1 g an, wägt man nach dem Auffangen in einem tarierten, mit entwässertem Chlorcalcium gefüllten Rohr.

Wasserstoffperoxyd, H_2O_2 .

Wasserstoffsuperoxyd, Hydroperoxyd (Hydrogenium peroxydatum),

Schmelzpunkt — $1,7^\circ$, Siedepunkt 69° unter 26 mm und 84 bis 85° unter 68 mm Druck. Spezifisches Gewicht 1,463 bei 0° .

Wasserstoffperoxyd findet sich in geringer Menge in den atmosphärischen Niederschlägen, und zwar durchschnittlich 110 mg H_2O_2 auf 600 kg Regen und Schnee. Es entsteht sehr allgemein bei der freiwilligen Oxydation anorganischer wie organischer Stoffe an der Luft, so bei der Oxydation von feuchtem Äther, von Terpentinöl, Indigoweiß, Hydrazobenzol usw., und ist in vielen pflanzlichen und tierischen Säften nachgewiesen worden als regelmäßiges Nebenprodukt der Assimilation, sowie wahrscheinlich als Zwischenstoff bei der Atmung.

Um dieses weitverbreitete Vorkommen sowie die äußerst zahlreichen Bildungsweisen und die Darstellungsmethoden überblicken und verstehen zu können, faßt man am besten das Wasserstoffperoxyd als das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls auf. Dieses O_2 -Molekül enthält 2 Sauerstoffatome fest aneinander gebunden mittels zweier Bindungseinheiten entsprechend der Formel $\text{O}=\text{O}$, die unter dem Einfluß reduzierender Stoffe, insbesondere von naszierendem Wasserstoff, zunächst nicht voneinander getrennt werden, sondern unter nur teilweiser Betätigung der bindenden Kräfte des Sauerstoffs

sich zu Peroxyden, $\text{R} \begin{array}{c} -\text{O} \\ | \\ -\text{O} \end{array}$, wo R einen oxydierbaren anorganischen

oder organischen Stoff bedeutet, bzw. zu Hydroperoxyd, $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, vereinigen.

So entsteht Wasserstoffperoxyd aus einem Gemisch von 3 Vol. Sauerstoff und 97 Vol. Wasserstoff unter dem Einfluß der stillen elektrischen Entladung (Naheres über diese bei Ozon), wenn man das Gasgemisch langsam durch den Apparat gehen läßt und dabei mit flüssiger Luft abkühlt, und zwar bis zu 87 Proz. der nach dem Sauerstoff berechneten Ausbeute (Franz Fischer und M. Wolf)

Leitet man Sauerstoff zu der Kathode eines Wasserzersetzungapparates, z. B. des Hofmannschen Apparates, so wird durch den dort naszierenden Wasserstoff das Sauerstoffmolekul zu Wasserstoffperoxyd reduziert (M. Traube). Franz Fischer und O. Priess konnten so unter Verwendung 1 Proz. Schwefelsäure an amalgamierten Goldelektroden bei einem Sauerstoffdruck von 100 Atm eine 2,7 Proz. Hydroperoxydlösung darstellen, mit einer Stromausbeute von 83 Proz

Auch hohe Temperaturen bewirken die Spaltung des Wasserstoffmolekuls wie auch des Wassermolekuls, so daß Wasserstoffatome frei werden, die weiterhin Sauerstoffmolekule zu Wasserstoffperoxyd reduzieren. Da aber dieses rasch zerfällt, muß man die heißen Gase möglichst schnell abkühlen, z. B. durch „Abschrecken“ einer Wasserstoff-, Leuchtgas-, Kohlenoxydflamme an Eis, indem man die Spitze der Flamme gegen dieses richtet, auch durch Anblasen eines weißglühenden Magnesiastäbchens oder Nernststiftes mit Wasserdampf, ferner beim Durchleiten von Wasserdampf und Sauerstoff durch 0,6 mm weite weißglühende Magnesiaohren, sowie endlich durch die Einwirkung von Funkenstrecken oder Lichtbögen auf Wasserdampf in Gegenwart von Sauerstoff entsteht Wasserstoffperoxyd.

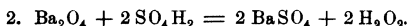
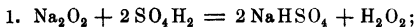
Ganz besonders wirksam ist der bei niederen Temperaturen aus seiner Lösung in Palladium austretende Wasserstoff. Schüttelt man in einer größeren Flasche Palladiumwasserstoff mit Wasser und Luft, so erhält man bald die Reaktion des Wasserstoffperoxyds

Wenn Phosphor, Natriumamalgam, Zink, Calcium an feuchter Luft stehen, entwickeln sich stets hinreichende Mengen Wasserstoffperoxyd, um auf einer etwa 1 cm darüber angebrachten photographischen Platte im Dunkeln einen sichtbaren Belichtungseffekt hervorzurufen. Nach dem Entwickeln der Platte zeichnen sich diese und viele andere oxydierbare Stoffe mit ziemlich deutlichen Umrissen ab, so daß man irrtümlicherweise auf eine dunkle Strahlung der Materie, insbesondere der Metalle, schloß. Nach Russell ist die Empfindlichkeit der photographischen Platte so groß, daß noch 1×10^{-8} g Wasserstoffperoxyd auf 1 cm^2 nachweisbar sind. Zudem macht dieses, wie L. Gratz fand, schon in äußerst geringen Mengen die Platte empfindlich gegen die geringsten Temperaturunterschiede. Legt man nämlich im Dunkeln die Platte mit der photographischen Schicht nach unten in 1 cm Entfernung über eine 2 Proz. Wasserstoffperoxydlösung und auf die Glasseite der Platte einige Münzen, so erscheinen diese beim Entwickeln hell oder dunkel abgebildet, je nachdem ihre Temperatur niedriger bzw. höher war als die des Glases

Zur Darstellung von Wasserstoffperoxyd läßt man den molekularen Sauerstoff nicht auf Wasserstoff, sondern zunächst auf Natriummetall oder Bariumoxyd bei höherer Temperatur wirken



und zersetzt diese Peroxyde durch verdünnte Säuren bei niedriger Temperatur:



Weil das Bariumsulfat in Wasser unlöslich ist, gewinnt man nach 2. eine reine verdünnte Lösung, nach 1. enthält diese Natriumbisulfat.

Aus Bariumperoxyd und Säure hat Thénard 1818 zuerst das Wasserstoffperoxyd erhalten.

Auch aus der Überschwefelsäure stellt man neuerdings Wasserstoffperoxyd dar: $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$.

Um reines konzentriertes Wasserstoffperoxyd zu erhalten, destilliert man die verdünnten Lösungen bei möglichst niederem Druck und dementsprechend niedriger Temperatur, so daß zuerst fast nur reines Wasser, dann das konzentrierte Produkt übergeht. Dieses bildet nach wiederholtem Destillieren eine dickflüssige farblose bzw. erst bei 1 m Schichtdicke blaue Flüssigkeit, die schwach sauer reagiert und bei -10° zu säulenförmigen Kristallen erstarrt (Wolffenstein, Staedel).

In der Praxis begnügt man sich indessen mit einer 30 proz. Konzentration, wie sie das käufliche Perhydrol aufweist. Für medizinische und analytische Zwecke dient eine 3 proz. Lösung.

Verhalten. Mit dem Wasser zeigt das Wasserstoffperoxyd nur eine entfernte oberflächliche Ähnlichkeit, indem es sich mit manchen Salzen ähnlich wie das Kristallwasser verbindet, so mit Kaliumcarbonat zu $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$; mit Natriumphosphat zu $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, auch mit Natriumsulfat und ganz besonders mit Borax, worauf bei diesem noch einzugehen ist.

Das Wasserstoffperoxyd ist in bezug auf Wasser und molekularen Sauerstoff eine endotherme Verbindung, d. h. es enthält in sich ($\epsilon\nu\delta\delta\varsigma$) mehr Energie als diese und zerfällt demgemäß exotherm, d. h. unter Wärmeentwicklung: $2\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 45 \text{ Cal.}$ Dieser Zerfall verläuft nach H. Wieland in zwei Phasen: 1. $\text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H} + \text{O}_2$ und 2. $2\text{H} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}$, wobei 1. mit meßbarer Geschwindigkeit, 2. aber fast momentan vor sich geht.

Dementsprechend zersetzen sich schon verdünnte Lösungen bei längerem Aufbewahren, namentlich im Sonnenlicht und in Gegenwart katalytisch wirkender Stoffe. Als solche sind wirksam: alkalische Reaktion (selbst die Spuren von Alkali, die aus den Gläsern abgegeben werden, machen sich hierin schon bemerklich), raue Oberflächen wie Kieselerde, Glaspulver, Kohleteilchen und ganz besonders Braunstein, sowie die Platinmetalle.

Gibt man z. B. in 30 proz. Perhydrol etwas gepulverten Braunstein (Mangandioxyd), oder bringt man die Flüssigkeit auf ein rauhes Platinblech, so tritt verpuffungsartige Zersetzung ein, und höchst konzentriertes Wasserstoffperoxyd kann heftig explodieren, wenn irgendwie Staubeilchen hineingeraten.

Echte Katalysatoren, wie hier Braunstein oder Platin, beschleunigen Reaktionen, ohne sich selbst stofflich zu verändern; sie wirken nur mittels der von ihrer Oberfläche ausgehenden Kräfte.

Auch in vielen pflanzlichen und tierischen Flüssigkeiten, so in der Rube, im Blut, im Speichel, finden sich Katalysatoren, die man wegen ihrer spezifisch zersetzenden Wirkung auf das Wasserstoffperoxyd „Katalasen“ nennt, und denen eine besondere Bedeutung für die Oxydationsprozesse im lebenden Organismus zukommt.

Wie Bredig gezeigt hat, ist die Wirkung dieser Katalasen der von fein verteilten Platinmetallen insofern auffallend ähnlich, als beide ganz verschiedene Stoffklassen durch dieselben Bedingungen in ihrer Wirksamkeit gefordert bzw. verhindert werden.

Setzt man zu einer 3proz. Wasserstoffperoxydlösung eine Spur¹⁾ Platinsol (siehe bei Platin), d. h. im Lösungszustande befindliches feinst verteiltes Platin, so findet bei alkalischer Reaktion schnell, bei saurer langsam die Zersetzung in Wasser und Sauerstoff statt, desgleichen, wenn man an Stelle des Platins einen Tropfen Blut verwendet. Hat man aber vorher diese Katalysatoren, nämlich Platin bzw. Blut, mit sehr geringen Mengen Blausäure, Cyankalium, Kohlenoxyd, Jod, Schwefelkohlenstoff, Schwefelwasserstoff behandelt, so vermögen sie Wasserstoffperoxyd nicht mehr oder erst nach längerer Zeit wieder zu zersetzen. Man spricht in solchen Fällen von einer Vergiftung des Katalysators bzw. des Kontaktes (wenn der Katalysator mit fester Oberfläche, wie z. B. ein Stück Platinblech, zur Verwendung kommt), um die Analogie mit der Schädigung der Blutkatalyse zum Ausdruck zu bringen.

Vergiftungserscheinungen echter Katalysatoren treten nicht bloß im Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd zutage, sondern auch gegen andere katalysierbare Stoffe, und es ist in allen Fällen auf die Abwesenheit obiger Gifte besonders zu achten (siehe bei SO_3).

Wahrscheinlich beruhen die Vergiftungen von Kontakten und Katalysatoren darauf, daß deren Oberflächen die Gifte besonders stark anziehen und sich damit bedecken, so daß die zu katalysierenden Stoffe von der Oberfläche verdrängt und damit dem Einfluß der Oberflächenkräfte entzogen werden.

Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds wird durch Zusatz von 0,04 Proz. Phenacetin, desgleichen Antifebrin, sowie durch Harnstoff auffallend verzögert, so daß z. B. in Gegenwart von 1 2000 Antifebrin (Acetanilid) die Zersetzung in fünf Monaten nur 2,7 Proz. beträgt. Unter den Namen Perhydrit und Ortizon werden feste Präparate aus Wasserstoffperoxyd und Harnstoff in den Handel gebracht.

Auch Säuren, wie schon 0,0007 g Schwefelsäure im Liter, und konzentrierte Chlornatriumlösung hemmen den Zeifall.

Konzentriertes 30 proz. Perhydrol wird am besten in Glasflaschen aufbewahrt, die innen mit Paraffin überzogen sind.

Oxydierende Wirkungen. Weil das Wasserstoffperoxyd unter Abgabe von Sauerstoff leicht zerfällt, wirkt es vielfach als kraftiges Oxydationsmittel, besonders in Gegenwart von geringen Mengen Eisensalzen. So wird Indigolösung entfärbt, Eisenvitriol zu Ferrisalz oxydiert, schweflige Säure zu Schwefelsäure, Jodwasserstoff zu Jod und Wasser, salpetrige Säure zu Salpetersäure, arsenige Säure zu Arsensäure, Chromoxyd in alkalischer Lösung zu chromsauren Salzen, Manganoxydul zu

¹⁾ Die katalysierende Wirkung des Platins ist so außerordentlich stark, daß noch 1 g solches feinst verteiltes Platin in 800 000 Liter beliebige Mengen Wasserstoffperoxyd deutlich zersetzt.

Mangandioxyd, wie denn allgemein das Wasserstoffperoxyd im chemischen Laboratorium als sauberes, keinen Rückstand hinterlassendes Oxydationsmittel vielfache Anwendung findet.

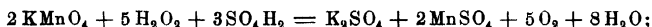
Im Blut und in vielen Pflanzensäften, z. B. in der Meerrettichwurzel, finden sich Peroxydasen, die organisch gebundenen Wasserstoff auf Wasserstoffperoxyd übertragen und dadurch dessen oxydierende Wirkung vermitteln (H. Wieland).

Auf der milden Oxydationswirkung verdünnter Wasserstoffperoxydlösungen beruht die Verwendung zum Bleichen von Haaren bzw. zum Blondfärben dunkler Haare in der Kosmetik und in der Pelzfärberei, zum Bleichen von Rohseide, Tussahseide, Straußenfedern, Elfenbein usw., desgleichen in der Medizin als Antiseptikum, sowohl zur Wundbehandlung als insbesondere zum Ausspülen der Mund- und Rachenhöhle. Gurgeln mit 2- bis 3proz. Wasserstoffperoxyd ist das beste Mittel zur Bekämpfung infektiöser Halskrankungen. Auch in der Photographie und in der Textilindustrie dient verdünntes Wasserstoffperoxyd zum Beseitigen von Thiosulfatresten aus den Platten bzw. von Hypochloriten und Sulfiten aus den gebleichten Geweben.

Konzentriertes, z. B. 30proz. Perhydrol erzeugt auf der Haut ein juckendes Brennen und weiße Flecken; doch gehen diese Erscheinungen bald vorüber ohne nachhaltige Ätzungen.

Reduzierende Wirkungen. Es erscheint zunächst befremdend, daß ein und dieselbe Substanz sowohl als Oxydationsmittel, wie auch als Reduktionsmittel wirken kann, da Sauerstoffabgabe und Sauerstoffentzug sich auszuschließen scheinen. erinnert man sich aber daran, daß das Wasserstoffperoxyd seinen Bildungsweisen nach das erste Reduktionsprodukt des Sauerstoffmoleküls, nämlich $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ist, so wird seine Reduktionswirkung verständlich. Es wird das Wasserstoffperoxyd wieder zum Sauerstoffmolekül werden und dabei die beiden Wasserstoffatome als Reduktionsmittel abgeben können. Hierauf beruht ja, wie oben gezeigt wurde, auch der freiwillige Zerfall des Wasserstoffperoxyds in Sauerstoff und Wasser, indem ein Molekül H_2O_2 unter Sauerstoffabgabe zu O_2 oxydiert und ein zweites Molekül H_2O_2 durch Wasserstoffaufnahme zu 2 Mol. H_2O reduziert wird.

In der Tat erscheint das Wasserstoffperoxyd vielfach als ein sehr gutes, bequem zu verwendendes Reduktionsmittel. Gibt man zu einer Silbernitratlösung Wasserstoffperoxyd und dann Kalilauge, so fällt nicht Silberoxyd, sondern metallisches Silber aus, während Sauerstoff entweicht: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$, desgleichen, aber langsamer, wird Quecksilberoxyd zum Metall reduziert. Goldchlorid gibt schon in verdünnter saurer Lösung das Metall, Kaliumpermanganatlösung wird in Gegenwart von verdünnter Schwefelsäure zu Mangano-salz reduziert:



aus der hierbei entwickelten Sauerstoffmenge oder aus dem Verbrauch an Kaliumpermanganat kann man den Gehalt einer Lösung an Wasserstoffperoxyd bestimmen

Chlorkalk, CaOCl_2 , wirkt gleichfalls auf Wasserstoffperoxyd oxydierend: $\text{CaOCl}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 = \text{CaCl}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$, und auf diesem Wege stellt man sich im Kippischen Apparat aus schwach angesauertem verdünnten Wasserstoffperoxyd und gepreßten Chlorkalkstücken oftens Sauerstoff in regelmäßigem Gasstrom her.

Sehr schon läßt sich die oxydierende und die reduzierende Wirkung in folgenden Versuchen zeigen:

Man schüttelt eine mit verdünnter Schwefelsäure angesauerte Wasserstoffperoxyd-Lösung mit Äther, gibt dann einen Tropfen Kaliumdichromat-Lösung zu und schüttelt wieder. Der Äther färbt sich tiefblau infolge der Oxydation der Chromsäure zur blauen Überchromsäure, CrO_6H , bald aber verblaßt die blaue Farbe, und die wasserige Lösung erscheint grün, weil die Überchromsäure bis zum grünen Chromsalz reduziert wurde.

Versetzt man eine Wasserstoffperoxyd-Lösung mit Bleiacetat, so entsteht anfangs ein rotbrauner Niederschlag von wasserhaltigem Bleidioxyd, der bald wieder heller wird und unter Reduktion in das wasserhaltige farblose Bleioxyd übergeht.

Säurenatur des Wasserstoffperoxyds, Peroxyde, Autoxydation.

Während das Wasser neutral reagiert, erscheint infolge des erhöhten Sauerstoffgehaltes das Wasserstoffperoxyd als schwache Säure und reagiert nach Wolffenstein in konzentrierter Lösung deutlich sauer gegen Lackmuspapier. Genauere Messungen von Joyner ergaben, daß die Säurestärke des Wasserstoffperoxyds erheblich hinter der von Kohlensäure zurücksteht. Doch hat J. d'Ans das salzartige Ammoniumhydroperoxyd, $\text{NH}_4\text{O}_2\text{H}$, sowie $(\text{NH}_4)_2\text{O}_2$ und die Alkalisalze, KO_2H und NaO_2H , darstellen können; auch das Natriumperoxyd, Na_2O_2 , sowie das Bariumperoxyd, Ba_2O_4 , kann man gleichfalls als Salze auffassen, aus denen durch verdünnte Salz- oder Schwefelsäure das Wasserstoffperoxyd in derselben Weise frei gemacht wird, wie sonst eine schwächere Säure durch eine stärkere. Gibt man zu Barytwasser Wasserstoffperoxyd, so bildet sich das salzartige Bariumperoxyd und kristallisiert wasserhaltig aus.

Solche Verbindungen, in denen das Wasserstoffperoxyd die Rolle einer Säure spielt, nennt man Peroxyde. Wir werden diesen im folgenden oftens begegnen und können hier nur die wichtigsten kurz erwähnen.

Obenan steht das orangerote Titanperoxyd, TiO_2 , auf dessen Bildung der beste und sicherste Nachweis des Wasserstoffperoxyds beruht.

Erhitzt man kaufliches Titandioxyd, auch Titansäure genannt, mit dem doppelten Volumen konzentrierter Schwefelsäure bis zum starken Rauchen und verdünnt nach dem Erkalten mit Eiswasser, so hat man ein Reagens, von dem schon wenige Tropfen genügen, um in äußerst

verdünnten Wasserstoffperoxydlösungen noch eine deutliche Gelbfärbung hervorzurufen. Konzentriertere Lösungen erscheinen rotgelb, und man kann mittels einer Vergleichslösung den Gehalt an Wasserstoffperoxyd aus der Stärke der Farbe, d. h. kolorimetrisch bestimmen.

Thoriumnitratlösung wird durch Wasserstoffperoxyd als gelatinöses Thoriumperoxyd, auch Cersalzlösung in Gegenwart von essigsauerm Natron als orangerotes Cerperoxyd gefällt.

Ähnlich wie mit dem naszierenden Wasserstoff und mit Natriummetall oder Bariumoxyd verbindet sich der molekulare Sauerstoff auch vielfach mit anderen oxydierbaren Stoffen zunächst zu Peroxyden, $O_2 : R$, die dann, wie das Wasserstoffperoxyd selbst, ein Atom Sauerstoff abgeben können, während sie das zweite Sauerstoffatom unter Bildung beständiger Oxyde verbrauchen.

Das abgegebene Sauerstoffatom wirkt dann auf andere Stoffe, die sich durch molekularen Sauerstoff selbst nicht oxydieren lassen, oxydierend, und so kommt eine Sauerstoffübertragung vom selbstoxydierbaren Autoxydator zum nicht selbstoxydierbaren Empfänger Akzeptor zustande, bei der schließlich der Sauerstoff hälftig vom Autoxydator und hälftig vom Akzeptor verbraucht wird.

Durch diese Auffassung vom Wesen der langsamen Oxydationen, wie sie M. Traube angebahnt und O. Engler ausgebildet hat, wird uns die Aktivierung des Sauerstoffs durch selbstoxydierbare Stoffe vollkommen klar, und wir wissen nun, wie die Trägheit des molekularen Sauerstoffs bei niederen Temperaturen überwunden werden kann.

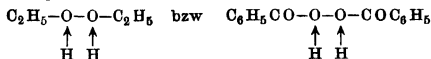
So oxydiert sich z. B. arsenigsaures Natron an der Luft erst nach Zusatz des selbstoxydablen Natriumsulfits (Jorissen), Indigosulfosäure wird durch freien Sauerstoff oxydiert nach Zusatz von Palladiumwasserstoff, desgleichen Jodkaliumlösung zu Jod, Ammoniak zu salpetriger Säure. Letzteres findet auch statt, wenn man Ammoniakwasser und Luft mit dem selbstoxydablen Kupfermetall schüttelt. Ferner vermag der selbstoxydable Palladiumwasserstoff den freien Sauerstoff zu übertragen auf Benzol unter Bildung von Phenol, auf Kohlenoxyd unter Bildung von Kohlensäure. Nach F. Haber vermag das schweflige saure Natron bei seiner freiwilligen Oxydation an der Luft Nickeloxydul zum schwarzen höheren Nickeloxyd zu oxydieren. W. Manchot hat an vielen Beispielen aus der organischen Chemie die Sauerstoffübertragung von Autoxydatoren, wie Indigoweiß, Hydroanthranol, auf Akzeptoren untersucht und stets die hälftige Verteilung des Sauerstoffs bestätigt gefunden.

Vielfach kann man bei Autoxydationen das Auftreten von Wasserstoffperoxyd nachweisen, indem das zuerst entstandene Peroxyd durch Wasser gespalten wird: $O_2 : R + H_2O = H_2O_2 + OR$, oder indem der bei der Autoxydation aus Wasser abgespaltene naszierende Wasserstoff das Sauerstoffmolekül aus der Luft zu Hydroperoxyd reduziert.

So entsteht nach Schönbein bei der Autoxydation von Blei an der Luft in verdünnter Schwefelsäure für jedes Molekül Bleisulfat ein Molekül Wasserstoffperoxyd, desgleichen nach M. Traube bei der Oxydation von Zink unter Wasser und Luft: $Zn + 2 H_2O + O_2 = Zn(OH)_2 + H_2O_2$.

Strukturformel des Wasserstoffperoxyds. Wir haben diese bisher, entsprechend der Bildung aus dem Sauerstoffmolekül und Wasserstoff, zu $H-O-O-H$ angenommen, obwohl, wie namentlich Brühl hervorhob, aus seinen eigenen und aus den Beobachtungen von Traube auch eine andere Formel mit einem vierwertigen Sauerstoffatom, $O=O<\overset{H}{\underset{H}{|}}$, abgeleitet werden kann.

Durch die neuesten Untersuchungen von A. v. Baeyer sowie R. Willstätter ist indessen die vorhin angenommene Formel bewiesen worden. Es zeigte sich nämlich, daß die aus Wasserstoffperoxyd erhältlichen Verbindungen, das Äthylperoxyd, $C_2H_5-O_2-C_2H_5$, und ebenso das Benzoperoxyd, $C_6H_5CO \cdot O_2 \cdot COC_6H_5$, bei der Reduktion durch naszierenden Wasserstoff glatt in Alkohol, C_2H_5OH , bzw. in Benzoesäure, $C_6H_5CO_2H$, gespalten werden, was nur mit den entsprechenden Formeln.



in Einklang zu bringen ist, nicht aber mit der Annahme von Bruhl, nach welcher $C_2H_5-O-C_2H_5$ bzw. $C_6H_5-CO-O-COC_6H_5$ den Äther, $C_2H_5-O-C_2H_5$,

das bzw. Benzoesäureanhydrid, $C_6H_5-CO-O-COC_6H_5$, geben mußten.

Wir haben diese für den Anfänger noch schwer verständliche Beweisführung hier gebracht, um gleich von vornherein darauf hinzuweisen, wie schwierig es ist, die einfachsten anorganischen Stoffe ihrem inneren Bau nach zu erforschen, und daß die Beweisführung für unsere Formeln meist erst mit Hilfe komplizierter Umsetzungen möglich ist.

Ozon, O_3 , auch aktiver Sauerstoff genannt,

Siedepunkt $-112,3^\circ$, Schmelzpunkt -251° , kritische Temperatur -5° , spezifisches Gewicht des flüssigen Ozons bei $-183^\circ = 1,78$ (nach E. H. Riesenfeld), spezifisches Gewicht des Gases $= 1,658$ (Luft $= 1$), Molekulargewicht 48, wurde schon 1785 von Marum beim Durchschlagen elektrischer Funken durch Sauerstoff beobachtet, 1840 von Schönbein als Beimengung in dem elektrolytisch entwickelten Sauerstoff aufgefunden und von Marignac und Delarive als eine Modifikation des Sauerstoffs erkannt, Soret bestimmte das spezifische Gewicht und damit das Molekulargewicht des Gases.

Der Name Ozon kommt von dem griechischen Verbum $\acute{o}\zeta\epsilon\iota\nu$, riechen und drückt die wesentlichste Eigenschaft dieses Stoffes aus. Noch in einer Verdünnung von 1 500 000 Luft erkennt man das Ozon an seinem Geruch, der einerseits an Stickoxyde, andererseits an Chlorkalk erinnert. Größere Mengen von Ozon erzeugen Atmungsbeschwerden, Nasenbluten, Kopfschmerzen und können sogar tödlich wirken.

Vorkommen. Das Ozon findet sich in den oberen Schichten der Atmosphäre, wo die ultravioletten Strahlen der Sonne noch ungeschwächt auf den Sauerstoff der Luft einwirken, und gelangt von da aus durch die bei hohem Barometerstand abwärts steigenden Stromungen auch an die Erdoberfläche. In Hohen von 12 km über dem Meere beträgt der Ozongehalt 0,04 mg auf 0,3 cbm, in der Nähe der Erdoberfläche nur 0,0001 mg auf 0,3 cbm (Hayhurst).

Bildung und Darstellung. Um die sehr zahlreichen Bildungs- und Darstellungsweisen des Ozons verstehen zu können, sei vorausgeschickt, daß dieses 3 Sauerstoffatome, im Molekul labil vereinigt, enthält, entsprechend der Formel O_3 . Damit nun das bestandige Sauerstoffmolekul O_2 in Ozon übergehen kann, müssen zunächst freie Sauerstoffatome

abgespalten werden, die dann größtenteils sich wieder zu O_2 -Molekülen und nur in untergeordnetem Maße zu O_3 -Molekülen verbinden. Demgemäß erreicht man auch in den besten technischen Ozonapparaten höchstens 15 Proz. Ausbeute neben 85 Proz. molekularem gewöhnlichen Sauerstoff. Bei der Unbeständigkeit des Ozons oberhalb der Zimmertemperatur ist es unbedingt erforderlich, entweder die Ozonisierung bei niederen Temperaturen vorzunehmen oder die Gase so schnell als möglich abzukühlen.

Erhitzt man Sauerstoffgas auf etwa 2000° und kühlt dann äußerst schnell ab, so erreicht man nur eine Ozonisierung von 0,13 Proz. (Franz Fischer); doch kann man an der Spitze einer Wasserstoffflamme in Luft Ozon mittels der schwarzblauen Flecken, die dieses auf Silberblech erzeugt, nachweisen (W. Manchot). Durch Einblasen von Luft in brennendes Leuchtgas hat schon Rumine (1872) Ozon erhalten.

Besser gelingt die Ozonisierung mittels der ultravioletten Strahlen einer Quecksilberdampflampe. Sobald eine solche in Tätigkeit gesetzt wird, nimmt man einen starken Geruch nach Ozon wahr, und man kann auch mit den später zu besprechenden Reagenzien solches nachweisen. Noch intensiver ist die ozonisierende Wirkung der ultravioletten Strahlen im Innern einer Entladungsröhre; wird diese mit Sauerstoff von mehreren Zentimetern Druck gefüllt und von außen mit flüssiger Luft gekühlt, so wird durch elektrische Entladungen aller Sauerstoff in Ozon verwandelt, und das Innere der gekühlten Röhre überzieht sich mit einer dunkelblauen Haut von flüssigem Ozon (Goldstein). Auch die Strahlen der radioaktiven Stoffe erzeugen in Luft Ozon.

Bei der Elektrolyse verdünnter gekühlter Schwefelsäure entwickelt sich an Platin- oder Goldanoden Ozon, ganz besonders, wenn diese so weit verkleinert werden, daß dort die Stromdichte hohe Werte erreicht. Man füllt z. B. eine Platinschale als Kathode mit 20 Proz. Schwefelsäure, stellt sie in Eis und läßt in der Mitte der Oberfläche einen Platindraht als Anode in die Säure tauchen. Mit dem dort entwickelten Sauerstoff von 4 bis 5 Proz. Ozongehalt kann man alle Reaktionen des Ozons ausführen. Noch bessere Ausbeuten erhält man bei der Elektrolyse von wässriger Flußsäure.

Verengert man die Platinanode zu einem feinen, in die äußere Wand eines Glasrohres eingesetzten schmalen Streifen und kühlt diese auf -14° , so kann man aus eiskalter verdünnter Schwefelsäure den Sauerstoff mit einem Gehalt an Ozon gleich 28 Gew.-Proz. entwickeln (Franz Fischer).

Bis zu 12 Proz. Ozon im Sauerstoff gelangte H. v. Wartenberg, indem er aus verdünnter Schwefelsäure durch Gleichstrom in einem als Anode dienenden gekühlten Platinrohr Sauerstoff entwickelte und über den Gleichstrom einen Wechselstrom lagerte.

Am längsten bekannt ist die Bildung von Ozon unter der Einwirkung elektrischer Entladungen auf Luft oder Sauerstoff. Schlägt z. B. der Funkenstrom eines größeren Induktoriums durch Luft, so riecht man alsbald Ozon, und wenn man durch Gegenüberstellung einer spitzen- und einer scheibenförmigen Elektrode der Entladung die Form des Glühlichtes gibt, so steigt der Gehalt an Ozon bis auf mehrere Prozente.

Darstellung. Weitaus am besten erreicht man die Ozonisierung des Sauerstoffs, wie ziemlich allgemein die Aktivierung von Gasgemischen, mittels der sogenannten stillen elektrischen Entladung, wie sie zuerst Siemens (1858) und dann Kolbe anwandten.

Hierzu belegt man ein doppelwandiges Glasrohr außen und innen mit Stanniol, verbindet die beiden Belege mit den Enden eines Induktoriums und leitet durch den Zwischenraum der beiden Glasrohre das Gas. Neuerdings ersetzt man die Stanniolbelege durch Umgebung des äußeren Rohres mit Wasser und durch Einführen eines Drahtes in das sonst leere innere Rohr (Fig 31). Das Gas, in unserem Fall der Sauerstoff, tritt in der Richtung des Pfeiles ein, geht durch den Zwischenraum der beiden Glasrohren und tritt aus dem mit Glasschliff versehenen Ende S heraus. Die Drahtenden vermitteln die Verbindung mit dem Induktorium. Durch Hintereinanderschaltung mehrerer solcher Rohren konnte C. Harries bei einer Durchgangsgeschwindigkeit des Sauerstoffs von 0,5 Liter in der Minute 10 Proz Ozon und von 0,2 bis 0,25 Liter pro Minute sogar 13 bis 14 Proz Ozon erhalten.

Ähnliche Ausbeuten erreicht man mit Hilfe der neuen Siemens-Ozonapparate, wie sie jetzt für technische Zwecke Verwendung finden.

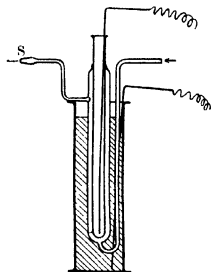
Von der aufgewendeten elektrischen Energie werden höchstens 15 Proz. zur Ozonbildung ausgenutzt, die restlichen 85 Proz. gehen als Wärme verloren.

Nach E. Warburg ist die chemische Wirkung der stillen Entladung kein elektrolytischer Vorgang, denn für ein elektrisches Elementarquantum liefert die Elektrolyse stets nur ein einwertiges Atom, die stille Entladung aber eine große und mit den Entladungsbedingungen veränderliche Zahl von abgespaltenen Atomen. Wohl aber sind stille Entladung und Bestrahlung nahe verwandt, da beide dieselben Reaktionen bewirken können. Wahrscheinlich beruht die chemische Wirkung der stillen Entladung größtenteils auf „Ionenstoß“, und es spaltet ein Gas-Ion auf seinem Weg durch das Gas eine größere Anzahl von O_2 -Molekülen, worauf die abgespaltenen O-Atome sich teilweise zu O_3 gruppieren.

Auch auf rein chemischem Wege entsteht Ozon, so beim Zerfall von Wasserstoffperoxyd, insbesondere von dessen Schwefelsäureverbindung, nämlich der Caroschen Säure (siehe bei Überschwefelsäure). Läßt man auf Bariumperoxyd konzentrierte Schwefelsäure tropfen, so entweicht, namentlich bei guter äußerer Kühlung, ozonreicher Sauerstoff. Das aus Kaliumpermanganat und konzentrierter Schwefelsäure entstehende violette Mangandioxyd, Mn_2O_7 , zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in Mangandioxyd und Sauerstoff, der so reich an Ozon ist, daß man damit Äther entzünden kann. Hierzu übergießt man in einem Schälchen etwa 3 g Kaliumpermanganat mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure und nähert dann der Oberfläche ein mit Äther getränktes Asbestbündel, worauf alsbald Entflammung erfolgt.

Auch der aus Kaliumchlorat und Braunstein entwickelte Sauerstoff enthält durch den Geruch deutlich nachweisbare Mengen Ozon.

Fig. 31.



Ozon durch stille elektrische Entladung

Wenn Phosphor, mit Wasser befeuchtet, sich an der Luft oxydiert, entsteht ebenfalls Ozon und in ähnlicher Weise bei vielen Vorgängen, wo der molekulare Sauerstoff bei niedriger Temperatur in Reaktion tritt oder wo Sauerstoff aus Verbindungen frei gemacht wird.

Eigenschaften. In Wasser ist das Ozon schwer löslich, indem bei normalem Druck und gewöhnlicher Temperatur nur 0,98 g Ozon von 1 Liter Wasser aufgenommen werden. Leichter löst sich Ozon in Eisessig oder in Tetrachlorkohlenstoff mit blauer Farbe (Franz Fischer).

Konzentriertes Ozon ist schön blau gefärbt, wie man dies am besten beobachtet, wenn man den ozonreichen Sauerstoff aus der oben geschilderten Ozonröhre unter Vermeidung von Kautschukverbindungen (weil diese Ozon lebhaft verbrauchen) mittels angeschliffener Glasröhren in ein dünnwandiges Glasrohr leitet, das von außen mit flüssiger Luft gekühlt ist. Die zunächst hellblaue Flüssigkeit wird nach dem Herausnehmen aus dem Kältebad zusehends tiefer blau bis indigoblau, indem zunächst der leichter flüchtige Sauerstoff verdampft und das Ozon sich im Rückstand anreichert.

Das flüssige reine Ozon ist tief violettblau gefärbt, und zwar so intensiv, daß man durch eine 0,1 mm dicke Schicht hindurch den Faden einer hellleuchtenden Glühlampe nicht mehr sehen kann. Festes Ozon ist eine schwarze Masse von violettblauem Glanz. Die Lösung von Sauerstoff im flüssigen Ozon ist violett, die Lösung von Ozon in flüssigem Sauerstoff ist lichtblau gefärbt (E. H. Riesenfeld).

In dem äußerst charakteristischen Absorptionsspektrum des Ozons treten besonders zwei Bänder auf von den Wellenlängen 609,5 und 577,0, die zu beiden Seiten der gelben Natriumdoppellinie liegen.

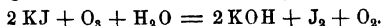
Schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen, zerfällt das Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff: $2\text{O}_3 = 3\text{O}_2 + 70 \text{ Cal.}$, d. h. für 96 g Ozon werden 70 große Calorien entwickelt. Deshalb explodiert konzentriertes Ozon, wie es bei dem vorstehenden Versuch nach Verdampfung des Sauerstoffs schließlich sich in der Glasröhre ansammelt, bei raschem Erwärmen oder in Berührung mit einem terpentinbefeuhten Holzspan oder mit Spuren von Äther mit größter Gewalt unter Zertrümmerung des Glases.

Aus der mit dieser Zersetzung verbundenen Volumenzunahme ozonreichen Sauerstoffs hat man zuerst das Molekulargewicht des Ozons abgeleitet und diese Formel später durch Bestimmung der Dampfdichte wie auch der Diffusionsgeschwindigkeit bestätigt.

Bei gewöhnlicher Temperatur wird der Zerfall des Ozons katalytisch beschleunigt durch Alkalilösungen, wohl auch durch Wasser selbst, weshalb das in den Handel gebrachte Ozonwasser meist kein Ozon, sondern Stickoxyde enthält. Die höheren Oxyde von Mangan, Blei, Kobalt, Nickel, sowie die Oxyde von Eisen, Kupfer, Silber und auch die Platinmetalle zerstören das Ozon schnell.

In chemischer Hinsicht ist das Ozon naturgemäß das stärkste Oxydationsmittel, das wir kennen. So wird Silberblech, am besten nach vorherigem kurzen Erwärmen, von Ozon mit einer Silbersuperoxyd-

schicht bedeckt, die infolge ihrer geringen Dicke zunächst schöne bunte Interferenzfarben, meist von Rotbraun nach Stahlblau, erzeugt. Ein Quecksilbertropfen verliert in Berührung mit ozonhaltigem Sauerstoff seine Beweglichkeit, weil die Oberfläche oxydiert wird. Aus verdünnter Jodkaliumlösung wird Jod und freies Alkali gebildet:



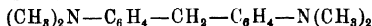
Dieses gleichzeitige Auftreten von freiem Jod und Atzkali, das man mit Starkekleister und mit rotem Lackmus nachweist, unterscheidet das Ozon von den vielen sonstigen Oxydationsmitteln, die auch Jod abscheiden können, aber dabei stets das Alkali binden, wie z. B. das Chlor: $2 \text{ KJ} + \text{Cl}_2 = 2 \text{ KCl} + \text{J}_2$. Leitet man größere Mengen Ozon ein, so wird das Jod weiterhin zu Jodsaure oxydiert, trockenes Jod zu Jodijodat

Enthalt die Jodkaliumlösung freies Alkali, so wird Ozon als Ganzes aufgenommen $\text{KJ} + \text{O}_3 = \text{KJO}_3$ unter Jodatbildung. Deshalb empfiehlt E. H. Riesenfeld zur quantitativen Ozonbestimmung einen Zusatz von Biosaure zur Jodkaliumlösung, wodurch die schädliche Alkalität zurückgedrängt und die Lösung doch nicht so sauer wird, daß die in starker saurer Lösung beobachtete Wasserstoffperoxydbildung eintreten konnte.

Chlor- oder Bromwasserstoffsäure werden zu freiem Chlor bzw. Brom oxydiert, Ammoniak zu salpetriger Säure und Salpetersäure. Alle Metalle, mit Ausnahme von Gold, Platin, Iridium, werden zu den höchsten Oxyden oxydiert, Schwefelmetalle zu Sulfaten.

Auffallenderweise wird gasförmiger Wasserstoff im Dunkeln und bei gewöhnlicher Temperatur durch Ozon innerhalb einer Stunde nicht angegriffen, wohl aber im Lichte einer Quecksilberdampflampe (F. Weigert). Wasserstoffperoxyd und Ozon zersetzen sich gegenseitig zu Wasser und Sauerstoff. Kohle wird zu Kohlensäure oxydiert.

Auf der oxydierenden Wirkung des Ozons beruhen auch die zum Nachweis dienende Braunung von Thallohydroxydpapier, die Blauung von Guajakharzinktur sowie die Rotviolettfarbung von Tetramethylbasenpapier. Dieses letztere, meist Arnolds Reagens genannt, bereitet man durch Tränken von Papier mit der alkoholischen Lösung von Tetramethyldiaminodiphenylmethan:



Eine Verwechselung mit anderen Oxydationsmitteln ist bei Arnolds Reagens gut zu vermeiden, da z. B. höhere Stickoxyde gelb, Chlor- oder Bromoxyde blau färben und Wasserstoffperoxyd nicht färbt.

Indigolösung wird zu gelbem Isatin oxydiert, wie denn Ozon ein vorzügliches Bleichungsmittel ist und deshalb namentlich zum Bleichen von Ölen, Fetten, Zellstoff, Wasche usw. verwendet wird

Das Ozon eignet sich ganz besonders gut zum Sterilisieren von Trinkwasser, da es fast alle Bakterien tötet, ohne daß dabei das Wasser durch irgend einen Fremdstoff verunreinigt wird.

Hochst charakteristisch wirkt Ozon auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe ein, indem es sich an die doppelten Bindungen $>\text{C}=\text{C}<$ anlagert zu den Ozoniden $>\text{C}-\text{C}<$, die neuerdings C. Harries näher untersucht hat



Diese Ozonide sind dicke, farblose oder hellgrüne Öle von erstickendem Geruch, die meist sehr leicht heftig explodieren. Hierauf beruht die Entzündung von Terpentinöl durch Ozon und wahrscheinlich auch die des Äthers infolge seines Gehaltes an dem ungesättigten Vinylalkohol. Weil diese Ozonide in verdünnten Lösungen kräftig oxydierend wirken, vermögen ätherische Öle, wie Lavendelöl, reines Terpentinöl, Zimtöl, nach Behandlung mit verdünntem Ozon andere Stoffe zu bleichen.

Kautschuk nimmt Ozon ganz besonders lebhaft auf, weshalb beim Arbeiten mit Ozon alle Kautschukdichtungen der Apparate zu vermeiden sind. Das Kautschukozonid liefert mit Wasser Lävulinaledehyd, worauf Harries seine erfolgreichen Forschungen über die chemische Struktur des Kautschuks gründete.

Die Struktur des Ozons ist auch heute noch nicht vollkommen geklärt, insofern, als man zwischen den Formeln I. $\text{O}=\text{O}$ und II. $\text{O}=\text{O}=\text{O}$ nicht



mit Sicherheit entscheiden kann; doch sprechen manche Gründe für II. Gegen die Annahme eines vierwertigen Sauerstoffatoms sind keine Bedenken mehr zu erheben, seitdem man in der organischen Chemie zahlreiche Oxo-niumsalze mit vierwertigem Sauerstoff aufgefunden hat. Nach Versuchen von v. Baeyer und Villiger schien es auch sicher, daß das Ozon, ähnlich wie das ihm formal entsprechende Schwefeldioxyd, Salze bildet. Diese sogenannten ozonsauren Salze entstehen z. B. beim Überleiten von Ozon über gepulvertes Ätzkali sowie über Rubidium- und Cäsiumhydroxyd als intensiv orangefarbene Pulver, die durch Wasser und Säuren sofort unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden. Man hielt sie für identisch mit den beim Verbrennen dieser Metalle an der Luft gebildeten Tetroxyden, z. B. dem dunkelgelben K_2O_4 , das man als wahres Salz des Ozons mit Kaliumoxyd ansah: $\text{K}_2(\text{O})_3$.

Aber W. Traube faßt diese letzteren neuerdings als Oxyperoxyde, $(\text{K}-\text{O}-\text{O}-\text{K}) \cdot \text{O}_3$, auf, weil durch verdünnte Schwefelsäure daraus 1 Mol O_3 neben 1 Mol H_2O_2 , also Wasserstoffperoxyd entsteht, so daß man sie nicht als Salze des Ozons bezeichnen kann.

Auch die aus Ozon und Ätzalkalien entstehenden Produkte sind keine wahren Salze des Ozons, sondern wahrscheinlich Oxyhydroxyde wie $\text{KOH} \cdot \text{O}_3$ oder $(\text{KOH})_2 \cdot \text{O}_3$. Sie geben bei der Einwirkung von Säuren kein Wasserstoffperoxyd, sondern nur molekularen Sauerstoff. Nach längerem Aufbewahren verlieren sie die orangegelbe Farbe und liefern dann bei saurer Zersetzung neben Sauerstoff auch Wasserstoffperoxyd.

Da man somit keine Salze des Ozons kennt, ist die Analogie mit dem Schwefeldioxyd nicht bewiesen, und die Formel $\text{O}=\text{O}=\text{O}$ kann zurzeit nur als wahrscheinlich richtig gelten.

Stickstoff,

Zeichen N, von Nitrogen (Salpeterbildner), im Französischen Az von Azote, Wertigkeit 2, 3, 4 und 5.

Atomgewicht 14,008 (Sauerstoff = 16), Siedepunkt $-195,7^\circ$ unter 760 mm und $-198,2^\circ$ unter 714,5 mm Druck. Kritischer Druck 35 Atm., kritische Temperatur -146° . Spezifisches Gewicht des flüssigen Stickstoffs 0,791 bei $-195,5^\circ$ und 0,86 bei -200° . Schmelzpunkt $-210,5^\circ$, spezifisches Gewicht des festen Stickstoffs 1,0265 bei $-252,5^\circ$. Gewicht von 1 Liter reinem Stickstoffgas bei 0° und 760 mm Druck = 1,2508.

Vorkommen. Der Stickstoff ist zwar auf der uns zugänglichen Erdoberfläche einschließlich des Luft- und Wassermerees relativ nur schwach, nämlich mit 0,02 Proz. vertreten, doch stehen, absolut ge-

nommen, gewaltige Vorräte dieses Elements uns zu Gebote, nämlich in der Luft, die zu $\frac{4}{5}$ ihres Volumens aus diesem Gas besteht. Ein viel kleinerer Teil findet sich gebunden im Salpeter, NO_3K bzw. NO_3Na , im Ammoniak sowie in den Eiweißarten der pflanzlichen und der tierischen Organismen. Ferner ist Stickstoff in Gestalt von Nitriden im Granit gefunden worden, und schließlich bringen die vulkanischen Ausströmungen dieses Element aus tieferen Erdschichten an die Oberfläche.

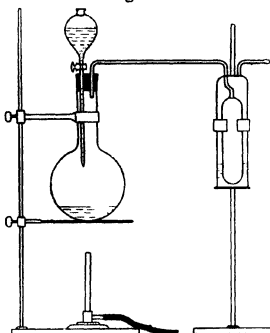
Darstellung. Entzieht man der Luft den Sauerstoff (wie dies weiter vorn schon gezeigt wurde) mittels Phosphor, Kohle, Kupfer oder anderen oxydierbaren Stoffen, so bleibt ein Gas, das die Verbrennung und auch die Atmung nicht mehr unterhalten kann und deshalb Stickgas, Stickstoff oder Azote genannt wurde

Dieser Ruckstand ist aber nicht das reine elementare Stickstoffgas, wie man bis 1894 allgemein annahm; denn Rayleigh fand, daß 1 Liter dieses Luftstickstoffs 1,2572 g, 1 Liter reiner, aus chemischen Verbindungen abgeschiedener Stickstoff aber nur 1,2508 g wiegt. Gemeinsam mit Ramsay fand er, daß dieser Unterschied auf der Anwesenheit von spezifisch schwereren Gasen, zumal Argon, beruht. Näheres hierüber siehe unter den Edelgasen

Für weitaus die meisten, zumal für alle technischen Zwecke, hindern aber diese Beimengungen die Verwendung des Stickstoffs nicht, weil sie unter keinen Umständen sich an den chemischen Reaktionen beteiligen.

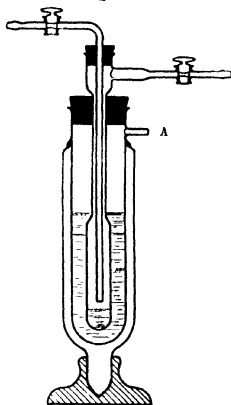
Um reinen Stickstoff darzustellen, übergießt man in einem Zweiliterkolben (Fig. 32) 70 g festes Natriumnitrit mit einer lauwarmen Lösung von 200 g Ammoniumsulfat und 5 ccm Ammoniakwasser in 600 ccm Wasser, erwärmt gelinde und wäscht das entwickelte Gas mit einer Lösung von Kaliumdichromat in 10 prozentiger Schwefelsäure.

Fig. 32.



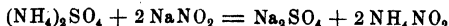
Darstellung von Stickstoff aus Natriumnitrit- und Ammoniumsulfatlösung.

Fig. 33.



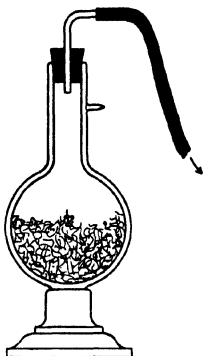
Gefäß zum Verflüssigen von Stickstoff und anderen Gasen durch äußere Kühlung mittels flüssiger Luft

Hierbei entsteht aus dem Ammoniumsulfat und dem Natriumnitrit nach der Gleichung



Natriumsulfat und Ammoniumnitrit, welch letzteres weiter sich umsetzt nach der Gleichung $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$ mit einer Geschwindigkeit,

Fig. 34.



Vorführung von festem Stickstoff.

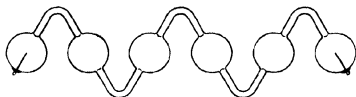
die man unter den oben gegebenen Verhältnissen mit der Temperatur ziemlich gut regulieren kann.

Zur vollständigen Überführung von Nitrit in Stickstoff muß das Ammoniumsalz in großem Überschuß vorhanden sein (W. Strecker).

Die zahlreichen anderen Möglichkeiten, den Stickstoff aus seinen Verbindungen frei zu machen, sollen erst später besprochen werden.

Um den gasförmigen Stickstoff zu verflüssigen, bedient man sich des Apparates Fig. 33. Dieser besteht aus einem doppelwandigen äußeren Glasgefäß, das mit flüssiger Luft zu etwa $\frac{2}{3}$ gefüllt wird. Dann taucht man die innere, unten etwas erweiterte Röhre ein, schließt den Stopfen und leitet zunächst zur Verdrängung der Luft durch die innere Röhre reinen Stickstoff. Weil dieser um etwa 10° niedriger siedet als die äußere flüssige Luft, kann er zunächst nicht verflüssigt werden. Wenn man aber das obere Ansatzrohr A des äußeren Glasgefäßes mit einer Vakuumpumpe verbindet,

Fig. 35.



Röhre zur Vorführung von aktivem Stickstoff.

so saugt diese über der flüssigen Luft die verdampfte Luft so schnell fort, daß infolge der beschleunigten Verdampfung die Temperatur auf etwa -220° sinkt.

Alsdann gelangt auch der Stickstoff im inneren Rohre auf die Verflüssigungstemperatur von $-195,7^\circ$ und erscheint bald als farblose Flüssigkeit. Weiterhin kann der Stickstoff zum Gefrieren gebracht werden, wenn man ihn flüssig in einem doppelwandigen Gefäß der raschen teilweisen Verdampfung unter vermindertem Druck aussetzt, wie dies aus Fig. 34 deutlich wird.

Eigenschaften. Wie ja das Vorkommen von fast 78 Vol.-Proz. Stickstoff in der Atmungsluft erweist, ist er geruch- und geschmacklos, auch farblos wie die Luft selbst. Er löst sich im Wasser weniger auf als der Sauerstoff, nämlich 18 ccm Stickstoffgas auf 1 Liter Wasser von

10°. Reichlicher als Wasser absorbiert das Blut den Stickstoff, aber nur in Gegenwart von Sauerstoff, so daß wahrscheinlich der Stickstoff durch das Oxyhamoglobin (den mit Sauerstoff gesättigten roten Blutfarbstoff) in lockerer Weise gebunden wird.

Der Stickstoff vermag aber die Atmung ebensowenig zu unterhalten wie die Verbrennung. Tiere ersticken in dem Gase, aber nicht deshalb, weil der Stickstoff schädlich wirkt, sondern weil der zum Lebensprozeß erforderliche Sauerstoff fehlt. Eine Flamme erlischt im Stickstoffgas gleichfalls wegen des Mangels an Sauerstoff.

Unter vermindertem Druck in der Hittorfschen Rohre zeigt der Stickstoff ein aus sehr zahlreichen Linien bestehendes Bandenspektrum (siehe die Spektren der Hauptgase).

Läßt man die Entladungen eines mittelgroßen Funkeninduktors durch weitere Röhren der Fig 35 hindurchgehen, so leuchtet der verdünnte Stickstoff zunächst mit rotlichvioletttem Licht. Stellt man den Strom ab, so sieht man im Dunkeln ein gelbliches Nachleuchten, das binnen 10 bis 20 Sekunden verschwindet. Nach Strutt beruht diese Erscheinung auf der Bildung einer aktiven Form von Stickstoff, indem wahrscheinlich die Gasmoleküle gespalten werden und elektrisch geladene Atome (Ionen) auftreten, die sich dann unter Lichtentwicklung wieder vereinigen.

M. Trautz nimmt an, daß der aktive Stickstoff bei tiefen Temperaturen überwiegend aus N_3 besteht, das durch Anlagerung von N-Atomen an N_2 -Moleküle zustande kommt. Das Leuchten beruht auf dem Vorgange $N_3 + N \rightarrow 2 N_2$.

Der aktive Stickstoff ist im chemischen Sinne sehr reaktionsfähig, bildet z. B. mit Quecksilber, Cadmium, Zink, Zinn und Blei Nitride, mit Äthylen und Acetylen Blausäure, mit Pentan Ammoniak und Amylen und vor allem, was später noch von Bedeutung werden wird, mit dem in derselben Weise aktivierten Sauerstoff Stickoxyd.

Nach E. Tiede, sowie nach A. Koenig wirkt eine kleine Menge Sauerstoff im Stickstoff förderlich auf die Ausbildung und Erhaltung der aktiven Form, weil durch den Sauerstoff die von den Elektroden ausgehenden Metaldämpfe oxydiert werden, die sonst den aktiven Stickstoff unter Nitridbildung verbrauchen.

Auch reiner Sauerstoff zeigt ein allerdings nur sehr kurzwahrendes, blaugrünes Nachleuchten.

Über die mögliche Zerlegung des Stickstoffatoms siehe im Schlußkapitel V.

Der gasförmige Stickstoff ist, wie schon aus seiner Darstellung als Rückstand der Luft bei den Prozessen der Verbrennung und der Atmung folgt, eine chemisch sehr träge Substanz, die wir im Laboratorium bei gewöhnlicher Temperatur und ohne Aufbietung von elektrischer Energie mit keinem Elemente verbinden können. Wohl aber können niedere Organismen, die sich in den Wurzelknöllchen von Leguminosen, wie Lathyrus, Lupinus, Serradella, befinden, nach den grundlegenden Arbeiten von Hellriegel den Stickstoff der Luft assimilieren, d. h. sie vermögen ihn in organische Stickstoffverbindungen überzuführen. Deshalb pflanzt man auf Sandboden, die keine Stickstoffverbindungen enthalten, zunächst Lupinen und verwendet sie nach beendetem Wachstum durch Unterpfügen als stickstoffhaltigen Dünger für spätere Anpflanzungen von Nutzpflanzen (Grundungung).

Die Trägheit des gasförmigen Stickstoffs beruht darauf, daß, wie sich später zeigen wird, die Gasmoleküle dieses Elementes aus 2 Atomen (N_2) bestehen, die zähe aneinander gebunden sind. Mit anderen Worten: Die Moleküle des Stickstoffs N_2 sind die beständigste und festeste Verbindung, die der Stickstoff überhaupt bildet. Um sie zu sprengen, bedarf es des Aufgebots großer Energiemengen, die entweder der Bindungsenergie anderer Elemente entnommen oder von außen her als Energie der Wärme oder der Elektrizität zugeführt werden müssen. Ist die Trennung des Stickstoffmoleküls erreicht und sind die Stickstoffatome an andere Elemente gebunden, dann zeigt sich zumeist eine außerordentliche Reaktionsfähigkeit, die die mannigfaltigsten Umsetzungen des Stickstoffs ermöglicht.

Am schnellsten und vollständigsten bringt man den gasförmigen Stickstoff bei höherer Temperatur durch die Metalle Lithium, Calcium und Magnesium in Verbindung.

Leitet man nämlich trockenen Stickstoff durch eine teilweise mit Magnesiumpulver gefüllte Glasröhre und erhitzt diese auf beginnende Glut, so geht das Pulver unter starker Wärmeentwicklung in das grünlichgelbe Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , über: $3 Mg + N_2 = Mg_3N_2$.

Die gleichzeitige Bindung von Sauerstoff und Stickstoff aus der Luft findet statt, wenn man einen kleinen hohen Porzellantiegel mit Magnesiumpulver füllt, mit einem durchlochtem Deckel bedeckt und so lange erhitzt, bis das Magnesium zu glühen beginnt. Dann stellt man die Flamme kleiner und läßt, nachdem die Glut verschwunden ist, völlig erkalten. Der Inhalt des Tiegels besteht dann oben überwiegend aus Magnesiumoxyd, während unten ziemlich reines Magnesiumnitrid sich findet.

Die Bindung von Stickstoff durch Calcium erfolgt in ganz ähnlicher Weise nach der Gleichung $3 Ca + N_2 = Ca_3N_2$.

Auch das Calciumcarbid nimmt bei hoher Temperatur, allerdings viel langsamer, den Stickstoff auf unter Bildung einer komplizierteren Verbindung, $CaCN_2$, Calciumcyanamid genannt, die später näher besprochen werden soll. Bor, Silicium sowie besonders das Titan bilden bei hoher Temperatur mit dem Stickstoff Nitride.

Aus diesen Nitriden kann man durch Umsetzung mit Wasser das Ammoniak erhalten, am einfachsten aus Calcium- oder Magnesiumnitrid, die beim Auftropfen von Wasser unter starker Erwärmung Ammoniak entwickeln, z. B. $Mg_3N_2 + 3 H_2O = 2 NH_3 + 3 MgO$.

Ammoniak, NH_3 ,

Siedepunkt $-33,5^{\circ}$ bei 760 mm, Schmelzpunkt -75 bis -77° , kritische Temperatur $+130^{\circ}$, kritischer Druck 115 Atmosphären. Spezifisches Gewicht des flüssigen Ammoniaks $= 0,8364$ bei 0° . 1 Liter Ammoniakgas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 0,771 g.

Der Name Ammoniak stammt von dem schon längst bekannten Salmiak (NH_4Cl), den man Sal ammoniacum nannte. Aus diesem wurde schon im 17. Jahrhundert mittels gelöschten Kalkes das Gas frei gemacht.

Unter *Sal ammoniacum* verstand man ursprünglich das Steinsalz aus der Oase Ammon, der Name ging irrtümlich auf den ägyptischen Salmiak über. Später kam dieses Salz als *Sal armeniacum* aus Innerasien.

Vorkommen. Bei der Verwitterung nitridhaltiger Gesteine, wie Granit und altvulkanischer Massen wird wohl in derselben Weise, wie vorhin bei Calcium- und Magnesiumnitrid angegeben worden ist, etwas Ammoniak gebildet. Auch von Vulkanen wird in geringer Menge Ammoniak exhaliert und findet sich z. B. am Vesuv in Salmiakkristallen vor.

Wahrscheinlich bildet sich ferner salpetrigsaures Ammonium in höheren Schichten der Atmosphäre aus Stickstoff und Wasserdampf unter dem Einfluß elektrischer Entladungen, doch kommen diese natürlichen Bildungsweisen gegenwärtig für den Haushalt der Natur an gebundenem Stickstoff kaum in Betracht, vielleicht aber haben sie in der Vorzeit bei der Entwicklung des organischen Lebens eine entscheidende Rolle gespielt.

Gegenwärtig bilden sich erhebliche Mengen von kohlensaurem Ammonium bei der Verwesung von pflanzlichen und tierischen Stoffen, und bis in die Mitte des vergangenen Jahrhunderts gewann man dieses Salz durch trockenes Erhitzen tierischer Abfälle, wie der volkstümliche Name Hirschhornsalz für kohlensaures Ammoniak deutlich erkennen läßt.

Der Salmiak stammte früher gleichfalls aus tierischem Abfall, nämlich aus dem Mist der Kamele und sonstigen Haustiere, der in den baumleeren Steppen Innerasiens als Feuerungsmaterial dient. Bei der unvollkommenen Verbrennung wird etwas Ammoniak entwickelt, das sich mit der aus dem Chlornatrium der salzreichen Nahrung stammenden Salzsäure zu Salmiak (NH_4Cl) verbindet und in den Rauchfangen ansetzt.

Auch faulender menschlicher und tierischer Harn diente im Mittelalter zur Ammoniakgewinnung, und neuerdings hat W. Hempel auf die ökonomische Bedeutung der ungeheuren Mengen Harnstoff, $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, hingewiesen, die gegenwärtig größtenteils ungenutzt mit den Abwässern der Städte in die Flußläufe gelangen. Auf den Rieselfeldern dient indessen dieses Ammoniak als sehr wirksamer Dünger.

Darstellung. Die heutige Technik deckt ihren Bedarf an Ammoniak zum Teil aus dem Stickstoff der Steinkohlen.

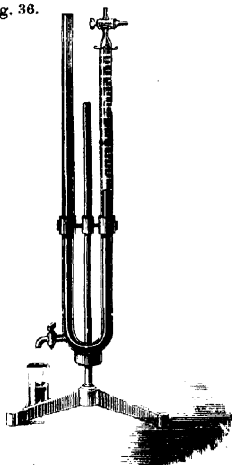
Diese enthalten 0,5 bis 1,5 Proz. organisch gebundenen Stickstoff, der bei der trockenen Destillation zur Leuchtgasgewinnung oder bei der Verkokung zur Herstellung von Huttenkoks zu etwa 25 Proz. als Ammoniak austritt, das als kohlensaures Ammonium in den vorgelegten Waschwässern sich auflöst. Ist bei der Zersetzung der Steinkohlen viel Wasserdampf zugegen, wie bei dem Mondgasprozeß, so steigt die Ausbeute an Ammoniak bedeutend, und man kann nach diesem Verfahren auch aus Torf Ammoniak gewinnen. Wegen der Flüchtigkeit des kohlen-sauren Ammoniums bringt man statt dessen das schwefelsaure Ammonium, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, in den Handel, sowohl als Düngemittel wie auch vielfach als Ausgangsmaterial für die chemische Ammoniakindustrie. In den Kokereien gewinnt man aus 100 kg trockener Steinkohlen durchschnittlich 1,2 kg schwefelsaures Ammonium. Die Weltproduktion an

diesem Salz betrug 1912 1 331 000 t (1 t = 1000 kg), wovon Deutschland 492 000 t erzeugte.

Der Aufbau des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff, die Synthese des Ammoniaks, ließ sich früher nur unvollkommen mit Hilfe elektrischer Entladungen erreichen.

Bringt man in das Fig. 36 abgebildete Eudiometer ein Gemisch von 1 Raumteil Stickstoff und 3 Raumteilen Wasserstoff über Wasser und läßt

Fig. 36.



Vorlesungseudiometer.

zwischen den oben eingeschmolzenen Drähten die Funken eines kleineren Induktors überspringen, so nimmt allmählich das Gasvolumen ab, und man findet in dem Sperrwasser deutlich nachweisbare Mengen Ammoniak. Durch die elektrischen Entladungen werden die Gasmoleküle des Stickstoffs und des Wasserstoffs gespalten und vereinigen sich dann zu Ammoniak.

Treibt man obiges Gemisch durch eine 4 mm lange Funkenstrecke, so erhält man bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,85 Liter in der Stunde bis zu 1,2 Vol.-Proz. NH_3 (E. B. Maxted).

Umgekehrt werden aber die Ammoniakmoleküle durch die elektrischen Entladungen wieder in Stickstoff und Wasserstoff gespalten, so daß die Ausbeuten nur unbefriedigend sein können. Doch läßt sich

so feststellen, daß 1 Vol. Stickstoff sich mit 3 Vol. Wasserstoff zu Ammoniak vereinigt, das in Gasform, z. B. über Quecksilber erhalten, 2 Vol. einnimmt.

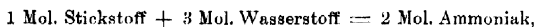
Aus dieser Volumengleichung:



können wir wie bei der Knallgasreaktion sowohl die Formel des Ammoniaks als auch die des Stickstoffmoleküls und, das Frühere bestätigend, auch die des Wasserstoffmoleküls ableiten. Denn nach der von Avogadro auf chemische Reaktionen angewandten Gastheorie sind bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in gleichen Raumteilen aller Gase gleich viel Gasteilchen: Moleküle vorhanden. Setzen wir für die Zahl der Gasteilchen oder Gasmoleküle in 1 Vol. die Zahl n , so folgt unmittelbar:



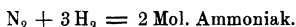
oder nach Division mit n :



d. h. bei der Bildung von 2 Mol. Ammoniak wird 1 Mol. Stickstoff in 2 Tle. gespalten; desgleichen werden 3 Mol. Wasserstoff in 2 Tle. zerlegt oder, weil 3 durch 2 nicht ungebroschen teilbar ist, muß 1 Mol. Wasserstoff in 2 Tle. spaltbar sein.

Bei keiner uns bekannten sonstigen Reaktion des gasförmigen Stickstoffs oder Wasserstoffs findet nun eine weitergehende Aufteilung statt, so daß wir allgemeiner sagen dürfen, das Stickstoffmolekül und das Wasserstoffmolekül sind erfahrungsgemäß nur in 2 Tle. und nicht weiter zerlegbar. Diese nicht weiter zerlegbaren Teile nennen wir Atome (von *ἄτομος*, unteilbar), und so gelangen wir zu dem Schluß, daß sowohl das Stickstoff- als auch das Wasserstoffmolekül in 2 At. teilbar ist. Diese Atome bezeichnen wir mit N bzw H und demgemäß die Moleküle mit N_2 bzw. H_2 .

Setzen wir diese in die vorige Gleichung ein, so folgt



Da bei den uns bekannten chemischen Umsetzungen das Gewicht der Materie erhalten bleibt, muß die Zahl der Stickstoff- und der Wasserstoffatome in den 2 Ammoniakmolekülen ebenso groß sein, als sie vorher in dem Gasgemisch war, also 2 Mol. Ammoniak enthalten 2 At. Stickstoff und 6 At. Wasserstoff, und 1 Mol. Ammoniak enthält 1 At. Stickstoff, verbunden mit 3 At. Wasserstoff. Mithin ist als Formel des Ammoniaks NH_3 zu setzen, und die Gleichung für die Synthese wird $N_2 + 3 H_2 = 2 NH_3$.

Auf etwas umständlicherem Wege läßt sich ableiten, daß dieser Vorgang bei der äußeren Temperatur von $0^\circ + 22 \text{ Cal.}$ entwickelt, und man sagt deshalb, die Bildungswärme von 1 Mol. Ammoniak aus den gasförmigen Elementen beträgt 11,0 Cal.¹⁾

Demnach drängt ein ziemlich beträchtliches Energiegefälle zur Bildung von Ammoniak, und es muß möglich sein, diesen Stoff auch ohne Zuhilfenahme elektrischer Energie aus gasförmigem Stickstoff und Wasserstoff darzustellen.

In der Tat ist es F. Haber gelungen, diese Synthese zu verwirklichen, und C. Bosch hat das Verfahren in die Technik eingeführt.

Man leitet das Gasgemisch über Kontaktmassen bei etwa 400° z. B. über kohlenstoffhaltiges Uran oder Eisenpulver (aus Eisenoxyd durch Reduktion mit Ammoniak hergestellt) oder über molybdänhaltiges Eisen und ähnliche Gemische unter einem Druck von 200 Atm. Das den Kontakt verlassende Gas enthält gegen 8 Proz. NH_3 , das man durch eingespritztes Wasser absorbiert, wogegen man den unverbrauchten Stickstoff und Wasserstoff aufs neue über den Kontakt führt.

Erklärung Für jede Temperatur des Kontaktes bei gegebenem Druck, desgleichen für jeden Druck bei gegebener Temperatur, stellt sich schließlich ein bestimmtes Gleichgewicht $N_2 + 3 H_2 \rightleftharpoons 2 NH_3$ ein,

¹⁾ Bei 503° aber 12,7 Cal. und bei 660° 13,15 Cal.

indem in gleichen Zeiten gleich viel Ammoniakmoleküle gebildet und wieder zersetzt werden (über chemisches Gleichgewicht siehe S. 54).

Nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang (siehe unter Schmelzpunkt des Wassers) erfolgt in jedem im Gleichgewicht befindlichen System unter der Einwirkung äußeren Zwanges eine Verschiebung in dem Sinne, daß hierdurch der äußere Zwang vermindert wird. Steigert man nun bei konstanter Temperatur den Druck, so wird obiges Gleichgewicht im Sinne einer Druckabnahme verschoben werden. Dies führt zu verstärkter Ammoniakbildung, weil hierbei aus 4 Vol. Gas (1 Vol. N_2 + 3 Vol. H_2) nur 2 Vol. Gas (2 Vol. NH_3) entstehen. Steigert man ferner bei konstantem Druck die Temperatur, so wird das Gleichgewicht nach der Seite der Temperaturverminderung, d. h. des Wärmeverbrauches, verschoben. Dies führt zur Spaltung von Ammoniak; denn diese verbraucht ebenso viel Wärme als die Bildung von Ammoniak entwickelt. Senkt man umgekehrt die Temperatur bei konstantem Druck, so wird vom System Wärme entwickelt, d. h. mehr Ammoniak gebildet werden, weil die Bildung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff Wärme erzeugt (siehe oben 11,0 Cal. für 1 NH_3).

Im Interesse der Ammoniakausbeute liegt es demnach, bei möglichst hohem Druck und möglichst niedriger Temperatur das Gleichgewicht herbeizuführen. Aber je niedriger die Temperatur ist, um so langsamer stellt sich das Gleichgewicht ein wegen der Trägheit der Moleküle N_2 und H_2 . Man muß also der Zeitersparnis halber bei mittlerer Temperatur arbeiten und dabei eine geringere Ausbeute an Ammoniak in Kauf nehmen.

Die im Sinne der Zeitersparnis erforderliche, hinsichtlich der Ammoniakausbeute aber nachteilige Temperatursteigerung kann man nun hier (wie in allen zu einem Gleichgewicht führenden Vorgängen) teilweise ersetzen durch die Wirkung eines geeigneten Katalysators (siehe unter Katalyse bei der Wasserbildung und später bei Platin), der, ohne das Gleichgewicht selbst zu verschieben, dessen Einstellung beschleunigt, indem er die Trägheit der Moleküle vermindert. Zu diesem Zwecke dienen die oben erwähnten Kontaktmassen.

Als Beispiel für den Einfluß von Druck und Temperatur mögen die folgenden Zahlenwerte dienen: Die Ausbeute an Ammoniak aus N_2 + 3 H_2 beträgt bei 200 Atm. und $536^\circ = 13$ Proz., bei 1000 Atm. und 536° etwa 41 Proz., bei 1000 Atm. und $607^\circ = 30$ Proz., bei 1000 Atm. und $672^\circ = 20$ Proz., bei 1000 Atm. und $740^\circ = 14$ Proz. (G. Claude).

Außerdem werden sehr große Mengen Ammoniak aus dem Stickstoff der Luft dargestellt, indem man diesen an Calciumcarbid bindet nach der Gleichung $CaC_2 + N_2 = CaCN_2 + C$, wodurch Calciumcyanamid, $CaCN_2$, entsteht, das weiterhin durch Wasser bei hoher Temperatur in kohlen-sauren Kalk und Ammoniak übergeht:



Nach dem von der Badischen Anilin- und Sodafabrik verbesserten Serpexschen Verfahren gewinnt man Ammoniak aus Aluminiumnitrid, AlN , durch Zersetzen mit Wasserdampf: $2AlN + 3H_2O = Al_2O_3 + 2NH_3$,

Diese Menge ist die kleinste, die wir im Ammoniak annehmen dürfen, und sie ist auch nicht teilbar, weil man keine kleineren Ammoniakmoleküle selbst bei hohen Temperaturen auffinden kann. Zudem ist in allen bis jetzt untersuchten Stickstoffverbindungen dieselbe Menge Stickstoff die kleinste, die wir in den betreffenden Gasmolekülen annehmen können, und deshalb dürfen wir sagen, daß sie unteilbar ist, mithin das Gewicht der unteilbaren kleinsten Stickstoffmenge, nämlich das Atomgewicht bedeutet.

Setzt man das Gewicht von einem Atom Wasserstoff nicht $= 1$, sondern, um für Sauerstoff auf das runde Atomgewicht von 16,0 zu kommen, $= 1,008$, so folgt für das Atomgewicht des Stickstoffs nicht 13,9, sondern die Zahl 14,01.

Das Ammoniakgas läßt sich, wie sein Siedepunkt $-33,5^\circ$ zeigt, verhältnismäßig leicht verflüssigen, bei $+10^\circ$ z. B. durch einen Druck von 6,3 Atm, bei $+20^\circ$ von 8,4 Atm. Man bringt deshalb das Ammoniak vielfach in eisernen Zylindern komprimiert in den Handel. Da bei der Verdampfung von 1 kg flüssigem Ammoniak bei $+10^\circ$ 308,6 Cal. gebunden werden, kann man mit Hilfe von verdampfendem Ammoniak tiefe Temperaturen, bis zu -40° , leicht erreichen und den umgebenden Stoffen große Warmemengen entziehen. Man hat hiervon in den Kältemaschinen vielfach Gebrauch gemacht, zieht aber neuerdings die flüssige Luft vor, weil sie infolge ihres viel tieferen Siedepunktes von ungefähr -187° weit tiefere Temperaturen erreichen läßt und ihre Handhabung viel einfacher ist.

Reines flüssiges Ammoniak leitet den elektrischen Strom nicht, vermag aber zahlreiche Elektrolyte zu lösen und ihnen ein beträchtliches Leitvermögen zu erteilen, wohl infolge seiner ziemlich hohen Dielektrizitätskonstanten $= 23$ (Naheres hierüber siehe bei Wasser). Die Alkalimetalle, sowie die Metalle der Erdalkalien, werden vom flüssigen Ammoniak mit intensiven Färbungen gelöst, und es sind neuerdings viele interessante Umsetzungen in diesem Lösungsmittel aufgefunden worden.

Zu den allermeisten chemischen Reaktionen bedient man sich aber nicht des freien trockenen Ammoniaks, sondern seiner wässrigen Lösung.

Das gasförmige Ammoniak wird vom Wasser außerordentlich leicht gelöst. Bei 0° nimmt 1 Vol. Wasser sein 1000 faches Volumen Ammoniakgas auf, und Eis zerschmilzt unter dem Gas sofort. Um dies zu zeigen, füllt man einen unten durch Quecksilber abgeschlossenen Glaszylinder mit Ammoniakgas und bringt dann von unten ein Stückchen Eis hinein, worauf das Quecksilber sofort emporsteigt, weil infolge der Absorption des Gases der Druck innen sinkt (Fig. 37).

Um die Geschwindigkeit zu zeigen, mit der das Ammoniakgas vom flüssigen Wasser aufgenommen wird, bedient man sich am besten der nachstehenden Versuchsanordnung (Fig. 38).

Man füllt zunächst die obere, völlig trockene Flasche mit Ammoniakgas, während das untere Gefäß noch leer ist, indem man das Ammoniak durch das seitliche Rohr einströmen und durch das mittlere Glasrohr

nach unten die Luft entweichen läßt. Weil das Ammoniak im Verhältnis 8,5 : 14,5 leichter ist als die Luft, wird diese in dem Maße unten austreten müssen, als oben sich das Ammoniak ansammelt. Wenn die Luft verdrängt ist, schließt man sowohl den Glashahn als auch die seitliche Klemmschraube und gießt in das untere Gefäß reichlich Wasser, das mit etwas Lackmus rot gefärbt ist. Öffnet man hierauf den Glashahn, so löst sich Ammoniak im Wasser, der innere Druck sinkt, und das Wasser steigt aus der oberen Öffnung des Glasrohres heraus. Dadurch wird die absorbierende Oberfläche des Wassers vergrößert und damit die Geschwindigkeit der Absorption gesteigert, so daß das Wasser wie ein Springbrunnen in das obere Gefäß hineinspritzt. War das obere

Fig. 37.

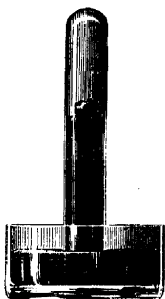


Fig. 38.

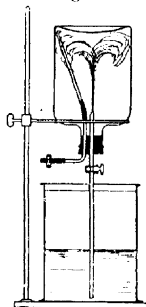
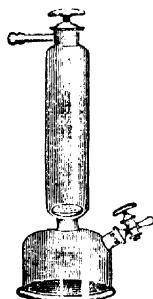


Fig. 39.



Absorption von Ammoniakgas
durch Wasser.

Gefäß luftfrei, so füllt es sich schließlich vollkommen mit der verdünnten Ammoniakwasserlösung. Diese Lösung erscheint dann blau, weil das Ammoniak den roten Lackmusfarbstoff bläut (siehe weiter unten).

Dem Gewichte nach enthält eine mit Ammoniakgas von 1 Atm. Druck gesättigte wässrige Lösung auf 1 kg Wasser bei 0° 900 g Ammoniak, bei 20° 520 g Ammoniak, bei 40° 340 g Ammoniak, bei 100° 75 g Ammoniak. Mit steigender Temperatur nimmt demnach die Löslichkeit sehr stark ab, und wenn man die Lösung nicht unter Druck hält, sondern im offenen Gefäß auf 100° erhitzt, so ist alsbald alles Ammoniak als Gas entwichen.

Hiervon macht man Gebrauch, um im Laboratorium aus der käuflichen konzentrierten wässrigen Ammoniaklösung von ungefähr 25 Proz. Ammoniakgehalt sich das Gas darzustellen. Um dieses von dem mitverflüchtigten Wasser zu befreien, trocknet man mittels gebrannten Kalkes in einem sogenannten Kalkturm (Fig. 39).

Daß auch bei Zimmertemperatur aus der wässrigen Ammoniaklösung das Ammoniak sich verflüchtigt, zeigt ohne weiteres der intensive Geruch dieser als Salmiakgeist allbekannten Lösung.

Durch die Aufnahme von Ammoniakgas dehnt, sich das Volumen der wasserigen Flüssigkeit so stark aus, daß das spezifische Gewicht der Lösung stets kleiner ist als das des reinen Wassers.

Bestimmt man nun nach den in der Physik gebräuchlichen Methoden, z. B. mittels eines Araometers, das spezifische Gewicht, so kann man an Hand der folgenden Tabelle den Gehalt der Lösung an Ammoniak feststellen.

Tabelle zur Ermittlung des prozentischen Ammoniakgehaltes wasseriger Lösungen aus dem spezifischen Gewicht bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°. Nach Lunge und Wiernik.

d_4^{15}	Proz. NH_3	d_4^{15}	Proz. NH_3	d_4^{15}	Proz. NH_3	d_4^{15}	Proz. NH_3
1,000	0,00	0,985	8,59	0,980	18,64	0,895	30,03
0,995	1,14	0,980	9,91	0,925	20,18	0,890	31,73
0,990	2,31	0,955	11,82	0,920	21,75	0,885	33,67
0,985	3,55	0,950	12,74	0,915	23,35	0,880	35,60
0,980	4,80	0,945	14,17	0,910	24,99		
0,975	6,05	0,940	15,68	0,905	26,64		
0,970	7,31	0,935	17,12	0,900	28,33		

Basische Eigenschaften der Ammoniaklösungen, Alkalien. Die wasserige Lösung von Ammoniak reagiert alkalisch, d. h. sie färbt roten Lackmus blau, gelbes Curcumapapier braun, Cochenilletinktur rotviolett und schmeckt laugenhaft. Die Bezeichnung „alkalisch“ ruht her von dem arabischen Wort al Kalja, worunter man die aus pflanzlichen Aschen ausgelaugten Salze verstand, die aus kohlensauen Alkalien (Pottasche bzw. Soda) bestehen, deren laugenhafter Geschmack seit langer Zeit bekannt ist. Auch wußte man schon vor mehr als 2000 Jahren, daß diese milden Laugen durch gebrannten und dann geloschten Kalk atzend gemacht werden, und unterschied demgemäß später milde Alkalien (z. B. Soda oder Pottasche) von atzenden oder kaustischen Alkalien (z. B. Atzkali, Ätznatron). Das Ammoniak nannte man wegen seiner Flüchtigkeit flüchtiges Alkali oder Alkali volatile im Gegensatz zu den nicht flüchtigen oder fixen Alkalien. Dieser auf der Flüchtigkeit des Ammoniaks beruhende Unterschied läßt sich am einfachsten in der Weise zeigen, daß man einen feuchten Streifen gelbes Curcumapapier mit Ammoniak, einen anderen mit Kalilauge braunt und dann beide trocknen läßt. Hierbei wird das durch Ammoniak gebraunte Stück wieder gelb, nicht aber das mit Kalilauge gebraunte.

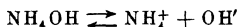
Es wird später bei den Alkalimetallen erörtert werden, daß man als Träger der alkalischen Reaktion in wasseriger Lösung die elektrisch negativ geladene Hydroxylgruppe, das Hydroxylion, OH' , annimmt, welches in der Lösung von Atzkali oder Ätznatron in Wasser durch elektrolitische Dissoziation entsteht nach dem sowohl im einen wie im anderen Sinne verlaufenden Vorgang: $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}'$ (siehe unter Wasser, Dielektrizitätskonstante und Ionenlehre).

Da nun Ammoniak in wässriger Lösung zwar schwächer, aber doch qualitativ in demselben Sinne alkalisch reagiert wie Ätzkali oder Ätznatron, müssen in dieser Lösung gleichfalls Hydroxylionen vorhanden sein, was nur möglich ist, wenn sich das Ammoniak, NH_3 , wenigstens teilweise mit dem Wasser zu NH_4OH , Ammoniumhydroxyd, verbindet, das dann in ähnlicher Weise wie Ätzkali in Ionen dissoziiert: $\text{NH}_4\text{OH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}'$.

Die Bezeichnung Ionen = Wanderer rührt davon her, daß diese elektrisch geladenen Teile im elektrischen Felde, also bei der Elektrolyse, wandern, und zwar die negativen Hydroxylionen an die Anode, die positiven Ionen an die Kathode, so daß der galvanische Strom durch diese Ionen von einem Pol zum anderen geführt wird.

Aus dem Betrag der elektrischen Leitfähigkeit kann man sowohl auf die Anzahl der die Leitfähigkeit bewirkenden Ionen als auch auf ihre Beweglichkeit schließen.

Danach sind in einer wässrigen Ammoniaklösung, die 17 g NH_3 auf 100 Liter Wasser enthält, ungefähr 4 Proz., in einer solchen mit 17 g NH_3 auf 10 Liter Wasser etwas über 1 Proz. und in einer Lösung mit 17 g NH_3 auf 1 Liter Wasser 0,3 bis 0,4 Proz. in ionisierter Form enthalten. Mit zunehmender Konzentration verschiebt sich also der Vorgang



mehr nach der Seite des nicht dissoziierten Ammoniumhydroxyds, mit abnehmender Konzentration nach der Seite der Ionenspaltung.

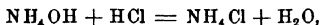
Dagegen sind die fixen Alkalien, wie Ätzkali, KOH , und Ätznatron, NaOH , bei den angegebenen Konzentrationen nahezu vollständig in die Ionen $\text{K}^+ + \text{OH}'$ bzw. $\text{Na}^+ + \text{OH}'$ gespalten.

Da nun die Hydroxylionen als die Träger der alkalischen Reaktion gelten müssen, ist ein Alkali um so stärker, je vollständiger es in Metall- und Hydroxylionen dissoziiieren kann.

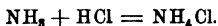
Nach dem Vorausgehenden ist also das Ammoniumhydroxyd im Vergleich zu Ätznatron oder Ätzkali ein viel schwächeres Alkali, was man auch daraus entnehmen kann, daß diese das Ammoniak aus seinen Salzen austreiben und daß Phenolphthaleïn durch äußerst verdünnte Ätzkali- oder -natronlösung, mit z. B. 56 g Ätzkali bzw. 40 g Ätznatron auf etwa 1 Million Liter Wasser, noch gerötet wird, während die dreifache Konzentration Ammoniak hierfür noch nicht ausreicht.

In Ammoniak-Wasserlösungen sind außer Ammoniumhydroxyd und seinen Ionen auch noch ungebundene NH_3 -Moleküle in großer Anzahl vorhanden, wie dies ja die durch den Geruch leicht nachweisbare Flüchtigkeit erkennen läßt.

Mit Säuren, wie etwa mit Salzsäure, gibt das Ammoniak ein Salz, z. B. den Salmiak, NH_4Cl , und zwar sowohl in wässriger Lösung als Ammoniumhydroxyd nach der Gleichung:



als auch im freien Zustande durch direkte Anlagerung:



Blast man z. B. das aus einer Flasche mit konzentrierter Ammoniaklösung aufsteigende Gas gegen die Mundung eines mit rauchender Salzsäure gefüllten Gefäßes, so bilden sich dicke weiße Nebel von Salmiakkriställchen.

Mit Schwefelsäure bildet das Ammoniak das Ammoniumsulfat, $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$, mit Salpetersäure das Ammoniumnitrat, NO_3NH_4 .

Diese Ammoniumsalze zeigen mehrfache Ähnlichkeit mit den entsprechenden Salzen der Alkalien, z. B. mit Kaliumchlorid, KCl , Kaliumsulfat, SO_4K_2 , Kaliumnitrat, NO_3K , und werden im Zusammenhange mit diesen später noch besprochen werden.

Zu unmittelbarer, d. h. nicht durch vorausgehende Lösung vermittelter Salzbildung wird das Ammoniak deshalb fähig, weil das Bindungsvermögen des Stickstoffs nach Aufnahme von drei Wasserstoffatomen noch nicht abgesättigt ist. Von dem Molekul N H_3 gehen noch Kräfte aus, die, wie wir gesehen haben, Wasser aufnehmen können zu dem allerdings wenig bestandigen NH_4OH . In Säuren ist, wie später gezeigt werden soll, der Wasserstoff beweglicher als im Wasser und deshalb sind Säuren zur Bindung an das Ammoniak besser befähigt als dieses. Der so mit Wasserstoff gesättigte Stickstoff bildet die Gruppe NH_4 , die als Ganzes, als Komplex, die Hydroxylgruppen des Wassers oder die Reste der Säuren außen annimmt. Dies drückt man durch die Komplexformel $[\text{NH}_4]\text{OH}$ bzw. $[\text{NH}_4]\text{X}$ aus, wo X den Säurerest bedeutet. Von der metallähnlichen Natur des Ammoniumkomplexes $[\text{NH}_4]$ wird im Anschluß an das Kalium später Näheres gebracht werden.

Basen. Nach der von Berzelius aufgestellten dualistischen Theorie entstehen Verbindungen, wie vor allem die Salze, durch Vereinigung eines elektrisch positiven mit einem elektrisch negativen Bestandteil. Der negative Bestandteil eines Salzes stammt von der Säure, der positive in den vorausgehenden Beispielen von einem Alkali. Weil nun in weitaus den meisten Fällen die Säuren, wenigstens bei erhöhter Temperatur, sich verflüchtigen, während der positive Bestandteil, abgesehen von Ammoniak, in der Regel hitzebeständig ist, hat man diesen auch als die Grundlage des Salzes, als dessen Basis oder Base bezeichnet.

Weiterhin versteht man unter Basen alle die Stoffe, welche als elektropositive Teile eines Salzes auftreten können.

Dieser Begriff reicht weiter als der eines Alkalis, weil außer den Alkalien noch sehr viele andere Stoffe, zumeist allerdings auch Hydroxyde oder Oxyde von Metallen, elektropositive Teile von Salzen bilden können. Z. B. ist auch das Bleioxyd, PbO , das Zinkoxyd, ZnO , oder das Eisenoxyd, Fe_2O_3 , eine Base, weil sie mit sehr vielen Säuren Salze bilden können.

Zwar zeigen diese und viele andere Basen keine alkalischen Reaktionen, können z. B. rotes Lackmuspapier nicht bläuen und gelbes Curcumapapier nicht bräunen, andere dagegen, wie Ätznatron, Ätzkali, Ätzkalk, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, wirken alkalisch; dennoch hat man für alkalische Reaktion vielfach die Bezeichnung basische Reaktion eingeführt. Man nennt auch das Ammoniak bzw. das Ammoniumhydroxyd eine Base, obwohl es weit flüchtiger ist als die Mehrzahl der daran gebundenen Säuren.

Wenn fortan von basischen Eigenschaften einer Substanz die Rede sein wird, so soll damit die Fähigkeit bezeichnet werden, mit Säuren Salze zu bilden, und unter stark basischer Reaktion bzw. schwach basischer Reaktion wird die verschieden starke Alkalität zu verstehen sein.

Nachweis von Ammoniak. Außer mit Säuren verbindet sich das Ammoniak mit einer großen Zahl von Salzen, wie bei den Verbindungen mit Kobalt und Nickel noch ausführlich besprochen werden soll. Besonders auffallend ist die blaue Färbung, die eintritt, wenn man zu einer wässrigen Ammoniaklösung etwas Kupfervitriol gibt. Es bildet sich dann eine auch im kristallisierten Zustande bekannte intensiv blaue Verbindung: $\text{CuSO}_4 \cdot 4 \text{NH}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$.

Quecksilberchloridlösung liefert mit Ammoniak eine charakteristische weiße Fällung, den weißen Präzipitat, NH_2HgCl .

Am schärfsten gelingt der Nachweis von Ammoniak mit dem Nesslerischen Reagens. Um dieses herzustellen, gibt man zu einer Quecksilberchloridlösung so lange 5proz. Jodkaliumlösung, bis der anfangs ausfallende Niederschlag von Quecksilberjodid, HgJ_2 , sich größtenteils wieder gelöst hat. Es entsteht dabei ein Komplexsalz, $[\text{HgJ}_4]\text{K}_2$, das nach Zusatz von Kalilauge das fertige Reagens bildet.

Gibt man nun in einem großen Becherglas zu 1 Liter Wasser einen Tropfen verdünnter Ammoniaklösung und dann 5 ccm Nesslerisches Reagens, so tritt eine starke orange- bis rötlichbraune Trübung auf, die von einem Oxyquecksilberammoniumjodid, $\text{OHg}_2\text{NH}_2\text{J}$, herrührt.

So weist man noch Spuren von Ammoniak im Trinkwasser nach, was deshalb von Wichtigkeit ist, weil man daraus schließen kann, daß solches Wasser durch Bodenschichten gedungen ist, die zerfallende organische Stoffe enthalten, was immerhin die Vermutung rechtfertigt, daß fäulnisregende Bakterien, unter Umständen solche von pathogener Natur, zugegen sind. In solchen Fällen ist dann die besondere bakteriologische Untersuchung des Trinkwassers angezeigt.

Nach diesen Reaktionen erweist sich der Wasserstoff des Ammoniaks als ersetzbar durch Quecksilber, und wir werden noch viele ähnliche Fälle kennenlernen.

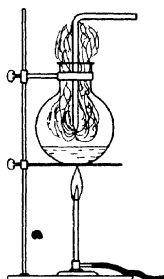
Zum Verständnis der fortan öfters gebrauchten Bezeichnungen sei hier betont, daß man die nach dem Ersatz von einem Atom Wasserstoff verbleibende Gruppe $-\text{NH}_2$ die Amidogruppe nennt. Ist auch das zweite Wasserstoffatom ersetzt, so spricht man von einer Imidogruppe

$\equiv\text{NH}$, und sind schließlich alle drei Wasserstoffatome durch andere Atome oder Reste ersetzt, so haben wir ein Nitril $\equiv\text{N}$ vor uns.

Weil das Ammoniak Wasserstoff enthält, ist es brennbar, wenn auch nicht in der Weise, daß eine Ammoniak-Luftflamme unter allen Umständen weiterbrennt.

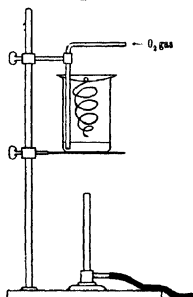
Leitet man z. B. in die Leuchtgasflamme eines Bunsenbrenners, am besten durch die untere, sonst der Regulierung des Luftzutritts dienende Öffnung Ammoniakgas, so dehnt sich die Flamme bedeutend aus und nimmt eine für das verbrennende Ammoniak charakteristische gelbe Farbe an. Sperrt man die Leuchtgaszufuhr ab, so brennt das Ammoniak nicht weiter. Wenn man aber Luft mit 16 bis 25 Vol.-Proz. Ammoniak mischt, so erfolgt in geräumigen Gefäßen nach Zündung mit

Fig 40



Verbrennung von Ammoniakgas
durch Sauerstoff

Fig 41



Verbrennung von Ammoniak
durch Sauerstoffgas am Platindrahtkontakt

einer Flamme starke Verpuffung. In engeren Röhren, wie z. B. in der Bunteburette, kommt keine Verpuffung, wohl aber eine fortschreitende Verbrennung zustande, und zwar innerhalb der Grenzen von 19 bis 25 Proz. Ammoniak.

Ersetzt man die Luft durch reinen Sauerstoff, so tritt natürlich die Verbrennung des Ammoniaks viel leichter und viel heftiger auf.

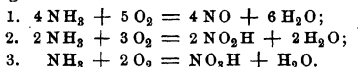
Man zeigt dies am besten in der Weise (Fig 40), daß man in einem Rundkolben von 2 Liter Inhalt mit kurzem Rohr und weiter Öffnung 200 ccm konzentriertes Ammoniakwasser erhitzt. Dann führt man durch ein Metallrohr (am besten ein solches mit platinierter Spitze) Sauerstoffgas an die obere Öffnung, entzündet mit einem Bunsenbrenner und führt danach das Rohr in das Innere des Kolbens. Alsdann brennt mit fauchendem Geräusch eine gelbe Stichflamme der Sauerstoff brennt im Ammoniakgas. Erhöht man die Sauerstoffzufuhr oder zündet man erst an, nachdem der Sauerstoff sich schon mit dem Ammoniakgas gemischt hat, so treten Verpuffungen ein. Vermindert man den Sauerstoffstrom, so brennt die gelbe Flamme teilweise aus der Öffnung heraus.

Wie wir beim Wasserstoff gesehen haben, läßt sich dieser an der Luft entzünden durch den Kontakt mit Platinschwamm. In ähnlicher Weise erleichtert das Platin auch die Verbrennung von Ammoniak durch Luft oder durch reinen Sauerstoff.

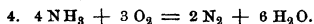
Man leitet hierzu einen Luftstrom durch eine Flasche mit konzentriertem Ammoniakwasser von gewöhnlicher Temperatur und weiterhin durch ein 1,5 bis 2 cm weites Glasrohr, in dessen Mitte sich ein lockerer Pfropfen von platinisiertem Asbest befindet, und erhitzt diesen von außen mit einem Bunsenbrenner; der Asbest glüht bald auf, und es tritt in der Regel eine gelbe Flamme aus dem Asbest heraus. Erwärmt man aber schwächer, so unterbleibt diese Feuererscheinung, und es entweichen weiße Nebel von salpetrigsaurem Ammoniak, NO_2NH_4 , und salpetersaurem Ammoniak, NO_3NH_4 , aus dem offenen Rohrende.

Bringt man in ein kleineres Becherglas (Fig. 41) von etwa 200 ccm Inhalt 30 ccm konzentriertes Ammoniakwasser, erwärmt dieses gelinde, läßt durch das Glasrohr einen mäßig raschen Sauerstoffstrom zutreten und hängt dann in das Glas eine Spirale aus dünnstem Platindraht, die man direkt zuvor in einer Flamme erhitzt hat, so glüht die Spirale lange Zeit weiter, und es treten gleichfalls deutliche Nebel von salpetrigsaurem Ammoniak auf. Steigert man sowohl die Ammoniakentwicklung als auch den Sauerstoffstrom, so geht diese langsame Verbrennung meist unter lebhafter Verpuffung in die gelbe Flamme über, die wir vorhin im Kolben beobachteten.

Je nach der Temperatur entstehen aus Ammoniak und Sauerstoff verschiedene Oxydationsprodukte, nämlich bei 500 bis 700° überwiegend Stickoxyd, salpetrige Säure und Salpetersäure, die sich dann beim Abkühlen mit dem überschüssigen Ammoniak zu den vorerwähnten Salzen verbinden. Dabei gelten die Gleichungen:



Oberhalb 750° überwiegt, mit der Temperatur zunehmend, die Reaktion:



Die Bildung von Stickoxyden, insbesondere von NO nach 1., hat außerordentlich hohe technische Bedeutung erlangt, weil man aus dem Stickoxyd NO mittels Luft und Wasser die Salpetersäure in glatter Reaktion darstellen kann, wie sich später zeigen wird.

Die Höchster Farbenfabriken, die Badische Anilin- und Sodafabrik, der österreichische Verein für chemische Industrie in Aussig und viele andere technische Unternehmungen stellten im Jahre 1916 auf diesem Wege monatlich über 30000 t Salpetersäure dar. Um die für die Salpetersäuregewinnung vorteilhaften Reaktionen 1 mit 3 gegenüber der schädlichen 4 zu fördern, ist ein Überschuß an Sauerstoff günstig, aber die Verwendung von reinem Sauerstoff ist nicht zulässig, weil dann die Temperatur so hoch steigt, daß Verpuffung nach 4 erfolgt. Deshalb wird Luft verwendet, die aber, um den nach 1 mit 3 erforderlichen Sauerstoffüberschuß bieten zu können, höchstens $\frac{1}{8}$ ihres Volumens Ammoniak enthalten darf. Bei Verwendung eines Gemisches aus 8 Vol.-Proz. NH_3 und 92 Vol.-Proz. feuchter Luft können bis zu 95 Proz. des Ammoniaks in Stickoxyd übergeführt werden.

Die Überführung von Stickoxyd NO in Salpetersäure wird später besprochen werden, da sie die Kenntnis der einzelnen Stickoxyde voraussetzt.

Nach B. Neumann erhält man als maximale Ausbeuten an Salpetersäure: mit Platinkontakt bei $500^\circ = 96$ Proz., mit Eisenoxydkontakt bei $670^\circ = 90$ Proz., mit Eisenoxyd + Wismutoxydkontakt bei $600^\circ = 95$ Proz.

Auch durch den bei der Elektrolyse alkalischer Lösungen an der Anode auftretenden Sauerstoff kann man, besonders in Gegenwart von Silberoxyd, wässriges Ammoniak weitgehend zu salpetrigsaurem und salpetersaurem Salz oxydieren; desgleichen führt die anodische Oxydation ammoniakalischer Lösungen von kohlensaurem Ammonium über verschiedene Zwischenprodukte (Hydroxylamin, Ammonnitrit) hinweg schließlich zu salpetersaurem Ammonium (G. Oesterheld).

Wasserstoffperoxyd wirkt auf Ammoniak in ähnlichem Sinne oxydierend. Bei Wasserausschluß erhält man zunächst ein sehr zersetzliches, in regulären Würfeln kristallisierbares Salz von der Formel $\text{H}_2\text{O}_2\text{N}_2\text{H}_4$.

Salpetersäure, NO_3H ,

Siedepunkt 86° unter 760 mm Druck, Schmelzpunkt $-41,3^\circ$, spezifisches Gewicht 1,56 bei 0° .

Obwohl der Stickstoff mit dem Sauerstoff auch niedrigere Oxyde, wie Stickoxydul, N_2O , Stickoxyd, NO , Stickdioxid, NO_2 , Salpetrigsaureanhydrid, N_2O_3 , bildet, beginnen wir doch mit dem höchsten Oxydationsprodukt, nämlich der Salpetersäure, und zwar nicht nur deswegen, weil diese weitaus das wichtigste unter den Oxyden des Stickstoffs ist, sondern vielmehr deshalb, weil sie auch dem Laien wenigstens dem Namen nach bekannt ist und das Studium der niederen Oxyde die Salpetersäure vielfach voraussetzt.

Zudem kommen die Salze der Salpetersäure, die Nitrate, fertig gebildet in der Natur vor, und sie bildeten bis in die neueste Zeit hinein das alleinige Ausgangsmaterial für die Darstellung aller Stickoxyde.

Vorkommen. In geringer Menge findet sich salpetersaures Ammonium neben salpetrigsaurem Ammonium in den atmosphärischen Niederschlägen, wohl als Produkt der Einwirkung elektrischer Entladungen auf feuchte Luft. Weit ausgiebiger ist die Bildung von Nitraten bei der Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen im Boden in Gegenwart von starken Basen, wie Kali, Natron, Kalk oder Magnesia, bei möglichst ungehindertem Luftzutritt, wie besonders in lockerem, sandigem Boden. Hier findet die Übertragung des Luftsauerstoffs auf das Ammoniak oder auf die ammoniakartigen organischen Verbindungen durch salpeterbildende Bakterien, die langsame Verbrennung des Ammoniaks, allenthalben an der Erdoberfläche statt, so daß man in jedem Ackerboden salpetersaure Salze nachweisen kann. Zur Anhaufung größerer Mengen ist aber neben den obigen Voraussetzungen ein trockenes, warmes Klima erforderlich, damit der entstandene Salpeter nicht vom Regen ausgewaschen wird. Auch gedeihen die salpeterbildenden Bakterien im warmen, trockenem Boden weit besser, und so finden wir die Salpeterlager zumeist in tropischen oder subtropischen Gebieten.

Früher wurde der Salpeter als Kalisalpeter aus Ostindien und Ägypten bezogen, wo er nach der Regenzeit auf kalireichen Böden in Kriställchen sich ansetzt. Der Name Salpeter, von *Sal petrae* = Felsensalz, bringt dieses Vorkommen zum Ausdruck.

Die Bezeichnung Nitate für die Salze, sowie die pharmazeutische Benennung *Acidum nitricum* für die Salpetersäure, und die wissenschaftlichen Namen, wie Nitroverbindungen für die Abkömmlinge der Salpetersäure, stammen von dem lateinischen Wort *Nitrum*, obwohl dieses von den Römern für mancherlei Salze, z. B. auch für die Soda, gebraucht wurde. Näheres siehe bei Soda.

Die mächtigsten Salpeterlager, die vor der Einführung der künstlichen Salpetersäure, den Bedarf der ganzen Kulturwelt deckten, befinden sich in den regenlosen Teilen der Nordprovinzen von Chile: Atakama, Antofagasta und Tarapacá. Diese Lager sind mehr als 90 km lang, 3 bis 5 km breit und enthalten neben Natriumchlorid das Natriumnitrat, NaNO_3 , vielfach bis zu 75 Proz. im Boden angereichert. Nach dem Umkristallisieren kommt dieses Material als Chilesalpeter in den Handel. Das Rohsalz wird *Caliche* genannt.

Auch in Kalifornien (Death Valley, San Bernardino) finden sich reiche Lager, desgleichen in Transkaspien (Schor Kala).

Als Mauersalpeter kristallisiert öfters das Calciumnitrat an den Wänden von Viehställen aus, und man hat diese Bildungsweise in Schweden schon vor 200 Jahren verwertet und die Gewinnung von Salpeter von seiten der Landwirte betrieben.

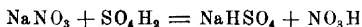
Als die französische Republik zu Ende des 18. Jahrhunderts wegen der Salpeterbeschaffung in Verlegenheit kam, hat man die natürlichen Bedingungen der Salpeterbildung nachgeahmt, indem man in den Salpeterplantagen kalkhaltige Stoffe, wie Bauschutt, auch Kalkstein selbst, mit Stroh und Reisig zu lockeren Haufen schichtete, die mit tierischen Abfällen gemengt oder mit Urin begossen wurden. Bei warmem, trockenem Wetter war nach drei bis vier Monaten die Salpeterbildung so weit vorgeschritten, daß man durch Auslaugen die Nitate gewinnen konnte.

Die Darstellung der Salpetersäure aus dem natürlichen Salpeter wurde früher (um 1300, vermutlich zuerst in Italien) so ausgeführt, daß man den Salpeter mit Kupfervitriol und Alaun erhitzte, wobei diese letzteren die Schwefelsäure abgaben, durch die dann der Salpeter zersetzt wurde. Im späteren Mittelalter verwendete man hierfür bereits die freie Schwefelsäure. Die älteren Namen für die Salpetersäure, wie *Aqua dissolutiva*, *Aqua fortis*, *Aqua acuta*, *Spiritus nitri fumans*, wurden allmählich durch die Bezeichnung *Acidum nitri* ersetzt, woraus dann die heutige pharmazeutische Benennung *Acidum nitricum* hervorging.

Die Zusammensetzung der Salpetersäure wurde 1784 bis 1786 von Priestley und Lavoisier ermittelt.

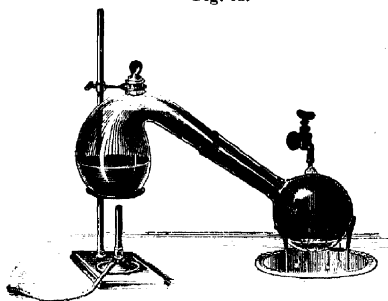
Gegenwärtig macht man die Salpetersäure aus dem Natronsalpeter (Chilesalpeter) mittels Schwefelsäure in der Weise frei, daß man auf

1 Mol Salpeter 1 Mol Schwefelsäure bei höchstens 130° wirken läßt (s. Fig. 42). Nach der Gleichung:



wird so allerdings die saure Natur der Schwefelsäure bloß zur Hälfte ausgenutzt, indem das saure Natriumsulfat, Natriumbisulfat, auch kurzweg Bisulfat genannt, hinterbleibt. Wollte man auch dieses noch zur Gewinnung eines weiteren Mols Salpetersäure ausnutzen nach der weiteren Gleichung: $\text{NaNO}_3 + \text{NaHSO}_4 = \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NO}_3\text{H}$, so müßte man, weil das Bisulfat schwächer sauer wirkt als die Schwefelsäure, höhere Temperaturen zum Austreiben der Salpetersäure anwenden, wo-

Fig. 42.



Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter.

durch diese in erheblichem Maße in niedere Oxyde und Wasser gespalten wird.

Deshalb begnügt man sich mit der Gewinnung von 1 Mol NO_3H aus 1 Mol Schwefelsäure und 1 Mol Salpeter und vermeidet den Zerfall der Salpetersäure auch noch dadurch, daß man unter vermindertem Druck die Säuredämpfe absaugt.

Um die Säure zu reinigen, wird sie nach

Zusatz des gleichen Volumens reiner Schwefelsäure nochmals unter vermindertem Druck destilliert, wobei man die zuerst übergehenden chlorhaltigen Tropfen gesondert auffängt. Diese 98- bis 99proz. Säure vom spez. Gew. 1,514 bei 15° ist aber infolge beginnenden Zerfalls immer noch schwach gelblich gefärbt. Nur durch Ausfrieren erhält man bei $-41,3^{\circ}$ schneeweiße Kristalle von völlig reiner Salpetersäure. Diese färbt sich aber schon unter 0° wieder gelblich unter Bildung von Stickoxyden, so daß man absolut reine Salpetersäure wohl niemals als Flüssigkeit anwendet.

Am Lichte färbt sich diese schnell bräunlich rotgelb und sendet rötlich braungelbe Dämpfe von Stickdioxid aus; bei 86° unter Atmosphärendruck beginnt die Säure zu sieden, wobei aber teilweiser Zerfall in Wasser und Stickoxyde eintritt, so daß im Destillat eine ungefähr 98proz. Säure erscheint. Unter vermindertem Druck von 24 mm liegt der Siedepunkt nach Erdmann bei $21,5^{\circ}$.

Konzentrierte Salpetersäure raucht an der Luft, indem ihr Dampf mit dem Wassergehalt der Luft Nebel bildet. Deshalb wird sie auch rauchende Salpetersäure genannt: Acidum nitricum fumans.

Bisweilen stellt man für besondere Zwecke, wo eine möglichst starke Oxydationswirkung gewünscht wird, die an Stickoxyden reiche rote rauchende Salpetersäure dar, indem man entweder 2 Mol Salpeter durch 1 Mol Schwefelsäure bei höherer Temperatur zersetzt, oder indem man 100 Tln. Salpeter mit 3 Tln. Stärkemehl und 100 Tln. Schwefelsäure destilliert, wobei das Stärkemehl einen Teil der Salpetersäure zu niederen Oxyden reduziert. Denselben Zweck erreicht man nach Vanino am einfachsten durch Zusatz von etwas Paraformaldehyd zu gewöhnlicher konzentrierter Salpetersäure.

Sowohl die reine rauchende als auch besonders die rote rauchende Salpetersäure wirken äußerst stark auf die verschiedensten organischen Stoffe ein, zerstören Kork und Kautschuk sofort, erzeugen auf der Haut wie auf Wolle intensiv gelbe Flecken und zerstören diese tierischen Gewebe so schnell, daß schon ein Tropfen solcher Säure genügt, um schmerzhaft Wunden hervorzurufen.

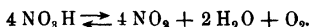
Der Gehalt einer von Stickoxyden ziemlich freien Salpetersäure kann mittels eines Aräometers aus dem spez. Gew. d_4^{15} , d. h. bei 15°, bezogen auf Wasser von 4°, an Hand der folgenden Tabelle abgeleitet werden.

Tabelle von Lunge und Rey.

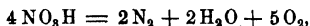
d_4^{15}	Proz. NO_3H	d_4^{15}	Proz. NO_3H	d_4^{15}	Proz. NO_3H
1,0051	1,06	1,2470	89,37	1,4404	74,79
1,0290	5,35	1,2737	48,47	1,4593	79,78
1,0554	9,85	1,3057	48,88	1,4722	83,55
1,0798	18,94	1,3299	52,35	1,4857	87,93
1,1065	18,16	1,3545	58,80	1,4949	91,58
1,1425	23,71	1,3754	60,37	1,5037	95,90
1,1609	26,52	1,3951	64,27	1,5086	97,76
1,1958	31,68	1,4127	68,15	1,5187	98,86
1,2169	34,81	1,4327	72,88	1,5204	99,70

Alle Mischungen von Salpetersäure mit Wasser zeigen einen höheren Siedepunkt als die reine Säure. Wird kaum verdünnte Salpetersäure destilliert, so geht zunächst stärkere Säure über, und erst bei höherer Temperatur folgt dann eine wasserreichere. Wird dagegen eine stärker verdünnte, z. B. eine 20 proz. Salpetersäure destilliert, so geht zuerst fast nur Wasser über, und der Siedepunkt steigt, bis bei 120,5° eine 68proz. Salpetersäure übergeht. Diese Säure vom spez. Gew. 1,41 bei 15° ist die nichtrauchende, im anorganischen Laboratorium zumeist gebrauchte Form. Sie läßt sich durch einfache Destillation ohne Zusatz wasserentziehender Mittel nicht konzentrieren und enthält alles Wasser gebunden, so daß dieses keine Reaktion mehr gegen Stickdioxid zeigt, worauf noch zurückzukommen ist.

Im Licht und auch beim Destillieren wird die wasserfreie Salpetersäure teilweise in das rotbraune Stickdioxid, Wasser und Sauerstoff gespalten nach der Gleichung:



Im Dunkeln bei Zimmertemperatur geht diese Spaltung größtenteils wieder zurück. Laßt man aber die Dämpfe der Saure durch ein auf Rotglut erhitztes, mit porösen Tonscherben oder Bimssteinstücken gefülltes Rohr streichen, so findet vollkommener Zerfall statt.



der nicht mehr von selbst zurückgeht.

Man hat auf diese Weise die Zusammensetzung der Salpetersäure zu 22,22 Proz. Stickstoff, 76,18 Proz. Sauerstoff, 1,60 Proz. Wasserstoff ermittelt. Dividiert man diese Zahlen durch die bekannten Atomgewichte, so ergibt sich $22,22 : 14 = 1,6$, $76,18 : 16 = 4,8$, $1,60 : 1 = 1,6$. Es sind demnach diese Elemente im Atomverhältnis $1,6 : 4,8 : 1,6 = 1 : 3 : 1$ in der Salpetersäure enthalten, und so gelangt man zu der empirischen Formel NO_3H .

Um entscheiden zu können, ob man der Salpetersäure diese Formel oder ein Vielfaches hiervon, wie etwa $\text{N}_2\text{O}_6\text{H}_2$, zuschreiben soll, muß man das Molekulargewicht kennen.

Dieses läßt sich unter Berücksichtigung des teilweisen Zerfalls der Saure beim Verdampfen aus der Dampfdichte (siehe bei Ammoniak) nur annähernd ermitteln, genauer aber kann man das Molekulargewicht von Methylnitrat, NO_3CH_3 , oder von Äthylnitrat, $\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$, bestimmen, und so hat man gefunden, daß für die Moleküle der Salpetersäure nur die einfache Formel NO_3H anzunehmen ist.

Wie hier, so ermittelt man die Molekularformel in all den zahlreichen Fällen, wo man eine Verbindung nicht einfach direkt aus den gasförmigen Elementen aufbauen, sondern nur die prozentische Zusammensetzung und das Molekulargewicht bestimmen kann.

Obwohl nun der vollständige Zerfall der Salpetersäure in Stickstoff, Sauerstoff und Wasser Wärme verbraucht, nämlich für 1 Mol = 63 g Salpetersäure 13 Cal. (der Zerfall $2 \text{NO}_3\text{H} = \text{N}_2 + 3 \text{O}_2 + \text{H}_2$ würde 83,2 Cal. erfordern), wirkt die Salpetersäure doch als sehr energisches Oxydationsmittel, weil die Bildungswärme der Oxydationsprodukte den zur Spaltung der Salpetersäure nötigen Energieverbrauch in weitaus den meisten Fällen um ein Vielfaches übertrifft.

Taucht man z. B. einen brennenden Holzspan in kochende rauchende Salpetersäure, so wird er unter heller Feuererscheinung energisch verbrannt. Auch glühende Kohlenstückchen, in rauchende Salpetersäure geworfen, verbrennen sehr lebhaft. Vielfach tritt auch Selbstentzündung ein, wenn hochkonzentrierte Saure auf brennbare Stoffe, wie z. B. Holzspane, gelangt.

So ereignen sich öfters bedauerliche Unglücksfälle, wenn ein Glasballon mit solcher Saure springt und diese auf das Holz des Bodens ausläuft, der dann alsbald entzündet, wobei auch die massenhaft auftretenden Stickoxyde tödlich verlaufende Lungenaffektionen hervorrufen.

Gefahrlos läßt sich die entzündende und verbrennende Wirkung der Saure zeigen, wenn man in ein Schälchen rote rauchende Salpeter-

säure gibt und diese mit einem terpentinölgetränkten, an einem Glasstab aufgewickelten Asbestlappen berührt. Meistens entflammt dieser, und aus dem Schälchen dringen massenhaft rotbraune Dämpfe hervor.

Auf dieser verbrennenden Wirkung der Salpetersäure beruht die Mehrzahl unserer Schieß- und Sprengstoffe, die in einem besonderen Kapitel dieses Buches besprochen werden sollen.

Auch die meisten Metalle werden von Salpetersäure energisch oxydiert und dann weiterhin in Nitate verwandelt. So lösen sich Kupfer, Zink, Blei, Quecksilber, Silber in einigermaßen stärkerer Säure (von etwa 60 Proz. Gehalt) auf, wobei die meist in der Salpetersäure enthaltenen geringen Mengen von salpetriger Säure die Reaktion einleiten. Gold, Platin und Iridium werden nicht angegriffen, und weil man so das Silber vom Gold leicht unterscheiden und trennen kann, nennt man die Salpetersäure, zumal die 40- bis 60 proz., Scheidewasser.

Auffallenderweise werden aber sonst leicht oxydierbare Metalle, wie Eisen und Zinn, von hochkonzentrierter Salpetersäure nicht angegriffen.

Bringt man z. B. in einem Kelchglas reinen Eisendraht (Blumendraht) oder granuliertes Zinn mit der rauchenden Säure zusammen, so erfolgt keine Einwirkung. Gibt man aber etwas Wasser hinzu, so wird unter stürmischer Reaktion und Austritt von rotbraunen Dämpfen das Eisen sofort gelöst, und das Zinn in ein weißes unlösliches Pulver von Metazinnsäure verwandelt.

Wahrscheinlich beruht diese Passivität, die außer Eisen und Zinn namentlich auch das Chrom zeigt, auf der Bildung einer Sauerstoffschicht, indem der auch sonst aus der rauchenden Salpetersäure leicht austretende Sauerstoff von der Oberfläche des Metalls adsorbiert wird. Dadurch wird das Metall gegen die Berührung mit der Säure abgeschlossen und so vor deren Angriff geschützt. Tritt dann Wasser hinzu, so wird der Sauerstoff von den niederen Oxyden des Stickstoffs, die sich in jeder konzentrierten Salpetersäure finden, aufgenommen, und damit die Oberfläche des Metalls bloßgelegt, worauf die Reaktion einsetzt.

Die Passivität des Eisens gegen die hochkonzentrierte Säure ist technisch von größter Bedeutung, denn sie gestattet die Verwendung eiserner Retorten für die Darstellung aus Salpeter und konzentrierter Schwefelsäure. Da auch eine Mischung von konzentrierter Salpeter- und Schwefelsäure, die Nitriersäure, Eisen nicht angreift, wird sie in eisernen Bassinwagen oder eisernen Fässern versendet.

Diese Mischsäure dient in der organischen Industrie in ausgedehntem Maße zum Nitrieren, d. h. zur Einführung der Nitrogruppe — NO_2 an Stelle von Wasserstoff. So wird z. B. Cellulose von der analytischen Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5$ in die Nitrocellulose oder Schießbaumwolle, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{NO}_2)_3$, das Glycerin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3$, in Nitroglycerin, $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_3(\text{NO}_2)_3$, den wirksamen Bestandteil des Dynamits, das Phenol, C_6OH_6 , in Trinitrophenol oder Pikrinsäure, $\text{C}_6\text{OH}_3(\text{NO}_2)_3$, das Benzol, C_6H_6 , in Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, und weiterhin in Dinitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)_2$, das Toluol in Trinitrotoluol übergeführt. Damit sind aber die Verwendungsmöglichkeiten der Salpetersäure keineswegs erschöpft, und wir werden noch viele andere kennenlernen.

Die Produktion an Salpetersäure in allen Industriestaaten betrug schon vor dem Kriege gegen 200 000 t jährlich, ist aber infolge des enormen Verbrauchs für die Munitionsherstellung allein in Deutschland zeitweilig schon auf mehr als das Doppelte dieser Menge gestiegen.

Über die Verfahren, nach denen dieser Bedarf gedeckt wird, kann erst weiter unten einiges allgemeiner Bekannte mitgeteilt werden.

Zum Nachweis der Salpetersäure dienen die Blaufärbung mit Diphenylamin in konzentrierter Schwefelsäure, die Rotfärbung von Brucin unter derselben Bedingung, die Braunfärbung von Eisenvitriolschwefelsäure (siehe unter Stickoxyd), die oxydative Entfärbung von Indigoschwefelsäure auch in verdünnter Lösung beim Erwärmen, die Fällung mit Nitronsulfat¹⁾ als unlösliches Nitronnitrat, sowie die Reduktion zu Ammoniak mit Aluminiumgrieß oder besser mit einer Aluminium-Kupfer-Zinklegierung (Devardasche Legierung) in alkalischer Lösung.

Nachdem wir in der Salpetersäure einen Vertreter der Säuren kennengelernt haben, erscheint es geboten, hier den Begriff „Säure“ kurz zu erläutern.

Säuren, Salze. Seit uralter Zeit muß die Wirkung von Säuren auf den Geschmackssinn bekannt gewesen sein von mancherlei Früchten, unter denen insbesondere die Zitrone reichliche Mengen freier Säure enthält. Auch in den Blättern und Stengeln verschiedener weit verbreiteter Pflanzen kommt eine sehr stark sauer schmeckende Substanz, das Kaliumtetraoxalat, vor, woraus die Namen Sauerklee (*Oxalis acetosella*) und Sauerampfer (*Rumex acetosa*) stammen. Als freie Säure lernte man schon frühzeitig die Essigsäure durch weitere Gärung des Weines darstellen, und in der Bibel finden sich mehrfach Stellen, die beweisen, daß man sowohl die ätzende Wirkung der Essigsäure als auch ihre Neutralisierung kannte.

So lautet Vers 26, Sprüche Salomos 10: Wie der Essig den Zähnen und der Rauch den Augen tut, so tut der Faule denen, die ihn senden.

Ferner Vers 20, Sprüche Salomos 25: Wer einem bösen Herzen Lieder singet, das ist wie ein zerrissenes Kleid im Winter und Essig auf der Kreide.

Sicher hat man auch schon seit langem die Rotfärbung beobachtet, die der Essig auf dem im Altertum zu Farbezwecken gebrauchten Lackmusfarbstoff (aus Flechten, wie *Rocella tinctoria*, mittels faulendem und deshalb ammoniakalischem Harn extrahiert) hervorruft.

Diese Wirkungen: saurer Geschmack, der auf Zusatz von Kreide unter Aufbrausen verschwindet, sowie die Rotung von blauem Lackmus bilden noch heute die wesentlichsten, leicht nachweisbaren Erkennungsmerkmale der Säuren.

Außer beim Lackmus ändert sich auch die Farbe von Cochenille und zahlreichen künstlichen Farbstoffen wie Methylorange, Kongorot,

¹⁾ Das Nitron ist eine komplizierte organische Base, nämlich Diphenyl-anilodihydrotriazol, $C_{20}H_{16}N_4$, deren Sulfat, zu 81,5 g in einem Liter Wasser gelöst, als Salpetersäurereagens dient (Busch, Gutbier).

Methylrot unter dem Einfluß von Säuren, und deshalb dienen solche Mittel zum Nachweis von Säuren als Indikatoren, desgleichen zum Nachweis von Alkalien, weil diese den von Säuren bewirkten Farbumschlag rückgängig machen.

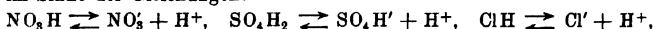
Als man später fand, daß die Säuren mit Laugen Salze bilden, erweiterte man den Begriff einer Säure dahin, daß man darunter schließlich alle Stoffe verstand, die sich mit Laugen oder Basen (siehe bei Ammoniak) verbinden. So kam es, daß man auch die Kieselerde, SiO_2 , deren Verbindungen mit Basen einen großen Teil der verbreitetsten Mineralien bilden, zu den Säuren rechnete, obwohl sie in keiner Form, auch nicht im wasserhaltigen Zustande, sauer schmeckt oder auf blauen Lackmus wirkt.

Gegenwärtig wissen wir, daß die spezifisch sauren Wirkungen, wozu neuerdings auch die Verzuckerung von Stärke und Cellulose, die Spaltung von Rohrzucker in Traubenzucker und Fruchtzucker, sowie noch manche andere hydrolysierende Eigenschaft gerechnet wird, allen ausgeprägten Säuren qualitativ gleicherweise zukommen, unabhängig von ihrer Zusammensetzung, und daß diese sauren Wirkungen öfters erst in Gegenwart von Wasser auftreten. Daraus schließt man naturgemäß auf ein in allen diesen sonst sehr verschiedenen Stoffen gemeinsames Etwas, das Träger der Säurenatur sein muß.

Vergleichen wir nun die in wässriger Lösung charakteristisch sauer wirkenden Stoffe: Salpetersäure, NO_3H , Schwefelsäure, SO_4H_2 , Salzsäure, ClH , Überchlorsäure ClO_4H , so ergibt sich, daß als gemeinsames Etwas nur der Wasserstoff angenommen werden kann. Weil dieser aber im Wasser, HOH , selbst nicht sauer wirkt, muß für die saure Reaktion des Wasserstoffs noch eine besondere Bedingung erfüllt sein. Diese Bedingung ergibt sich sofort, wenn wir bedenken, daß nach dem Vorigen der Wasserstoff von wässriger NO_3H , SO_4H_2 , ClH , ClO_4H qualitativ, z. B. auf Indikatoren gleicherweise wirkt. Da NO_3 , SO_4 , Cl , ClO_4 offenbar ganz verschiedene Teile sind, müßten sie die sauren Eigenschaften des Wasserstoffs qualitativ beeinflussen, wenn dieser als saurer Wasserstoff noch an diese Reste gebunden wäre. Das Fehlen dieses Einflusses auf die qualitative Betätigung des Wasserstoffs drängt uns zu der Annahme, daß der sauer wirkende Wasserstoff in der Lösung von den Resten NO_3 , SO_4 , Cl , ClO_4 abgetrennt, losgelöst sein müsse.

Nun sind diese wässrigen Lösungen gute Leiter für den elektrischen Strom, und bei der Elektrolyse wandert der Säurerest an die Anode, der Wasserstoff an die Kathode, woraus wir weiter schließen, daß der Säurerest negativ und der Wasserstoff positiv geladen ist. Diese elektrisch geladenen, im Stromgefälle wandernden Teile nennt man Ionen (siehe auch bei Ammoniak und bei Wasser unter elektrolytischer Dissoziation).

Die genannten Säuren sind demnach in wässriger Lösung gespalten im Sinne der Gleichungen:



aber nur in verdünnten Lösungen ziemlich vollständig, da in konzentrierten eine Annäherung an den Zustand der wasserfreien Säure NO_3H , HCl usw. stattfinden muß und wir aus der Dampfdichte wissen, daß z. B. das Molekül ClH nicht gespalten ist.

Die Ionen des Saurerestes und das Wasserstoffion sind, wie schon dargelegt worden ist, nicht als isolierte Teile in der Lösung vorhanden, sondern mittels ihrer elektrischen Ladungen an Wassermoleküle gebunden, und zwar um so weitgehender, je verdünnter die Lösung und je tiefer die Temperatur ist, und diese Bindung an die Moleküle des Lösungsmittels ermöglicht wohl erst die Dissoziation. Streng genommen mußte man den Ionen stets das Zeichen $\rightarrow n \text{H}_2\text{O}$ beifügen, was aber zu storenden Weitläufigkeiten führen würde.

Je mehr man sich mit fortschreitender Verdünnung von dem nicht-dissoziierten wasserfreien Zustande entfernt, um so weiter schreitet dieser Zerfall der Säuren in ihre Ionen fort; doch hat man nur bei mittelstarken und schwächeren Säuren einfache Proportionalität mit der Verdünnung nachweisen können.

Von verschiedenen Säuren, die in gleichen Konzentrationen vorliegen, muß nach dem Vorausgehenden diejenige die quantitativ stärkste saure Wirkung ausüben, in der die Konzentration der Wasserstoffionen den höchsten Betrag erreicht

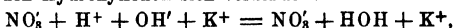
Mit anderen Worten: Eine Säure ist in wässriger Lösung um so stärker, je vollständiger sie bei gegebener Konzentration in ihre Ionen dissoziiert, oder der Grad der elektrolytischen Dissoziation bestimmt die Stärke der gelosten Säuren. Eine gleiche Überlegung, wie wir sie beim Ammoniak anstellten, führt zu dem Satze, daß auch die Stärke der in Wasser gelosten Basen vom Grade der elektrolytischen Dissoziation abhängig ist.

Die Salpetersäure steht nun mit der Schwefelsäure, Überchlorsäure und Salzsäure hinsichtlich der Dissoziation in wässriger Lösung und damit hinsichtlich der Säurestärke obenan, indem sie schon in 6 proz. Lösung fast vollständig in die Ionen NO_3^- und H^+ gespalten ist, während die Essigsäure auch in 0,6 proz. Lösung nur zu wenigen Prozenten diesen Zerfall erleidet.

Bringt man die Lösung einer Säure zu der eines Alkalis, so treffen die Wasserstoffionen mit den Hydroxyionen zusammen und bilden Wasser, und zwar, weil dieses nur außerordentlich wenig gespalten ist, so gut wie vollständig nach der Gleichung $\text{H}^+ + \text{OH}' = \text{HOH}$.

Da hierbei die eine saure oder alkalische Reaktion verursachenden Teile gebunden werden, erscheint das Produkt weder sauer noch alkalisch, sondern neutral. — Auf dieser Neutralisierung von Säuren durch Basen beruht die Salzbildung in verdünnter wässriger Lösung.

Bringt man z. B. verdünnte Salpetersäure mit verdünnter Kalilauge zusammen, so erfolgt der Vorgang zunächst nur so, daß die Wasserstoffionen mit den Hydroxyionen sich verbinden:



während das Nitration, NO_3 , und das Kaliumion, K^+ , bei hinreichender Verdünnung als solche weiterbestehen und erst beim Konzentrieren der Lösung mehr und mehr zum Salpetermolekül, NO_3K , zusammentreten, so daß Kristallisation erfolgt. Bei den Alkalien wird hiervon noch weiterhin die Rede sein.

Wenn nun auch in verdünnter wässriger Lösung die Salzbildung jedenfalls hauptsächlich in der gegenseitigen Neutralisierung von Wasserstoff- und Hydroxylionen besteht, darf man doch nicht behaupten, daß die Salzbildung unter allen Umständen durch die Ionen und nur von diesen bewirkt werde oder, wie es bisweilen geschah, so weit über das Ziel hinausschießen, daß man alle chemischen Reaktionen auf die Anwesenheit von Ionen zurückführt; denn wasserfreie Schwefelsäure verbindet sich mit wasserfreien Alkalien sowie mit Calciumoxyd oder Bariumoxyd in heftigster Reaktion unter Salzbildung, treibt aus Natriumchlorid sofort Chlorwasserstoff aus und gibt auch in wasserfreien Lösungsmitteln alle typischen Säurereaktionen. Diese beruhen aber in Übereinstimmung mit dem Vorausgehenden auf der Beweglichkeit des Säurewasserstoffs und man definiert demgemäß echte Säuren als Stoffe mit beweglichem, reaktionsfähigem, austauschbarem Wasserstoff und echte Basen, wie die Alkalien, z. B. KOH , als Stoffe mit beweglichen, zur Salzbildung unter Wasseraustritt befähigten Hydroxylgruppen (siehe bei Ammoniak).

Weil beim Übergang echter Säuren, Basen und ihrer Salze in den Ionenzustand der wässrigen Lösung keine sprunghafte Änderung des gesamten chemischen und optischen Verhaltens erfolgt, darf man annehmen, daß die elektrischen Ladungen der Ionen schon in den wasserfreien Verbindungen vorhanden sind und demnach allgemein die echten Säuren als $\text{X}'\text{H}^+$, die echten Basen als $\text{Me}^+\text{OH}'$ und die Salze als $\text{Me}^+\text{X}'$ formulieren, wobei X einen Säurerest, Me ein Metallatom bedeutet.

Diese elektrische Bindungsweise nennt man nach A. Hantzsch eine ionogene, d. h. ionenbildende, weil sie bei Wasserzutritt ohne weiteres zum Ionenzustand führt.

Dagegen wirkt die wasserfreie Salpetersäure zumal in ätherischer Lösung nicht als Säure, und sie zeigt mit ihren neutralen Estern $\text{O}_2\equiv\text{N}-\text{O}-\text{R}$ eine so weitgehende Ähnlichkeit hinsichtlich der Löslichkeit und des optischen Verhaltens, daß sie wie diese als $\text{O}_2\equiv\text{N}-\text{O}-\text{H}$ formuliert werden muß.

Hier ist das H-Atom an ein O-Atom gebunden und nicht beweglich. Erst durch Verbindung mit Wasser findet eine Umlagerung statt, durch die das H-Atom beweglich und als Säurewasserstoff reaktionsfähig wird. Mit dieser Beweglichkeit wird die Bindung des H-Atoms an ein Sauerstoffatom aufgehoben, und der Rest NO_3 wirkt als Ganzes mit negativer Ladung, was man durch die Komplexformel $[\text{NO}_3]'$ ausdrückt. Das H-Atom nimmt positive Ladung auf, und damit sind für das hydratisierte Molekül $[\text{NO}_3]'\text{H}^+$ aqua die Bedingungen gegeben zum elektrolytischen Zerfall, bei dem sowohl $[\text{NO}_3]'$ als auch H^+ mit fortschreitender

Verdünnung zunehmend vom Wasser gebunden werden und so die Ionen bilden (siehe bei Wasser). Solche Stoffe, die erst unter der Einwirkung des Wassers zu Säuren werden oder, was noch häufiger ist, erst durch starke Basen zur Salzbildung gebracht werden können, nennt A. Hantzsch Pseudosäuren, d. h. scheinbare Säuren, zum Unterschied von den echten Säuren (siehe bei Schwefelsäure und Überchlorsäure). Die wasserfreie Salpetersäure ist somit eine Pseudosäure und wird erst durch die Bindung und umlagernde Wirkung des Wassers zur echten Säure.

Salpetersäureanhydrid oder Stickstoffpentoxyd, N_2O_5 ,

Schmelzpunkt $29,5^{\circ}$, Siedepunkt (unter beginnender Zersetzung) 45° , spezifisches Gewicht 1,83,

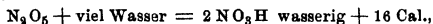
entsteht durch Oxydation von Stickstofftetroxyd, N_2O_4 , mit Ozon (Helbig), aus Silbernitrat und Chlor: $2 AgNO_3 + Cl_2 = 2 AgCl + O + N_2O_5$ (Deville) oder am bequemsten durch Entwässerung von Salpetersäure mittels Phosphorpentoxyd.

Darstellung: Die möglichst entwässerte und von Stickoxyden freie Salpetersäure (6 Tle) wird unter Eiskühlung allmählich mit Phosphorpentoxyd (7 Tle) versetzt und dann bei etwa 30° destilliert. Das in einer eingekühlten Vorlage aufgesammelte Destillat enthält zwei Schichten, von denen man die obere, leichtere, orangefarbene abtrennt und durch weitere Kühlung zum Kristallisieren bringt. Schließlich saugt man diese auf porösem Ton in einem mit Phosphorpentoxyd beschickten Exsikkator völlig trocken. Die unterhalb $+8^{\circ}$ farblosen, glänzenden rhombischen Kristalle färben sich schon bei $+20^{\circ}$ gelb, und oberhalb des Siedepunktes tritt schneller Zerfall ein in NO_2 und Sauerstoff. Infolge dieser mit dem Zerfall verbundenen Ausdehnung entwickelt das Salpetersäureanhydrid beim Aufbewahren in fest verschlossenen Gefäßen allmählich einen solchen Druck, daß diese schließlich zertrümmert werden.

Wegen seines hohen, nur sehr locker gebundenen Sauerstoffgehaltes (der Zerfall in Stickstoff und Sauerstoff erfordert fast keine Energie, die Bildungswärme der gasförmigen Verbindung ist nahezu = Null) verbrennt das Stickstoffpentoxyd Schwefel oder Phosphor auf das heftigste.

Mit konzentrierter Salpetersäure entsteht eine kristallisierbare Verbindung, $2 NO_3H + N_2O_5$, mit der in der organischen Chemie Nitrierungen erzwungen werden können, die mit Salpetersäure + Schwefelsäure nicht erreichbar sind, z. B. Trinitrobenzol aus Dinitrobenzol oder Nitramide O_3N-NHR -Verbindungen, aus Aminen und Amiden.

Mit Wasser vereinigt sich das Pentoxyd als Anhydrid der Salpetersäure sehr energisch:



wie denn allgemein die Anhydride starker Säuren sich vor denen schwacher Säuren durch große Verbindungswärme mit Wasser auszeichnen.

Stickoxydul, N_2O ,

Siedepunkt $-89,4^{\circ}$, Schmelzpunkt $-102,4^{\circ}$, spezifisches Gewicht 1,2257 beim Siedepunkt. Kritische Temperatur $+38,8^{\circ}$, kritischer Druck $77,5$ Atmosphären.

Entsteht bei der Reduktion der höheren Oxyde mittels feuchter Eisenfeile oder auch durch Zinkspane, Zinnchlorur, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure in Gegenwart von Platinschwarz, am glattesten durch

Kochen von 10 Tln. rauchender Salzsäure mit 1 Tl. Salpetersäure (spez. Gew. 1,38) und 5 Tln. kristallisiertem Zinnchlorür. Auch aus Zink und verdünnter Salpetersäure entsteht reichlich Stickoxydul neben anderen Reduktionsprodukten. Die zum Teil quantitativen Umsetzungen komplizierterer Stickstoffverbindungen, wie Hydroxylamin, Hydrazin, Stickstoffwasserstoffsäure, aus denen man mittels Nitriten Stickoxydul darstellen kann, sollen erst später besprochen werden.

Die am meisten gebräuchliche Darstellungsmethode des Stickoxyduls beruht auf der Zersetzung von Ammoniumnitrat nach der Gleichung: $\text{NH}_4\text{NO}_3 = \text{N}_2\text{O} + 2\text{H}_2\text{O} + 30\text{ Cal.}$ und wird so ausgeführt, daß man das trockene Salz in einer geräumigen Retorte mit leuchtendem Bunsenbrenner vorsichtig schmilzt und dann bis zur Gasentwicklung, die bei 170° beginnt, erhitzt. Ist die Gasentwicklung im Gange, dann entfernt man die Flamme, weil der Prozeß Wärme entwickelt und deshalb, namentlich bei größeren Mengen, längere Zeit von selbst weitergeht. Läßt die Gasentwicklung nach, dann belebt man sie wieder mit der Flamme, vermeidet aber stellenweise Überhitzung, weil diese zu einem explosionsartigen Verlauf der Zersetzung führen kann. Erhitzt man z. B. einige Kriställchen Ammoniumnitrat in einem Reagierrohr mittels eines starken Gebläsebrenners (Teclubrenner), so geht die Gasentwicklung plötzlich in eine lebhafte Verbrennung über, und es schießt aus den sich zersetzenden Teilchen eine fauchende gelbe Stichflamme hervor. Dieser Vorgang läßt sich namentlich in Gegenwart leicht verbrennbarer Stoffe bis zur Detonation steigern, und hierauf beruht, wie wir in dem Kapitel über Sprengstoffe noch zeigen wollen, die ausgedehnte Verwendung von Ammoniumnitrat in der Sprengstofftechnik.

Weil sich das Stickoxydul in Wasser reichlich löst (1 Vol. Wasser löst bei 10° 0,92, bei 15° 0,78, bei 20° 0,67 Vol.), fängt man das Gas über Kochsalzlösung oder über Kalilauge auf. Alkohol eignet sich zur Absorption des Gases bei gasanalytischen Arbeiten, indem 1 Vol. bei 18° 3 Vol. löst.

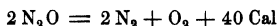
Das Stickoxydul ist ein farbloses Gas von schwachem, angenehm süßlichem Geruch und Geschmack, das, in größeren Mengen eingeatmet, einen rauschartigen Zustand hervorruft, der sich je nach dem betreffenden Individuum in Heiterkeit, Lachlust, Ideenflug bis zur Tollheit äußern kann. Weil hiermit eine Verminderung des Empfindungsvermögens verbunden ist, dient das Stickoxydul als Lachgas bisweilen bei leichteren Operationen (von Zahnärzten) als Anästhetikum, meist im Gemische mit Sauerstoffgas, um die Atmung zu unterhalten. Denn das Stickoxydul kann hierfür den Sauerstoff keineswegs ersetzen, obwohl 2 Vol. Stickoxydul so viel Sauerstoff enthalten wie 5 Vol. Luft. Aber das Stickoxydul wird in den Lungen nicht in Sauerstoff und Stickstoff gespalten, sondern als Ganzes aufgenommen.

Wohl aber unterhält das Stickoxydul die Verbrennung von Kohle, Phosphor, Magnesium, Natrium und Kalium merklich lebhafter als Luft, und ein glimmender Span entzündet sich in dem annähernd trockenen

Gase in den meisten Fällen. Wasserstoff, mit dem gleichen Volumen Stickoxydul gemischt, verpufft beim Entzünden, wobei Wasser entsteht, und das dem angewandten Stickoxydul gleiche Volumen Stickstoff hinterbleibt: $N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$; hieraus ergibt sich die Formel des Stickoxyduls.

Ebenso hinterbleibt beim Verbrennen von Natrium oder Kalium im Stickoxydul das gleiche Volumen Stickstoff. Auch Ammoniak, Kohlenoxyd, Cyan, Schwefelwasserstoff, Phosphorwasserstoff können, mit Stickoxydul gemengt, zur Verpuffung und selbst zur Explosion gebracht werden.

Das Stickoxydul ist eine endotherme Verbindung und zerfällt unter der Einwirkung elektrischer Funken oder beim Leiten durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr unter Wärmeentwicklung.



Mit Wasser vereinigt sich das Stickoxydul nur zu einem unbeständigen Hydrat $N_2O + 6 H_2O$, alkoholisches und wässriges Alkali, selbst Natronkalk bei 300° sind ohne Einwirkung. Erst bei Rotglut wirkt Ätzkali ein unter Bildung von Kalumnitrit und Ammoniak. Katalytisch, z. B. durch Nickel, aktivierter Wasserstoff reduziert glatt zu Stickstoff und Wasser ohne Bildung von Ammoniak oder Hydrazin.

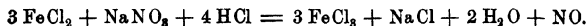
Zur qualitativen Unterscheidung vom Sauerstoff oder vom Stickoxyd dient der Nachweis, daß das Gas sich weder mit Stickoxyd noch mit Sauerstoff verbindet, während diese untereinander rotbraunes Stickdioxid, NO_2 , bilden.

Bis vor kurzem deutete man die Struktur des Stickoxyduls entsprechend einer ringförmigen Anordnung der Atome: $N \text{---} O \text{---} N$. Neuerdings zieht man die Formel $N \equiv N = O$ vor, wegen der nahen Beziehungen zur Stickstoffwasserstoffsäure (s. dort). (A. Angeli.)

Stickoxyd, NO ,

Siedepunkt $-153,6^\circ$, Schmelzpunkt -167° , kritische Temperatur $-93,5^\circ$,
kritischer Druck 71,2 Atmosphären

Im Laboratorium stellt man dieses Stickoxyd am einfachsten dar aus Kupferspanen und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 im Kippschen Apparat und leitet das im wesentlichen nach der Gleichung $3 Cu + 8 NO_3H = 3 Cu(NO_3)_2 + 4 H_2O + 2 NO$ entwickelte Gas durch Wasser und verdünnte Kalilauge; oder man kocht Salpeter mit Eisenchlorur und 20 proz. Salzsäure.

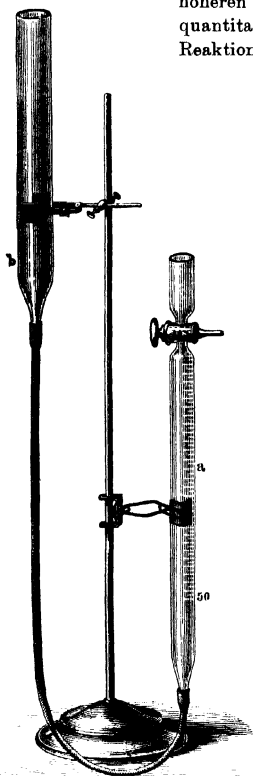
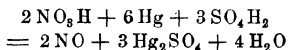


Auch beim Einleiten von Schwefeldioxid in warme verdünnte Salpetersäure vom spez. Gew. 1,15 entsteht Stickoxyd:



desgleichen beim Eintropfen einer Lösung von Ferrocyankalium und Natriumnitrit in verdünnte Essigsäure.

Völlig reines Stickoxyd entsteht beim Schütteln einer Lösung von Salpetersäure, salpetriger Säure, deren Salzen oder Estern in konzentrierter Schwefelsäure mit Quecksilber. Dieses wird dabei zu Mercurosulfat, Hg_2SO_4 , oxydiert und reduziert die höheren Stickoxyde oder ihre Verbindungen quantitativ zu Stickoxyd, NO. Auf Grund dieser Reaktion:



Lunge Nitrometer zur Salpeterbestimmung.

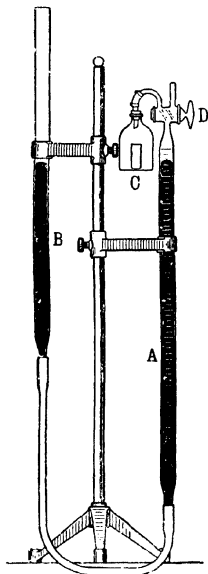


Fig. 44.

bestimmt man den Gehalt von Salpetersäure usw. nach dem von Lunge angegebenen Verfahren am einfachsten in dem Nitrometer (Fig. 43), indem man erst konzentrierte Schwefelsäure durch den Hahntrichter und

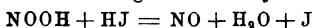
dann die betreffende Lösung in konzentrierter Schwefelsäure über das Quecksilber einfüllt und schließlich durch Schütteln den Umsatz bewirkt.

Wenn sich die Substanz nicht in der konzentrierten Schwefelsäure auflöst, wie z. B. Schießbaumwolle oder Gelatinedynamit, so bedient man sich des anderen Apparates (Fig. 44) mit einer Anhängflasche C.

In dem mit Stickstoff gefüllten doppelten Gefäße *C* bringt man zu innerst im kleinen, am Boden angeschmolzenen Gefäßchen Quecksilber unter, dann außen die Mischung von Schießbaumwolle oder dergleichen mit konzentrierter Schwefelsäure. Im Rohre *A* befindet sich über Quecksilber gleichfalls etwas konzentrierte Schwefelsäure. Wenn das Niveau konstant geworden ist, neigt man das Gefäß *C* so, daß das Quecksilber aus dem innersten Gefäßchen zur äußeren Mischung ausfließt, schüttelt, erwärmt, läßt endlich abkühlen und mißt die Volumenzunahme.

Da ein Gasmol $\text{NO} = 30 \text{ g}$ bei 0° und 760 mm Druck 22,41 Liter Raum einnimmt und jedes Mol NO aus einem Mol NO_3H bzw. einer NO_3 -Gruppe stammt, erfährt man so aus der Volumenzunahme die Menge der Salpetersäure in dem analysierten Material.

Absolut reines Stickoxyd erhält man durch Zutropfen von 50 proz. Schwefelsäure zu einer Mischung von Kaliumjodid und Natriumnitrit:



Das Stickoxyd ist ein farbloses Gas, dessen Dichte zu dem Molekulargewicht von rund 30 führt, entsprechend der Formel NO . 1 Vol. Wasser lost bei 0° nur 0,074, bei 10° 0,057, bei 20° 0,047 Vol. Stickoxyd auf. In gesättigter Kochsalzlosung sowie in 30 proz. Kalilauge ist das Gas zunächst nicht merklich löslich, wird aber im Laufe mehrerer Tage zersetzt.

Das Stickoxyd ist eine endotherme Verbindung und kann nach der Gleichung: $2\text{NO} = \text{N}_2 + \text{O}_2 + 43,2 \text{ Cal}$ zerfallen. Dieser Zerfall beginnt bei 700° bemerklich zu werden, verläuft bei 1600° schnell und wird durch elektrische Funken oder durch einen glühenden Eisendraht sehr beschleunigt. Berthelot konnte durch eine detonierende Knallquecksilberpille eine fortschreitende Verpuffung des Gases erreichen.

Weitere Untersuchungen von Muthmann und Hofer, sowie insbesondere von Nernst ergaben, daß bei hohen Temperaturen ein Gleichgewichtszustand sich einstellt, entsprechend der umkehrbaren Reaktion $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2 + \text{O}_2$, und zwar wird dieses Gleichgewicht bei sehr hohen Temperaturen nicht nur von der linken, sondern auch von der rechten Seite aus sehr schnell erreicht.

Nach dem Prinzip von d'Alembert, Gauß und später Le Chatelier vermindert ein im Gleichgewicht befindliches System einen von außen kommenden Zwang dadurch, daß sich das Gleichgewicht in dem Sinne verschiebt, der den Zwang aufbraucht (siehe auch unter Eis und unter Ammoniaksynthese).

Steigern wir demnach in unserem Falle die Temperatur, so wird sich das Gleichgewicht im Sinne des Warmeverbrauches, also im Sinne der Stickoxydbildung, verschieben, weil diese Bildung für 1 g-Mol Stickoxyd 21,6 Cal. verbraucht. Umgekehrt wird Abkühlung durch Wärmeentwicklung von seiten des Systems pariert werden, was zum Zerfall von Stickoxyd führt, weil hierbei für 1 g-Mol Stickoxyd 21,6 Cal. entwickelt werden.

In der üblichen eben angegebenen Fassung klingt dieses thermodynamische Prinzip wunderbar, es wird aber selbstverständlich,

wenn man sich die Definition des Gleichgewichtsbegriffes vor Augen hält; denn in der Chemie wie in der Mechanik spricht man nur dann von einem wahren stabilen Gleichgewicht, wenn das System eine zwangsweise Verschiebung bis zu einer gewissen Grenze verträgt, ohne die Fähigkeit zu verlieren, nach Aufhebung des Zwanges wieder in die alte Ruhelage zurückzukehren. Ein Zwang, soweit er überhaupt auf das System wirkt, muß demnach von diesem vermindert werden; denn würde er unvermindert bleiben oder noch gesteigert werden, so müßte er schließlich die erträglichen Grenzen überschreiten und damit das Gleichgewicht zerstören.

Solche Systeme, die den angetanen Zwang nicht vermindern, sondern vergrößern, sind nicht im wahren stabilen, sondern im scheinbaren, im labilen Gleichgewicht, wie z. B. das Schießpulver, das die Wärme des aufgefangenen Funkens infolge des hiervon angeregten inneren Vorganges so schnell vermehrt, daß die Verpuffung erfolgt.

Die prozentischen Mengen Stickoxyd, die in einem Gasgemenge von der Zusammensetzung der Luft bei der betreffenden Temperatur im Gleichgewicht vorhanden sind, hat Nernst in folgender Tabelle angegeben:

Absolute Temperatur	Proz. NO		Absolute Temperatur	Proz. NO	
	berechnet	beobachtet		berechnet	beobachtet
1800°	0,34	—	2500°	1,79	—
1811	0,35	0,37	2580	2,04	2,05
2000	0,61	—	2675	2,37	2,23
2033	0,67	0,64	2900	3,20	—
2195	0,98	0,97	3200	4,43	ungefähr 5

Damit sich das Gleichgewicht $N_2 + O_2 \rightleftharpoons 2 NO$ einstellt, sind um so längere Zeiträume erforderlich, je tiefer die Temperatur ist. Nach Ph. A. Guye sind nötig bei

1500° 1 $\frac{1}{4}$ Tage,

2100° 5 Sekunden,

2500° $\frac{1}{100}$ Sekunde;

nach Nernst bei 2900° $\frac{3,5}{100\,000}$ Sekunden.

Will man demnach aus der Luft Stickoxyd erhalten, was für die Darstellung von Salpetersäure wichtig ist und später noch näher besprochen werden soll, so muß man die extrem hohen Temperaturen des Lichtbogens zu Hilfe nehmen und dafür sorgen, daß das stickoxydhaltige Gas möglichst schnell auf etwa 1500° und darunter gebracht wird, damit im Temperaturgefälle möglichst wenig Stickoxyd wieder in Stickstoff und Sauerstoff zerfallen kann.

Als wichtigste Eigenschaft besitzt das Stickoxyd die Fähigkeit, bei Temperaturen unter + 150° C mit dem gasförmigen molekularen Sauerstoff sich zu Stickdioxid, NO_2 , zu verbinden. Läßt man z. B. das farblose Gas aus einem Nitrometer an die Luft entweichen, so treten die charakteristischen rotbraunen Dämpfe von NO_2 auf.

Nach M. Bodenstein verläuft diese Reaktion einfach nach der Gleichung: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, und zwar bei 0° etwa 3,5 mal schneller als bei 90° . Solange noch überschussiges NO vorhanden ist, tritt dieses mit dem NO_2 in teilweise Reaktion: $\text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_3$.

Leitet man trockenes Stickoxyd in flüssigen Sauerstoff, so scheiden sich in der Flüssigkeit grünlich gefärbte Flocken von Stickstoffhexoxyd, NO_3 , ab, die schon wenig oberhalb -180° überwiegend in Sauerstoff und das tiefblaue N_2O_3 zerfallen. (F. Raschig.)

Von angesäuerter Kaliumpermanganatlösung wird das Stickoxyd glatt zu Salpetersäure oxydiert, desgleichen durch andere starke Oxydationsmittel, wie Chromsäure oder unterchlorige Säure.

Obwohl das Stickoxyd prozentisch weit mehr Sauerstoff enthält als die Luft und auch mehr als das Stickoxydul, so erlischt doch brennender Schwefel in dem Gas sofort. Bedenkt man hierbei, daß Stickoxyd, falls es oxydierend wirkt, seinen Sauerstoff unter Wärmeentwicklung (für 1 g-Mol $\text{NO} + 21,6$ Cal.) abgibt und dadurch die Verbrennungswärme gegenüber der in freiem Sauerstoff erzielten gesteigert wird, so erkennt man an dem Verloschen der Schwefelflamme, daß man aus der schließlich frei werdenden Wärmemenge nicht den Eintritt einer Reaktion vorhersehen kann (siehe auch die Beständigkeit von Knallgas bei niederen Temperaturen). Wenn aber die Reaktion eintritt, was von bis jetzt meist noch unbekannten Bedingungen abhängt, dann muß natürlich die Wärmeentwicklung sich geltend machen. So verbrennen Kohle, Phosphor oder Magnesium im Stickoxydgas mit glänzender Lichtentwicklung. Bringt man in einen über Kochsalzlosung mit Stickoxyd gefüllten, verschließbaren Glaszylinder einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, CS_2 , schüttelt um und hält dann an die Mundung einen brennenden Span, so brennt in dem Zylinder, von oben nach unten mit mäßiger Geschwindigkeit fortschreitend, eine blendend bläulichweiße Flamme, die sehr viel chemisch wirksame violette und ultraviolette Strahlen aussendet.

Salzsäure Zinnchlorurlosung reduziert das Stickoxyd zu Ammoniak und Hydroxylamin (NH_2OH), Chromosalze reduzieren nach Kohlschütter in neutraler Lösung zu Ammoniak, in saurer zu Hydroxylamin.

Zum Nachweis von Stickoxyd dient außer der Bildung von rotbraunen Stickdioxiddämpfen in Gegenwart von Luft besonders die intensiv braune bis braunviolette Färbung, die das Gas in Eisenvitriollösungen hervorruft.

Hierbei entstehen braune Additionsverbindungen von FeNO_3 , die also statt des Ferroions das komplexe Ion, $(\text{FeNO})^{++}$, enthalten. Kristallisiert dargestellt wurde $(\text{FeNO})\text{HPO}_4$ (Manhot). Die interessanten Stickoxyd-Schwefel-Eisensalze werden erst unter Eisen besprochen.

In Gegenwart von viel freier Schwefelsäure erscheint die Färbung mehr violett bis amethyst. Hierauf beruht nun der übliche Nachweis von Salpetersäure oder salpetriger Säure. Man mischt die Substanz oder ihre wässrige Lösung mit konzentrierter Schwefelsäure, läßt erkalten und schichtet dann vorsichtig, ohne durchzumischen, eine ziemlich gesättigte Eisenvitriollösung obenauf. Mit salpetriger Säure erscheint sofort an der Berührungszone der beiden Lösungen ein brauner bis braunvioletter Ring, indem durch die

reduzierende Wirkung des Ferrosalzes Stickoxyd gebildet wird, das sich an den noch unveränderten, überschüssigen Eisenvitriol anlagert.

Mit Salpetersäure dauert der Eintritt der Färbung längere Zeit, er kann durch kleine Mengen von Chloriden sehr beschleunigt werden.

Erwärmt man diese Stickoxyd-Ferrosalzlösungen, so entweicht das Stickoxyd, worauf eine der voraus erwähnten Darstellungsmethoden dieses Gases beruht.

Auch Kupfervitriol-, Cuprichlorid-, Cupribromidlösungen nehmen das Stickoxyd im Verhältnis 1 Cu:1 NO zu dunkelvioletten Lösungen auf, und zwar Kupfervitriol in konzentrierter Schwefelsäure, die beiden anderen Salze am besten in absolutem Alkohol gelöst (Kohlschütter).

Von Hämoglobin (dem Blutfarbstoff) wird Stickoxyd absorbiert unter Bildung einer Verbindung, die dieselbe Kristallform und dasselbe Absorptionsspektrum wie das Sauerstoffhämoglobin zeigt.

Stickstoffsesquioxyd, N_2O_3 ¹⁾,

auch Stickstofftrioxyd genannt,

Schmelzpunkt -103° , spezifisches Gewicht 1,456 bei -4° ,

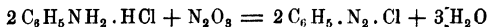
entsteht, wie vorhin angegeben wurde, als Produkt der Vereinigung von Stickoxyd mit Stickdioxyd.

Zur Darstellung läßt man Salpetersäure vom spez. Gew. 1,35 auf grob gepulverten glasigen Arsenik tropfen und verdichtet die tiefrotbraunen Dämpfe in einer mit Eis und Kochsalz stark gekühlten Vorlage, wobei sich das Sesquioxyd als indigoblaue Flüssigkeit ansammelt.

Diese beginnt schon bei -10° zu zerfallen, und bei -2° entweicht unter Schäumen Stickoxyd, während Stickdioxyd zurückbleibt; später verdampft auch dieses, und man erhält bei gewöhnlicher Temperatur überwiegend nur ein gasförmiges Gemisch von NO und NO_2 , das aber trotz dieser Dissoziation sich vielfach so verhält wie die Verbindung N_2O_3 , weil sich ein Gleichgewichtszustand: $N_2O_3 \rightleftharpoons NO + NO_2$ einstellt, in dem bei 15° die rechte Seite schon sehr stark begünstigt ist; doch nehmen Alkalilaugen dieses Gemisch schnell auf unter Bildung von Nitrit, indem das N_2O_3 sofort reagiert nach:

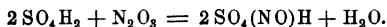


und das N_2O_3 nach Maßgabe dieses Verbrauches aus NO und NO_2 nachgeliefert wird. Ähnlich reagiert auch salzsaures Anilin mit dem Gasgemisch glatt nach der Gleichung:



unter Bildung von Diazoniumchlorid.

In eiskaltem Wasser löst sich das Sesquioxyd vorübergehend zu einer blauen Flüssigkeit, die unter NO-Entwicklung in NO_2H übergeht; mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht die Nitrosylschwefelsäure:



¹⁾ Die Bezeichnung Stickstoffsesquioxyd, zu deutsch Stickstoffanderthalboxyd, drückt aus, daß auf 1 Stickstoffatom $1\frac{1}{2}$ At. Sauerstoff treffen.

Diese Säure ist ein Anhydrid der Schwefelsäure mit der unten beschriebenen salpetrigen Säure: $\text{ON} \cdot \text{OH} + \text{HO} \cdot \text{SO}_3\text{H} = \text{ON} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$.

Wie bei der Überchlorsäure gezeigt werden soll, bildet auch diese ein analoges Anhydrid, das Nitrosylperchlorat, $\text{ON} \cdot \text{O} \cdot \text{ClO}_3$. Nun sind aber diese Anhydride ebenso wie die Ester der salpetrigen Säure $\text{ON} \cdot \text{O} \cdot \text{R}$ (siehe bei salpetriger Säure) farblos, während N_2O_3 intensiv indigoblau gefärbt ist. Dieses darf daher nach H. Wieland nicht als Anhydrid der farblosen salpetrigen Säure $\text{ON} \cdot \text{OH}$ im Sinne der Formel $\text{ON} \cdot \text{O} \cdot \text{NO}$ aufgefaßt werden, sondern als Nitrosoverbindung $\text{ON} \cdot \text{NO}$, da die nicht an Sauerstoff gebundene Nitrosogruppe ON auch sonst vielfach farbgebend wirkt (siehe bei Nitrosulfonsäure).

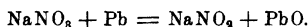
Salpetrige Säure, NO_2H ,

ist im freien Zustand nicht bekannt, weil sie alsbald in das blaue Stickstoffsessquioxyd übergeht. Auch ihre Lösungen in Wasser sind nur in stark verdünntem Zustande und in der Kalte einigermassen beständig, zerfallen aber schon bei gewöhnlicher Temperatur in Stickoxyd und Salpetersäure:

$$3 \text{NO}_2\text{H} = \text{NO}_3\text{H} + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}.$$

Wohl aber kennt man die Salze dieser Säure, die Nitrite, z. B. NaNO_2 , aus deren Lösung beim Ansäuern mit stärkeren Säuren die salpetrige Säure vorübergehend frei wird und so als äußerst reaktionsfähige Substanz zu den mannigfaltigsten Umsetzungen dient.

Die Nitrite der Alkalien stellt man aus den Nitraten durch Schmelzen mit gelinden Reduktionsmitteln, wie z. B. mit Bleischwamm, Kupfer oder schwefligsauren Salzen, dar:



Neuerdings wird Natriumnitrit auch direkt aus den Produkten der elektrischen Luftverbrennung (s. später) mittels Natronlauge gewonnen, wie denn nach dem Vorhergehenden Stickoxyd beim Zusammentreffen mit Luft und Alkali Nitrit bildet.

In der Luft und in den atmosphärischen Niederschlägen finden sich kleine Mengen Ammoniumnitrit neben Ammoniumnitrat, die wohl unter dem Einfluß elektrischer Entladungen entstanden sind. Auch im Erdboden und in den Grund- und Brunnenwassern kommen öfters Nitrite vor, weil durch teils pathogene, teils unschädliche Mikroorganismen das Ammoniak der organischen Stoffe zu Nitriten oxydiert wird. Sehr kleine Mengen von Nitriten darf man zu den normalen Bestandteilen des Trinkwassers rechnen, wogegen das Vorkommen größerer Mengen zu dem Schlusse berechtigt, daß Verunreinigung durch Verwesungsvorgänge eingetreten ist. Zumal der Cholerabazillus verwandelt Nitrate in Nitrite, weshalb der Nachweis von Nitriten aus hygienischen Gründen besondere Bedeutung hat.

Ferner entstehen Nitrite bei der Oxydation von Ammoniak mittels Wasserstoffperoxyd, sowie durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Kupfermetall oder auch durch die direkte Oxydationswirkung von in Ammoniakwasser gelöstem Kupferoxyd. Besonders ergiebig läßt sich Ammoniak bei Gegenwart von Kupferoxyd elektrolytisch an der Anode oxydieren, wenn man der Flüssigkeit reichlich Alkali zusetzt; anderenfalls entsteht Nitrat.

Da Kaliumnitrit und Natriumnitrit sich nur schwierig in reinem Zustande darstellen lassen und zudem an der Luft Feuchtigkeit aufnehmen, wählt man bisweilen das gut kristallisierbare, schwer lösliche Silbernitrit,

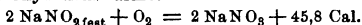
AgNO_3 , wenn man mittels Säure, in diesem Falle am besten verdünnter Salzsäure, scharf bestimmte Mengen salpetriger Säure in wässriger Lösung frei machen will.

In der, wie oben schon besprochen wurde, nur vorübergehend existenzfähigen Lösung wirkt die salpetrige Säure als mittelstarke Säure von schwachem, an Essigsäure erinnerndem Geruch. Mit Alkohol bildet sie im Verhältnis zu ihrer Säurestärke auffallend leicht und schnell noch in großen Verdünnungen den fruchtartig riechenden Ester $\text{NO}_2\text{C}_2\text{H}_5$, Äthylnitrit genannt, woraus Baeyer und Villiger schließen, daß der salpetrigen Säure nicht die sonst meist bevorzugte Struktur $\text{O}=\text{N}-\text{OH}$ zukommt, sondern die vom fünfwertigen Stickstoff abgeleitete $\text{O}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \nearrow \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, die mit Wasser das Hydrat $\text{O}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \nearrow \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$, mit Alkohol das analoge Alkoholat $\text{O}=\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OC}_2\text{H}_5 \\ \nearrow \\ \text{OH} \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ liefert, das dann unter Wasserabspaltung in den erwähnten Ester übergeht.

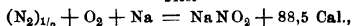
Nach den Umsetzungen von Nitriten, zumal von Silbernitrit, mit Äthylschwefelsäure bzw. mit Alkyljodiden reagiert die salpetrige Säure je nach Umständen im Sinne der einen wie der anderen Formel. Man nennt diese besonders in der organischen Chemie häufige Erscheinung Tautomerie.

Wegen ihrer Beziehung zur Salpetersäure wirkt die salpetrige Säure als die sauerstoffärmere Verbindung öfters reduzierend. Sie wird z. B. von Kaliumpermanganat in verdünnt saurer Lösung so glatt zu Nitrat oxydiert, daß man aus dem Permanganatverbrauch auf die vorhandene Menge Nitrit schließen kann, falls keine anderen reduzierenden Stoffe zugegen sind. Auch geschlammtes Bleidioxyd oder Mangandioxyd werden in verdünnt salpetersaurer Lösung auf Zugabe von Nitrit schnell reduziert zu den einfachen Oxyden, die sich als Nitrats in der Säure lösen.

Die ungesättigte Natur von Alkalinitrit im Verhältnis zum -nitrat folgt aus der positiven Oxydationswärme:



Die Bildungswärme von $\text{NaNO}_2_{\text{fest}}$ wurde von C. Matignon bestimmt:



für $\text{NaNO}_2_{\text{gelöst}}$ zu 85 Cal.

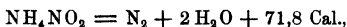
Merkwürdigerweise tritt aber in sehr vielen Fällen die salpetrige Säure als viel wirksameres Oxydationsmittel auf wie die Salpetersäure, obwohl sie doch weniger Sauerstoff enthält als diese. Am besten erklärt man sich diese auch bei den Oxyden und Säuren des Chlors wiederkehrende Tatsache aus dem unfertigen und deshalb labilen Bau der salpetrigen Säure. Sie bietet als ungesättigtes, lückenhaftes Gebilde den anderen Stoffen viel mehr Angriffspunkte als die nach außen vollständiger abgeschlossene, gesättigte Salpetersäure.

So macht die salpetrige Säure im Unterschied von der Salpetersäure aus angesäuerter Jodkaliumlösung auch bei großer Verdünnung sofort Jod frei: $\text{NOOH} + \text{HJ} = \text{NO} + \text{J} + \text{H}_2\text{O}$.

Desgleichen oxydiert sie in essigsaurer Lösung gelbes Blutlaugensalz, FeCy_6K_4 , zum roten Ferrisalz, FeCy_6K_3 , und bildet mit saurer Ferrosulfatlösung schon in der Kälte und bei starker Verdünnung sofort Ferrisalz und Stickoxyd.

Die für die praktische Bedeutung der salpetrigen Säure ausschlaggebende spezifische Oxydationswirkung äußert sie aber gegen den an Stickstoff gebundenen Wasserstoff.

Den einfachsten Fall dieser Art finden wir beim salpetrigsauren Ammonium. Dieses zerfällt im festen Zustande beim gelinden Erwärmen unter Verpuffung:

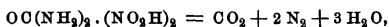


und auch in wässriger Lösung geht bei gewöhnlicher Temperatur langsam, beim Erwärmen rasch diese Reaktion vor sich, von der wir schon zur Gewinnung von chemisch reinem Stickstoff Gebrauch gemacht haben.

Der gasförmige Stickstoff geht demnach aus dem salpetrigsauren Ammonium durch Wasserabspaltung und gegenseitige Bindung zweier Stickstoffatome hervor, er ist das Nitril der salpetrigen Säure, wenn man diese für den dreifach an ein Atom gebundenen Stickstoff auch sonst übliche Bezeichnung beibehält. Diese Verbindung $\text{N}\equiv\text{N}$ ist die stabilste Form, in der die Stickstoffatome überhaupt gebunden sein können. Sie kann, wie die Wärmetönung von 71,8 Cal. zeigt, nur unter sehr hohem Energieaufwand zur Wasseraufnahme gezwungen, d. h. hydrolysiert werden.

Bei dieser Auffassung des sogenannten freien, in Wirklichkeit aber auf das festeste, nämlich an seinesgleichen gebundenen Stickstoffs werden uns die großen Schwierigkeiten verständlich, die der elementare gasförmige Stickstoff der Überführung in andere Verbindungen entgegenstellt, und wir werden auch begreifen, warum die komplizierteren Stickstoffverbindungen oft mit großer Gewalt unter Bildung des Stickstoffmoleküls zerfallen.

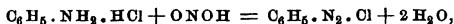
Noch leichter als das Ammoniumnitrit zerfällt das Harnstoffnitrit in Stickstoff, Wasser und Kohlensäure:



weshalb man zur Beseitigung von salpetriger Säure für präparative und analytische Zwecke Harnstoff im Überschuß zusetzt und schwach ansäuert. Will man nämlich Nitrate neben Nitriten nachweisen, so muß man diese letzteren zunächst in der eben angegebenen Weise beseitigen, weil die salpetrige Säure mit Eisenvitriolschwefelsäure, Diphenylamin- oder Brucinschwefelsäure dieselben Reaktionen gibt wie die Salpetersäure.

Zum spezifischen Nachweis der salpetrigen Säure dient ihr Verhalten gegen die an Benzolkohlenwasserstoffreste gebundene Amidogruppe, z. B. gegen Anilinsalze.

In diesen, wie etwa im salzsauren Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, ist die völlige Oxydation des Ammoniakrestes durch die teilweise Bindung an Kohlenstoff behindert, und so erstreckt sich die Einwirkung der salpetrigen Säure zunächst nur auf die Bildung der größtmöglichen Wassermenge.

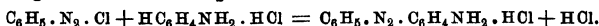


wobei ein Stickstoffskelett $-\text{N}_2-$ entsteht, dem man die Struktur $-\text{N}=\text{N}-$

oder $-\overset{\text{N}}{\underset{\text{|||}}{\text{N}}}-$ zuschreibt. Man nennt diese zwei miteinander verketteten Stickstoffatome die Diazogruppe. Da sie dem Stickstoffmolekül $\text{N}\equiv\text{N}$ selbst

schon sehr nahe steht, geht sie leicht unter bedeutender Energieentwicklung in dieses über. Deshalb tragen diese Diazoverbindungen sämtlich explosiven Charakter.

Trifft nun solch ein Diazosalz oder, wie man unter Zugrundelegung der auch in Betracht kommenden Struktur $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\text{N}}{\underset{||}{\text{N}}}-\text{Cl}$ besser sagt, solch ein Diazoniumsalz auf ein zweites Molekül salzsaures Anilin oder das damit verwandte Naphthylamin, so tritt in saurer Lösung eine Verkettung ein unter Bildung einer Azoverbindung, z. B.



Dieses Produkt, salzsaures Amidoazobenzol genannt, ist intensiv gelbrot gefärbt und stellt den einfachsten Vertreter einer außerordentlich großen Klasse künstlicher Farbstoffe vor, nämlich der Azofarbstoffe.

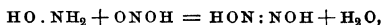
Unter diesen sind sehr viele für den Nachweis der salpetrigen Säure geeignet; meist verwendet man hierzu eine 10proz. essigsäure Lösung von 1 Proz. Sulfanilsäure mit 1 Proz. α -Naphthylaminsalz, die unter dem Namen Langes Reagens bekannt ist.

Gibt man in einem großen Becherglas zu 1 Liter Wasser einen Tropfen einer 1proz. Natriumnitritlösung und dann 5 ccm von Langes Reagens, so tritt bald eine sehr schön blaurote Färbung auf.

Die Bedeutung der Nitrite, insonderheit des Natriumnitrits, für die Industrie der Teerfarben erhellt aus dem Hinweis, daß die deutschen Farbenfabriken 1912 gegen 10 000 t dieses Salzes zur Herstellung von Azofarbstoffen verbrauchten.

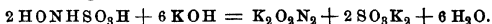
Untersalpetrige Säure, $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$,

entsteht aus dem später zu besprechenden Hydroxylamin, NH_2OH , durch Einwirkung von salpetriger Säure:



wie auch durch Oxydation von Hydroxylamin mit Kupferoxyd, Silberoxyd, Quecksilberoxyd, aber stets mit unbefriedigender Ausbeute.

Besser eignet sich die Hydroxylaminsulfonsäure, $\text{HO} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (siehe unter Schwefel), die durch Alkalien glatt in das Alkalisalz der untersalpetrigen Säure und schwefligsaures Salz gespalten wird:



Am zweckmäßigsten reduziert man eine 3- bis 5proz. Natriumnitritlösung in Gegenwart von 5 Proz. Ätznatron mit etwas weniger als der berechneten Menge flüssigem Natriumamalgam unter Kühlung und anhaltendem Durchschütteln. Von Zeit zu Zeit setzt man etwas Eis zur Flüssigkeit und fährt mit dem Schütteln so lange fort, bis das Natriumamalgam verbraucht ist, was man am Aufhören der Gasentwicklung erkennt. Dann neutralisiert man die Flüssigkeit nahezu mit verdünnter Salpetersäure, gibt so lange Silbernitratlösung hinzu, als noch Fällung eintritt, dekantiert diese mit Wasser, löst sie danach in eiskalter 5proz. Salpetersäure und läßt das Filtrat in überschüssige 5proz. Natriumacetatlösung einlaufen.

Hierbei fällt das in Wasser unlösliche, schön gelbe Silbersalz, $\text{N}_2\text{O}_2\text{Ag}_2$, fast rein aus. Man nennt dieses wie die anderen Salze Hyponitrite.

Die aus dem Silbersalz mit verdünnter Salzsäure frei gemachte untersalpetrige Säure zeigt nach der Gefrierpunktserniedrigung das der Formel $\text{N}_2\text{O}_2\text{H}_2$ entsprechende Molekulargewicht. Sie ist nach Hantzsch und Sauer eine sehr schwache Säure, die durch 1 Mol Alkali, entsprechend dem Salz

N_2O_3KH , neutralisiert wird. Die wasserigen Lösungen zerfallen schon in der Kälte allmählich, schnell beim Erhitzen, zumal in Gegenwart anderer Säuren, fast ausschließlich unter Bildung von Stickoxydul und Wasser.

Diese Reaktion $N_2O_3H_2 = N_2O + H_2O$ ist nicht umkehrbar, denn es ist bis jetzt unter keiner Bedingung gelungen, aus dem Stickoxydul die Säure oder ihre Salze herzustellen.

Der Äthylester der untersalpetrigen Säure, $N_2O_3(C_2H_5)_2$, wurde von Zorn dargestellt, der schön kristallisierte Benzylester, $N_2O_3(C_6H_5)_2$, von Hantzsch und Kaufmann näher untersucht und das Molekulargewicht entsprechend dieser Formel bestimmt.

Die reine, wasserfreie untersalpetrige Säure wurde von den zuletzt genannten Forschern durch Umsetzung des Silbersalzes mit Chlorwasserstoffäther in Form weißer Kristallblättchen erhalten. Diese verpuffen heftig beim Reiben mit einem Glasstab, in Berührung mit Alkalien oder Säuren, zuweilen auch ohne äußere Veranlassung.

Die Struktur der untersalpetrigen Säure wird im Sinne der Formel $HON=NOH$ gedeutet. Sie enthält demnach die Azogruppe $-N=N-$ (siehe weiter oben) an zwei Hydroxyle gebunden.

Dieselbe Molekularformel wie der untersalpetrigen Säure, aber ein wesentlich verschiedenes Verhalten kommt dem Nitramid von J. Thiele zu

Dieses wurde aus dem Nitrourethah, $NO_2.NH.CO_2.C_2H_5$, durch Überführung in das Kaliumsalz der Nitrocarbaminsäure, $NO_2.NH.CO_2K$, und Spaltung des letzteren mittels eiskalter Schwefelsäure dargestellt. Es kristallisiert in weißen, glänzenden Kristallen, die unter Zersetzung bei 72 bis 75° schmelzen, bei raschem Erhitzen verpuffen und sich in Wasser, Alkohol, Äther leicht lösen. Die wässrige Lösung reagiert schwach sauer, zersetzt sich nur langsam, entwickelt aber auf Zusatz von Alkalien oder auch nur schwach alkalisch reagierenden Stoffen augenblicklich Stickoxydul. Nur aus saurer Lösung konnte bei 0° das sehr unbeständige Mercurisalz, N_2O_3Hg , gefällt werden.

Die Struktur des Nitramids dürfte der Formel O_3N-NH_2 entsprechen, es ist das Amid der Salpetersäure oder vielleicht deren Imid, $HN=N\begin{smallmatrix} O \\ \nearrow \\ OH \end{smallmatrix}$. Dagegen bevorzugt Hantzsch eine der untersalpetrigen Säure entsprechende Formel $HON=NOH$ und führt den Unterschied der beiden Stoffe auf verschiedene räumliche Anordnung der Atome zurück.

Die uns hier begegnende Erscheinung, daß zwei dem Verhalten nach verschiedenen Stoffen, wie untersalpetriger Säure und Nitramid, dieselbe Molekularformel zukommt, bezeichnet man als Isomerie und solche Stoffe als Isomere.

In naher Beziehung zur untersalpetrigen Säure und zur salpetrigen Säure steht die von A. Angeli entdeckte

Nitrohydroxylaminsäure, $HO(O)N:NOH$. Sie entsteht in Form ihres Natriumsalzes, $N_2O_3Na_2$, aus alkoholischer Lösung von Hydroxylamin und Äthylnitrat durch Natriumäthylat. Die freie Säure zerfällt alsbald einerseits in salpetrige und untersalpetrige Säure: $2N_2O_3H_2 = 2NO_2H + N_2O_3H_2$, anderseits in Stickoxyd und Wasser: $N_2O_3H_2 = 2NO + H_2O$, weshalb man sie auch als Hydrat des Stickoxyds bezeichnen kann.

Das leicht lösliche Natriumsalz zerfällt leicht in Nitrit und den Nitroxylrest $:NOH$, der sich an Aldehyde zu Hydroxamsäuren, z. B. $CH_3.C(OH).NOH$, anlagert oder sich zu untersalpetriger Säure, $N_2O_3H_2$, bzw. zu Stickoxydul oxydisiert. Durch den Sauerstoff der Luft wird hauptsächlich Natriumnitrit gebildet.

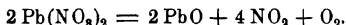
Im Gegensatz zur salpetrigen und zur untersalpetrigen Säure bildet die Nitrohydroxylaminsäure kein beständiges Silbersalz, dafür aber sind die Erdalkalisalze infolge ihrer Schwerlöslichkeit gut isolierbar.

Stickstoffdioxid, NO_2 ,

Schmelzpunkt -10° , Siedepunkt 22 bis 23° , spezifisches Gewicht
bei $-5^\circ = 1,504$, bei $0^\circ = 1,498$,

entsteht, wie schon beim Stickoxyd angegeben wurde, aus diesem durch Vereinigung mit Sauerstoffgas: $2\text{NO} + \text{O}_2 = 2\text{NO}_2$, wie auch aus dem Sesquioxid, N_2O_3 , beim Einleiten von Sauerstoff.

Zur Darstellung erhitzt man Bleinitrat in einer Retorte und fängt die Dämpfe in einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage auf:



Das Stickstoffdioxid ist bei etwas erhöhter Temperatur ein rotbraunes Gas, welches das Licht in höchst eigentümlicher Weise absorbiert. Zerlegt man nämlich das durch eine dünne Schicht gegangene Tageslicht mit dem Spektralapparat, so sieht man eine große Zahl schwarzer Linien, die, regelmäßig zu Bändern gruppiert, das Regenbogenbild durchsetzen, und zwar vom Rotgelb an mit gegen das violette Ende zunehmender Häufigkeit. Ein solches Spektrum nennt man ein Bänder- oder Bandenspektrum. Die größte Intensität dieser Lichtabsorption beobachtet man bei $+100$ bis $+150^\circ$, beim Abkühlen wird der Dampf heller, bei $+22^\circ$ verdichtet sich dieser unter Atmosphärendruck zu einer rotbraunen Flüssigkeit, die bei $+15^\circ$ gelblichrot, bei $+10^\circ$ gelb erscheint und bei -9° farblose Kristalle bildet.

Wie aus der mit sinkender Temperatur schnell zunehmenden Dampfdichte hervorgeht, beruht diese Änderung der Farbenintensität auf der Bildung von Doppelmolekülen N_2O_4 , derentwegen man dieses Oxyd auch Stickstofftetroxyd nennt.

In den Kristallen wie auch in der Flüssigkeit unterhalb 0° sind nur diese farblosen N_2O_4 -Moleküle vorhanden, die bei höherer Temperatur fortschreitend in die tiefrotbraun gefärbten einfachen Moleküle NO_2 zerfallen. Der nach der Gleichung $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ sich einstellende Gleichgewichtszustand verschiebt sich mit steigender Temperatur nach der rechten Seite, so daß bei $+64^\circ$ die Hälfte als N_2O_4 , die Hälfte als NO_2 vorhanden ist und bei $+150^\circ$ der Zerfall in NO_2 -Moleküle praktisch vollständig geworden ist, wenn der Druck einer Atmosphäre entspricht. Weil diese Spaltung eine Vergrößerung des Volumens bewirkt, muß sie mit zunehmendem Druck abnehmen.

Oberhalb 150° beginnt die Spaltung des Stickstoffdioxids in Stickoxyd und Sauerstoff, die bei 620° vollständig ist.

Aus der Bildungswärme von $\text{NO} = -21,6$ Cal. und des gasförmigen $\text{NO}_2 = -8,1$ Cal. folgt für diesen Zerfall: $2\text{NO}_2 = 2\text{NO} + \text{O}_2$ die negative Wärmetönung $= -27$ Cal., die für den umgekehrten Prozeß, nämlich die Vereinigung von Sauerstoff und Stickoxyd zu Stickstoffdioxid, als positive Bildungswärme anzusetzen ist.

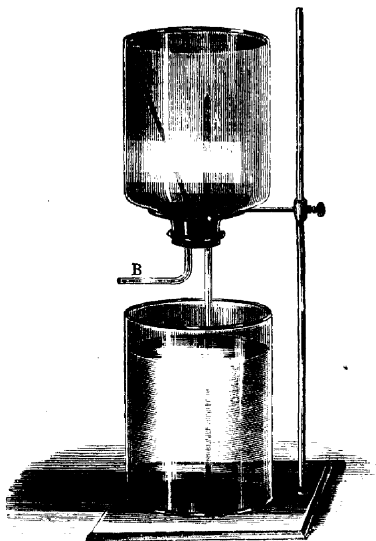
Man muß deshalb die für die Darstellung der Salpetersäure aus Stickoxyd und Luft zunächst erforderliche Bildung von Stickdioxid durch starken Wärmeentzug begünstigen.

oxyd, verschließt die Öffnung mit einer Glasplatte und stellt den Zylinder über einen zweiten gleich großen, der etwas Wasser enthält und mit Sauerstoff gefüllt ist, so daß die Glasplatte zwischen den beiden Öffnungen liegt. Zieht man diese trennende Glasplatte fort und läßt die beiden Öffnungen möglichst dicht aufeinander sitzen, so bilden die beiden Gase zunächst tiefrotbraunes Stickdioxid, das nach einiger Zeit verschwindet, während das Wasser in Salpetersäure übergegangen ist.

Die Lebhaftigkeit dieses Vorganges läßt sich in demselben Apparat (Fig. 45) zeigen, der schon zur Vorführung der Löslichkeit von Ammoniak in Wasser diente.

Man füllt die obere Flasche feucht mit Stickoxydgas, den unteren Zylinder mit durch Lackmus blaugefärbtem Wasser und läßt durch *B* langsam Sauerstoff eintreten. Die sofort auftretenden rotbraunen Dämpfe von NO_2 werden von der Feuchtigkeit aufgenommen, wodurch der Druck im oberen Gefäß sinkt. Dementsprechend steigt Wasser durch *A* nach oben, und zwar bei richtiger Regulierung der Sauerstoffzufuhr so schnell, daß, ähnlich wie bei der Ammoniakabsorption, aus der Öffnung von *A* ein Springbrunnen hervortritt. Dabei färbt sich das Wasser rot und füllt schließlich das ganze obere Gefäß aus, wenn nicht mehr Sauerstoff zugelassen wurde, als obige Gleichung erfordert.

Fig. 45.



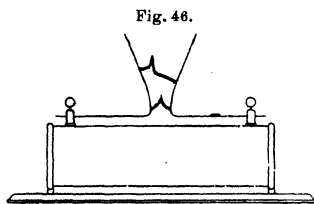
Darstellung der Salpetersäure aus Luft oder Ammoniak. Schon zu Ende des 18. Jahrhunderts hat Cavendish gefunden, daß bei längerem Durchschlagen elektrischer Funken durch Luft über Kalilauge Salpeter entsteht, und man hat später diese Beobachtung zu einer Bestimmungsmethode des Stickstoffs ausgearbeitet, indem man durch diesen, mit dem dreifachen Volumen Sauerstoff gemischt, über Ätzkali so lange Funken überschlagen ließ, bis das Volumen sich nicht mehr änderte. Aus der Volumenverminderung erfuhr man nach Abzug des

Sauerstoffs die Menge des Stickstoffs oder, besser gesagt, man überzeugte sich auf diese Weise davon, daß der betreffende Gasrest aus Stickstoff bestand, der als Salpeter charakterisiert wurde.

Crookes, F. v. Lepel und Lord Rayleigh untersuchten in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts diesen Vorgang näher im Hinblick auf die Möglichkeit der Darstellung von Salpetersäure. Weitere Versuche von Muthmann und Hofer, Dougall und Howley ergaben mit Bestimmtheit, daß hierfür im wesentlichen nur die von der Entladung erzeugte Wärme in Betracht kommt und nicht die Art der Entladung, weshalb man in der Folge allgemein den Hochspannungslichtbogen anwandte.

Nach der schon beim Stickoxyd erörterten Reaktion zwischen Stickstoff und Sauerstoff entsteht zunächst nur Stickoxyd, und zwar in einer mit der Temperatur steigenden Ausbeute und Geschwindigkeit. Nimmt man als Temperatur des Lichtbogens 4200° (absolut) an, so führt das dort (siehe bei Stickoxyd) besprochene Gleichgewicht zu etwa 10 Proz. Stickoxyd. Dieses zerfällt aber beim Abkühlen im Temperaturbereich

abwärts bis 2000° so schnell in Stickstoff und Sauerstoff, daß nach fünf Sekunden bei 2100° nur noch 0,8 Vol.-Proz. Stickoxyd verbleiben.



Wandernder Lichtbogen an Hörner-
elektroden.

Es ist deshalb nötig, das Gas aus der hohen Temperaturzone möglichst schnell so weit abzukühlen, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Stickoxyds nicht mehr bemerkbar ist. Bei 1500° ist diese, wie die frühere

Tabelle zeigt, so gering, daß sie zunächst nicht mehr in Betracht kommt. Praktisch erreicht man aber eine so schnelle Abkühlung nicht, es findet vielmehr ein bedeutender Verlust an Stickoxyd statt, und man erzielt schließlich in den besten Anlagen nach dem Abkühlen nur 2,5 Proz. NO.

Um bei möglichst großen Gasmassen tunlichst alle Gasteilchen durch den Lichtbogen treiben zu können, läßt man diesen als beweglichen Lichtbogen durch das strömende Gas laufen, oder man zieht ihn zu einem langen Band aus oder verbreitert ihn zu einer ausgedehnten Fläche.

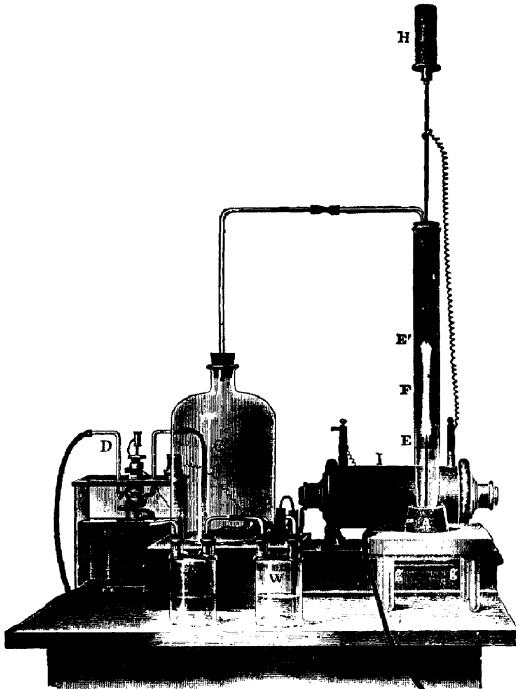
Hierfür dient zunächst der Ofen mit wanderndem Lichtbogen von Siemens & Halske, dessen Prinzip man am besten mit Hilfe der Hörner Elektroden (Fig. 46) veranschaulicht, die technisch im Lichtbogen von Pauling zur Geltung kommen.

Dazu verwendet man einen größeren Funkeninduktor, der von der Lichtleitung mit Wehneltunterbrecher betrieben wird, und bringt an den Austrittsstellen des Induktionsstromes zwei etwa 2 mm starke

Kupferdrähte an, die, wie aus der Zeichnung hervorgeht, hörnerartig nach oben ausgebogen sind.

Man beobachtet dann, daß die Entladung an den am nächsten zueinander stehenden unteren Enden der Drähte in Gestalt einer nach oben ausgezogenen, an der Spitze gelblichen Flamme auftritt, die, nach

Fig. 47.

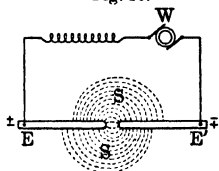


oben wandernd, sich seitlich ausbreitet, dann abreißt, während von unten eine neue Flamme nachrückt. So durchlaufen in ziemlich rascher Folge die Entladungen die zwischen den Drähten befindliche Luftschicht, und man nimmt sehr bald den Geruch von Stickdioxyd wahr.

Um den Lichtbogen zu einem spiralförmigen Band auszuziehen, läßt man im Ofen von Schönherr die Luft am unteren Ende eines vertikalen Rohres tangential eintreten, so daß der Luftstrom, um die Achse des Rohres spiralförmig kreisend, nach oben läuft.

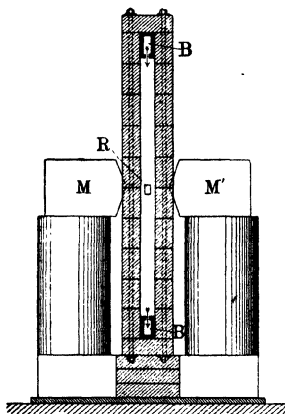
Hierzu kann man im Laboratorium die folgende Anordnung (Fig. 47, a. v. S.) verwenden: In der 5 bis 6 cm weiten und 1 m langen Glasröhre *F* tritt bei *A* durch ein tangential eingeführtes Rohr der Luftstrom ein, geht durch die leere Flasche *C* und weiterhin durch die mit Wasser gefüllten Vorlagen *W*. Zur Erzeugung des hochgespannten Stromes verbindet man den Wehneltunterbrecher *D* (*K* ist die durch Wasserdurchfluß gekühlte Spiralaröhre) mittels Widerstandes mit der 110-Volt-Stromleitung und mit dem Transformator *I*¹⁾. Zunächst bringt man die Elektroden aus starkem Eisendraht *E*, *E'* einander so nahe, daß der Lichtbogen übergeht, und zieht dann mit dem isolierten Griff *H* den oberen Draht so weit nach oben, als ohne Abreißen des Lichtbogens möglich ist. Dieser nimmt unter der Einwirkung des wirbelnden Luftstromes eine schlingelnde Bewegung an, und bald füllt sich *C* mit rotbraunen Dämpfen. Schließlich weist man in *W* die gebildete Salpetersäure nach.

Fig. 48.



Schematische Darstellung der elektrischen Sonne.

Fig. 49.

Vertikaler Schnitt
des Birkelandschen Ofens im rechten
Winkel zu den Elektroden.

Die flächenartige Ausbreitung der Entladung erreichten Birkeland und Eyde durch kräftige Elektromagnete, welche einen hochgespannten Wechselstrom im rechten Winkel zur Krafrichtung ablenken, und zwar den Phasen des Stromes entsprechend abwechselnd nach oben und unten. Diese Bogen folgen einander so schnell, daß man den Eindruck erhält, als sei die Entladung zu einer leuchtenden Fläche ausgebreitet, und man nennt deshalb diese Erscheinung eine elektrische Sonne (Fig. 48).

Im Ofen von Birkeland, wie er hier abgebildet ist (Fig. 49), durchsetzt diese Sonne bei *R* den Luftstrom, der aus *B* eintritt und in *B'*

den Ofen wieder verläßt. *M*, *M'* sind die Magnetpole. — Die Konzentration der austretenden Gase an Stickoxyd erreicht bei dem Ofen von Birkeland 2 Proz., bei dem Schönherr-Ofen 2,5 Proz., während man mit den Hörner Elektroden meist nur 1,5 Proz. erzielt.

¹⁾ Als Transformator kann ein großer Funkeninduktor dienen, dessen Hammer man durch den Wehneltunterbrecher ersetzt hat.

Von der aufgewendeten Stromenergie dienen etwa 3 Proz. zur Bildung von Stickoxyd. Dieses kommt in den geraumigen Kondensationsanlagen mit Luftsauerstoff und Wasser in vielfache Berührung und geht so endlich in Salpetersäure über.

Die Ausbeuten, auf reine Salpetersäure berechnet, betragen nach dem Verfahren der Salpetersäure-Industriegesellschaft (Paulingsche Hornerelektroden) für 1 Kilowattstunde 60 g, nach dem Verfahren von Birkeland und Eyde 70 g, nach dem Verfahren von Schönherr 75 g. Kühlt man den Lichtbogen, indem man ihn in einem engen Metallrohr bei großer Luftgeschwindigkeit brennen läßt, so kann man nach F. Haber mit Gleichstrom von 3000 bis 6000 Vol. bis zu 80 g Salpetersäure pro Kilowattstunde erreichen. Bei billigen elektrischen Energiequellen, wie sie die Wasserkraft in Notodden (Norwegen) bieten, erscheint dieses Verfahren auf den ersten Blick hin sehr vorteilhaft; aber leider kann man so nur stark verdünnte Salpetersäure erzeugen, weil infolge der geringen Konzentration der Gase an Stickoxyden große Mengen Luft durch die Absorptionsanlagen ziehen müssen, die deshalb nur bei Anwesenheit von viel Wasser die Dämpfe annähernd vollständig aufzunehmen vermögen. Deshalb stellt man gegenwärtig in Notodden aus der verdünnten Säure den Kalksalpeter dar, der unter dem Namen „Noigesalpeter“ als Düngemittel verwendet wird.

Die Oxydation von Ammoniak mittels Luft am Platinkontakt liefert, wie schon dort erwähnt wurde, viel konzentrierteres Stickoxyd, weil ja das Ammoniak fast quantitativ in dieses übergeht. Es ist deshalb leichter, aus diesen Gasen eine stärkere Salpetersäure zu gewinnen, als aus den Gasen der elektrischen Luftverbrennung; aber dennoch tritt auch hier eine Schwierigkeit ein, die in der chemischen Natur der wasserhaltigen Salpetersäure begründet ist.

Nach der Untersuchung von F. Foerster und M. Koch erhält man bei gewöhnlicher Temperatur durch Einleiten von Luft mit 1 Proz. NO_2 in Wasser als höchste Konzentration eine 46 proz. Salpetersäure, mit 2 Proz. NO_2 eine 52 proz., mit 5 Proz. eine 56 proz. Bei noch höherem Gehalt an Stickdioxid entsteht eine 69 proz. Salpetersäure, dann wird das Stickdioxid nur noch sehr langsam aufgenommen bis zur Bildung von 78 proz. Salpetersäure. Diese kann durch Eintragen von flüssigem Stickdioxid und Zuleiten von Sauerstoff in fast wasserfreie Säure übergeführt werden.

Mit den verdünnteren Gasen aus dem Schönherrschen Ofen erzielt man meist nur eine 30 proz., mit den konzentrierteren Verbrennungsprodukten des Ammoniaks wohl eine stärkere Salpetersäure, aber diese Sorten sind für den Hauptzweck, nämlich für Nitriersäure, zu verdünnt und müssen auf mindestens 80 Proz. konzentriert werden. Da dies, wie wir früher sahen, durch einfache Destillation nicht erreichbar ist, indem eine 68 proz. Säure unter Atmospharendruck konstant bei 120° überdestilliert, entzieht man das Wasser mittels Schwefelsäure und treibt in einem mit sauresten Lavastücken gefüllten Turm durch von unten einströmenden überhitzten Wasserdampf oben die Salpetersäure aus, wobei die durch das Wasser verdünnte Schwefelsäure unten abfließt. Um diese wieder zu konzentrieren, wird sie in sogenannten Kesslerapparaten durch heiße Verbrennungsgase eingengt.

Vielfach konzentriert man die verdünnte Salpetersäure auch in der Weise, daß man sie mit Soda neutralisiert, eindampft und diesen künstlichen Natronsalpeter ebenso wie den natürlichen Ohiesalpeter mit Schwefelsäure zerlegt: $\text{NaNO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{NO}_3\text{H} + \text{SO}_4\text{NaH}$; so erhält man freilich eine fast wasserfreie Salpetersäure, gerät aber hinsichtlich der Verwendung der großen Mengen von Natriumbisulfat in Verlegenheit, sofern man dieses nicht zur Herstellung von Salzsäure (s. dort) verwerten kann.

Nach dem Verfahren der Höchster Farbwerke mischt man die wässrige Säure mit einem Überschuß an N_2O_4 (durch Ausfrieren aus den Verbrennungsgasen gewonnen), wobei sich alsbald zwei Schichten bilden, von denen die obere N_2O_4 und fast wasserfreie NO_3H , die untere verdünntere Säure neben N_2O_4 enthält. Leitet man zu dem Gemisch Sauerstoff, so wird in der verdünnteren Schicht NO_3H aus NO_2 , H_2O und O_2 gebildet, weil die neu entstandene NO_3H vom flüssigen N_2O_4 herausgelöst wird.

Da die Bildung von Stickoxyd aus Stickstoff und Sauerstoff im wesentlichen nur auf der Wärmewirkung extrem hoher Temperaturen beruht, läßt sich voraussehen, daß auch bei der Verpuffung von Sauerstoff-Stickstoff-Wasserstoffgemengen Stickoxyd entsteht. In der Tat beobachtet man hierbei, wenn das Gas über Quecksilber abgesperrt wird, die Bildung von Quecksilbernitratkriställchen, was zu einem konstanten Fehler bei allen auf der Verpuffung von Wasserstoff-Luftgemischen beruhenden Bestimmungsmethoden des Wasserstoffs führt.

Die Beobachtung hat F. Häusser zur Darstellung von Salpetersäure verwendet, indem er ein komprimiertes Gemisch von Luft und Koksofengas verpuffen läßt. In Bomben von 100 Liter Inhalt mit komprimiertem (4 Atm.), auf 300° vorgewärmtem Gasgemisch können 9 bis 12 g NO_3H auf 1 m³ Abgas erzielt werden.

In ihrer Gesamtheit haben die oben beschriebenen Verfahren der Stickstoffveredlung (Überführung in Ammoniak und Salpetersäure) die großen Industriestaaten vom Natursalpeter unabhängig gemacht.

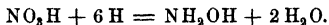
Hydroxylamin, NH_2OH ,

Schmelzpunkt $+33^\circ$, Siedepunkt $+56$ bis 58° unter 22 mm Druck, wurde entdeckt von Lossen 1885 und von Lobry de Bruyn 1891 rein dargestellt.

Es entsteht aus allen Stickoxyden, abgesehen von Stickoxydul, bei der Reduktion in saurer Lösung mit wechselnden, meist geringen Ausbeuten. Früher reduzierte man Stickoxyd oder Äthylnitrat, $\text{NO}_3\text{C}_2\text{H}_5$, mit Zinnchlorür und Salzsäure, oder man stellte aus Natriumnitrit und Natriumsulfit zunächst das hydroxylamindisulfonsaure Salz, $\text{HON}(\text{SO}_3\text{Na})_2$, dar und zerlegte dieses mit Wasser und dann mit Salzsäure in salzsaures Hydroxylamin und Bisulfat. Auch aus dem Knallquecksilber, $\text{Hg}(\text{ONC})_2$, hat man mittels Salzsäure neben Quecksilberchlorid und Ameisensäure dieses Salz zeitweilig gewonnen.

Gegenwärtig wird wohl das meiste Hydroxylamin durch elektrolytische Reduktion der Salpetersäure nach Tafel hergestellt. Als Kathode dient amalgamiertes Blei, als Elektrolyt 50proz. Schwefelsäure, die Salpetersäure läßt man langsam zu der in einer porösen Tonzelle befindlichen Kathodenflüssigkeit Zutreten und kühlt diese mit einer

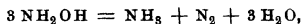
Kuhlschlange. Man kann so über 80 Proz. der theoretischen Menge Hydroxylamin erhalten nach der schematischen Gleichung:



Im Handel findet man das schwefelsaure Hydroxylamin, $\text{SO}_4(\text{NH}_4\text{O})_2$, oder das salzsaure Salz, $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$. Dieses unterscheidet sich vom Salmiak, NH_4Cl , außer durch seine Löslichkeit in Alkohol und die stark saure Reaktion der wässerigen Lösung sehr charakteristisch beim trocknen Erhitzen im Reagierrohr. Während hierbei der Salmiak langsam sublimiert, schäumt das salzsaure Hydroxylamin heftig auf und zerfällt in Stickstoff, Wasser, Salzsäure und Salmiak

Diese energische Zersetzung beruht auf der Verbrennung des Wasserstoffs durch den gleichfalls am Stickstoff gebundenen Sauerstoff und wird noch auffälliger beim freien Hydroxylamin, das aus der Lösung des salzsauren Salzes in Methylalkohol durch Zusatz der berechneten Menge von Natrium-methylat, NaOCH_3 , Abfiltrieren vom Chlornatrium und Eindampfen des Filtrats unter vermindertem Druck bei möglichst niedriger Temperatur in farblosen Blättchen oder Nadeln erhalten¹⁾ wird.

Diese zerfallen schon bei $+15^\circ$ langsam in Wasser, Stickstoff, Stickoxydul und Ammoniak, bei 100° unter Explosion. Auch die wässrige Lösung der freien Base ist nicht beständig, sondern sie zerfällt bald, namentlich in Gegenwart von Alkali, nach der Gleichung



daneben treten nur etwa 5 Proz. Stickoxydul auf gemäß der Nebenreaktion $4\text{NH}_2\text{OH} = 2\text{NH}_3 + \text{N}_2\text{O} + 3\text{H}_2\text{O}$, die durch Platinschwarz begünstigt werden kann

Die basische Natur des Hydroxylamins ist im Vergleich mit Ammoniak sehr gering, so daß die Salze sauer reagieren, und gegen Kalk verhält sich das Hydroxylamin bei Wasserausschluß sogar als schwache Säure und liefert das salzartige HOCa O NH_2 , das beim Erhitzen kraftig verpufft. Aus metallischem Calcium und reinem Hydroxylamin entsteht das sehr explosive Calciumsalz, $(\text{H}_2\text{NO})_2\text{Ca}$, mit Zinkhydroxyd das kristallisierte, gleichfalls explodierbare $(\text{H}_2\text{NO})_2\text{Zn} \cdot 3\text{NH}_2\text{OH}$ (E. Ebler und E. Schott)

Nach seinem verschiedenen Verhalten in saurer bzw. alkalischer Lösung kann man für das Hydroxylamin neben der Formel $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{OH}$ auch eine andere $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{O}$, annehmen

Wenn man so das Hydroxylamin als Oxyammoniak auffaßt, sollte man von ihm oxydierende Wirkungen erwarten. In der Tat wird frisch gefälltes Eisenhydroxydul durch Hydroxylamin in alkalischer Lösung zu Eisenhydroxyd oxydiert und das Hydroxylamin glatt zu Ammoniak reduziert (Haber). Auch die niedersten Oxydationsstufen von Vanadin, Molybden, Titan wirken in diesem Sinne.

In weitaus den meisten Fällen verhält sich aber das Hydroxylamin seiner Darstellung entsprechend als ein reduziertes Stickstoffoxyd und wirkt,

¹⁾ Auch aus dem leicht zugänglichen tertiären Hydroxylaminphosphat kann man nach Uhlenhuth durch Erwärmen im Vakuum reines freies Hydroxylamin abdestillieren.

Weil die Vakuumdestillation von Hydroxylamin bisweilen zu schweren Explosionen führt, empfiehlt Hans Lecher, diese dadurch zu vermeiden, daß man das freie Hydroxylamin aus seiner alkoholischen Lösung durch starke Kühlung auskristallisieren läßt. Diese Lösung wird aus $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ und Natriumäthylat in absolutem Alkohol dargestellt.

indem es sich wieder oxydiert, als starkes Reduktionsmittel. Schon an der Luft oxydiert sich trockenes Hydroxylamin unter Temperaturerhöhung und Entwicklung von salpetrigen Dämpfen, und dieser Vorgang kann sich bis zur Entflammung steigern.

Auch die alkalische Hydroxylaminlösung wirkt stark reduzierend. So fallen z. B. aus Lösungen von Silbernitrat, Quecksilberchlorid, Kupfersulfat nach Zusatz von Hydroxylaminsulfat und Lauge unter starker, schäumender Gasentwicklung (N_2 neben wenig N_2O) dunkles Silber oder Quecksilber bzw. gelbes Kupferhydroxydul aus, das dann in rotes Kupferoxydul, Cu_2O , übergeht. An letzterer Reaktion kann man das Hydroxylamin noch in großer Verdünnung nachweisen, wenn man entsprechend wenig Kupfersalz verwendet.

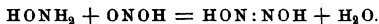
Wenn man Hydroxylamin in schwach saurer Lösung mit Eisenchlorid zum Sieden erhitzt und einige Minuten lang kocht, so wird nach Raschig dieses zu Ferrochlorid reduziert und das Hydroxylamin zu Stickoxydul, N_2O , oxydiert. Wasserstoffperoxyd, Kaliumpermanganat, Hypochlorit, Jod oxydieren je nach den Bedingungen zu Stickoxydul, Stickoxyd, salpetriger Säure und Salpetersäure. Vanadinsäure macht in schwefelsaurer Lösung fast reinen Stickstoff frei, aus dessen Volumen man auf die Menge des Hydroxylamins zurückschließen kann (Hofmann und Küssert).

Als sauberes Reduktionsmittel in der quantitativen Analyse ist das Hydroxylamin besonders von Jannasch und Knoevenagel verwendet worden; man kann z. B. Goldchlorid in saurer Lösung schnell zu metallischem Gold reduzieren, während Platinchlorid zunächst nicht angegriffen wird.

Die viel geringere Beständigkeit des Hydroxylamins im Vergleich zum Ammoniak zeigt sich besonders deutlich im Verhalten gegen salpetrige Säure. Wir haben gesehen, daß in einer wässrigen Lösung von Ammoniumsalz und Natriumnitrit das infolge doppelten Umsatzes gebildete Ammoniumnitrit langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erwärmen zerfällt: $NH_4NO_2 = N_2 + 2H_2O$.

Der analoge Vorgang verläuft bei Anwendung von Hydroxylamin statt Ammoniumsalz schon in der Kälte lebhaft, beim Erwärmen konzentrierterer Lösungen sogar stürmisch, indem gleichfalls durch innere Verbrennung Wasser entsteht, daneben aber, weil mehr Sauerstoff vorhanden ist, nicht Stickstoff, sondern Stickoxydul: $NH_4ON_2 = N_2O + 2H_2O$.

Das hier zwischendurch auftretende Hydroxylaminnitrit ist isomer mit dem Ammoniumnitrat, NH_4NO_2 , und zerfällt im selben Sinne wie dieses, aber schon bei viel niedrigerer Temperatur. Dieser Zerfall von Hydroxylaminnitrit geht über die untersalpetrige Säure und findet in der ersten Reaktionsstufe nach der Gleichung statt:



Durch rechtzeitigen Zusatz von Silbernitrat und Natriumacetat kann man aus dem Reaktionsgemisch auch wirklich untersalpetrigsaures Silber abtrennen; anderenfalls verliert die untersalpetrige Säure Wasser und geht in Stickoxydul über.

Hydrazin, H_2N-NH_2 ,

Schmelzpunkt $+1,4^{\circ}$, Siedepunkt $+113,5^{\circ}$ (unter 761,5 mm), spezifisches Gewicht 1,0114 bei 15° ,

wurde im Jahre 1889 von Th. Curtius entdeckt.

Als Ausgangsmaterial diente der Amidoessigsäureester, $H_2N \cdot CH_2 \cdot CO_2C_2H_5$, der mit salpetriger Säure unter Wasseraustritt zunächst den Diazoessigester, $N_2CH \cdot CO_2C_2H_5$, liefert. Aus diesem kann man durch Reduktion mit Eisenhydroxydul den Hydrazinessigester, $H_2N_2CH \cdot CO_2C_2H_5$, darstellen, und diesen durch Säuren in Hydrazinsalz und Glyoxylsäure, $O-CH \cdot CO_2H$, spalten,

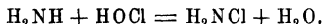
oder man kocht den polymeren Bisdiaoessigester, $(N_2CH.C.O_2C_2H_5)_2$, mit Säuren, wobei er in Hydrazinsalz und Oxalsäure übergeht.

Eine einfachere Darstellungsweise fand J. Thiele 1892, indem er aus Guanidin, $HN = C(NH_2)_2$, das Nitroguanidin, $O_2N.N = C(NH_2)_2$, darstellte, dieses zu Amidoguanidin, $H_2N.N = C(NH_2)_2$, reduzierte und daraus durch Saurespaltung Hydrazin abtrennte.

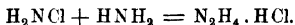
Aus dem Nitrosohexamethylentetramin gewann Duden gleichfalls durch Reduktion und Hydrolyse das Hydrazin, und v. Pechmann gelangte hierzu, indem er vom amidomethandisulfonsauren Kalium ausging

Erst nachdem man das Hydrazin aus diesen organischen Darstellungsweisen kennengelernt hatte, fand man die viel einfacheren, rein anorganischen Synthesen, so die Reduktion von untersalpetriger Säure, $HON=NOH$, mit Schwefelammonium, die Reduktion von stickoxydschwefligsaurem Kalium, $KON(NO)SO_3K$ (aus alkalischer Kaliumsulfittlösung und Stickoxyd dargestellt), mittels Natriumamalgam, und endlich gelang Raschig die denkbar einfachste Darstellung aus Ammoniak und Hypochlorit.

Nach dieser allen früheren weit überlegenen Methode fugt man in einem Kolben zu 200 ccm 20proz. Ammoniak 5 ccm einer 1proz. Leimlösung und hierauf 100 ccm einer frisch bereiteten Natriumhypochloritlösung (aus etwa 5proz. Natronlauge durch Sättigung mit Chlorgas erhalten); dann erhitzt man rasch zum Sieden und hält die Flüssigkeit 30 Minuten lang bei dieser Temperatur. Nach dem Erkalten wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und das auskristallisierte Hydrazinsulfat abgesaugt. Man erhält so gegen 6 g dieses Salzes. Hierbei entsteht aus dem Ammoniak und der unterchlorigen Säure zunächst Chloramin:



das weiterhin mit Ammoniak das Hydrazinsalz liefert:



Der Zusatz von Leim hat hierbei den Zweck, den Zerfall des Chloramins in Stickstoff, Salzsäure und Ammoniak so lange aufzuhalten, daß die zweite Reaktion zwischen Chloramin und Ammoniak ablaufen kann.

Mit diesem Verfahren ist die neuerdings von F. Sommer ausgeführte Synthese des Hydrazins verwandt. Hierzu dient statt des Chloramins, $H_2N.Cl$, dessen Analogon, nämlich die Hydroxylaminisomonosulfonsäure (aus Hydroxylaminsalzen mittels SO_3 oder $ClSO_3H$ dargestellt) von der Formel $H_2N.OSO_3H$. Diese geht beim Kochen mit überschüssiger Ammoniaklösung in Hydrazinsulfat über: $H_2N.OSO_3H + NH_3 = H_2N.NH_2.SO_4H_2$.

Zur Isolierung des Hydrazins stellt man zunächst das Sulfat, $N_2H_4.H_2SO_4$, dar, weil dieses verhältnismäßig schwer löslich ist und sehr gut kristallisiert: dicke glänzende Tafeln des rhombischen Systems, die sich bei gewöhnlicher Temperatur in ungefähr 35 Tln. Wasser lösen.

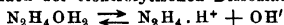
Erhitzt man dieses Sulfat mit konzentrierter Kalilauge, so destilliert bei 120° unter Normaldruck oder bei $118,5^\circ$ unter 740 mm Druck nicht das freie Hydrazin, sondern das Hydrat, $N_2H_4.H_2O$, als stark licht-

brechende, schwer bewegliche, fast ölige Flüssigkeit über, die unterhalb -40° erstarrt, bei 21° das spez. Gew. 1,0305 besitzt, an der Luft raucht, schwach ammoniakalisch, fischartig riecht und stark alkalisch reagiert.

Die Entwässerung dieses Hydrats zum freien Hydrazin, N_2H_4 , gelingt durch Bariumoxyd oder nach F. Raschig einfacher dadurch, daß man das Hydrat mit festem Ätzalkali erhitzt, z. B. 100 g Hydrazinhydrat mit 100 g Ätznatron in kleinen Stücken mischt, im Ölbad so langsam erwärmt, daß in zwei Stunden die Temperatur bis 113° steigt und dann, nachdem alles Ätznatron gelöst ist, bei 150° Ölbadtemperatur abdestilliert. Das wasserfreie Hydrazin geht dann als Öl über, dessen Dämpfe organische Stoffe stark angreifen und giftig wirken.

Dieses Hydrazin (auch Diamid genannt), $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, ist weit reaktionsfähiger als das Ammoniak und setzt sich z. B. mit Natrium¹⁾ in vollkommen trockener Stickstoffatmosphäre zu Natriumhydrazid, $\text{H}_2\text{N}-\text{NNa}$, um, glänzende Blätter, die bei der Einwirkung von Luftsauerstoff, Feuchtigkeit oder Alkohol äußerst heftig explodieren (W. Schlenk und Th. Weichselfelder). Auch das Zinkhydrazid, $\text{N}_2\text{H}_2\text{Zn}$, von E. Ebler entflammt an der Luft. Selbst das freie Hydrazin oxydiert sich an der Luft und wird durch Sauerstoff in Stickstoff und Wasser übergeführt. Platinmohr oder Platinschwamm spalten das Hydrazin nach: $2\text{N}_2\text{H}_4 = 2\text{NH}_3 + \text{N}_2 + \text{H}_2$. Diese Reaktionsfähigkeit und Zersetzlichkeit erklären sich aus der negativen Bildungswärme des Hydrazins, die Berthelot für wässrige Lösungen zu $-9,5$ Cal. berechnete.

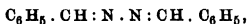
Indessen ist das Hydrazinhydrat so weit beständig, daß man es in paraffinierten, verstopften Flaschen jahrelang unzersetzt aufbewahren kann. Glas wird durch die stark alkalische Reaktion des Hydrazinhydrats geätzt. Allerdings erscheint nach der elektrolytischen Dissoziation:



die Basizität bedeutend schwächer als beim Ammoniak (Bredig), aber wegen der weit geringeren Flüchtigkeit des Hydrazins kommt sie in wässrigen Lösungen doch mehr zur Geltung.

Die auffälligsten Wirkungen des Hydrazins beruhen auf seiner ausgeprägten reduzierenden Kraft. Erhitzt man z. B. das Hydrazinsulfat trocken im Rohr, so wird unter Entwicklung von Stickstoff, Wasser- und Ammoniumsaldämpfen die Schwefelsäure teilweise bis zum Schwefelwasserstoff reduziert. Setzt man zu Silber- oder Quecksilbersalzlösungen Hydrazinsalz und Lauge, so fallen augenblicklich die Metalle aus, während Stickstoff entweicht. Kupferoxyd wird in alkalischer Lösung schnell zum Oxydul reduziert. Hierbei, wie auch unter dem oxydierenden Einfluß von Jodsäure oder Vanadinsäure, wirkt das Hydrazin hauptsächlich so, als ob es in Stickstoff und Wasserstoff zerfiele, der dann seinerseits reduzierend wirkt. Nebenbei entsteht, zumal in stärker sauren Lösungen und mit Permanganat als Oxydationsmittel, auch Stickstoffsäure.

Zum Nachweis dient am besten die Bildung des gut kristallisierten, in Wasser unlöslichen, bei 93° schmelzenden Benzalazins,

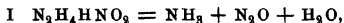


beim Schütteln schwach alkalisch gemachter Hydrazinlösungen mit Benzaldehyd, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{CHO}$. Diese Fähigkeit des Hydrazins, mit Aldehyden oder Ketonen unter Wasserabspaltung Hydrazone oder Azine zu liefern, spielt in der organischen Chemie eine wichtige Rolle. Besonders häufig gebraucht man das harnstoffähnliche Semicarbazid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{NH}_2$, als treffliches Mittel, um solche Stoffe in gut kristallisierbare Verbindungen überzuführen (J. Thiele).

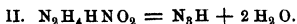
¹⁾ Auch Natriumamid, NaNH_2 , liefert mit Hydrazin unter Ammoniakentwicklung dieses Natriumhydrazid (R. Stollé).

Ähnlich wie das Hydroxylamin reagiert auch das Hydrazin energisch mit salpetriger Säure. F. Sommer und H. Pincas, die diese Reaktion neuerdings gründlich studierten, gelangten zu folgenden Ergebnissen:

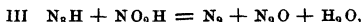
In neutraler Lösung gibt das Hydrazinmononitrit Stickoxydul und Ammoniak.



während in stark saurer oder stark alkalischer Lösung Stickstoffwasserstoffsäure bis zu 95 Proz. entsteht



Diese Stickstoffwasserstoffsäure wird aber von der salpetrigen Säure zerstört nach:



so daß man höchstens 58 Proz. Stickstoffwasserstoffsäure erhält (unter Verwendung von 16proz. Phosphorsäurelösung).

Wahrscheinlich entsteht zunächst aus salpetriger Säure und Hydrazin ein Nitrosylhydrazin, $\text{H}_2\text{N}-\text{N}-\text{NOH}$, das unter Umlagerung Ammoniak und Stickoxydul ergibt, durch starke Säuren oder starkes Alkali aber zu dem Nitrosohydrazin, $\text{H}_2\text{N}-\text{NHNO}$, isomerisiert wird, das dann in Stickstoffwasserstoffsäure und Wasser zerfällt

Ein dem Diamid, $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, entsprechendes Diimid, $\text{HN}=\text{NH}$, scheint nicht existieren zu können. Es gelingt zwar, aus hydrazinsulfonsaurem Kalium, $\text{H}_2\text{N}-\text{NHSO}_3\text{K}$, durch Kalilauge Sulfid abzuspalten, aber statt des erwarteten Dimids entweicht ein Gemisch von Stickstoff und Wasserstoff entsprechend $\text{HN}=\text{NH} = \text{N}_2 + \text{H}_2$ (Raschig).

Stickstoffwasserstoffsäure, N_2H ,

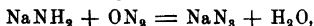
vom Siedepunkt $+37^\circ$ und dem Schmelzpunkt -80° ,

wurde nicht auf dem eben geschilderten Wege entdeckt, sondern von Th. Curtius 1890 aus Hippurazid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{N}_3$, zuerst dargestellt. Auch die danach gefundenen Darstellungsmethoden von Noeltling und Grandmougin aus Dinitrodiazobenzolimid, $(\text{NO}_2)_2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3$, und von J. Thiele aus Diazoamidoguanidinnitrat, $(\text{NH}_2, \text{NHC} \cdot \text{N}_2)\text{NO}_2\text{H}$, gingen über verhältnismäßig komplizierte organische Verbindungen, bis 1892 W. Wislicenus die einfachste Methode fand, um aus rein anorganischen Stoffen, nämlich aus Stickoxydul und Natriumamid, diese stickstoffreichste Verbindung darzustellen.

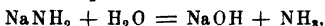
Später erhielt Tanatar aus wässrigen Hydrazinlösungen durch Schütteln mit 8proz. benzolischer Chloistickstofflösung diese Säure und neuerdings Browne durch Oxydation von Hydrazinsalz in saurer Lösung mit Kaliumpersulfat bis zu 40 Proz. N_2H nach der nur teilweise gültigen Gleichung $2 \text{N}_2\text{H}_4 + 2 \text{O} = \text{N}_2\text{H} + \text{NH}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$; auch Wasserstoffperoxyd wirkt in diesem Sinne mit einer Ausbeute von 38,5 Proz. der theoretischen Menge

Nach W. Wislicenus läßt man zur Darstellung der Stickstoffwasserstoffsäure auf Natriumamid bei höchstens 190° so lange trockenes Stickoxydul einwirken, bis sich unter den entweichenden Gasen kein Ammoniak mehr findet, und zerlegt dann das Natriumsalz, NaN_2 , durch verdünnte Säuren.

Hierbei reagieren die Ausgangsmaterialien nach



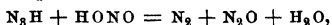
und das gebildete Wasser spaltet einen Teil des Natriumamids:



so daß stets die Hälfte des Amids verloren geht, was aber bei den geringen Kosten dieser Reagenzien kaum eine Rolle spielt.

Nach dem von R. Stollé aufgefundenen Verfahren läßt man auf Hydrazinhydrat (5 g) und Natriummethylat (37,5 ccm, 4fach normal) Äthylnitrit (12,6 ccm) in 50 ccm absolutem Äther zuerst unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur einwirken und wäscht das nach 24 Stunden ausgeschiedene Natriumsalz, NaN_3 , mit Methylalkohol und Äther. Ausbeute 6 bis 6,5 g.

Um die freie Säure zu gewinnen, kann man auch 26 g Hydrazinsulfat in 140 ccm Natronlauge (28 g NaOH) mit 22 ccm Äthylnitrit sechs Stunden lang schütteln, dann den Alkohol mit Luft abblasen und schließlich mit verdünnter Schwefelsäure destillieren. Ausbeute 80 bis 84 Proz. vom Hydrazin. Diese Darstellung läuft im Prinzip auf die schon vorhin besprochene Einwirkung von salpetriger Säure auf das Hydrazin hinaus, doch liefert die im Äthylnitrit, ONOC_2H_5 , gebundene salpetrige Säure weit bessere Ausbeuten als die freie, zumal da durch die alkalische Reaktion die schädliche Einwirkung¹⁾ von salpetriger Säure auf die Stickstoffwasserstoffsäure, nämlich:

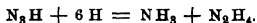


unterbleibt.

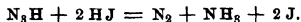
Bei der Destillation des Natriumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure geht unterhalb 45° eine 91proz. Säure über, die man mittels Chlorcalcium vollends entwässert.

Die wasserfreie Säure ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von sehr starkem, an Phosphorwasserstoff erinnerndem Geruch, der sich auch bei sehr verdünnten wässrigen Lösungen schon geltend macht und eine unangenehme Schwellung der Nasenschleimhäute hervorruft, so daß man minutenlang nicht mehr imstande ist, durch die Nase zu atmen. Die Dämpfe explodieren bei Berührung mit einer Flamme äußerst heftig, weshalb man die konzentrierte Säure nur mit großer Vorsicht handhaben darf.

Die wässrige Lösung reagiert sauer und erweist sich nach physikalisch-chemischen Methoden ungefähr gleich stark sauer wie eine gleich konzentrierte Essigsäure, sie löst Metalle, wie Zink, Eisen, Magnesium und Aluminium, unter Wasserstoffentwicklung, wird aber hierbei, wie auch besonders durch Natriumamalgam, Schwefelnatrium oder Eisenoxydul, größtenteils zu Ammoniak und Hydrazin reduziert:



Rauchende Jodwasserstoffsäure reduziert quantitativ zu Stickstoff und Ammoniak:

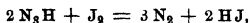


Hieraus wie auch aus der Umsetzung mit salpetriger Säure (s. oben), sowie wegen der Beziehungen zu gewissen organischen Verbindungen leitet A. Angeli die Strukturformel $\text{N}:\text{N}:\text{NH}$ ab, während man früher die ringförmige Struktur $\text{HN} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ annahm. Auch für N_2O wird statt $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{N} \\ \parallel \\ \text{N} \end{smallmatrix}$ die offene Formel $\text{N}:\text{N}:\text{O}$ neuerdings bevorzugt, weil sie die genetische Beziehung zu N_3H nach der Darstellungsweise $\text{N}:\text{N}:\text{O} + \text{H}_2\text{N} \cdot \text{Na} = \text{N}:\text{N}:\text{NNa} + \text{H}_2\text{O}$ am besten zum Ausdruck bringt.

¹⁾ Diese verläuft nach F. Sommer so glatt, daß sie sich zur vollkommenen Entfernung von salpetriger Säure eignet, um dann im Rückstand Salpetersäure nachweisen zu können.

Weil die Stickstoffwasserstoffsäure eine Imidgruppe an Doppelstickstoff gebunden enthält, nennt man sie auch Azoidimid.

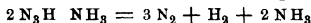
Durch Oxydationsmittel, insbesondere durch Jod, läßt sich die Säure unter Umständen glatt zu Stickstoff oxydieren



und hierauf beruht die quantitative gasvolumetrische Bestimmung nach F. Raschig. Hierbei beobachtet man aber anfangs eine merkwürdige Indifferenz, so daß auf Zusatz von Jod zu einer mit Essigsäure angesauerten Lösung des Natriumsalzes zunächst keine Reaktion erfolgt. Gibt man nun einen Kristall von Natriumthiosulfat hinzu, so löst dieser augenblicklich den Vorgang aus, indem als wirksame Zwischenstufe wahrscheinlich das Jodnatriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, sich betätigt. Dieser Kunstgriff, eine Reaktionshemmung dadurch zu beseitigen, daß man einen Bestandteil des Gemisches durch einen kleinen, anderweitigen Zusatz in teilweise Reaktion bringt, ist vielseitiger Anwendung fähig und darum beachtenswert.

Die Salze der Stickstoffwasserstoffsäure, Azide genannt, ahnelt bisweilen denen der Salzsäure, so fällt z. B. aus schwach sauren Lösungen mit Silbernitrat ein kasiger Niederschlag von Silberazid aus, der dem Chlorsilber tauschend ähnlich sieht, aber zum Unterschied von diesem sich schon in verdünnter Salpetersäure auflöst. Auch das Mercurosalz, HgN_3 , und das Bleisalz, $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, sind wie die analogen Chloride in Wasser unlöslich bzw. schwerlöslich.

Während das Natriumazid beim Erhitzen nur unter Teildetonationen versprucht und das Bariumazid unter Bildung von metallischem Barium und Stickstoff schwach verpufft, ist dieser Zerfall beim Ammoniumsalz schon merklich heftiger. Dieses Azid von der wunderlichen Analysenformel N_4H_4 verpufft heftiger als Schießpulver nach der Gleichung



und wäre wegen der außerordentlich großen Gasentwicklung ein äußerst wirksames Schießmittel, falls man es billiger darstellen konnte.

Lithiumazid explodiert bei 250° mit lautem Knall, und die Azide der Schwermetalle, wie AgN_3 , HgN_3 , $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, explodieren beim Erhitzen wie auch durch Stoß und Schlag äußerst heftig. Das Bleiazid wird, der Anregung von L. Wohler entsprechend, neuerdings verwendet, um Sprengstoffe zur Detonation zu bringen (s. hierüber in dem besonderen Kapitel „Sprengstoffe“). Bei der Handhabung dieses Azides ist zu beachten, daß größere Kristalle schon beim Zerbrechen explodieren können, man muß deshalb durch rasches Fällen ein feinkristallines Pulver erzielen. Ähnliches gilt auch für andere leicht explodierbare Salze.

Die Explosion der Azide wie auch die der freien Säure unterscheidet sich von den Explosionen der meisten anderen Stoffe insofern, als sie auf einem glatten Zerfall in die Elemente und nicht auf einer Verbrennung beruht. Man spricht deshalb öfters von explosiven Bindungen und meint wohl auch, daß diese Bindungen Träger der explosiven Eigenschaften seien, und zwar so, als würde bei der Trennung der aneinander gebundenen Atome die Energie der Explosion frei. Dies ist aber ein Irrtum, denn in den Bindungen von z. B. $\text{N}:\text{N}:\text{N}$ Ag (Silberazid) kann keine zur Trennung treibende Energie vorhanden sein, weil dieses Salz wie die anderen Azide und manche ähnliche ohne Verbrennung explodierbaren Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur, oft auch noch bei 50° , jahrelang ohne den mindesten Zerfall beständig ist.

Wir müssen deshalb annehmen, daß die Atome hier mit nicht unerheblicher Kraft aneinander gebunden sind und daß die Trennung als solche zunächst Energie verbraucht.

Dieser Aufwand an Trennungsenergie wird aber überwogen durch eine Reaktion, deren Bedeutung uns schon anfangs bei der Chemie des Stickstoffs

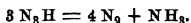
begegnete, nämlich die der Bildung des Stickstoffmoleküls $N \equiv N$, die aus den freien Atomen etwa 140 Cal. gibt.

Diese Verbindung ist die weitaus beständigste, welche das Stickstoffatom zu bilden vermag, und wie ihre Trennung der gewaltigen Wärmeenergie des Lichtbogens bedarf (s. die Stickoxydbildung), so verläuft die Wiedervereinigung der Stickstoffatome zum Molekül N_2 unter gewaltiger Energieentwicklung.

Wenn demnach bei der Zersetzung von Stickstoffwasserstoffsäure in wässriger Lösung nach der Gleichung: $2 N_3H \text{ wässrig} = 3 N_2 + H_2 + 124 \text{ Cal.}$ frei werden, so heißt das: um diesen Betrag überwiegt die Bildungsenergie von Stickstoff- und Wasserstoffmolekülen die zur Spaltung der Stickstoffwasserstoffmoleküle erforderliche Arbeit.

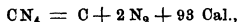
In der Explosion der Säure wie der Azide kommt schließlich nur die Energie wieder zum Vorschein, die wir für den Aufbau dieser künstlichen Gebilde aus dem trägen natürlichen Stickstoff N_2 aufwenden mußten.

Entsprechend diesem Energiegefälle ist die Stickstoffwasserstoffsäure auch in wässriger Lösung durch Platinmohr zum katalytischen Zerfall zu bringen:



Die Versuche, durch Elektrolyse der wasserfreien Säure unter Verbesserung der Leitfähigkeit durch Zusatz von Kaliumazid die Reste N_3 aneinander zu ketten zum $(N_3)_2$ -Molekül, sind fehlgeschlagen. Man erhält bei der Elektrolyse nur die einfachen Stickstoffmoleküle N_2 neben Wasserstoff.

An saure Atome oder Gruppen kann man den N_3 -Rest binden, wie später das Chlorazid, N_3Cl , zeigen wird. Auch das Cyanazid, $N_3 \cdot CN$, ist aus Bromcyan und Natriumazid erhalten worden: farblose Nadeln, die durch Stoß oder Erhitzen auf 170° äußerst heftig explodieren:



und endlich sei noch erwähnt das Natriumsalz der Azidothiokohlensäure, $SON_3SNa \cdot 4 H_2O$, das F. Sommer aus Natriumazid und Schwefelkohlenstoff dargestellt hat. Dieses explodiert im wasserfreien Zustande beim Erhitzen sehr heftig, und das entsprechende Silbersalz wird schon durch die geringste Reibung zur Explosion gebracht.

Schwefel, S,

Atomgewicht 32,07 ($O = 16$), sulfur auf lateinisch, $\theta\epsilon\iota\lambda\omicron\nu$ auf griechisch, Wertigkeit 2, 4 und 6,

Schmelzpunkt des rhombischen $114,4^\circ$, des monoklinen $119,2^\circ$, Siedepunkt $444,5^\circ$ unter 760 mm, etwa 140° im Vakuum, spezifisches Gewicht des rhombischen 2,08 bis 2,06, Umwandlungspunkt des rhombischen in den monoklinen $95,6^\circ$.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich sehr verbreitet in der Natur, zumal in Verbindung mit Metallen in den Kiesen, Glanzen und Blenden, wie Eisenkies FeS_2 , Bleiglanz PbS , Zinkblende ZnS , usw., die bei den Metallen noch erwähnt werden sollen; ferner an Sauerstoff gebunden in den Sulfaten, zumal im Anhydrit, $CaSO_4$, im Gips, $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$, im Kieserit, $MgSO_4 \cdot H_2O$, im Schwerspat, $BaSO_4$, usw., außerdem als wesentlicher Bestandteil des pflanzlichen und tierischen Eiweiß.

Freier elementarer Schwefel kommt vor in Kratern erloschener Vulkane, besonders aber in sedimentären Gesteinsschichten von tertiärem oder jüngerem Alter, in der Nachbarschaft von Gebieten mit ehemaliger

oder noch dauernder vulkanischer Tätigkeit, und zwar in Lagern und Gängen, oder in flozartigen Lagern als Absatzprodukt schwefelwasserstoffhaltiger Quellen.

Der vulkanische Schwefel, durch Sublimation auch heute noch am Atna entstehend, meist selenhaltig und deshalb rothlich gefarbt, stammt aus dem in tieferen Schichten durch Hitze zersetzten Eisenkies, FeS_2 , sowie aus der Wechselwirkung von Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff, während der sedimentäre Schwefel wohl größtenteils aus dem Gips oder Anhydrit durch eine Art Faulnis hervorgegangen ist, wobei zunächst Schwefelcalcium entsteht, das dann durch Wasser und Kohlensäure in kohlensauern Kalk und Schwefelwasserstoff zerlegt wird. Dieser kommt auch gegenwärtig in vielen Schwefelquellen an die Oberfläche und wird dort durch Luft, meist unter Vermittlung niederer Organismen, wie *Beggiatoa alba*, zu Schwefel und Wasser oxydiert. So gelangt der Schwefel in die tonigen und kalkigen Sedimente, aus denen der Hauptsache nach der elementare Schwefel gewonnen wird.

Die spanischen Schwefellager von Murcia und Albacete sind obermiozänen Alters, die aus Kalken, Mergeln und Sandsteinen bestehende, gegen 9 m mächtige Schicht enthält ungefähr 30 Proz. Schwefel

Viel ergiebiger sind die gleichfalls obermiozänen Lager von Sizilien bei Catania, Girgenti, Caltanissetta. Das dort geforderte Material mit 10 bis 40 Proz Schwefel wurde früher durch Ausschmelzen in kleinen meilerähnlichen Haufen verarbeitet, wobei die erforderliche Wärme durch Verbrennung eines Theiles des Schwefels erzeugt werden mußte, so daß nur gegen 30 Proz des Schwefels gewonnen werden konnten, während die in die Luft entweichende schweflige Säure ringsum allen Pflanzenwuchs zerstörte und zudem die Gesundheit der Arbeiter auf das schwerste schädigte. Neuerdings wird der Schwefel nach dem Verfahren von Gill mit Wasserdampf ausgeschmolzen. Man verwendet hiezu einen horizontal gelagerten zylindrischen Ofen und schiebt das Schwefelerz in Wagen mit durchlochertem Boden ein. Nachdem der Ofen dicht verschlossen worden ist, laßt man Wasserdampf von 3 bis 4 Atm. Druck einstromen und sammelt den ausschmelzenden Schwefel in Kasten zu Stücken von 60 kg Gewicht

Weitaus die größten Schwefellager finden sich in Louisiana und in Texas bei Matagorda. Diese Lager, die gleichfalls dem Miozan angehören, bestehen aus abwechselnden Schichten von mit Schwefel impragniertem Kalkstein und reinem Schwefel, die in einer Mächtigkeit von 60 bis 100 m in 150 bis 240 m Tiefe liegen. Man durchbohrt die überlagernden Schwimmsande und senkt nach dem Verfahren von Frasch¹⁾ 33 cm weite Rohre in das Lager ein. Durch diese Rohre werden zwei andere ineinander steckende Rohre hinabgeführt. In dem Zwischenraum zwischen dem ersten und zweiten Rohr drückt man überhitztes Wasser von 160° hinab, das durch seitliche Öffnungen in das Schwefellager eindringt und den Schwefel dort zum Schmelzen bringt. Durch das innerste Rohr wird heiße Druckluft von 28 Atm. hinabgepreßt, die sich beim Austritt mit dem flüssigen, am Fußende des Rohres sich sammelnden Schwefel mischt und ihn spezifisch so leicht macht, daß er in der mittleren Rohrleitung emporsteigt. Man läßt den Schwefel in große Holzkasten fließen und erkalten. Ein solches Bohrloch

¹⁾ Nach Dammer und Tietze, Die nutzbaren Mineralien. Verlag Enke, Stuttgart (1918)

kann bis 400 t täglich fördern. Meist befinden sich die Bohrlöcher gegen 100 m voneinander entfernt, weil die Wirkung des erhitzten Wassers ungefähr 50 m weit im Schwefellager sich ausbreitet.

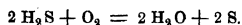
So wurde in Louisiana die Schwefelproduktion in den letzten Jahren ganz enorm gesteigert: 1911 gegen 200 000 t, 1912 fast 800 000 t.

Sizilien lieferte 1911 gegen 456 000 t, 1912 447 000 t Schwefel.

Als Schwefelmineral spielt, insbesondere für die Darstellung von Schwefelsäure, der Eisenkies, FeS_2 , Pyrit und Markasit, eine große Rolle. Von diesem wurden aus Spanien 1911 2770 000 t, 1912 2300 000 t exportiert.

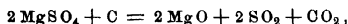
Deutschland besitzt größere Kieslager bei Meggen im Siegener Land, verbrauchte vor dem Krieg jährlich gegen 1650 000 t und importierte 1913 hiervon 1027 000 t Eisenkies.

Aus dem Pyrit kann durch Erhitzen auf beginnende Glut freier Schwefel neben Einfachschwefeleisen, FeS , gewonnen werden. Ferner wird freier Schwefel dargestellt aus schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, oder direkt aus Schwefelwasserstoff nach dem Verfahren von Chance und Claus, indem man den Schwefelwasserstoff mit der berechneten Menge Luft über Raseneisenerz leitet, das auf schwache Rotglut erhitzt wird:

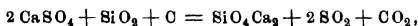


Den Schwefelwasserstoff kann man aus dem Reduktionsprodukt von Gips oder Anhydrit mit Kohle, nämlich dem Schwefelcalcium, mit Kohlensäure und Wasser entwickeln. Auch läßt sich aus Calciumsulfat im Schacht-ofen durch die reduzierenden Gase der Brennstoffe ein Teil des Schwefels freimachen.

Schweflige Säure wird nach Precht (1881) aus Kieserit durch Glühen mit Kohle entwickelt:

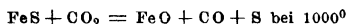


desgleichen aus Calciumsulfat mit Kohle und kiesel säurehaltigen Stoffen, z. B. Ton:

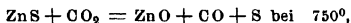


und so werden auch diese Minerale für die Schwefelindustrie verwertet.

Aus den Sulfiden von Schwermetallen, wie aus Schwefelkupfer, -eisen, -zink, kann man nach N. Costeau durch Erhitzen im Kohlensäurestrom auf 700 bis 1100° freien Schwefel austreiben, z. B.



oder



wobei aber Kohlenoxyd und Schwefel sich teilweise zu Kohlenoxysulfid, COS , verbinden.

Um aus dem Rohschwefel reinen Schwefel herzustellen, unterwirft man ihn der Destillation, wobei man bei langsamer Abkühlung des Dampfes geschmolzenen Schwefel erhält, der, in Stangenform gegossen, als Stangenschwefel in den Handel kommt. Läßt man aber die Dämpfe in weite Kammern strömen, deren Temperatur nicht über 112° steigen darf, so setzt sich der Schwefel in feinsten Verteilung als blaßgelbe Schwefelblume ab. Diese enthält stets Schwefelsäure und ist deshalb für die Bereitung von Schießpulver nicht geeignet.

Im Laboratorium kann man diese Darstellung von Schwefelblumen so ausführen (s. Fig. 50), daß man in einer kleinen Retorte Schwefel zum Sieden bringt und den Dampf seitwärts in einen weiten Glaskolben strömen läßt, der sich bald mit einem blaßgelben Pulver beschlägt.

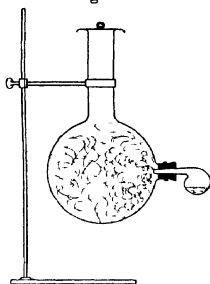
Verwendung des Schwefels. Abgesehen von der Darstellung der schwefligen und der Schwefelsäure sowie der anderen technisch wichtigen Schwefelverbindungen, dient der elementare Schwefel wegen seines niedrigen Entzündungspunktes von etwa 250° zur Herstellung von Schießpulver, Feuerwerkssätzen, Zundholzern u. dgl., wegen seiner leichten Schmelzbarkeit zum Kitten und zur Anfertigung von Abgüssen, ferner als desinfizierendes Mittel gegen den Traubenpilz *Oidium* und gegen den schwarzen Brand *Sphaceloma ampelinum* und namentlich zum Vulkanisieren von Kautschuk. Man knetet diesen für Weichgummi mit 8 bis 10 Proz. Schwefel, für Hartgummi mit 33 Proz. zusammen und erhitzt dann auf 110 bis 140° . In ähnlicher Weise läßt sich Teer mittels Schwefel harten zu einem asphaltähnlichen Pech, das für Eisen und Dachanstriche dient.

Eigenschaften. Der Schwefel tritt in sehr vielen Modifikationen auf, weil er komplizierte Moleküle, nämlich bei gewöhnlicher Temperatur S_8 , bei mittlerer S_6 und bei hoher S_2 , bildet.

Die bei gewöhnlicher Temperatur allein bestandige Form ist der rhombisch kristallisierte Schwefel, α -Schwefel, vom spez. Gew. 2,07, der Härte 2,5, der spezifischen Wärme 0,17 und der bekannten gelben Farbe. Er leitet die Wärme und die Elektrizität sehr wenig und dient deshalb auch als Isoliermaterial. Durch Reibung wird er stark elektrisch. Das beste Lösungsmittel ist Schwefelkohlenstoff, der auf 100 Tle. bei $+15^{\circ}$ 37,15, bei 22° 46,05, bei 55° 181,34 Tle. Schwefel aufnimmt. Bei $114,4^{\circ}$ schmilzt der α -Schwefel zu einer öligen, gut beweglichen gelben Flüssigkeit. Läßt man diese langsam zur Hälfte erstarren und gießt den flüssig gebliebenen Teil nach Durchbohrung der oberen Rinde ab, so findet man den Hohlraum mit sehr langen, dünnen, fast farblosen, monoklinen Prismen von β -Schwefel, spez. Gew. 1,957 bei 25° , bedeckt.

Dieser β -Schwefel ist unter gewöhnlichem Druck abwärts bis $95,6^{\circ}$ stabil, unterhalb dieser Temperatur geht er in Berührung mit einem Kristall von α -Schwefel bald in diesen über. Für sich allein wandelt er sich infolge freiwilliger Keimbildung früher oder später im gleichen Sinne um. α -Schwefel geht oberhalb $95,6^{\circ}$ in Berührung mit β -Schwefel in diesen über. Man nennt den das Existenzgebiet dieser beiden Formen vermittelnden Temperaturpunkt einen Umwandlungs- oder Übergangspunkt. Unter erhöhtem Druck steigt

Fig 50

Darstellung
von Schwefelblumen

dieser für 1 Atm. um $0,05^{\circ}$. Die beim Übergange von α - in β -Schwefel verbrauchte bzw. bei der Umkehr entwickelte Wärme beträgt für 32 g Schwefel 0,64 Cal.

Aus heiß gesättigten Lösungen von Schwefel in Terpentinöl, Benzol und dergleichen, sowie bei langsamer Diffusion wässriger Lösungen von Natriumthiosulfat und Kaliumbisulfat erhält man nach Muthmann eine zweite Form des monoklinen Schwefels in Gestalt von perlmutterglänzenden, schwach gelblichweißen Blättchen.

Erhitzt man den geschmolzenen Schwefel oberhalb 160° , so färbt er sich braun, wird zunehmend zähflüssiger, bei 200° dunkelbraun und ganz zähe wie Harz, bei 400° aber wieder dünnflüssig bis zum Siedepunkt von $444,5^{\circ}$.

Gießt man hoch erhitzten Schwefel als dünnen Strahl in kaltes Wasser (Fig. 51), so erhält man eine plastische, gelbe bis braune Masse, die sich ähnlich wie Kautschuk anfühlt und auch eine beträchtliche Elastizität besitzt.

Fig. 51.



Darstellung
von plastischem
Schwefel.

Diese in der Hitze entstandenen Schwefelformen, wie auch die Schwefelblumen und die Schwefelabscheidungen aus Schwefelwasserstoff, Thiosulfat, Polysulfiden, Chlorschwefel, enthalten meist beträchtliche Mengen des in Schwefelkohlenstoff unlöslichen amorphen γ -Schwefels.

Während der rhombische α - und der monokline β -Schwefel aus S_8 -Molekülen bestehen, wie die Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff und die Gefrierpunkterniedrigung in Bromoform ergeben, fand E. Beckmann für den amorphen γ -Schwefel das Molekulargewicht S_8 bis S_6 , und zwar aus der Schmelzpunkterniedrigung der Lösungen des amorphen Schwefels in kristallisiertem Schwefel. In geschmolzenem Schwefel überwiegen zunächst die hellgelben S_8 -Moleküle, die mit steigender Temperatur mehr und mehr in die tiefbraunen S_6 -Moleküle zerfallen. Diese liefern durch Zusammenlagerung mit S_8 -Molekülen den zähflüssigen Schwefel. Oberhalb 160° wird die Farbe tiefer braun, weil dann zunehmend S_6 -Moleküle im Überschuß über die S_8 -Moleküle auftreten, also frei bleiben. Beim Siedepunkt entweichen S_8 -Moleküle neben S_6 -Molekülen (H. Biltz), oberhalb 860° existieren fast nur noch S_2 -Moleküle. Bei ungefähr 2000° läßt die Dichtebestimmung eine teilweise Aufspaltung der S_2 -Moleküle in freie Schwefelatome erkennen.

Wie schon vorhin erwähnt wurde, sind alle diese Formen wie auch der kolloide Schwefel bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig und gehen in den rhombischen α -Schwefel über, am schnellsten nach kurzem Erwärmen auf 60 bis 80° .

Kolloider Schwefel. Wird der Schwefel in Gegenwart von Wasser aus seinen Verbindungen frei gemacht, so tritt er bisweilen als kolloider Schwefel in so feiner Verteilung auf, daß er, mit den Wassermolekülen zusammen adsorbiert, in Lösung bleibt. Über Kolloide siehe unter Kieselsäure.

Leitet man nach Sven Odén einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff in eine möglichst konzentrierte kalte Schwefligsaurelösung und koaguliert dann mit Kochsalz, so ist dieser Schwefel danach in reinem Wasser löslich und liefert ein beständiges Sol (kolloide Lösung).

Sehr schön kann man nach R. E. Liesegang die Farben des kolloiden Schwefels sichtbar machen durch Auftropfen von 20proz. Zitronensäure auf eine Gallertschicht aus 15 ccm 10proz. Gelatinelösung und 5 ccm 20proz. Natriumthiosulfatlösung. Der beim Eindringen der Säure entstehende Kreis ist in der Aufsicht weiß, erscheint aber im durchfallenden Licht lila, ultramarinblau bis sattgrün, je nach der Schiefe der Durchsicht.

Nach J. Hoffmann beruht auch die Farbe der aus Ton und Schwefelnatrium erhaltenen Ultramarine, desgleichen der aus Borax erhaltenen Borultramarine auf der Gegenwart von blauem, kolloidem Schwefel, ebenso die blauen Lösungen von Schwefel in Schwefeltrioxyd, in Phosphorpentoxyd und in schmelzendem Cyankalium.

Vielleicht spielt der kolloide Schwefel auch eine wichtige Rolle hinsichtlich der Färbung der neuerdings in großer Zahl durch Schmelzen von verschiedenartigen organischen Stoffen mit Schwefel und Schwefelalkalien dargestellten technisch wichtigen Schwefelfarben.

In chemischer Hinsicht sind zum Unterschied von dem kristallinen Schwefel alle fein verteilten Sorten des amorphen Schwefels durch die Fähigkeit ausgezeichnet, unter dem Einfluß von Wasserdampf und Luft schon bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelsäure zu bilden, wobei schließlich Selbstentzündung eintreten kann.

Verbindungen des Schwefels. Wie später an dem periodischen System der Elemente gezeigt werden kann, ist der Schwefel das Homologe des Sauerstoffs, und in der Tat besteht eine gewisse, aber nur rein formale Übereinstimmung zwischen ihren Verbindungen insofern, als der Schwefel gleich dem Sauerstoff gegen Wasserstoff und Metalle zweiwertig auftritt und diesen bisweilen ersetzen kann. Dem Verhalten nach sind aber selbst die einfachsten analogen Verbindungen nicht miteinander zu vergleichen, wie die Unterschiede zwischen Schwefelwasserstoff und Wasser sogleich zeigen werden.

Schwefelwasserstoff, SH_2 ,

Siedepunkt $-61,7^\circ$, Schmelzpunkt -83° , kritische Temperatur $+100^\circ$, wird bei Zimmertemperatur durch 17 Atm Druck verflüssigt, spezifisches Gewicht des flüssigen Schwefelwasserstoffs bei $-60^\circ = 0,96$, 1 Liter gasförmiger Schwefelwasserstoff wiegt bei 0° und 760 mm Druck 1,526 g. Molekulargewicht $= 34,07$ Dielektrizitätskonstante $= 5,9$ bei 10°

Schwefelwasserstoff findet sich in vielen Quellen infolge einer Reduktion von Gips zu Schwefelcalcium und Zersetzung dieses Sulfides durch Kohlensäure: $\text{CaS} + \text{CO}_2\text{H}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{SH}_2$, so bei Aachen, Heilbrunn, Tölz, Leopoldshall, Aschersleben, Leukerbad, Montmorency, Bagnères, wo seit alters diese Schwefelwasser als Heilmittel für Hautkrankheiten gebraucht werden. Auch die vielfach anzutreffenden Ortsnamen, wie Faulenbach, Faulenberg, beziehen sich auf das Vorkommen von Schwefelwasserstoff, weil dieser den charakteristischen Geruch nach faulen Eiern

besitzt, wie denn allgemein bei der Fäulnis pflanzlicher und insbesondere tierischer Stoffe der Schwefel aus den Eiweißstoffen in Schwefelwasserstoff übergeht.

Aus den Elementen entsteht dieses Gas durch mehrtägiges Erhitzen auf 300° ziemlich vollständig, schneller beim Überleiten von Schwefeldampf und Wasserstoff über poröse Stoffe, wie Bimsstein und Kiesel-erde, doch stets nur träge im Vergleich mit dem sehr großen Bildungsbestreben des analog zusammengesetzten Wassers.

Das hängt zusammen mit der auffallend geringen Wärmeentwicklung bei der Bildung von Schwefelwasserstoff: $H_2 + S \text{ fest} = SH_2 \text{ gasförmig} + 2,7 \text{ Cal.}$ bzw. $H_2 + S \text{ gasförmig} = H_2S \text{ gasförmig} + 7,2 \text{ Cal.}$

Wenn demnach aus 32 g gasförmigem Schwefel und 2 g Wasserstoff 34 g Schwefelwasserstoff entstehen, so geschieht dies mit einer Wärmeentwicklung, die nur den achten Teil von der bei der Bildung von 18 g Wasser auftretenden ausmacht.

Meist stellt man den Schwefelwasserstoff aus Einfachschwefel-eisen und roher Salzsäure im Kippschen Apparat dar: $FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S$, wobei aber aus dem beigemengten Eisen stets etwas freier Wasserstoff mitentwickelt wird und auch geringe Mengen einer unbekannten flüchtigen Eisenverbindung übergehen (H. K. Krause); doch schadet dies für die meisten Verwendungen nicht. Ganz reinen Schwefelwasserstoff erhält man bei der analogen Zersetzung von Schwefel-barium oder Schwefelantimon.

Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas, das, wie schon erwähnt, nach faulen Eiern riecht und, in konzentrierter Form eingeatmet, fast ebenso schnell tötet wie Blausäuregas. Doch sind wie bei diesem die unterhalb der tödlichen Grenze eintretenden Vergiftungserscheinungen zunächst nur vorübergehend und verschwinden beim Einatmen von frischer Luft wieder. Auch ist der Geruch so intensiv, daß man den Schwefelwasserstoff noch in der 100 000 fachen Verdünnung mit Luft wahrnimmt, wo eine beträchtliche Giftwirkung nicht mehr zu befürchten ist. Immerhin schädigt tagelanges Einatmen des verdünnten Gases durch Zerstörung des roten Blutfarbstoffs, weshalb in analytischen Laboratorien, wo dauernd mit Schwefelwasserstoff gearbeitet werden muß, für gute Lüftung zu sorgen ist.

Leitet man Schwefelwasserstoff in Blut ein, so verliert dieses bald die rote Farbe und färbt sich schmutzig graugrün.

Wie nach seiner Zusammensetzung zu erwarten steht, verbrennt der Schwefelwasserstoff nach Berührung mit einer Flamme, auch schon mit einer glühenden Kohle, an der Luft, und zwar mit blauer Flamme. Hierbei wird der Wasserstoff zu Wasser und der Schwefel zu schwefliger Säure oxydiert: $2H_2S + 3O_2 = 2H_2O + 2SO_2$.

Bei beschränktem Luftzutritt findet nur Wasserbildung statt, und der Schwefel wird als solcher ausgeschieden.

Füllt man z. B. einen Glaszylinder mit dem Gas und zündet dieses an, so schlägt sich an den Wänden unverbrannter amorpher Schwefel

nieder. Besonders auffällig gestaltet sich der Versuch in folgender Weise. Man läßt den einem Kippschen Apparat entstromenden Schwefelwasserstoff aus einem Glasrohr brennen, das mit ersterem durch einen längeren Schlauch verbunden ist, und berührt mit der Spitze der blauen Flamme die Oberfläche des Wassers in einer möglichst weiten Glasschale. Es bilden sich dann Ringe von amorphem Schwefel auf dem Wasser, und durch Bewegen der Flamme lassen sich auf dem Wasser seltsam verschlungene Zeichnungen hervorrufen.

Diese nur teilweise Verbrennung des Schwefelwasserstoffs hängt zusammen mit der bei höheren Temperaturen eintretenden Spaltung in Wasserstoff und Schwefeldampf. Nach G. Preuner erreicht diese Dissoziation bei Atmospharendruck folgende prozentische Werte:

	227°	427°	627°	827°	1047°	1237°	1527°	1727°
Proz Dissoziation	0,023	0,26	2,3	9,1	24	40,9	64,8	76,1.

Sehr heftig wird der Schwefelwasserstoff von rauchender Salpetersäure oxydiert, so daß beim Eintropfen derselben in einen mit dem Gas gefüllten Zylinder unter Verpuffung freier Schwefel neben Wasser, Schwefelsäure und Stickoxyden gebildet wird.

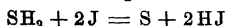
Auch Chlor und Brom wirken sehr energisch auf Schwefelwasserstoff ein unter Bildung von Salzsäure bzw. Bromwasserstoff und freiem Schwefel, der sich weiterhin mit Chlor und Brom verbindet.

In Wasser löst sich der Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur (15°) zu 3,2 Vol. auf 1 Vol. Wasser. Dieses Schwefelwasserstoffwasser reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer, die Saurestärke ist geringer als die der Kohlensäure, weshalb diese aus den Alkalisalzen den Schwefelwasserstoff teilweise verdrängt.

Man nennt die Salze des Schwefelwasserstoffs Sulfide und unterscheidet normale Sulfide, wie Na_2S , und Hydrosulfide, wie NaSH . Diese wie die analogen Ammoniumsulfide erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die betreffenden Lösungen der freien Alkalien und verwendet sie als wichtige analytische Reagenzien.

Schon an der Luft wird das Schwefelwasserstoffwasser unter Abscheidung von zunächst milchigweißem amorphem Schwefel oxydiert, wie dies schon beim Vorkommen von Schwefel in sedimentaren Schichten besprochen wurde. Laßt man Schwefelwasserstoff und Luft in einem größeren Glaskolben über feuchter Baumwolle stehen, so geht die Oxydation schließlich bis zu Schwefelsäure.

Es ist demnach fast überflüssig zu bemerken, daß alle stärkeren Oxydationsmittel den Schwefelwasserstoff angreifen. Maßanalytisch bestimmt man den Gehalt wässriger Lösungen aus dem Verbrauch an einer Jodlösung von bekannter Konzentration in Gegenwart von Natriumbicarbonat, wobei nach der Gleichung



neben freiem Schwefel Jodwasserstoff entsteht, der vom Bicarbonat gebunden wird.

Mit Schwermetallen bildet der Schwefelwasserstoff meist sehr beständige und intensiv gefärbte Verbindungen, sowohl beim Überleiten über die freien Metalle in der Hitze als auch beim Einleiten in die Lösungen der betreffenden Salze. So werden aus saurer Lösung unter Verdrängung der sonst viel stärkeren Mineralsäuren, wie Salzsäure oder Schwefelsäure, gefällt: gelbes Arsen-, Zinn-, Cadmiumsulfid, orangefarbenes Antimonsulfid, schwarzes Blei-, Kupfer-, Quecksilber-, Silbersulfid; dagegen werden Eisen, Zink, Mangan nur aus alkalischer Lösung, am besten mittels Schwefelammonium, als Sulfide gefällt. Ein Teil der ersteren, nämlich Schwefelarsen, -zinn und -antimon, lösen sich in Schwefelammonium oder Schwefelnatriumlösungen zu Sulfosalzen, die den Sauerstoffsalzen dieser Säuren entsprechen, z. B. $\text{AsS}_3(\text{NH}_4)_3$ entspricht $\text{AsO}_3(\text{NH}_4)_3$, oder SnS_2Na_2 entspricht SnO_2Na_2 .

Auf diesem Verhalten der wichtigsten Metalle gegen Schwefelwasserstoff bzw. gegen Schwefelammonium beruhen die wichtigsten Trennungsmethoden der analytischen Chemie.

Für die Gewinnung des Schwefels aus Schwefelwasserstoff enthaltenden Gasen ist das Verhalten von aus ammoniakalischer Lösung gefälltem Nickel- oder Kupfersulfid wichtig. Diese werden beim Durchblasen von Luft zu den Oxyden oxydiert und freier Schwefel abgeschieden (W. Glund), während sonst die aus Lösung gefällten Sulfide der Schwermetalle zur oxydativen Bildung von Sulfaten (Vitriolen) neigen.

Um die Bildungsenergie der Sulfide zu veranschaulichen, erhitzt man in einem 250-cm-Rundkölbchen Schwefel zum Sieden und wirft unechtes Blattgold oder Blattkupfer in den Dampf. Beide verbrennen mit tiefrotem Licht zu den Sulfiden. Gepulvertes Eisen, *Ferrum limatum*, gibt glänzende Lichtfunken, und brennendes Natrium glüht im Schwefeldampf mit blendendem Licht und starker Wärmeentwicklung, so daß das Glas meistens zerspringt.

Zum Nachweis von Schwefelwasserstoff gebraucht man mit essigsaurem Blei getränktes Papier, sogenanntes Bleipapier, das sich zunächst bräunt, dann schwärzt unter Bildung von Schwefelblei.

Sehr empfindlich ist der Nachweis mittels Nitroprussidnatrium (siehe unter Eisen), das in Gegenwart von etwas Ammoniak oder Soda eine vergängliche, schön violette Färbung hervorruft.

Die geringsten Spuren von Schwefelwasserstoff, wie sie in Wohnräumen vorhanden sind, machen sich durch die allmähliche Schwärzung von Silbergegenständen bemerklich.

Polyschwefelwasserstoff, Polysulfide.

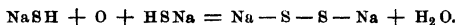
Wie die Molekulargröße des freien Schwefels: S_8 bei gewöhnlicher Temperatur, S_6 bei mittleren und S_2 bei hohen Temperaturen, beweist, haben die Schwefelatome eine im Vergleich mit dem Sauerstoff bedeutend gesteigerte Fähigkeit, sich untereinander zu verbinden. Diese bleibt unter Umständen auch noch bestehen, wenn andere Elemente sich mit

dem Schwefel verbinden, und es kommen so Gebilde zustande, in denen kettenförmig aneinanderhängende Schwefelatome enthalten sind.

Kocht man z. B. die Lösungen von Schwefelnatrium oder Schwefelcalcium in Wasser bzw. Alkohol mit Schwefel, so entstehen die gelben bis rotgelben Polysulfide, wie Na_2S_3 , Na_2S_4 , Na_2S_5 usw. Als obere Grenze dieser Sättigung mit Schwefel sind wohl die Verbindungen Na_2S_7 bzw. CaS_7 zu betrachten; doch nimmt die Beständigkeit von Na_2S_4 bzw. CaS_4 an sehr beträchtlichen ab. Man benennt diese Polysulfide nach der Zahl der gebundenen Schwefelatome als Disulfide, Trisulfide, Tetra-, Penta-, Heptasulfide.

Einige von diesen Polysulfiden, wie z. B. die Calciumpolysulfide, geben schon beim Waschen mit Schwefelkohlenstoff den größten Teil des lose gebundenen Schwefels wieder ab, so daß schließlich nur das Disulfid hinterbleibt.

Die einfachsten Vertreter dieser Klasse, nämlich die Disulfide, wie Na_2S_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, CaS_2 , entstehen aus den wässrigen Lösungen der Hydrodisulfide durch Oxydation an der Luft



Auf der gelben Farbe beruht die Bezeichnung gelbes Schwefelnatrium bzw. gelbes Schwefelammonium, zum Unterschied vom farblosen Monosulfid Na_2S bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{S}$.

Säuert man die Lösungen der Polysulfide mit stärkeren Säuren an, so wird nicht der entsprechende Polyschwefelwasserstoff frei, sondern dieser zerfällt in Berührung mit noch alkalisch reagierendem Polysulfid in den einfachen Schwefelwasserstoff und feinst verteilten amorphen, öfters auch kolloiden Schwefel. Es entsteht eine weiße, milchige Trübung, die als Schwefelmilch, Lac sulfuris, bei gewissen Hauterkrankungen Anwendung findet. Laßt man aber umgekehrt die Lösung des Polysulfids zu überschüssiger 20- bis 25proz. Salzsäure fließen, so wird dieser Zerfall durch die dauernd saure Reaktion verhindert, und es bilden sich ölige Tropfenchen, die allmählich als dickes, schweres Öl sich am Boden des Gefäßes ansammeln.

Aus diesem rohen Wasserstoffpolysulfid haben J. Bloch sowie R. Schenck durch Destillieren unter vermindertem Druck das Hydrodisulfid, H_2S_2 , als blaßgelbe, bewegliche Flüssigkeit isoliert, vom Siedepunkt $+75^\circ$ unter Atmosphärendruck, spez. Gew. 1,876, sowie das Hydrotrisulfid, H_2S_3 , als hellgelbe, bei tiefer Temperatur farblose Flüssigkeit vom Schmelzpunkt -53° und dem spez. Gew. 1,5 bis 1,6 (bei 15°). Der Geruch dieses Trisulfids ist campherähnlich, mit schwefelhem Beigeschmack. Im Licht, wie auch beim Erwärmen, sowie durch Wasser, besonders in Gegenwart von Alkalien Spuren, erfolgt Zersetzung in amorphen Schwefel und Schwefelwasserstoff.

Vom Hydrotetrasulfid leitet sich ein sehr schön rot gefärbtes, kristallisiertes Produkt ab, nämlich das Cuproammoniumsalz, $\text{Cu} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{NH}_4$, das man aus stark ammoniakalischer, mit Schwefel gesättigter Ammoniumpolysulfidlösung durch vorsichtigen Zusatz von Kupferacetatlösung in der Kälte erhält.

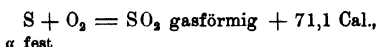
Schwefeldioxyd, SO_2 , Schwefligsäureanhydrid,

Siedepunkt $-10,1^\circ$, Schmelzpunkt -78° , spezifisches Gewicht des flüssigen 1,46 bei -8° , Molekulargewicht 64,06 Gasdichte 2,264, Luft = 1; 1 Liter des Gases wiegt 2,8998 g bei 0° und 760 mm; kritische Temperatur $+157^\circ$.

Vorkommen. Dieses Gas wird von manchen Vulkanen, wie Ätna, Vesuv, in beträchtlichen Mengen entwickelt und bildet sich stets als erstes Produkt der Verbrennung von Schwefel oder Schwefelmetallen.

Darstellung. Leitet man Luft oder Sauerstoff über erwärmten Schwefel, so bildet sich schon vor der Entzündung Schwefeldioxyd, Entflammung tritt aber in Luft bei 250° ein. Auf dieser im Vergleich mit den meisten anderen brennbaren Stoffen auffallend niedrigen Entzündungstemperatur beruht die seit alters bekannte Verwendung des Schwefels zur Feuerbereitung, und das griechische Wort für Schwefel: *θειον* heißt so viel wie überirdisch, übernatürlich, himmlisch, göttlich, womit ausgedrückt wurde, daß der Schwefel das göttliche Feuer dem Menschen übermittelt.

Obwohl bei der Verbrennung des Schwefels viel Wärme entwickelt wird:



erlischt die blaue Schwefelflamme doch leicht bei stärkerer Luftströmung. In reinem Sauerstoff dagegen erfolgt die Verbrennung sehr energisch mit glänzend blauer Lichtentwicklung.

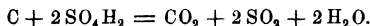
Der bei der Verbrennung des Schwefels auftretende, allbekannte, stechende, zum Husten reizende Geruch ist dem Schwefeldioxyd eigentümlich und ist hinreichend intensiv, um dieses Gas ohne weiteres auch in starker Verdünnung zu erkennen.

Im Laboratorium stellt man das Schwefeldioxyd am bequemsten dar durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in die käufliche konzentrierte 40- bis 50 proz. Natriumbisulfatlösung und reinigt das Gas durch Waschen mit Wasser oder, zum Trocknen, mit konzentrierter Schwefelsäure.

Bisweilen reduziert man auch konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze mit Kupferspänen, wobei zwischendurch Schwefelkupfer und Cuprosulfat auftreten, die dann von der Schwefelsäure oxydiert werden, so daß endlich die Gleichung gilt:

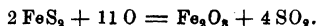


Beim Kochen von Holzkohle mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht gleichfalls Schwefeldioxyd, aber gemischt mit Kohlendioxyd:



In der Technik gewinnt man außer durch Verbrennen von Schwefel große Mengen Schwefeldioxyd durch Erhitzen schwefelhaltiger Erze an der Luft (Rösten), z. B. von Bleiglanz, PbS, Zinkblende, ZnS, Kupferkies, CuFeS₂, und namentlich durch Verbrennen von Eisenkies (Pyrit), FeS₂.

Dieser entwickelt hierbei genügend Wärme, um nach dem Erhitzen auf 350 bis 400° bei hinreichendem Luftzutritt ohne äußere Wärmezufuhr von selbst weiter zu brennen:



Hierzu bedient man sich entweder des älteren Malétra-Ofens, in welchem der Kies dem von unten eintretenden Luftstrom entgegen über etagenförmig aufeinander gelagerte Roste geschaufelt wird, oder des

neueren Herreshoff-Ofens, der, von einer zentral angebrachten, senkrechten Welle aus betrieben, den brennenden Kies auf einem schraubenförmigen Gang von oben nach unten gleichfalls dem Luftstrom entgegen bewegt. Ein solcher mechanischer Rostofen kann an einem Tage mehr als 3 t Kies abbrennen.

Wie schon bei der Besprechung des Schwefels erwähnt worden ist, verbrauchte die deutsche Industrie vor dem Kriege jährlich gegen 1 650 000 t Eisenkies, der, in solcher Weise abgerostet, Eisenoxyd für die Eisenindustrie und Schwefeldioxyd für chemische Zwecke abgibt.

Abgesehen von der vielseitigen technischen Verwertung des Schwefeldioxyds muß dieses Gas stets in irgend einer Form nutzbar gemacht werden, weil es, in die atmosphärische Luft gelangend, weithin den Pflanzenwuchs zerstört. Insbesondere die Nadelholzer sind der giftigen Wirkung der schwefligen Säure ausgesetzt, weil sie auch im Winter ihre grünen assimilierenden Teile tragen. An diesen haftet bei den tieferen Temperaturen der Jahreszeiten eine Feuchtigkeitsschicht, in der sich das Schwefeldioxyd sammelt und so konzentrierter einwirken kann als im trockenen Sommer.

Alle mit Stein- oder Braunkohlen betriebenen Feuerungen entwickeln infolge des Schwefelgehaltes dieser Brennstoffe schweflige Säure, so daß in der Nähe großer Städte die Nadelholzwaldungen zusehends absterben. Besonders empfindlich ist die Eibe, die nur noch in einzelnen, weit abliegenden Wäldern sich zum Baum entwickeln kann, in bewohnten Gegenden aber nur noch strauchartig zu finden ist.

Von der Giftwirkung des Schwefeldioxyds macht man Gebrauch zum Ausrauchern von Wein- und Bierfassern, indem man in diese einen brennenden Schwefelfaden hängt, um die Spaltpilze zu töten, sowie zum Desinfizieren von Wohnräumen, in denen Keime von Scharlach, Masern, Diphtherie zu vermuten sind. Gegen Lungentuberkulose verwendet man Schwefeldioxyd öfters als Heilmittel, indem man dieses Gas so stark mit Luft verdünnt einatmen läßt, daß der Hustenreiz nicht mehr nachteilig wird.

Das Schwefeldioxyd läßt sich bei 15 bis 20° schon durch einen Druck von 4 bis 5 Atm. verflüssigen und verbraucht bei der Verdampfung unterhalb 0° 95 Cal. für 1 kg, so daß man hierdurch ausgiebige Vorkühlung für nachfolgende Verflüssigung noch niedriger siedender Gase erreicht. Beim Durchleiten von Luft durch flüssiges Schwefeldioxyd sinkt die Temperatur auf — 50°.

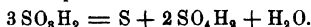
Flüssiges Schwefeldioxyd ist nach Walden ein vorzügliches Lösungsmittel für anorganische und organische Stoffe. Viele Salze, wie Bromkalium, Jodkalium, Eisenchlorid, leiten in dieser Lösung den elektrischen Strom mindestens ebenso gut wie in Wasser.

Zur Isoherung aromatischer Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Xylol usw. aus Erdölfraktionen dient flüssiges SO_2 , weil es erstere leichter löst als Paraffine.

Infolge der bedeutenden Bildungswärme ist das Schwefeldioxyd nur durch besonders kräftige Reduktionsmittel, wie Magnesium, Aluminium, Kalium, Natrium, Calcium, in der Hitze reduzierbar und kann die

Verbrennung von Holz, Kohle und dergleichen nicht unterhalten. Deshalb kann man Schornsteinbrände, in denen der Ruß in Brand bzw. Glut geraten ist, dadurch löschen, daß man unten Schwefel abbrennt, wodurch der Sauerstoff der Luft so weit verbraucht wird, daß der Ruß nicht mehr brennen kann.

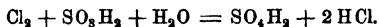
Wasser löst bei 0° 80 und bei 20° 40 Raumteile Schwefeldioxydgas unter Bildung von schwefliger Säure, SO_2H_2 . Diese reagiert stark sauer, zerfällt aber beim Kochen vollständig in gasförmiges Schwefeldioxyd und Wasser. Im abgeschlossenen Raum zersetzt sich die wässrige Lösung bei erhöhter Temperatur nach:



Die schweflige Säure ist ein gutes Bleichmittel für Seide, Wolle, Flachs, Jute, Hanf und insbesondere für Stroh, weshalb sie in der Strohhutindustrie viel gebraucht wird. Diese Bleichung beruht auf der Fähigkeit der schwefligen Säure und ganz besonders ihrer sauren Salze, der Bisulfite, sich an die natürlichen Farbstoffe anzulagern, wodurch die Farbe verschwindet und meist lösliche, durch Wasser auswaschbare Verbindungen entstehen. So werden unter anderen auch der Farbstoff der roten Rübe, des Gartenfuchsschwanzes sowie die künstlichen Farbstoffe Fuchsin, Rosolsäure u. dgl. gebleicht. Erwärmt man danach z. B. die so entfärbte Fuchsinlösung mit verdünnter Salzsäure, so entweicht die schweflige Säure, und die rote Farbe kommt wieder zum Vorschein.

Sehr wichtig ist diese Eigenschaft der schwefligen Säure, zumal der Bisulfite, für die Gewinnung von Cellulose aus Holzfasern, dem sogenannten Sulfitzellstoff. Hierzu gebraucht man die wässrige Lösung von Calciumbisulfit, wie man sie durch Einleiten von Schwefeldioxyd in Kalkmilch erhält. Diese löst die inkrustierenden Ligninstoffe auf und läßt reine Cellulose zurück. Die abfallenden Sulfitlaugen konnten bis jetzt leider nicht in geeigneter Form verwertet werden und bilden einen sehr üblen Ballast der Papierfabriken, den man nicht ohne umständliche Klärungsverfahren in die Flüsse ablassen darf, weil sonst alles tierische Leben zerstört wird.

Die in chemischer Hinsicht hervorstechendste Eigenschaft der schwefligen Säure ist ihre Fähigkeit, reduzierend zu wirken. Sie reduziert Permanganatlösung, Dichromatlösung, löst unter Reduktion Braunstein, fällt aus Quecksilberchloridlösungen weißes, unlösliches Quecksilberchlorür, später auch metallisches Quecksilber, fällt aus Goldchloridlösungen alsbald lehmfarbenedes, amorphes Gold. Leitet man über fein verteiltes Bleidioxyd Schwefeldioxyd, so bildet sich unter Erglühen Bleisulfat. Chlor oder Bromwasser oxydieren augenblicklich zu Schwefelsäure und werden selbst zu den Wasserstoffsäuren reduziert:



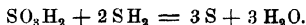
Auch das Jod wird in Gegenwart von Natriumbicarbonat glatt zu Jodwasserstoff reduziert, woraus sich nach dem Jodverbrauch der Gehalt an schwefliger Säure bestimmen läßt.

Zum Nachweis der schwefligen Säure wie auch des Schwefeldioxyds dient mit Mercuronitratlösung befeuchtetes Papier, das hiervon unter Ausscheidung von fein verteiltem Quecksilber gebräunt und dann geschwärzt wird; doch gibt Schwefelwasserstoff eine ganz ähnliche Färbung. Am zuverlässigsten erkennt man das Schwefeldioxyd, wie schon erwähnt wurde, an seinem allbekannten Geruch.

Auch an der Luft oxydieren sich die Lösungen der schwefligen Säure und ihrer Salze zu Schwefelsäure bzw. zu Sulfaten. Merkwürdigerweise wird dieser Vorgang sehr beschleunigt durch die Anwesenheit kleiner Mengen Selen, wie sie aus selenhaltigem Pyrit bisweilen in die Calciumbisulfitlösung gelangen und so deren Verwendbarkeit in den Zellstoffabriken beeinträchtigen.

Neben den vorwiegend reduzierenden Wirkungen kann aber die schweflige Säure, ähnlich wie die salpetrige Säure und andere unvollkommene Oxydationsprodukte, auch oxydierend wirken. So oxydiert sie den aus Zink und Salzsäure austretenden Wasserstoff zu Wasser und wird selbst zu Schwefel und auch bis zu Schwefelwasserstoff reduziert. Erwärmt man eine stark salzsaure Lösung von Zinnchlorur und schwefliger Säure, so wird diese zu Schwefelwasserstoff reduziert, der das unter Oxydation gebildete Zinnchlorid als gelbes Zinnsulfid fällt.

Praktisch wichtig ist die oxydierende Wirkung der schwefligen Säure auf den Schwefelwasserstoff, wobei freier Schwefel entsteht

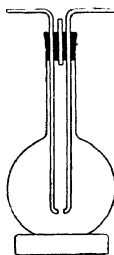


Bei dieser Regeneration des Schwefels spielt die anfängliche Gegenwart von flüssigem Wasser eine interessante Rolle. Leitet man in dem Apparat Fig. 52 durch die beiden äußeren Röhren trockenes Schwefeldioxyd und Schwefelwasserstoff zusammen, so findet nicht die geringste Einwirkung statt, selbst dann nicht, wenn diese Gase 4 mg Wasserdampf im Liter enthalten. Sowie aber Tropfen oder Bläschen von flüssigem Wasser hinzutreten, setzt sich an und in diesen freier Schwefel ab. (Naheres über diesen Reaktionsverlauf siehe bei Polythionsäuren.)

Zur Gewinnung von freiem Schwefel aus Schwefeldioxyd kann man dieses auch mit Kohle bei hoher Temperatur von über 1100° reduzieren: $2\text{SO}_2 + 4\text{C} = 4\text{CO} + \text{S}_2$, bei mittlerer Rotglut verläuft die Einwirkung komplizierter, indem sich auch CO_2 , COS und CS_2 bilden (B. Rassow).

Die schweflige Säure ist eine ziemlich schwache zweibasische Säure, deren vollständige Salze, wie Na_2SO_3 , man Sulfite, deren saure Salze, wie NaHSO_3 , man Bisulfite nennt. Durch Salzsäure oder Schwefelsäure wird, zumal in der Wärme, hieraus die schweflige Säure verdrängt,

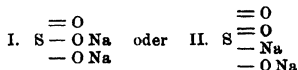
Fig. 52



Regeneration von Schwefel
aus Schwefeldioxyd
und Schwefelwasserstoff

wobei unter Aufbrausen Schwefeldioxyd entweicht. Besonders schwer löslich und deshalb charakteristisch sind Bariumsulfat, BaSO_4 , und Bleisulfat, PbSO_4 .

Die Struktur der Sulfite kann man im Sinne der beiden Formeln



deuten, wobei I vierwertigen, II sechswertigen Schwefel enthält.

Auf Grund der Umsetzung schwefligsaurer Salze mit Bromäthyl, BrC_2H_5 , ist Formel II entschieden zu bevorzugen. Man findet nämlich, daß hierbei ein Äthyl in direkte Bindung mit dem Schwefelatom tritt, indem Verbindungen

der Äthansulfonsäure entstehen: $\text{S} \begin{array}{c} = \text{O} \\ = \text{O} \\ - \text{OH} \end{array} \text{C}_2\text{H}_5$, woraus man zurückschließt, daß

auch das von der Äthylgruppe ersetzte eine Wasserstoffatom bzw. Metallatom ohne Vermittlung von Sauerstoff unmittelbar an Schwefel gebunden ist. Bei der Einwirkung auf alkoholische Kalilauge reagiert aber das Schwefeldioxyd unter Bildung von Verbindungen, die nach Formel I aufgebaut sind (Rosenheim).

Die Gruppe $\text{S} \begin{array}{c} = \text{O} \\ - \text{OH} \end{array}$, die sich in vielen anorganischen und

ganz besonders in organischen Verbindungen findet, nennt man die Sulfogruppe und spricht von Sulfonsäuren, z. B. Benzolsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—SO}_3\text{H}$, Äthansulfonsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{—SO}_3\text{H}$.

Schwefeltrioxyd, SO_3 , Schwefelsäureanhydrid,

Schmelzpunkt $+16,8^\circ$, Siedepunkt 46° . Kritische Temperatur 216° .

Spezifisches Gewicht bei $11^\circ = 1,944$.

Das Schwefeltrioxyd wurde Mitte des 15. Jahrhunderts als philosophisches Salz erwähnt, von Lemery 1675 durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol dargestellt und von Scheele 1786 als Anhydrid der Schwefelsäure erkannt.

Anfangs stellte man durch Glühen von entwässertem Alaun eine Lösung des Anhydrids in Schwefelsäure dar; um das Jahr 1450 wurde die Darstellung dieser rauchenden Schwefelsäure durch Glühen des an der Luft oxydierten und in der Wärme entwässerten Eisenvitriols gefunden. Dieser nach der Gleichung $2\text{HOFeSO}_4 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2$ verlaufende Vorgang lieferte von da an, zunächst in Böhmen bei Aussig, dann in Nordhausen am Harz, den Bedarf an rauchender Schwefelsäure, die man wegen ihrer ölig dickflüssigen Beschaffenheit Vitriolöl nannte.

Erwärmt man diese rauchende Schwefelsäure, so geht zunächst das Anhydrid, SO_3 , flüchtig und wird nach wiederholtem Destillieren in Form von farblosen, undurchsichtigen, prismatischen Kristallen erhalten.

Auch die aus den sauren Alkalisulfaten in der Hitze zunächst entstehenden Pyrosulfate liefern beim Glühen Schwefeltrioxyd:

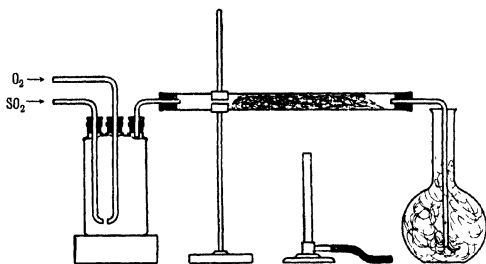


Ferner kann man der Schwefelsäure durch Phosphorpentoxyd Wasser entziehen und so gleichfalls zum Anhydrid gelangen.



Das technische Verfahren beruht auf den Versuchen von Cl. Winkler, der 1875 das Schwefeltrioxyd aus dem Dioxyd der Pyritröstgase und Luft durch Überleiten über erhitzten Platinasbest gewann.

Fig 53

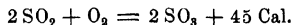


Darstellung von Schwefeltrioxyd am Platinkontakt

Zur Vorführung leitet man trockenen Sauerstoff und trockenes Schwefeldioxyd durch ein Glasrohr, in dem sich platinierter Asbest befindet. Sobald dieser durch die daruntergehaltene Flamme auf 400 bis 450° erwärmt worden ist, treten dicke weiße Nebel von SO_3 aus dem Rohr in die vorgelegte Flasche (Fig. 53).

Knietsch von der Badischen Anilin- und Sodafabrik führte das Kontaktverfahren im großen Maßstabe ein unter Verwendung von schwefeldioxydhaltigen Rostgasen aus dem Pyritofen von etwa 7 Proz. SO_2 -Gehalt und Luft als Oxydationsmittel.

Die Bildung von Schwefeltrioxyd nach der Gleichung



entwickelt zwar eine bedeutende Warmemenge, bedarf aber wegen der Tragheit des Sauerstoffmolekuls der beschleunigenden Wirkung der Wärme. Da jedoch oberhalb 430° das Trioxyd in Sauerstoff und Schwefeldioxyd zu zerfallen beginnt und bei 900 bis 1000° praktisch vollkommen in diesem Sinne zersetzt wird, so muß man noch Kontaktsubstanzen verwenden, die den Prozeß schon bei niedrigeren Temperaturen mit der erforderlichen Geschwindigkeit katalysieren (über Katalyse siehe bei Wasserbildung, bei Ammoniak und besonders bei Platin). Hierzu dient

auch im großen am besten Platin, das als platinierter Bimsstein oder platinierter Tonkugeln bei 430° die Vereinigung außerordentlich beschleunigt. Auch die aus Eisenoxyd bestehenden Kiesabbrände wirken in ähnlicher Weise, doch muß hier die Temperatur des Kontaktes auf nahezu 600° gehalten werden, um die praktisch nötige Geschwindigkeit des Umsatzes zu erreichen. Bei dieser schon wesentlich höheren Temperatur erhält man aber nur ungefähr 70 Proz. des zu erwartenden Schwefeltrioxyds, und man muß den Rest aus den abziehenden Gasen in einem kleineren Platinkontaktöfen nochmals umsetzen.

Für jede Temperatur stellt sich ein bestimmter Gleichgewichtszustand ein: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{SO}_3$, und zwar am Platinkontakt von 400° aufwärts mit praktisch genügender Geschwindigkeit (siehe hierzu unter Ammoniaksynthese nach Haber). Je höher die Temperatur steigt, um so mehr rückt die Gleichgewichtslage nach der linken Seite, also nach der Richtung des Zerfalls. Unterhalb 400° würden zwar die Ausbeuten an SO_3 fast 100 Proz. betragen, aber die Geschwindigkeit des Vorganges ist dann zu gering. Durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration könnte man die rechte Seite, d. h. die Bildung von SO_3 , begünstigen. Praktisch begnügt man sich mit einem mäßigen Überschuß an Luft.

Da alle Kontaktsubstanzen, insbesondere die Platinmetalle, durch verschiedenartige Fremdstoffe in ihrer Wirksamkeit gelähmt, vergiftet werden (siehe bei Wasserstoffperoxyd), so müssen die Gase, bevor sie zum Kontakt treten, sorgfältig von Staub gereinigt und namentlich von Arsenik befreit werden, das hier ein besonders wirksames Kontaktgift ist. Dies geschieht durch Einblasen von Dampf, wodurch Arsen niedergeschlagen wird.

Nach einem neuen Patent der Farbenfabriken vormals Friedrich Bayer in Leverkusen läßt sich das Platin durch vanadinsaures Silber ersetzen, das, auf Bimsstein aufgetragen, die Oxydation des Schwefeldioxyds fast quantitativ bewirkt.

Die größten Schwierigkeiten für die Einführung des Kontaktprozesses bereitete die Behauptung der Temperatur auf dem sowohl hinsichtlich der Ausbeute an Schwefeltrioxyd als auch hinsichtlich der Geschwindigkeit des Umsatzes günstigsten Punkt von 430° für Platinkontakt. Denn infolge der Wärmeentwicklung (siehe oben) steigt die Temperatur des Kontaktes bald auf 500°, wo nur 90 Proz. als Trioxyd austreten, dann allmählich bis auf 655°, wo nur noch 60 Proz. in das Trioxyd übergehen. Wie diese Temperaturregulierung im einzelnen erreicht wird, ist Geheimnis der betreffenden Fabriken.

Um ganz allgemein die Schwierigkeiten, welche der Übertragung von Laboratoriumsversuchen in den Großbetrieb hinsichtlich der Temperaturregulierung entgegenstehen, im Prinzip richtig beurteilen zu können, bedenke man stets, daß die Wärmeentwicklung und ebenso umgekehrt auch der Wärmeverbrauch der reagierenden Masse, also dem kubischen Inhalte $\propto r^3$, proportional ist, während die für die Temperatur-

regulierung in Betracht kommende Oberfläche dem Quadrat r^2 entspricht. Ein chemischer Prozeß ist um so leichter regulierbar, je größer das Verhältnis von Oberfläche zu Inhalt, also je größer $\frac{r^2}{r^3} = \frac{1}{r}$ ist. Hieraus erkennt man ohne weiteres, daß die Regulierbarkeit mit steigenden Dimensionen, nämlich mit wachsenden Werten für r , abnimmt. Die Mehrzahl der Betriebsunfälle kommt wohl dadurch zustande, daß Reaktionen, die mit einigen Kilogrammen ausgeführt, leicht regulierbar sind und deshalb mit guter Ausbeute bzw. ungefährlich verlaufen, im großen Maßstabe infolge des verminderten Temperatenausgleiches unter progressiver Wärmeentwicklung sturmischen bis explosionsartig heftigen Charakter annehmen.

Bei der SO_3 -Darstellung wird durch mangelhafte Regulierung der Temperatur die Ausbeute verschlechtert.

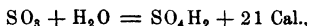
Das Schwefeltrioxyd ist schon bei gewöhnlicher Temperatur so leicht flüchtig, daß es an der Luft stark qualmt und raucht. Es wirkt sehr heftig auf die verschiedensten organischen Stoffe ein, verkohlt z. B. Cellulose, Starke, Kautschuk usw.

Nach der Dampfdichtebestimmung und der Schmelzpunktserniedrigung in Phosphoroxychlorid kommt der bei $14,8^\circ$ schmelzenden Substanz das Mol.-Gew. SO_3 zu. Bei gewöhnlicher Temperatur findet aber, besonders rasch in Gegenwart minimaler Mengen Schwefelsäure, Polymerisation statt, und man erhält bald eine weiße Masse aus seidenartig glänzenden, verfilzten Nadeln, die bis $+50^\circ$ fest bleibt und, hoher erhitzt, in den Dampf des einfachen Trioxyds übergeht.

Dieses polymere Oxyd, S_2O_6 , ist die Form, in der man das Schwefelsäureanhydrid im Handel findet. In chemischer Hinsicht unterscheidet sich dieses von dem einfach molekularen Trioxyd durch etwas weniger heftige Wirksamkeit auf Cellulose und andere organische Stoffe.

Das Schwefeltrioxyd, SO_3 , wie auch das polymere S_2O_6 , sind keine Säuren, sondern Anhydride der Schwefelsäure und demgemäß indifferent gegen gebrannten Kalk, CaO , wie auch gegen Natriummetall.

Mit Wasser verbinden sich beide Formen so lebhaft, daß beim Auftropfen von Wasser mit Lichtentwicklung Explosion eintritt. Gefahrlos läßt sich der Versuch ausführen, wenn man ein großes, starkwandiges, zylindrisches Glasgefäß mit Wasser füllt und dann ein kleines, möglichst vollständig mit dem Anhydrid gefülltes Glaskolbchen mit enger Öffnung hineinwirft. Dieses muß schwerer als das Wasser sein, damit es untersinkt, weil sonst an der Oberfläche das Anhydrid verspritzt. Unter dem Wasser vereinigt sich das Anhydrid mit diesem unter zischendem und polterndem Geräusch, ähnlich wie wenn man glühendes Eisen in Wasser taucht. Hierbei bildet sich Schwefelsäure:



die dann weiter, mit Wasser verdünnt, noch 18 Cal. dazu entwickelt, so daß der endliche Vorgang $\text{SO}_3 + n \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + (n-1) \text{H}_2\text{O}$ 39 Cal. abgibt.

Trotz dieser bedeutenden, zur Bildung von Schwefelsäure treibenden Energie kann man praktisch aus Schwefeltrioxyd und Wasser die Schwefelsäure nicht darstellen, weil ein großer Teil in Form von Nebelbläschen entweicht. Leitet man z. B. das aus dem Platinkontakt heraus tretende Gas in Wasser, so löst sich nur wenig Schwefelsäure in diesem auf, während dicke, weiße Nebel in die Luft entweichen.

Deshalb fängt man das Anhydrid in konzentrierter Schwefelsäure von 97 bis 98 Proz. auf und gewinnt so die rauchende Schwefelsäure, das Oleum der Technik, mit einem Gehalt von 30 bis 70 Proz. SO_3 .

Schwefelsäure, SO_4H_2 ,

Schwefelsäuremonohydrat, Acidum sulfuricum,

Schmelzpunkt $+10,5^\circ$, Siedepunkt 338° unter Zersetzung, spezifisches Gewicht 1,850 bei 15° .

Die Schwefelsäure findet sich frei in einigen heißen Quellen in Neu-Granada, Tennessee und Java als Produkt der Einwirkung überhitzter Wasserdämpfe auf Eisenvitriol. Eine Quelle im östlichen Texas enthält 5,3 g Schwefelsäure im Liter. In den Speicheldrüsen einiger Schnecken, wie *Dolium galea*, ist Schwefelsäure bis zu 2,5 Proz. nachgewiesen worden. Viel weiter verbreitet ist die Schwefelsäure in Form ihrer Salze, der Sulfate, von denen Anhydrit, CaSO_4 , Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Kieserit, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, in Salzlagern in großen Massen vorkommen und nach dem Auslaugen der leichter löslichen Salze durch die Bodenwässer zunächst zurückbleiben. Auch schwefelsaures Barium, Schwerspat, und schwefelsaures Strontium, Cölestin, sind hier zu nennen. Pflanzen und Tiere enthalten schwefelsaure Salze gelöst, und für das Wachstum der Pflanzen ist ein gewisser Gehalt des Bodens an Sulfaten erforderlich. Aus den aufgenommenen Sulfaten stammt der im Eiweiß gebundene Schwefel.

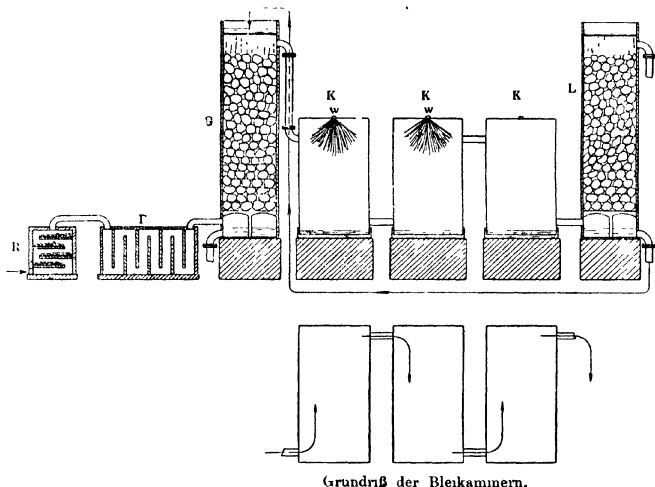
Darstellung. Bis zum Jahre 1758 beruhte, wie erwähnt, die Darstellung der Schwefelsäure auf der Zersetzung des an der Luft oxydierten Eisenvitriols. Dann fand man, daß beim Verbrennen von Schwefel mit Salpeter in feuchter Luft Schwefelsäure entsteht, und Dr. Ward richtete in Richmond bei London die erste Schwefelsäurefabrik nach diesem Verfahren ein. Daher stammt die früher gebräuchliche Bezeichnung englische Schwefelsäure für das Schwefelsäuremonohydrat.

Bald danach ersetzte man den Salpeter durch Salpetersäure und ließ das Schwefeldioxyd in weiten, mit Bleiblech ausgelegten Kammern sich mit den Salpetersäuregasen sowie mit Luft und Wasserdampf umsetzen.

Dieser Bleikammerprozeß (Fig. 54) ist auch heute noch für die Darstellung wasserhaltiger Schwefelsäure allein im Gebrauch. Die aus dem Kiesofen *R* austretenden Röstgase werden in den Flugstaubkammern *F* von mechanisch mitgerissenen Verunreinigungen befreit, treten dann

unten in den Gloverturm *G* und von da aus in die Kammern ¹⁾ *K*, welche für jedes Kilogramm Pyrit, das innerhalb 24 Stunden verbrennt, gegen $\frac{1}{2}$ m³ Raum bieten müssen. Hier trifft die schweflige Säure mit Salpetersäure bzw. den höheren Stickoxyden zusammen und wird mittels Wasser, das von oben staubförmig einspruht, *w*, in Schwefelsäure übergeführt, wobei die höheren Stickoxyde größtenteils bis zu Stickstoffmonoxyd, NO, reduziert werden. Um dieses wieder in die oxydationsfähigen höheren Oxyde zu verwandeln, wird Luft zugeführt, so daß die anfangs gegebene Menge Salpetersäure schließlich den Sauerstoff der

Fig 54
Schematische Darstellung des Bleikammerprozesses



Grundriß der Bleikammern.

Luft auf eine fast beliebig große Menge schwefliger Säure überträgt. Doch wird, namentlich infolge von Temperatursteigerungen durch die Wärmeentwicklung dieser Vorgänge, stets ein kleiner Teil der Stickoxyde bis zu Stickstoff reduziert, der sich nicht mehr oxydieren läßt, so daß Verluste an Salpetersäure eintreten.

Da schon die Rostgase auf 7 Proz. Schwefeldioxyd 93 Proz. Stickstoff bzw. Luft enthalten und zudem zur Oxydation Luft zugeleitet werden muß, entweichen aus den Kammern große Mengen Stickstoff, die einen Teil der Stickoxyde mit sich fortführen. Um diese aufzufangen, leitet man die abziehenden Gase durch den Gay-Lussacturm *L*, der mit Koksstücken angefüllt ist, über welche in feiner Verteilung

¹⁾ Diese sind hier im Verhältnis zu den Türmen verkleinert gezeichnet.

konzentrierte Schwefelsäure herabrieselt. Diese absorbiert die salpetrigen Gase unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure, ONOSO_3H , während der Stickstoff durch den Schornstein entweicht. Die nitrose Säure des Gay-Lussacturmes wird, mit einem Teil der Säure aus den Bleikammern verdünnt und zur Ausgleichung des Verlustes an Salpetersäure mit neu zugefügter Salpetersäure vermischt, im Gloverturm über Stücke aus säurefestem Material den ungefähr 300° heißen Röstgasen, wie sie aus der Flugstaubkammer kommen, entgegengeführt; sie gibt dabei das wertvolle Stickoxyd ab, und zugleich verdampft ein Teil des Wassers der Kammersäure, so daß aus dem Gloverturm Schwefelsäure von ungefähr 70 Proz. herabläuft. Ein Teil dieser Säure wird wieder auf den Gay-Lussacturm zurückgebracht. Das Stickoxyd geht mit den im Gloverturm auf 60 bis 80° abgekühlten Röstgasen in die Bleikammern zurück und setzt sich in der ersten und zweiten Kammer neuerdings mit Luft, Schwefeldioxyd und Wasserdampf zu Schwefelsäure und Stickoxyd um. Die dritte Kammer bezweckt die Abkühlung und Trocknung der Gase, bevor sie abermals in den Gay-Lussacturm gelangen. Demgemäß wird in die dritte Kammer kein Wasserdampf eingeleitet. Der Rauminhalt der Kammern beträgt bei mittelgroßen Anlagen insgesamt gegen 5000 cbm. Die in den beiden ersten Kammern gebildete Schwefelsäuremenge ist etwa zehnmal so groß wie die im Gloverturm verwendete; sie enthält 50 bis 60 Proz. Schwefelsäure. Diese Kammersäure ist für die Herstellung von Superphosphat aus Phosphorit sowie für die Darstellung von schwefelsaurem Ammonium direkt verwendbar. Für andere Zwecke wird sie konzentriert durch Eindampfen in flachen Bleipfannen bis zu 80 Proz. Gehalt. Von da an würde die Säure bei weiterem Erhitzen das Blei zu sehr angreifen, weshalb man schließlich in Platinkesseln, die mit Gold plattiert sind, bis auf 94 Proz. Schwefelsäuregehalt eindampft.

Neuerdings konzentriert man die Säure in kaskadenartig übereinander gestellten Gefäßen aus Quarzglas (s. bei Kieselsäure), und zwar bis zu 10 000 kg Kammersäure in einer Stunde, oder man läßt in Gaillardtürmen die Kammersäure über Volvic-Lavaschichten herabrinnen, während von unten die heißen Gase aus einer Koksfeuerung entgegenstreichen.

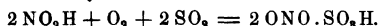
Um die Schwefelsäure über 90 Proz. hinaus zu konzentrieren, vermischt man sie mit der im Kontaktprozeß gewonnenen rauchenden Säure.

Über den zur Schwefelsäure führenden Reaktionsverlauf in den Bleikammern herrschen gegenwärtig noch verschiedene Ansichten.

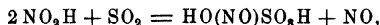
Nach Lunge entsteht aus Schwefeldioxyd und Salpetersäure zunächst die Nitrosylschwefelsäure, $\text{ON—O—SO}_3\text{H}$, gemäß der Gleichung: $\text{SO}_2 + \text{NO}_3\text{H} = \text{ONO.SO}_3\text{H}$, und in der Tat treten diese Bleikammerkristalle auf, wenn in die Kammern zu wenig Wasserdampf eingeleitet wird.

Sehr schön läßt sich die Entstehung von Nitrosylschwefelsäure zeigen, wenn man einen hohen Glaszylinder mit Glasstopfen zunächst

mit trockenem Schwefeldioxyd füllt, dann einige Tropfen rauchende reine Salpetersäure zufließen läßt und wieder verstopft. Unter beträchtlicher Erwärmung bilden sich zunächst die bekannten rotbraunen Dämpfe von Stickdioxyd. Nach dem Abkühlen hellt sich die Farbe auf, und an den Glaswänden setzen sich eisblumenartige Kristalle der Nitrosylschwefelsäure ab. Gibt man darauf etwas Wasser in den Glaszylinder und schwenkt diesen um, so verschwinden die Kristalle unter Abgabe von salpetrigen Dämpfen und Bildung von Schwefelsäure: $\text{ONO} \cdot \text{SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{H} + \text{SO}_4\text{H}_2$. Indem nun diese salpetrigen Dämpfe aufs neue mit Sauerstoff und Schwefeldioxyd zusammentreffen, bilden sie wieder Nitrosylschwefelsäure:



Nach Raschig bildet sich aus Schwefeldioxyd und salpetriger Säure die Nitrosisulfonsäure, $\text{HO}(\text{NO})\text{SO}_3\text{H}$:



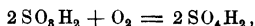
diese wird durch den Wasserdampf in Schwefelsäure und Stickoxyd gespalten, das mit dem Luftsauerstoff und Wasser wieder in salpetrige Säure übergeht

Reynolds und Taylor sind der Ansicht, daß sich im normalgeleiteten Bleikammerprozeß keine Stickoxydschwefelsäuren bilden, sondern daß jedenfalls der Hauptsache nach die beiden Gleichungen



den Verlauf wiedergeben.

Wie auch diese Reaktionen im einzelnen sich abspielen mögen, so wirken doch im Endverlauf des Bleikammerprozesses die Stickoxyde als Überträger des Sauerstoffs aus der zugeblasenen Luft auf die schweflige Säure nach der Gleichung.



wobei der gegen schweflige Säure ziemlich träge molekulare Sauerstoff durch Bildung der viel reaktionsfähigeren höheren Stickoxyde aktiviert wird.

Über die Produktion und den Verbrauch an Schwefelsäure in Deutschland geben die folgenden Zahlen Aufschluß

	1910	1911
	t	t
Produktion	1 616 340	1 534 500
Verbrauch	1 630 500	1 569 200

1913 betrug die Produktion fast 1,7 Mill. Tonnen im Werte von 56 Mill. Mark.

Die aus dem Bleikammerprozeß stammende Schwefelsäure enthält Blei, Arsenik und meist auch salpetrige Säure. Die beiden letztgenannten Beimengungen werden am sichersten entfernt durch Sättigen

der Säure mit Chlorwasserstoffgas und darauffolgendes Erhitzen auf 100°. Um eine bleifreie Säure zu erhalten, wird schließlich in Platinapparaten oder neuerdings besonders in Gefäßen aus siliciumreichem Gußeisen, in kleinerem Maßstabe auch aus Glasretorten, die man außen mit einem Tonschlick bestrichen hat, destilliert. Der Tonüberzug hat den Zweck, die Säure möglichst gleichmäßig zu erhitzen, um das lästige stoßweise Sieden zu vermeiden. Aus demselben Grund gibt man kleine Stücke von Platindraht in die Retorte. Bei 320 bis 338° siedet die Säure mit einem Wassergehalt von 1,5 Proz., die man durch Zugabe von Schwefelsäureanhydrid völlig entwässert.

Den Prozentgehalt wässriger Schwefelsäure ermittelt man, falls die Anwesenheit anderer Stoffe ausgeschlossen ist, am einfachsten aus dem spezifischen Gewicht an Hand der Tabellen von Lunge oder Pickering. In der Technik gebraucht man ein von Baumé eingeführtes Aräometer mit willkürlicher Skala, deren Nullpunkt reinem Wasser und deren Grad 10 einer 10proz. Kochsalzlösung entspricht.

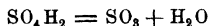
Tabelle des Prozentgehaltes wässriger Schwefelsäure.

Spez. Gew. bei 15°, bezogen auf Wasser von 40	Grad Baumé	100 Gew.-Tle. entsprechen Prozenten Schwefelsäure
1,000	0,0	0,09
1,050	6,7	7,37
1,100	18,0	14,35
1,150	18,8	20,91
1,200	24,0	27,32
1,250	28,8	33,43
1,300	33,3	39,19
1,350	37,4	44,82
1,400	41,2	50,11
1,450	44,8	55,03
1,500	48,1	59,70
1,550	51,2	64,26
1,600	54,1	68,70
1,650	56,9	72,96
1,700	59,5	77,17
1,750	61,8	81,56
1,800	64,2	86,92
1,825	65,2	91,00
1,830	65,4	92,10
1,835	65,7	93,56
1,840	65,9	95,60
1,8405	66,0	98,52 und 95,95
1,839	66,0	100,00

Eigenschaften. Das reine Monohydrat, SO_4H_2 , ist eine farblose, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,85 bei 15°, die bei ungefähr 0° nach längerer Zeit kristallinisch erstarrt und dann bei +10° schmilzt. Daß die Säure zur Kristallisation wesentlich unter den Schmelzpunkt abgekühlt werden muß, hängt mit ihrer Zähflüssigkeit (Viskosität) zusammen, die die Entwicklung von Kristallkeimen verzögert. Setzt man der auf ungefähr 0° abgekühlten Flüssigkeit etwas kristallisierte Säure

zu, so erstarrt alsbald die ganze Masse, und die Temperatur steigt infolge der mit der Kristallisation verbundenen Wärmeentwicklung auf $+10^{\circ}$

Zum Unterschied von der rauchenden Schwefelsäure gibt das Monohydrat bei Zimmertemperatur keine Dämpfe ab, zeigt auch keinen Geruch; doch schon bei 40 bis 50° entweicht allmählich Schwefelsäureanhydrid, wodurch die Säure wasserhaltig wird, so daß beim Sieden bei 338° wieder die Säure mit 1,5 Proz. Wasser abdestilliert. Erhitzt man den Dampf hoher, so schreitet die Spaltung:



weiter fort, und bei 450° ist sie fast vollständig, wie die Dampfdichte erweist. Der Dampf der Schwefelsäure bildet an der Luft schwere, weiße Nebel und reizt so stark zum Husten, daß schon weniger als 0,1 Proz. das Atmen fast unmöglich macht.

Die konzentrierte Schwefelsäure wirkt wasserentziehend und dient als Trocknungsmittel für Exsikkatoren, zum Trocknen von Gasen sowie zum Entziehen von Wasser aus Stoffen, in denen die Bestandteile des Wassers enthalten sind.

Verdünnt man das Monohydrat mit viel Wasser, so wird auf 98 g Säure eine Warmemenge von 18 Cal. entwickelt. Gießt man Wasser (1 Tl.) zu Schwefelsäure (2 Tln.), so erhitzt sich die Mischung so stark, daß die Flüssigkeit herausgeschleudert wird und Glasflaschen zerspringen. Deshalb nimmt man die Verdünnung in der Weise vor, daß man die Säure in dünnem Strahl zum Wasser fließen läßt und nicht umgekehrt. Gießt man konzentrierte Schwefelsäure auf Eis, so wird dieses verflüssigt, und infolge der damit verbundenen Warmebindung sinkt die Temperatur bis gegen -20° . Die negative Schmelzwärme des Eises überwiegt demnach die positive Verdünnungswärme der Säure bei weitem.

Das Volumen der Gemische von Schwefelsäure und Wasser ist nicht gleich der Summe der Einzelvolumina, sondern stets kleiner, weil Kontraktion eintritt. Diese erreicht ihr Maximum bei dem Verhältnis: SO_4H_2 zu $2\text{H}_2\text{O}$, woraus man auf die Existenz eines Trihydrats, $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, schließt. Das Dihydrat, $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet große, wasserhelle, sechseckige Säulen vom Schmelzp $+8^{\circ}$ und dem spez. Gew 1,951 bei 0° . Mischt man die Kristalle (3 Tle.) mit gestoßenem Eis (8 Tle.), so sinkt die Temperatur auf -26° . Das Dihydrat kristallisiert bei Winterkalte sehr leicht in den Schwefelsäureballons, wodurch diese gesprengt werden. Deshalb vermeidet man den Versand dieser Säure und wählt hierfür das Monohydrat oder das Oleum, wobei auch am Gewicht der Fracht gespart wird. Konzentrierte Säure kann besonders auch im Gemisch mit wasserfreier Salpetersäure (Nitriersäure) in eisernen Tanks aufbewahrt und auf den Eisenbahnen befördert werden.

Infolge der wasserentziehenden Wirkung verkohlt die Schwefelsäure Cellulose und Rohrzucker, weshalb die rohe Säure durch hineingeratene Staubteilchen des Verpackungsmaterials meist dunkelbraun aussieht.

Mischt man gepulverten Rohrzucker mit konzentrierter Schwefelsäure zu einem dicken Brei, so tritt bald Erwärmung ein, die Masse wird braun, dann schwarz, und es quillt eine äußerst voluminöse Kohle

aus dem Gefäß hervor. Im wesentlichen handelt es sich hierbei um eine Spaltung des Rohrzuckers, $C_{12}H_{22}O_{11}$, in Wasser und Kohlenstoff.

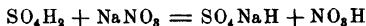
Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, die bei einer Konzentration von 98 g auf 10 Liter Wasser zu etwa 50 Proz. in die Ionen $SO_4' + 2H^+$ gespalten ist. Bei höheren Konzentrationen geht die Spaltung teilweise nur bis zu $SO_4H'' + H^+$ -Ionen.

Im Unterschied von der Salpetersäure, NO_3H , die erst durch Wasserbindung zur echten Säure wird, ist die Schwefelsäure schon im wasserfreien Zustande und in nicht wässerigen Lösungen, wie z. B. in Äther, eine ausgeprägte echte Säure, d. h. ihre H-Atome sind beweglich, durch Metalle oder metallähnliche Gruppen ersetzbar, sie wirkt salzbildend auch mit ungesättigten Molekülen, wie z. B. NH_3 , und läßt darum die Farbe der Indikatoren schon ohne Gegenwart von Wasser umschlagen.

Wegen der Beweglichkeit der H-Atome kann man ihnen keine bestimmten Bindungs-orte an einzelnen Sauerstoffatomen zuschreiben, was man durch die Komplexformel $[SO_4]H_2$ zum Ausdruck bringt. Weil mit dem Übergang in die ionisierten Lösungen keine erhebliche Änderung in der ultravioletten Lichtabsorption verbunden ist, darf man folgern, daß auch in der nicht gelösten reinen Säure die elektrischen Ladungen der Ionen schon vorhanden sind gemäß der Formel $[SO_4]''H^+H^+$. Beim Zutritt von Wasser wird diese ionogene Bindung fortschreitend gelöst, indem sowohl der negative Säurerest als auch die positiv geladenen H-Atome sich mit dem Wasser verbinden und so zu den Ionen $[SO_4]''$ aqua und $2H^+$ aqua werden. Infolge der hierbei austretenden, bedeutenden Wärmeentwicklung muß die gelöste Säure energieärmer und damit als Säure schwächer sein als die wasserfreie konzentrierte Schwefelsäure.

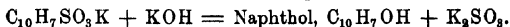
Auch für alle übrigen echten Säuren, z. B. Überchlorsäure, gilt diese Formulierung und die Folgerung, daß mit zunehmender Verdünnung die Stärke der Säure abnimmt und schließlich die anfänglichen Unterschiede in der Stärke verschiedener Säuren verwischt werden (A. Hantzsch).

Verwendung. Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, d. h. die beiden Wasserstoffatome sind durch Metall ersetzbar. Hiernach unterscheidet man primäre, saure Sulfate oder Bisulfate, z. B. SO_4NaH , und sekundäre oder neutrale Sulfate, wie SO_4Na_2 . Die saure Natur der primären Sulfate ist durch das eingetretene Metall viel geringer als die der freien Säure, so daß man mit Hilfe von Bisulfat aus Natriumchlorid oder Salpeter erst bei Temperaturen oberhalb 100° die Säuren austreiben kann. In der Technik gewinnt man Salpetersäure aus 1 Mol Natronsalpeter und 1 Mol Schwefelsäure:



und verwendet das Natriumbisulfat weiterhin zur Darstellung von Salzsäure: $SO_4NaH + NaCl = SO_4Na_2 + HCl$, weil man dabei einerseits die Salpetersäure infolge der niedrigeren Temperatur unzersetzt erhält und andererseits das Schäumen bei der Salzsäureentwicklung vermeidet.

Für sich allein dient konzentrierte, namentlich rauchende Schwefelsäure in der organischen Chemie zur Einführung der Sulfogruppe in Abkömmlinge des Benzols, insbesondere zur Darstellung der Naphthalin- und Anthrachinonsulfonsäuren, aus denen durch Alkalischmelze die entsprechenden Phenole entstehen: z. B. Naphthalinsulfonsäure,



Verreibt man den in Wasser unlöslichen Indigofarbstoff mit rauchender Schwefelsäure, so geht er in eine Mono- und weiterhin in eine Disulfonsäure über, die in Wasser löslich sind und als Indigoschwefelsäure im Laboratorium als Reagens auf oxydierende Stoffe, wie Salpetersäure oder Chlorsäure, dienen.

Im Gemisch mit dem halben Gewicht wasserfreier Salpetersäure wird die konzentrierte Schwefelsäure als wasserentziehendes Mittel bei der Darstellung von Schießbaumwolle, Nitroglycerin, Trinitrotoluol, Pikrinsäure und anderen Nitrokörpern gebraucht.

Mit Alkohol, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, verbindet sich konzentrierte Schwefelsäure zu Äthylschwefelsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, aus der beim Erhitzen in Gegenwart von freier SO_4H_2 das Äthylen, $\text{H}_2\text{C}:\text{CH}_2$, als inneres Anhydrid des Alkohols entsteht, während durch neu hinzutretenden Alkohol dessen äußeres Anhydrid, der Äthylather, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ (meist einfach Äther genannt), gebildet wird.

Außerdem werden sehr große Mengen SO_4H_2 von der Dungerindustrie verwendet, z. B. für die Darstellung von Superphosphat aus Phosphorit und von Ammoniumsulfat aus dem Ammoniak der Kokereien und Leuchtgasanstalten.

Auch zum Füllen der Akkumulatoren braucht man in steigendem Maße reine Schwefelsäure, die man mit Wasser verdünnt, bis der Gehalt an SO_4H_2 20 Proz. beträgt, weil solche Säure den elektrischen Strom sehr gut leitet, ohne das Bleisulfat beträchtlich zu lösen.

Die verdünnte Säure lost Zink und Eisen unter Wasserstoffentwicklung zu den Vitriolen, z. B. $\text{Fe} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_4\text{Fe} + \text{H}_2$, wovon man für die Wasserstoffgewinnung stellenweise noch Gebrauch macht. Konzentrierte oder fast wasserfreie Säure greift Eisen, zumal siliciumreiches Gußeisen, nicht an.

Konzentrierte Schwefelsäure wirkt bei höherer Temperatur auch oxydierend und verwandelt Kupfer, Quecksilber, Silber in Sulfate, während sie selbst zu Schwefeldioxyd reduziert wird. Auch Kohle und Schwefel werden von siedender konzentrierter Schwefelsäure zu Kohlendioxyd bzw. Schwefeldioxyd oxydiert. Phosphor scheidet in der Hitze freien Schwefel ab.

Außer für die Trennung von Silber und Gold dient konzentrierte Schwefelsäure in der Hitze als billiges Oxydationsmittel, namentlich zur Oxydation von Naphthalin, C_{10}H_8 , zu Phthalsäure, $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CO}_2\text{H})_2$, die man zur Darstellung der Eosinfarbstoffe wie auch des künstlichen Indigos gebraucht. Um diese Oxydationswirkung der Schwefelsäure auszulösen, muß etwas Quecksilbersulfat zugegen sein, das seinerseits oxydierend wirkt und durch die heiße Schwefelsäure immer wieder zurückgebildet

wird. Hierauf beruht auch der für die Analyse wichtige Abbau von stickstoffhaltigen organischen Stoffen zu Ammoniumsulfat nach der Kjeldahlschen Methode.

Nachweis. Die Sulfate gehen beim Glühen mit Kohle in Sulfide über, die gegen Silberblech oder Nitroprussidnatrium die bekannten Schwefelwasserstoffreaktionen geben.

Charakteristisch sind wegen ihrer Unlöslichkeit in Wasser und auch in verdünnten Säuren Bariumsulfat und Strontiumsulfat. Auch Bleisulfat und Benzidinsulfat sind so schwer löslich, daß sie zum Nachweis der Schwefelsäure oder ihrer löslichen Salze dienen können.

Rauchende Schwefelsäure, Pyroschwefelsäure, Oleum¹⁾.

Schwefeltrioxyd, SO_3 , löst sich in konzentrierter Schwefelsäure in jedem Verhältnis. Diese Lösungen nennt man rauchende Schwefelsäure, weil sie an der Luft weiße Nebel ausstoßen infolge der Verdunstung von Anhydrid. Nach dem Kontaktverfahren stellt man, um Fracht zu sparen, meist ein hochprozentiges Oleum von 70 Proz. SO_3 -Gehalt dar, das zudem bei gewöhnlicher Temperatur kristallinisch ist und ohne Gefahr des Auslaufens versendet werden kann.

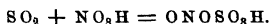
Eine wohl definierte chemische Verbindung ist die Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, vom Schmelzpunkt $+35^\circ$, deren Alkalisalze, wie $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$, aus den sauren Sulfaten bei beginnender Rotglut entstehen. Die Bezeichnung Pyrosulfat bedeutet: in der Hitze gebildet, von $\pi\tau\rho$ = Feuer.

Naturgemäß wirkt die rauchende Schwefelsäure um so stärker wasserentziehend und sulfurierend²⁾, je höher ihr Gehalt an Anhydrid ist. Mischt man Sägespäne mit einer Säure von 20 Proz. Anhydrid, so tritt sehr schnell Verkohlungs ein unter lebhafter Wärmeentwicklung.

Nitrosylschwefelsäure, ONOSO_3H ,

Bleikammerkristalle.

Wie bei der Darstellung der Schwefelsäure bereits besprochen worden ist, bildet sich diese aus Salpetersäure und Schwefeldioxyd in Form von eisblumenartigen Kristallisationen an den Gefäßwänden:



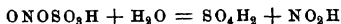
Entzündet man ein Gemenge von 1 Tl. Schwefel und 2 bis 3 Tln. Salpeter unter einer Glasglocke, so treten gleichfalls diese Kristalle auf. Auch im Gay-Lussacurm beruht die Absorption der salpetrigen Dämpfe durch die herabrieselnde konzentrierte Schwefelsäure auf der Bildung von Nitrosylschwefelsäure: $\text{NO} + \text{NO}_2 + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{ONOSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$. Trägt man gepulvertes Natriumnitrit unter Umrühren in konzentrierte Schwefelsäure ein, so entweichen fast keine roten Dämpfe, weil diese sogleich von der Schwefelsäure gebunden werden. Stickdioxyd, NO_2 , löst sich in konzen-

¹⁾ Die Bezeichnung Oleum rührt von dem alten Namen Vitriolöl für die rauchende Schwefelsäure her.

²⁾ Siehe auf voriger Seite.

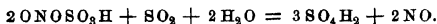
trierter Schwefelsäure zu einem Gemisch von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure: $2\text{NO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{ONOSO}_3\text{H} + \text{NO}_3\text{H}$. Auch aus Stickdioxid und Schwefeldioxid entsteht in Gegenwart von Feuchtigkeit diese Säure.

Die meist blättrig, federartig, bisweilen auch säulenförmig entwickelten rhombischen Kristalle schmelzen oberhalb 50° unter Entwicklung von Stickoxyd und Stickdioxid. Gegen Wasser verhält sich die Nitrosylschwefelsäure als ein Anhydrid aus salpetriger Säure und Schwefelsäure. Gibt man z. B. die Kristalle auf Eis, so schmelzen sie zu einer von N_2O_3 dunkelblau gefärbten Masse. Bei gewöhnlicher Temperatur und hinreichenden Wassermengen erhält man verdünnte Schwefelsäure und die Zersetzungsprodukte der salpetrigen Säure, wobei die erste Einwirkungsphase des Wassers nach der Gleichung



zu formulieren ist

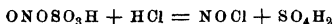
Die Lösung der Nitrosylschwefelsäure in mäßig konzentrierter Schwefelsäure, die nitrose Säure, wird durch Schwefeldioxid in Schwefelsäure und Stickoxyd übergeführt



Hierauf beruht die denitrierende Wirkung des Gloverturmes

Um in der Schwefelsäure des Handels die nitrose Säure nachzuweisen, erwärmt man sie mit Resorcin, worauf alsbald eine intensiv violette Färbung eintritt. Gießt man dann einige Tropfen in einen großen Überschuß von verdünntem Ammoniakwasser, so entsteht eine in der Durchsicht blaulichrote Lösung, die prachtvoll gelbrot fluoresziert. Diese Farbe beruht auf der Bildung eines auch technisch dargestellten Oxazinfarbstoffes.

Um zur Reinigung der Schwefelsäure ohne Verdünnung die Nitrosylschwefelsäure in ihrer konzentrierten schwefelsauren Lösung zu zerstören, leitet man Chlorwasserstoffgas ein, wobei Nitrosylchlorid entweicht und nach dem Erwärmen reine Schwefelsäure zurückbleibt



Schüttelt man die nitrose Säure, z. B. die aus 900 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 70 g Natriumnitrit dargestellte Lösung, mit Quecksilber, so entsteht die blaue Nitrosilsulfonsäure, $\text{HO}(\text{ON})\text{SO}_3\text{H}$, deren intensiv violett-blaues Kupfersalz auch aus der Lösung von 5 ccm gesättigter Kupfervitriollösung in 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure beim Einleiten von Stickoxyd erhalten wird (Raschig).

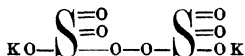
Auch durch Reduktion der nitrosen Säure mit Schwefeldioxid oder Ameisensäure entsteht die blaue Säure, deren Farbe bei -80° äußerst intensiv karminrot wird (Manhot).

Bei längerem Schütteln mit Quecksilber gibt die nitrose Säure alles Stickoxyd ab, worauf die Bestimmung der Säure im Nitrometer von Lunge beruht (siehe unter Salpetersäure)

Schwefelperoxyd, S_2O_7 , Überschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_8\text{H}_2$, und Sulfopersäure, SO_5H_2 .

Aus Ozon und Schwefeldioxid, wie auch aus Schwefeldioxid und Sauerstoff im Ozonisator erhielt Berthelot das Schwefelperoxyd als kristalline, unbeständige Substanz von starken Oxydationswirkungen. Die Überschwefelsäure entsteht bei der Elektrolyse von 40- bis 50 proz Schwefelsäure an der Anode, wenn diese gut gekühlt wird und die Stromdichte dort entsprechend hohe Werte erreicht. Die Salze, zumal das gut kristallisierende Kalium- oder Ammoniumpersulfat, werden technisch unter denselben Bedingungen elektrolytisch dargestellt.

Dieser Vorgang beruht auf der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation der Schwefelsäure bzw. der sauren Sulfate und der Entladung der Ionen HOSO_3 bzw. KOSO_3 , worauf die für sich nicht beständigen entladenen Gruppen sich zu dem Persulfatmolekül, wie z. B.



zusammenschließen.

Hiernach enthalten die Persulfate die für das Wasserstoffperoxyd, $\text{HO}-\text{OH}$, charakteristische Peroxydgruppe, $-\text{O}-\text{O}-$, gebunden an zwei Sulfogruppen.

Als Derivate des Wasserstoffperoxyds wirken die Persulfate oxydierend, z. B. zerfällt das Ammoniumpersulfat in der Hitze unter teilweiser Verbrennung des Ammoniakwasserstoffs, das Kaliumpersulfat gibt den Sauerstoff als solchen ab. Löst man Ammoniumpersulfat in Ammoniakwasser unter Zusatz von etwas Kupfersulfat und erwärmt, so tritt bald heftige Stickstoffentwicklung ein. Kocht man eine Lösung von Mangansulfat mit Kaliumpersulfat, so wird alles Mangan zu schwarzbraunem Mangandioxyd oxydiert und gefällt.

Viel ausgeprägter treten die Oxydationswirkungen hervor in der Sulfopersäure, auch Carosche Säure genannt: $\text{HO}-\text{S} \begin{array}{c} \text{=O} \\ \text{=O} \end{array} - \text{O}-\text{OH}$, die man aus

dem Kaliumpersulfat durch Befeuchten mit konzentrierter Schwefelsäure darstellt. Diese Persäure entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur anhaltend ozonreichen Sauerstoff, oxydiert Anilin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, zu Nitrosobenzol und Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, verwandelt Aceton in ein Peroxyd und behält ihre oxydierende Kraft auch noch bei in Gegenwart von Soda. Jodkaliumlösung gibt mit der Caroschen Säure augenblicklich die entsprechende Menge freien Jods, während überschwefelsaure Salze auch nach dem Ansäuern nur sehr allmählich Jod abscheiden.

Größere Mengen Wasser, zumal Wasserdampf, hydrolysieren die Überschwefelsäure wie auch die Carosche Säure schließlich vollständig zu Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd, worauf die elektrolytische Darstellung des letzteren in der Technik beruht.

Niedere Oxyde des Schwefels.

Schwefelsesquioxyd, S_2O_3 ?

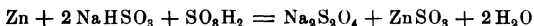
Trägt man trockene Schwefelblumen in einen Überschuß von ganz reinem Schwefeltrioxyd ein, so bilden sich zunächst blaugrüne Tropfen, die bald zu einer malachitähnlichen Masse erstarren. Das überschüssige Trioxyd wird bei 37° abgedampft, wonach das Produkt der obigen Formel entspricht. Dieses zerfällt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell von 50° an, unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Hinterlassung von freiem Schwefel. Kaltes Wasser zersetzt sofort zu amorphem, zähem Schwefel, schwefliger Säure und Schwefelsäure. Schwach rauchende Schwefelsäure löst mit brauner, stark rauchende mit blauer Farbe.

Nach der Farbe und dem Verhalten, zumal gegen Wasser, ist es fraglich, ob diese seit Rose und Weber nicht mehr eingehend untersuchte Substanz eine einheitliche chemische Verbindung sei. Wahrscheinlich stellt sie nur eine Lösung des amorphen Schwefels im Trioxyd vor und verdankt ihre blaue bis grüne Farbe einem besonderen Aufteilungszustand (Dispersitätsgrad) des Schwefels. Praktische Verwendung findet die Lösung von Schwefel in rauchender Schwefelsäure zur Herstellung einiger Schwefelfarben, wie des Thiopyronins.

Unterschweflige Säure, $S_2O_4H_2$, und Sulfoxylsäure, SO_2H_2 .

Diese beiden Säuren bzw. ihre Salze und organischen Verbindungen bieten einen besonders charakteristischen Fall dafür, daß längst bekannte, aber kaum beachtete Stoffe zu ungeahnter ausschlaggebender Bedeutung gelangen können. Schon vor mehr als 130 Jahren beobachteten Berthollet, Fourcroy und Vauquelin, daß Zink in Schwefligsaurelösung sich ohne Wasserstoffentwicklung auflöst. Schützenberger isolierte das Natriumsalz (1873), stellte aber die unrichtige Formel $NaHSO_2$ dafür auf, woher die heute noch gebräuchliche, aber irreführende Bezeichnung Hydrosulfit stammt. Erst Bernthsen und Bazlen fanden, daß das Natriumsalz wasserstofffrei ist, und bewiesen die Formel $Na_2S_2O_4$, sowie die Spaltbarkeit in Sulfit und Sulfoxylat, woraus die Konstitution $NaO_2S-O-SO_2Na$ folgt. Die Salze der unterschwefligen Säure sind demnach von den Hydrosulfiten, wie $NaHSO_3$, d. h. den primären Salzen der schwefligen Säure, streng zu scheiden und werden im folgenden Hyposulfiten genannt. Diese Bezeichnung wird irreführenderweise bisweilen auch für die Thiosulfate, wie $Na_2S_2O_3$, gebraucht. Es ist dringend zu wünschen, daß die von uns aus Roscoe-Schorlemmer übernommenen Benennungen allgemein eingeführt werden, um Verwechslungen zu vermeiden.

Zur Darstellung läßt man in einer Kohlensäureatmosphäre Zink auf Natriumbisulfitlösung und schweflige Säure einwirken in Mengen, wie sie der Gleichung:



entsprechen, und fällt das Natriumsalz, $Na_2S_2O_4 + 2H_2O$, aus der Lösung mittels Alkohol oder Kochsalz. Um das Präparat haltbarer zu machen, muß das Kristallwasser vollkommen entfernt werden, entweder durch Trocknen in einem indifferenten Gasstrom in Gegenwart von etwas Zinkstaub oder besser durch wiederholtes Ausziehen mit absolutem Alkohol.

Für die Zusammensetzung beweisend ist die Darstellung nach Moissan, indem trockenes Schwefeldioxyd auf Natriumhydrid einwirkt $2NaH + 2SO_2 = Na_2S_2O_4 + H_2$, wobei reines Hyposulfit entsteht und aller Wasserstoff entweicht.

Beim Erwärmen mit Wasser zerfällt das Natriumsalz in Thiosulfat und Bisulfit; an feuchter Luft wird rasch Sauerstoff aufgenommen und Bisulfat neben Bisulfit gebildet

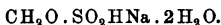


Übergießt man das feste Hyposulfit mit stark ammoniakalischer Kupfersulfatlösung, so wird diese zum farblosen ammoniakalischen Cuprosalz reduziert, während das Hyposulfit in Sulfit und Sulfat übergeht. Aus dem Reduktionswert des Cuprosalzes und auch aus dem Säuregrad der Produkte nach der vorhergehenden Reaktion läßt sich der Gehalt an Hyposulfit in den Handelspräparaten bestimmen (E. Bosshard).

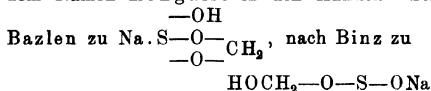
Auf Metallsalze wirkt das Hyposulfit sehr stark reduzierend. Aus Silbernitratlösung fällt es Silber neben Schwefelsilber, Goldsalze geben blaue bis purpurrote Lösungen von kolloidem Gold, Quecksilbersalze metallisches Quecksilber, Arsenik gibt amorphes, braunes Arsen. Titansulfatlösung wird zunächst intensiv rot, dann gelb gefärbt. Cadmium-, Zink-, Thallium-, Zinn-, Kobalt-, Nickel-, Bleisalze liefern Schwefelmetalle (Brunck).

Die freie Säure ist nicht bekannt, weil sie alsbald unter Bildung von schwefliger Säure und freiem Schwefel zerfällt; doch dürfte die beim Ansäuern zunächst auftretende Orangefärbung der freien Säure zukommen.

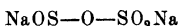
Nach Behandlung mit Formaldehydlösung erhält man unter Spaltung des Moleküls Formaldehydbisulfit, $\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2\text{HNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$, und Formaldehydsulfoxyolat,



Dieses letztere, das den charakteristischen Kern des Hyposulfits, nämlich das Natriumsulfoxyolat, enthält, kommt als verhältnismäßig beständiges und leichtlösliches, auch gut kristallisierendes Präparat unter dem Namen Rongalit in den Handel. Seine Struktur wird nach



angenommen. Für das Hyposulfit selbst erscheint die Struktur



sehr wahrscheinlich.

Die technische Bedeutung von Hyposulfit, Rongalit und den durch Einwirkung von Aminen weiter daraus hervorgehenden Produkten liegt in der Fähigkeit, organische Farbstoffe, wie Indigo, Indanthren, Flavanthren usw., die als solche in Wasser unlöslich sind, in alkalischer Flüssigkeit in lösliche Reduktionsprodukte überzuführen, die von der Faser aufgenommen und danach an der Luft innerhalb des Gewebes wieder in die Farbstoffe zurückverwandelt werden (Küpenfärberei). Außerdem kann man durch Aufdrucken von Hyposulfit- oder Rongalitpasten auf Kattun oder Wolle, die mit einem Farbstoff gleichmäßig gefärbt sind, an einzelnen Stellen den Farbstoff unter Reduktion löslich machen und dann auswaschen, so daß weiße Muster auf dem Zeug entstehen (Ätzdruck).

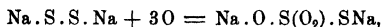
Diese Verfahren waren früher mit anderen Reduktionsmitteln bzw. Oxydationsmitteln nicht annähernd in der Einfachheit und Vollkommenheit auszuführen, als dies jetzt mit Hilfe der Hyposulfitpräparate möglich ist. Diese haben denn auch die Färberei und die Farbenchemie in durchgreifender Weise zugunsten der Küpenfarbstoffe umgestaltet.

Polythionsäuren.

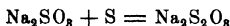
Hierunter versteht man Säuren, die mindestens zwei Schwefelatome in direkter Bindung enthalten und sich demnach von den Polyschwefelwasserstoffen durch teilweise Oxydation ableiten.

Thioschwefelsäure, $S_2O_3H_2$.

Die Salze mit den Alkalien und alkalischen Erden entstehen bei der Oxydation der Disulfide an der Luft

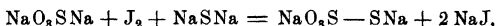


sowie beim Kochen der Sulfite mit Schwefel:



und neben Polysulfiden aus den wasserigen Lösungen von Atzalkalien oder Ätzerdalkalien beim Erhitzen mit Schwefel, desgleichen in den Schmelzen von Soda oder Pottasche mit Schwefel, den sogenannten Schwefellebern.

Besonders übersichtlich ist die Entstehung von Natriumthiosulfat aus einer Mischung von Sulfit und Sulfid unter der Einwirkung von Jod



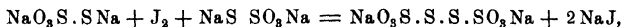
weil sich hieraus die Konstitution unmittelbar ergibt.

Zur Darstellung dienen die beiden erstgenannten Reaktionen. Insbesondere das Calciumthiosulfat wird vorteilhaft aus dem Schwefelcalcium der Leblanc-Sodafabrikation durch Oxydation der mit Wasser angerührten Masse an der Luft erhalten.

Die Entstehung aus heißer Natriumsulfitlösung und Schwefel berechtigt zu der Bezeichnung Thiosulfat, weil dieses Produkt in ähnlicher Weise entsteht wie das Natriumsulfat aus Natriumsulfit und Sauerstoff und mithin der Schwefel die Rolle des Sauerstoffs spielt. Allgemein drückt man in der Sprache der Chemie mit der Vorsilbe Thio aus, daß Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Das bekannteste Salz, das Natriumthiosulfat, $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$, kristallisiert sehr gut, ist leicht löslich und beständig, während die freie Saure alsbald in schweflige Saure und Schwefel zerfällt. Dieser erscheint bei verdünnten Lösungen als weiße, milchige Trübung, die so stark ist, daß man darauf den Nachweis starkerer Säuren mittels einer 1 proz. Natriumthiosulfatlösung gründen kann.

Wissenschaftliche Bedeutung hat das Natriumthiosulfat wegen seiner quantitativen Umsetzung mit Jod im Sinne der Gleichung:



wobei Natriumtetrathionat entsteht und die genau äquivalente Menge Jod entfärbt wird. Hiervon macht man in der Maßanalyse bei der Bestimmung oxydierender Stoffe, die in saurer Lösung Jod frei machen, vielfältigen Gebrauch, indem man aus dem Verbrauch an Thiosulfat auf die Menge des Jods und weiterhin auf den Oxydationswert der betreffenden Substanz zahlenmäßig schließt.

In der Bleicherei gebraucht man das Natriumthiosulfat als Antichlor zur Entfernung der hartnäckig im Gewebe haftenden Mengen Chlor oder unterchloriger Säure, um eine nachträgliche Zerstörung der Faser zu verhindern.

In der Photographie dient das Natriumthiosulfat als Fixiersalz zum Lösen des nach dem Entwickeln noch vorhandenen Halogensilbers, damit nicht am Licht eine weitere Dunkelung der Platte durch Silberabscheidung erfolgt. Diese Wirkung auf Halogensilber verläuft nach der Gleichung:



wobei das Silbernatriumthiosulfat entsteht und aus diesem weiterhin das leicht lösliche Doppelsalz $(\text{NaO}_3\text{S}_2\text{Ag})_2 \cdot \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ hervorgeht.

Dithionsäure, $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$, auch Unterschweifelsäure genannt,

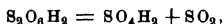
entsteht in Form ihrer Salze aus wässriger schwefliger Säure und den höheren Oxyden von Eisen, Nickel, Kobalt, insbesondere von wasserhaltigem, gefälltem Mangandioxyd, meist neben Sulfaten, auch aus schwefliger Säure und Kaliumpermanganat in saurer Lösung, sowie aus Natriumthiosulfatlösung mit der berechneten Menge Wasserstoffperoxyd in genau neutraler Lösung.

Bei der Elektrolyse von neutralem oder alkalischem Natriumsulfid erhielt Förster an einer Bleidioxidanode von hohem Potential neben Sulfat auch beträchtliche Mengen Dithionat.

Die Salze mit Kalium oder Rubidium, wie auch mit Blei, Strontium, Calcium sind kristallographisch interessant, weil sie hexagonal-tetartodrisch kristallisieren.

Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur von neutralen und alkalischen Oxydationsmitteln nicht angegriffen.

Alle Salze sind in Wasser löslich, die meisten an der Luft beständig: beim Erhitzen über 100° entwickeln sie 1 Mol. Schwefeldioxyd und hinterlassen Sulfat. Auch die freie Säure zerfällt beim Erwärmen nach:



läßt sich aber im Vakuum konzentrieren.

Kocht man Dithionate mit stärkeren Säuren, so findet obiger Zerfall statt, und die freigemachte schweflige Säure wirkt reduzierend.

Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder Zink und Säure, spalten in schweflige Säure.

Die Struktur ist im Sinne einer Disulfonsäure, $\text{HO}_3\text{S} - \text{SO}_3\text{H}$, zu deuten.

Die höheren Polythionsäuren, Trithionsäure, $\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$, Tetrathionsäure, $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$, Pentathionsäure, $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$, vielleicht auch Hexathionsäure, $\text{S}_6\text{O}_6\text{H}_2$, finden sich in der „Wackenroderschen Flüssigkeit“, die man erhält durch Sättigen von wässriger schwefliger Säure mit Schwefelwasserstoff unter Kühlung und bei Lichtausschluß. Man muß so oft nach längerem Stehen Schwefelwasserstoff zuleiten, bis alle schweflige Säure verbraucht ist. Hierbei entsteht zunächst ein Zwischenprodukt wahrscheinlich nach:



und hieraus mit SH_2 freier Schwefel, während SO_2 zu Pentathionsäure führt (F. Foerster).

Diese Flüssigkeit bildet eine in dicken Schichten undurchsichtige, in dünnen rot durchscheinende Emulsion. Durch Erwärmen wird sie mehr durchscheinend, durch Abkühlen undurchsichtig. Auch nach dem Filtrieren bleibt der emulsionsartige Charakter erhalten infolge der Anwesenheit von flüssigem Schwefel, der in äußerst feinen Tröpfchen darin suspendiert ist. Das Wesen einer Emulsion besteht in der Verteilung einer öligen Substanz in einer diese nicht (oder doch nur wenig) lösenden Flüssigkeit bei so feiner Aufteilung der Tröpfchen, daß diese darin schwebend bleiben und zunächst nicht zu

größeren Teilchen zusammenrinnen können. Ein bekanntes Beispiel einer Emulsion ist die Milch, deren feinst verteilte Fetttropfchen in der wässerigen, Eiweiß und Milchzucker enthaltenden Flüssigkeit schwebend die weiße Trübung hervorrufen.

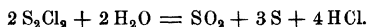
Das Kaliumtrithionat, $S_3O_6K_2$, erhält man am leichtesten beim Eindunsten einer Lösung von Kaliumthiosulfat und Kalumbisulfid, das Tetrathionat aus Thiosulfat und Jod, aus der Wackenroderschen Flüssigkeit kristallisiert nach Zusatz von Barytwasser zuerst Tetrathionat, $Ba_2S_4O_6 \cdot 3H_2O$, dann Pentathionat, $Ba_2S_5O_6 \cdot 3H_2O$.

Von den Polythionsauren und ihren Alkalisalzen ist die Tetrathionsäure am beständigsten, die Trithionsäure am unbeständigsten, die Pentathionsäure steht in der Mitte.

Alle diese Salze zerfallen beim Ansäuern in schweflige Säure, Schwefelsäure und amorphen Schwefel.

Verbindungen von Schwefel mit Chlor, Fluor und Brom.

Schwefelchlorur, S_2Cl_2 , gewöhnlich Chlorschwefel genannt, wird durch Einleiten von trockenem Chlor in geschmolzenen Schwefel, am besten in einer tubulierten Retorte, dargestellt und durch Destillation gereinigt. Das dunkelgelbe Öl raucht etwas an der Luft, riecht unangenehm und reizt die Augen zum Tränen. Der Siedepunkt liegt bei $+138^\circ$, der Schmelzpunkt bei -80° , das spez. Gew. beträgt 1,68. Das Schwefelchlorur lost bei gewöhnlicher Temperatur bis 67 Proz. Schwefel auf und findet deshalb Anwendung zum Vulkanisieren des Kautschuks. Wasser spaltet nach



Das analoge Bromur, S_2Br_2 , bildet eine rote, ölige, die Glaswandungen nicht benetzende, schwere Flüssigkeit, die unter einigen Millimetern Druck bei 57° siedet.

Leitet man bei 0° Chlor in Schwefelchlorur, so nimmt dieses unter Bildung von SCl_2 eine dunkelrotbraune Farbe an und zeigt das spez. Gew. 1,82.

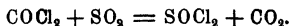
Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , entsteht aus dem Chlorur durch Sättigen mit Chlor bei -25° als hellbraune, bei -30° vollkommen erstarrende Flüssigkeit, die bei Zimmertemperatur fast ganz in Chlor und Schwefelchlorur zerfällt. Wasser zersetzt ohne Schwefelabscheidung. $SCl_4 + 2 H_2O = SO_2 + 4 HCl$, mit Antimonpentachlorid, Titan-tetrachlorid, Zinn-tetrachlorid, Ferrichlorid, Jodtrichlorid bildet das Schwefeltetrachlorid charakteristische Verbindungen (O. Ruff).

Flussiges Chlor lost bei niedriger Temperatur Schwefel auf, und dieser bildet darin zunächst S_8 -Moleküle, die allmählich in S_2 -Moleküle zerfallen (Beckmann).

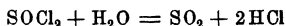
Schwefelhexafluorid, SF_6 , von Moissan aus Schwefel und Fluor dargestellt, schmilzt und siedet bei etwa -55° . Höchst auffallenderweise ist dieses farblose Gas fast so indifferent wie Stickstoff. Es besitzt weder Geruch noch Geschmack, wird von Wasser, Alkalien, Kupferoxyd auch in der Hitze nicht angegriffen, bildet mit Wasserstoff keinen Fluorwasserstoff, Natrium kann darin unverändert geschmolzen werden, greift aber bei etwa 600° merklich an unter Bildung von Natriumsulfid und -fluorid.

Thionylchlorid, $SOCl_2$, ist das Chlorid der schwefligen Säure und wird dargestellt aus trockenem Schwefeldioxyd und Phosphor-pentachlorid $SO_2 + PCl_5 = SOCl_2 + POCl_3$, oder aus Schwefeldichlorid

und rauchender Schwefelsäure, neuerdings auch aus Phosgen COCl_2 und SO_2 :



Das Thionylchlorid ist eine farblose, stark lichtbrechende, erstickend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $+79^\circ$ und dem spez. Gew. 1,676, die sich mit Wasser lebhaft zersetzt:



und in der organischen Chemie als wasserentziehendes Mittel bei Synthesen sowie auch zur Einführung der Thionylgruppe (SO) in Verbindungen der Benzolreihe dient.

Das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , ist das vollständige Chlorid der Schwefelsäure. Zur Darstellung läßt man Schwefeldioxyd und Chlorgas in Gegenwart von etwas Campher aufeinander wirken. Dieser löst zunächst ungefähr das gleiche Gewicht Schwefeldioxyd, wird dadurch verflüssigt und nimmt dann weiterhin das Chlor auf.

Auch aus Chlorsulfonsäure, ClSO_3H , entweicht bei 200° Sulfurylchlorid.

Dieses ist eine leichtflüssige, wasserhelle, an der Luft schwach rauchende, äußerst stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 69° , dem spez. Gew. 1,67 bei 20° , die oberhalb $+160^\circ$ in Schwefeldioxyd und Chlor dissoziiert. Mit eiskaltem Wasser entsteht zunächst ein kristallines Hydrat, das in der Wärme zerfällt:

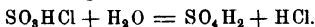


Auch das Sulfurylchlorid dient in der organischen Chemie als wasserentziehendes, vielfach auch als sulfonierendes Mittel, indem es die SO_2 -Gruppe in Kohlenstoffverbindungen einführt unter Bildung der Sulfone, z. B. $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{SO}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$: Phenylsulfon.

Das Pyrosulfurylchlorid, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$, ist das Chlorid der Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$; es wird dargestellt aus Schwefeltrioxyd und Phosphorpentachlorid oder aus Schwefeltrioxyd und Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , der dabei in Phosgen, COCl_2 , übergeht (W. Prandtl).

Das Pyrosulfurylchlorid ist eine wasserhelle, leicht bewegliche, an der Luft kaum rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 151° und dem spez. Gew. 1,844 bei 18° , die mit Wasser nur langsam reagiert, auf Selen und Tellur chlorierend einwirkt unter Bildung von $\text{SO}_3\cdot\text{Cl}_4\text{Se}$ bzw. $\text{SO}_3\cdot\text{Cl}_4\text{Te}$.

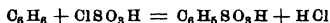
Die Chlorsulfonsäure, $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$, ist das Halbchlorid der Schwefelsäure. Sie wird am besten dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in rauchende Schwefelsäure mit 40 bis 50 Proz. SO_3 -Gehalt oder direkt aus Schwefeltrioxyd und Chlorwasserstoff: $\text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{SO}_3\text{HCl}$ als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedepunkt 156° und dem spez. Gew. 1,776 bei 18° , die mit Wasser äußerst lebhaft reagiert:



Die Chlorsulfonsäure ist das stärkste Sulfurierungsmittel und gestattet die Einführung der Sulfogruppe auch in den Fällen, wo rauchende Schwefelsäure versagt. In der Technik stellt man für solche Zwecke

meist nicht die freie Sulfonsäure dar, sondern man gibt einfach zu rauchender Schwefelsäure völlig trockenes, gepulvertes Chlornatrium.

Um die sulfurierende Wirkung kennenzulernen, bringt man z. B. Benzol zu der Chlorsulfonsäure, wobei alsbald Chlorwasserstoff entweicht und zunächst die Benzolsulfonsäure entsteht:



Läßt man Schwefeltetroxyd auf Natriumchlorid einwirken, so entsteht das Natriumsalz der Chlorpyrosulfonsäure, $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{Cl}$, das von Wasser schnell zersetzt wird. Natriumfluorid und Ammoniumfluorid verbinden sich mit Schwefeltetroxyd zu den Salzen der Fluorsulfonsäure, FSO_3Me , die in wässriger Lösung kaum zerfallen und neutral reagieren. Entsprechend dieser Beständigkeit entstehen die Salze der Fluorsulfonsäure auch aus den Pyrosulfaten und Fluoriden beim trockenen Erhitzen oder in wässriger Lösung. Die freie Fluorsulfonsäure wird aus den Lösungen von Fluoriden in rauchender Schwefelsäure durch einfache Destillation gewonnen (W. Traube).

Wie der Fluorschwefel, SF_6 , so ist auch das Sulfurylfluorid, SO_2F_2 , welches direkt aus Schwefeldioxyd und Fluor entsteht, ein farb- und geruchloses Gas vom Siedepunkt ungefähr -52° , das von Wasser auch bei 150° nicht angegriffen wird und mit Alkalien nur äußerst langsam sich umsetzt.

Verbindungen von Schwefel und Stickstoff.

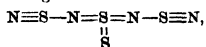
Schwefelstickstoff, N_4S_4 .

Diese merkwürdige, viel untersuchte Verbindung entsteht in komplizierter Reaktion aus Schwefelchlorur und trockenem Ammoniak bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittels, am besten durch Einleiten von über gebranntem Kalk getrocknetem Ammoniak in eine 15proz. Lösung von Schwefeldichlorid in Benzol unter Eiskühlung. Nach einigen Stunden saugt man den dicken, aus Schwefelstickstoff, Salmiak und Schwefel bestehenden Niederschlag ab, entfernt den Salmiak mit Wasser und kristallisiert den Rückstand aus Schwefelkohlenstoff oder Tetrachlorkohlenstoff. Aus dem Benzolfiltrat gewinnt man durch Einengen noch etwas Schwefelstickstoff, so daß die Ausbeute aus 250 g Schwefeldichlorid gegen 33 g beträgt (Schenck). Nach Ruff gelangt man unter Verwendung eines Soxhlet'schen Extraktionsapparates bis zu 43 g Schwefelstickstoff. Auch aus Schwefel und flüssigem wasserfreien Ammoniak erhielt Ruff neben Schwefelwasserstoff Schwefelstickstoff. Außer in Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff löst sich der Schwefelstickstoff besonders in Benzaldehyd und in Schwefelkohlenstoff, in letzterem bei 50° zu 15 g auf 1 kg.

Der Schwefelstickstoff bildet schon gelbrote, rhombische Nadeln oder Prismen, die bei 135° zu sublimieren beginnen, bei 178° schmelzen und bei 207° , sowie durch Stoß, Schlag und Reibung heftig explodieren. Mit einer Flamme gezündet, brennen kleinere Mengen ohne Explosion mit blauer Flamme ziemlich schnell ab.

Der explosive Zerfall unter Luftabschluß liefert Stickstoff, Schwefel und Spuren von Stickstoffpentasulfid; die entwickelte Wärmemenge beträgt für 1 Gramm ($= 184 \text{ g}$) $+ 129 \text{ Cal}$.

Das Molekulargewicht nach der Gefrierpunktniedrigung in Benzaldehyd sowie nach der Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff entspricht der Formel N_4S_4 (Schenck). Als Strukturformel erscheint am wahrscheinlichsten die von Ruff und Geisel aufgestellte



sofern man nicht eine ringförmige Anordnung vorzieht.

Sicherheit läßt sich darüber einstweilen nicht erlangen, weil ein schrittweiser Abbau, wie er sonst bei komplizierteren Stoffen zur Konstitutionsbestimmung herangezogen wird, bis jetzt nur teilweise erreicht worden ist. Die Spaltungen führen meist direkt bis zu den Endprodukten, ohne daß wohldefinierte Zwischenkörper auftreten. So entstehen beim Schütteln mit Wasser allmählich die Ammoniumsalse von schwefliger Säure, Schwefelsäure, Thiochwefelsäure und Trithionsäure; Chlorwasserstoff zerlegt in Salmiak und Chlorschwefel. Brom bildet granatrote Kristalle von $N_4S_4Br_6$. Ähnlich schön gefärbte Additionsprodukte entstehen mit $TiCl_4$, $SbCl_5$, $SnCl_4$, $MoCl_5$, WCl_6 usw.

In flüssigem trockenen Ammoniak löst sich der Schwefelstickstoff bei -40° mit bordeauxroter Farbe unter Bildung von $N_4S_4 \cdot 2NH_3$. Bei $+100^\circ$ im geschlossenen Rohr entsteht eine tiefblauviolette Lösung, welche beim Abdunsten den gesamten Schwefel als solchen auskristallisieren läßt. Solche intensiv gefärbten Lösungen von tiefblauer bis violettblauer Farbe erhält man auch aus der absolut ammoniakalischen Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff; sie enthalten als färbendes Prinzip Schwefelammoniak, $[S(NH_3)_4]_2$ und $[S(NH_3)_3]_2$, das auch im Sulfammonium, nämlich der Lösung von Schwefel in wasserfreiem Ammoniak, auftritt.

Setzt man zu der kalten, absolut ammoniakalischen Lösung Jodblei, so kristallisieren olivgrüne Prismen von Dithiodiimidblei, $PbN_2S_2 \cdot NH_3$; Quecksilberjodid liefert das hellgelbe Thiodiimidquecksilber, $HgN_2S \cdot NH_3$.

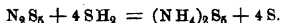
Chlorschwefel, S_2Cl_2 , in Chloroform gelöst, verbindet sich in der Wärme mit dem Schwefelstickstoff zu N_4S_4Cl , dessen Chlor durch verschiedene andere Säurereste ersetzbar ist.

Stickstoffpentasulfid, N_2S_5 ,

erhielten Muthmann und Clever durch Erhitzen von Schwefelstickstoff mit Schwefelkohlenstoff unter Druck auf 100° neben Polyrhodan:



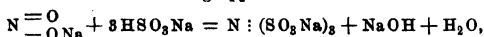
als tief dunkelrotes Öl vom spez. Gew. 1,901 bei 18° , das bei niedrigen Temperaturen zu jodähnlichen Kristallen vom Schmelzpunkt $+10^\circ$ erstarrt. Bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt langsamer Zerfall in Stickstoff, Schwefel und Schwefelstickstoff, beim Erhitzen erfolgt meist leichte Verpuffung. Diese Verbindung hat den charakteristisch jodähnlichen, aber mehr süßlichen Geruch, wie er sich verbreitet, wenn Schwefelstickstoff unter dem Hammer zur teilweisen Explosion gebracht wird. Alkoholische Kalilauge löst mit intensivst violetter, vergänglicher Färbung, Schwefelwasserstoff spaltet in Ammoniumsulfid und Schwefel:



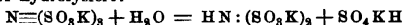
Schwefelstickstoffsäuren.

Unter dieser Bezeichnung faßt man eine größere Gruppe interessanter Verbindungen zusammen, welche die Sulfogruppe an Stickstoff gebunden enthalten. Läßt man eine konzentrierte, teilweise mit Natronlauge neutralisierte Natriumbisulfidlösung unter Eiskühlung auf Natriumnitrit einwirken, so entsteht eine Reihe von Salzen, die zuerst Frémy, dann Raschig näher untersucht haben. Die Reaktion beruht auf der Bildung von Wasser bzw. Ätznatron aus dem Sauerstoff des Nitrits und dem direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoff bzw. Natrium.

Treffen hierbei auf 1 Mol. Nitrit 3 Mol. Sulfid, so wird aller Sauerstoff im Nitrit ersetzt durch drei Sulfogruppen:

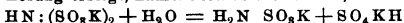


und es entsteht das Natriumsalz der Nitrilosulfonsäure, $\text{N}=(\text{SO}_3\text{H})_3$, deren Kaliumsalz nach Zusatz einer gesättigten Chlorkaliumlösung in glänzenden Nadeln auskristallisiert. In schwach saurer Lösung werden diese Salze zunächst einmal hydrolysiert:



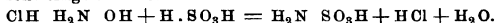
zu imidodisulfonsaurem Kalium und Bisulfat. Diese Imidodisulfonate sind in alkalischer oder neutraler Lösung beständig und verbinden sich mit gelbem Quecksilberoxyd zu den sehr schwer löslichen, weißen Niederschlägen der Quecksilberimidodisulfonsäure: $\text{Hg}:[\text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2]_2$. Das imidodisulfonsaure Ammonium, $\text{NH}_3 \cdot \text{HN}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, entsteht auch direkt aus Schwefelsäureanhydrid und trockenem Ammoniak.

In saurer Lösung erfolgt, namentlich in der Wärme, weiterhin Hydrolyse



unter Bildung von Bisulfat und amidosulfonsaurem Salz. Dieses wird durch Säuren erst bei sehr lange andauerndem Kochen, schneller unter Druck bei 140° , endgültig hydrolysiert zu Ammoniumsulfat und Bisulfat.

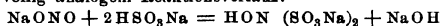
Die freie Amidosulfonsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$, ist sehr beständig und eignet sich wegen ihrer vorzüglichen Kristallisierbarkeit, und weil sie kaum hygroskopisch ist, sehr gut als Ursubstanz für die Einstellung eines bestimmten Säuregrades in der Maßanalyse. Bequemer als auf dem eben angegebenen Wege erhält man sie durch Sättigen einer konzentrierten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit Schwefeldioxyd unter anfänglicher Eiskühlung. Nach zwei bis drei Tagen kristallisiert die Säure in reinem Zustande fast vollkommen aus. Diese Darstellung verläuft wie die vorausgehende unter Wasserbildung aus dem am Stickstoff gebundenen Sauerstoff und dem Wasserstoff der schwefligen Säure.



Die Amidosulfonsäure ist eine sehr reaktionsfähige Substanz, sowohl hinsichtlich der Sulfogruppe, indem sie beim Erwärmen mit Phenolen glatt in Ammoniumsalze der Phenylschwefelsäuren übergeht, als auch hinsichtlich der Amidgruppe, die mit einer Reihe von Metalloxyden unter Wasseraustritt reagiert. So entstehen z. B. $\text{Hg} \cdot \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{Na}$, $\text{Ag} \cdot \text{HN} \cdot \text{SO}_3\text{K}$, $\text{Au}_2(\text{N} \cdot \text{SO}_3\text{K})_3$, sämtlich sehr schon kristallisierte Verbindungen, deren Metalle infolge der Stickstoffbindung vielfach andere Reaktionen zeigen als die gewöhnlichen Salze (K. A. Hofmann).

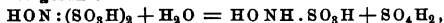
Mit unterchloriger Säure bildet die Amidosulfonsäure die Chloramidosulfonsäure, $\text{ClHN} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, deren Salze beim Erhitzen lebhaft verzischen (W. Traube).

Laßt man auf 1 Mol Nitrit nur 2 Mol Sulfat einwirken, so entsteht unter sonst völlig analogem Reaktionsverlauf:

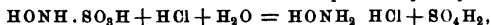


das Salz der Hydroxylaminidisulfonsäure. Oxydiert man das Kaliumsalz mit geschlämmtm Bleidioxyd in alkalischem Wasser unter Erwärmen, so erhält man eine schön violette Lösung von stickoxyddisulfonsaurem Kalium, $\text{NO} = (\text{SO}_3\text{K})_2$, das in reinem Zustande orangegelb kristallisiert, in isomorpher Mischung mit anderen Salzen aber, sowie in Lösung schön violett gefärbt ist.

Durch Hydrolyse wird die Hydroxylaminidisulfonsäure ganz übereinstimmend mit den vorausgehenden Säuren zunächst in Hydroxylaminmonosulfonsäure übergeführt:



und diese liefert mit Salzsäure bei höherer Temperatur Hydroxylaminsalz:

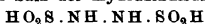


worauf die Darstellung von Hydroxylamin nach Raschig beruht

Läßt man Kaliumnitrit auf Bisulfid nach der Gleichung: $\text{KNO}_2 + 8 \text{KHSO}_3 = \text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ wirken und gibt rechtzeitig Bleidioxyd hinzu, so entsteht nach: $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{K}_2\text{SO}_3 + \text{PbO}_2 = \text{PbO} + (\text{KSO}_3)_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2 + \text{KOH}$ das Trisulfonat $(\text{KSO}_3)_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, aus dem mit stark verdünnten Säuren eine am N befindliche SO_3K -Gruppe abgespalten und so das hydroxylaminisodisulfonsaure Kalium $(\text{KSO}_3)_2\text{O} \cdot \text{N}(\text{H})\text{SO}_3\text{K}$ gebildet wird. Dieses Salz ist isomer mit dem vorhin genannten hydroxylaminidisulfonsaurem Kalium (F. Raschig).

Damit ist die Reihe dieser interessanten Körperklasse noch nicht erschöpft, doch kann hier nur noch das nitrosohydroxylaminsulfonsaure Kalium, $\text{ON} \cdot \text{N}(\text{OK})\text{SO}_3\text{K}$, erwähnt werden, das man durch Sättigen von konzentrierter alkalischer Sulfidlösung mit Stickoxyd erhält. Dieses Salz enthält Stickstoff an Stickstoff gebunden und gibt demgemäß bei gelinder Reduktion Hydrazin.

Aus Ammoniak und Schwefeldioxyd entsteht bei Wasserausschluß das Ammoniumsals der amidoschwefligen Säure: $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2\text{NH}_4$, und ähnlich aus wasserfreiem Hydrazin das Salz der Hydrazindisulfinsäure:



(Ephraim). Schwefeltrioxyd bildet, wie oben schon erwähnt wurde, mit Ammoniak das imidodisulfonsaure Ammonium, mit Hydrazin aber das Salz der Hydrazinmonosulfonsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, die mit Kaliumnitrit in das explosive Kaliumsalz der Azidosulfonsäure, $\text{KSO}_3 \cdot \text{N}_3$, übergeht (W. Traube). Durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure oder besser von Chlorsulfonsäure, $\text{Cl} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, auf Hydroxylaminsalze erhielt F. Sommer die Hydroxylaminisomonosulfonsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_3\text{H}$, die zum Unterschied von der vorhin besprochenen Hydroxylaminmonosulfonsäure oxydierend wirkt, z. B. aus Jodkalium Jod frei macht, und mit Ammoniak das Hydrazinsulfat liefert.

Sulfamid, $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2$, vom Schmelzp. 81° und Trisulfimid, $(\text{SO}_2 = \text{NH})_3$, vom Schmelzp. 165° entstehen aus trockenem Ammoniak und dem Chlorid der Schwefelsäure, dem Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , nebeneinander. Mit Sulfurylfluorid, SO_2F_2 , und NH_3 entsteht glatt das Sulfamid (W. Traube). Dieses ist keine Säure, wird aber durch starke Basen in die aci-Form umgelagert: $\text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 + \text{KOH} = \text{SO}(\text{OK})(\text{NH})\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Das Sulfamid ist demnach eine Pseudosäure (siehe bei Salpetersäure). Sehr charakteristisch ist das in Wasser schwer lösliche, in langen Nadeln kristallisierende Silbersalz des Trisulfimids, $(\text{SO}_2\text{NAg})_3$, für welches Hantzsch eine ringförmige Struktur nachgewiesen hat.

Das Sulfamid kann auch aus Dimethylsulfat, $\text{SO}_4(\text{CH}_3)_2$, mittels flüssigem Ammoniak erhalten werden, wobei zunächst der Methylester der Aminosulfonsäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OCH}_3$, entsteht. Durch Behandeln mit einem Gemisch von wasserfreier Salpetersäure und Schwefelsäure läßt sich das Sulfamid nitrieren zum Nitrosulfamid, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{NO}_2$, einer zweibasischen Säure, die mit ammoniakalischer Silberlösung ein explosives Silbersalz bildet.

Wie diese ganze Körperklasse zeigt, haftet der Schwefel, namentlich in teilweise oxydierter Form, mit bemerkenswerter Zähigkeit am Stickstoff, so daß mannigfache Umsetzungen möglich sind. Doch bilden sich niemals Schwefelstickstoffverbindungen direkt aus den Komponenten, wie dies ja aus der sehr explosiven Natur des Schwefelstickstoffs selbst ohne weiteres folgt, sondern nur im Gefolge von Reaktionen, bei denen Wasser oder Chlorwasserstoff auftritt. Die Bildungstendenz dieser beiden letzteren Endprodukte des Energiegefälles ist das treibende Moment, und der Ersatz von Wasserstoff oder Sauerstoff am Stickstoff durch Schwefel bzw. schwefelhaltige Gruppen ist nur die Folge des Wasser- oder Salzsäureaustrittes.

Besonders der Vergleich der Schwefelstickstoffverbindungen mit den Sauerstoffstickstoffverbindungen zeigt, wie schon eingangs hervorgehoben wurde, daß trotz mancher sonstiger formaler Analogie der Schwefel in seinen Eigenschaften vom Sauerstoff grundverschieden ist.

Selen, Atomgewicht 79,2,

Schmelzpunkt 219°, Siedepunkt 680°, im Vakuum des Kathodenlichtes 310°

Wertigkeit 2, 4 und 6

Das Selen wurde 1817 von Berzelius im Bleikammerschlamm der Gripsholmer Schwefelsäurefabrik entdeckt und wegen seiner Ähnlichkeit mit Tellur (von tellus, die Erde) nach *σελήνη*, auf Griechisch Mond, benannt.

Das Selen gelangt in die Flugstaub- und Bleikammern der Schwefelsäurefabriken aus dem Eisenkies, FeS_2 , der mitunter kleine Mengen Selen an Stelle von Schwefel enthält.

Außerdem begleitet das Selen oft den vulkanischen Schwefel, besonders auf den liparischen Inseln, und färbt diesen deutlich orange-gelb. Einige seltene Mineralien, wie Crookesit, $(\text{Cu, Tl, Ag})_2\text{Se}$, und Eukairit, $(\text{Cu, Ag})_2\text{Se}$, enthalten Selen als wesentlichen Bestandteil.

Zur Gewinnung ist man auf den Schlamm der Bleikammern angewiesen, den man nach dem Auswaschen mit Cyankaliumlösung erwärmt, bis die rötliche Farbe verschwunden ist. Aus dem gebildeten Selenocyanalkalium, SeCNK , fällt man durch Salzsäure rotes Selen. Auch durch Erwärmen mit Salpetersäure und Reduzieren der gelösten selenigen Säure mittels schwefliger Säure kann man zunächst rotes Selen gewinnen, das am einfachsten durch Sublimation des Dioxyds, SeO_2 , gereinigt wird.

Das Selen ist das Homologe des Schwefels und bildet mit diesem monokline Mischkristalle, erscheint auch im amorphen Zustande diesem ähnlich, desgleichen in manchen Verbindungen, bildet aber zum Unterschied von Schwefel eine metallische Modifikation.

Das metallische Selen von hexagonaler Kristallform, dem spez. Gew. 4,80 und dem Schmelzp. 219° ist grauschwarz gefärbt, unloslich in Schwefelkohlenstoff und entsteht aus den anderen Modifikationen beim Erwärmen auf 150° als die beständigste Form.

Die elektrische Leitfähigkeit des metallischen Selenes ist an sich sehr gering, nimmt aber bei Belichtung in dem Maße zu, daß man mittels einer dünnen, auf Glas ausgebreiteten Selenschicht, einer Selenzelle, Lichtimpulse in elektrische Stromzunahmen übersetzen kann, die dann ihrerseits ein elektrisches Läutwerk, einen Morseapparat oder ein Glühlampchen in Tätigkeit bringen, worauf das Photophon, das „elektrische Auge“¹⁾, und in neuester Zeit die Fernphotographie von A. Korn gegründet worden ist. Hierbei unterscheidet man eine harte Form des

¹⁾ Das elektrische Auge besteht in einer hochempfindlichen Selenzelle, die in ein elektrisches Lautwerk eingeschaltet ist und schon durch die schwache Lichtwirkung, wie sie ein brennendes Streichholz hervorbringt, ausgelöst wird. Es wird als Schutz gegen Diebstahl in Kellerräumen untergebracht (Hanach & Böker, Berlin).

metallischen Selen, die bei raschem Abkühlen entsteht und durch schwache Belichtung wenig beeinflusst wird, sowie eine weiche, auch für schwache Lichteindrücke empfängliche, aber bei starker Belichtung nicht proportional ansprechende Form, die durch Behandeln von amorphem Selen mit Chinolin, Zusatz von etwas feinst verteiltem Silber, Erhitzen auf 200° und möglichst langsames Erkalten dargestellt wird.

Neuerdings wird die Selenzelle verdrängt durch die auf Belichtung viel schneller ansprechende Rubidiumamalgam-Röhre (siehe bei Natrium).

Das rote monokline Selen vom spez. Gew. 4,47 entsteht aus dem amorphen allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, ist mit dem monoklinen Schwefel isomorph, weit schwerer löslich in Schwefelkohlenstoff, schmilzt bei 144°, beginnt aber schon bei 105° sich in metallisches Selen umzuwandeln.

Das gefällte glasige rote Selen vom spez. Gew. 4,27 geht unter Chinolin oder Anilin bei gewöhnlicher Temperatur in rotes kristallisiertes Selen, unter Toluol bei 98° aber in das metallische Selen über, wobei Spuren von Selen-silber diese Umwandlung sehr beschleunigen.

In Schwefel gelöst, bewirkt Selen eine Gefrierpunkterhöhung, weil sich Mischkristalle abscheiden. In Diphenyl oder Anthrachinon bildet das Selen Se_2 -Moleküle, in Jod aber wird das Selen bis zu Se_4 -Molekülen dissoziiert (E. Beckmann). Im geschmolzenen Quecksilberchlorid überwiegen bei konzentrierteren Lösungen Se_2 -Moleküle, in verdünnteren Se_4 -Moleküle (Olivari). Die Dampfdichte entspricht bei 900 bis 1800° Se_2 -Molekülen.

Fällt man selenige Säure in stark salzsaurer Lösung mit schwefliger Säure, so erscheint das amorphe Selen zunächst als prächtig hellroter Niederschlag, der allmählich dunkler wird. In starker Verdünnung und bei Ausschluß starker Säuren bleibt das Selen in kolloider Form von prachttvoll zinnoberroter Farbe gelöst. Am besten erhält man solche klaren, orange- bis dunkelroten Lösungen, indem man etwa 2 g Na_2SO_3 in 5 ccm Wasser mit ungefähr der gleichen Menge gepulvertem oder gefälltem Selen kurze Zeit kocht, wodurch Natriumselenosulfit, SeSO_3Na_2 , entsteht. Das Filtrat wird mit 1 bis 2 Liter Wasser verdünnt und mit einigen Tropfen verdünnter Salzsäure angesäuert (Julius Meyer). Von ähnlicher Farbe, aber von entgegengesetzter, nämlich negativer Ladung ist das nach A. Gutbier aus seleniger Säure mittels Hydrazinhydrat oder einfacher durch Lösen von Selen in $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Eingießen in viel Wasser dargestellte Kolloid. Bei 0,084 g Se in 1 ccm $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und Eingießen unter Umrühren in 1 Liter Wasser zeigt dieses Kolloid gelbe, bei weniger Wasser korallenrote bis blautichigrote Farbe. Auch Gläser lassen sich mittels feinst verteiltem Selen in ähnlicher Weise färben.

In rauchender Schwefelsäure löst sich Selen mit intensiv grüner Farbe auf.

Selenwasserstoff, SeH_2 , vom Siedep. - 42° und dem Schmelzp. - 64°, wird am besten nach W. Hempel aus Seleneisen und Salzsäure dargestellt, ähnlich wie der Schwefelwasserstoff. Das Seleneisen gewinnt man durch Überleiten von Selendampf in einer Wasserstoffatmosphäre über glühenden Eisendraht. Der Geruch des Selenwasserstoffs erinnert an faulen Rettich, die Wirkung ist weit schlimmer als die von Schwefelwasserstoff, indem die Schleimhäute der Nase und der Augen auf das heftigste und nachhaltigste gereizt und entzündet werden. In Wasser löst sich das Gas leichter auf als Schwefelwasserstoff und zeigt deutlich saure Reaktion. An der Luft fällt alsbald rotes Selen aus, wie denn überhaupt der Selenwasserstoff entsprechend seiner negativen Bildungswärme: $\text{H}_2 + \text{Se}_{\text{Kristallin}} = \text{H}_2\text{Se} - 17,5 \text{ Cal.}$ sehr unbeständig ist. Selenwasserstoff liefert mit schwefliger Säure gelbes Schwefelselenid, SSe_2 .

Selendioxyd, SeO_2 , Selenigsaureanhydrid,

entsteht beim Verbrennen von Selen im Sauerstoffstrom, am besten in der Weise, daß man in einem 1,5 m langen und 2 cm weiten Glasrohr ein mit Selen gefülltes Porzellanschiffchen an einem Ende einführt, von außen mit einem Teclubrenner erhitzt und trockenen Sauerstoff, dem man vorteilhaft etwas Stickoxyd beimischt (J. Meyer), darüberleitet. Das Selen verbrennt mit glanzend blauem Licht, und in dem schräg nach aufwärts gerichteten Rohr sammelt sich das Selendioxyd als weiße Kristallmasse an, die bei 300° lebhaft verdampft, ohne vorher zu schmelzen. An der Luft brennt das Selen nicht weiter, sondern erlischt, sobald die Flamme eines Bunsenbrenners wieder entfernt worden ist, farbt aber diese schön blau unter Verbreitung eines scharfen, rettichähnlichen Geruchs.

Von der schwefligen Säure unterscheidet sich die selenige Säure außer in physikalischer Hinsicht namentlich durch die viel leichtere Reduzierbarkeit.

Wie schon erwähnt, reduziert schweflige Säure zu rotem Selen, auch organische Stoffe, wie Staubteilchen, wirken insbesondere im Licht im selben Sinne, desgleichen Jodwasserstoff unter Freiwerden von Jod.

Schwefelwasserstoff erzeugt in wässrigen Lösungen von seleniger Säure ein schon rötlichgelbes, aus Schwefel und Selen gemischtes Hydrosol

Selensäure, SeO_4H_2 ,

vom Schmelzp. 58° , wird am einfachsten dargestellt durch Oxydation von 10 g Selendioxyd in 100 ccm Wasser mit 6 g Kaliumbromat, KBrO_3 , und 5 ccm konzentrierter Salpetersäure beim Einengen, Fällung als Bariumselenat und Zerlegung desselben mit der berechneten Menge Schwefelsäure. Natriumselenat erhält man aus 100 g Selen und 500 g Natriumperoxyd durch Schmelzen im Nickeltiegel

Aus der wässrigen Lösung entstehen durch Einengen zwei kristallisierbare Hydrate, $\text{SeO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Schmelzp. 26° , und $\text{SeO}_4\text{H}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Schmelzp. $51,7^\circ$ (R. Kriemann). Die konzentrierte Selensäure ist der Schwefelsäure ähnlich, bildet z. B. auch eine Nitrosylverbindung, $\text{SeO}_4(\text{OH})(\text{ONO})$, aber sie ist minder stark atzend und leichter reduzierbar, so z. B. schon durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure, wobei Chlor entweicht. Die Salze gleichen vielfach den Sulfaten und sind meist mit diesen isomorph, wie z. B. Kupferselenat und Natriumselenat. Das Bariumselenat ist gleich dem Bariumsulfat in Wasser unlöslich, wird aber von Salzsäure gelöst.

Selenhalogenide.

Selen wird zum Unterschied vom Schwefel durch Chlor lebhaft angegriffen und in weißes Tetrachlorid, SeCl_4 , bei 170 bis 180° sublimierend, übergeführt. Das Selenchlorur, Se_2Cl_2 , wird aus granuliertem metallischen Selen mit der berechneten Menge flüssigen Chlors durch allmähliches Erwärmen auf 100° als rotbraune Flüssigkeit erhalten. Dieses Selenchlorur zerfällt, im Gegensatz zu dem Schwefelchlorur, S_2Cl_2 , auch bei vorsichtigem Destillieren in freies Selen und das Tetrachlorid. Während aus Schwefel und siedendem Brom nur das Bromur, S_2Br_2 , entsteht, liefert Selen mit Brom sowohl Se_2Br_2 als auch SeBr_4 . Mit Wasser zerfallen die Selenchloride nach den Gleichungen $2\text{Se}_2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 8\text{Se} + 4\text{HCl}$ und $\text{SeCl}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SeO}_2 + 4\text{HCl}$ (E. Beckmann).

Mit Schwefeltrioxyd verbindet sich das Selenotetrachlorid und das tetrabromid zu $\text{SO}_3 \cdot \text{SeCl}_4$, farblose Kristallmasse vom Schmelzp. 165° , $2\text{SeCl}_4 \cdot 3\text{SO}_3$, Schmelzp. 145° , $\text{SeBr}_4 \cdot 2\text{SO}_3$, hellgelbe Nadeln; $\text{SeOBr}_2 \cdot \text{SO}_3$, gelbe Kristalle (W. Prandtl).

Destilliert man ein Gemenge von SeO_2 mit SeCl_4 , so geht farbloses Selenylchlorid, SeOCl_2 , vom Siedep. 180° und Schmelzp. 10° , über, das auch aus SeO_2 , 2 HCl durch wasserentziehende Mittel erhalten wird (V. Lenher).

Aus Selen und Fluor entsteht nur das Tetrafluorid, SeF_4 , als farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep. etwa 100° , Schmelzp. -80° . Wasser zersetzt vollständig zu Flußsäure und seleniger Säure; die Bunsenflamme wird durch den Dampf intensiv blau gefärbt (P. Lebeau).

Selencyankalium, SeONK , und Selenstickstoff, Se_4N_4 , entstehen auf dieselbe Weise wie die entsprechenden Schwefelverbindungen, zerfallen aber viel leichter als diese; so scheidet z. B. das Selencyankalium beim Ansäuern freies Selen ab, und der rote Selenstickstoff explodiert trocken schon bei leichtem Reiben mit einem Holzspan.

Von seiten der organischen Chemie bringt man dem Selen neuerdings erhöhtes Interesse entgegen, weil es scheint, als ob Selenverbindungen spezifisch zersetzende Wirkungen auf Krebszellen und Krebstumoren ausüben. So hat man unter anderem einen Selenindigo, Selenazinfarbstoffe, Selenpyrazolen und Selenopyrin dargestellt.

Tellur, Te, Atomgewicht = 127,5.

Wertigkeit 2, 4 und 6.

Schmelzpunkt gegen 450° , Siedepunkt gegen 1400° , spezifisches Gewicht 6,2.

Dieses Element wurde 1782 von Müller von Reichenbach in Erzen aus Siebenbürgen entdeckt, 1798 von Klaproth genauer untersucht und Tellur genannt.

Tellur findet sich elementar, hexagonal rhomboedrisch kristallisiert, auch als blätteriges Tellurwismut, Tellurblei, PbTe , Tellursilber, Ag_2Te , Tellurgoldsilber, $(\text{Ag}, \text{Au})_2\text{Te}$, Schrifterz, $(\text{Au}, \text{Ag})\text{Te}_2$, Blättererz, (AuPbSb) -Tellurid, namentlich in Siebenbürgen, auch in Ungarn, Kalifornien, Brasilien, Bolivia auf den dortigen Gold- und Silberlagerstätten. Auch die Golderze der Elfenbeinküste sind tellurhaltig.

In Schemnitz (Ungarn) trennt man das Tellur vom Gold durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure und fällt aus der Lösung das freie Tellur mittels schwefliger Säure. Zur Reinigung oxydiert man dieses mit Salpetersäure und kristallisiert das basische Nitrat $\text{Te}_2\text{O}_4 \cdot \text{NO}_3\text{H}$ wiederholt aus verdünnter Salpetersäure. Auch die Tellursäure kristallisiert ausgezeichnet und eignet sich zur endgültigen Reinigung. Durch Glühen im Wasserstoffstrom und Destillieren gewinnt man das reine Metall. Im Vakuum des grünen Kathodenlichtes siedet dieses schon bei 550° (Krafft).

Zur Trennung des Tellurs von den Schwermetallen, insbesondere vom Kupfer, oxydiert man durch Eindampfen mit Salpetersäure zu telluriger Säure, löst diese in Kalilauge und führt mittels Ammoniumpersulfat das Tellurit in Tellurat über. Nach dem Aufkochen mit verdünnter Schwefelsäure werden die Schwermetalle durch Schwefelwasserstoff gefällt und das Tellur aus dem Filtrate durch Salzsäure und schweflige Säure (unter Druck) elementar abgeschieden (B. Brauner).

Das Atomgewicht des Tellurs = 127,5 liegt höher als das des Jods = 126,9, so daß man nach dem periodischen System der Elemente das Tellur in die Gruppe der Platinmetalle verweisen wollte. In der Tat ist dem Aussehen nach das Tellur dem Osmium nicht unähnlich, hat typischen Metallcharakter, ist metallisch glänzend, sehr spröde, leitet die Wärme und Elektrizität ziemlich gut. Aber diese Kriterien finden sich,

wenn auch undeutlicher, schon bei der metallischen Form des Selen, und das chemische Verhalten des Tellurs läßt keinen Zweifel an der Zugehörigkeit zur Schwefel-Selengruppe.

Auf Grund der Röntgenstrahlenspektren kommt nach neuesten Ermittlungen dem Tellur die niedrigere, dem Jod die höhere Ordnungszahl zu, und man hat jetzt bestimmte Anhaltspunkte dafür, daß die Atomgewichte der Elemente keine einfachen Naturkonstanten sind, sondern Großen von höherer, komplizierterer Ordnung.

Wegen des abnormen Atomgewichtes sind in neuester Zeit außerordentlich zahlreiche Bestimmungen ausgeführt worden, so von Baker, Norris, Dennis, Pellini, Gutbier, Kothner, Scott, Staudenmeyer, Lenher, die samthch Werte ergaben, die mindestens sehr nahe an 127,5 liegen und zudem mit anderen Bestimmungen von Marckwald und Krafft den Beweis lieferten, daß das Tellur nicht zerlegbar ist und daß keine Beimengung eines fremden Elementes den höheren Wert des Atomgewichtes verursacht.

Daß man das Tellur als das Homologe des Selen anzusehen hat, folgt zunächst daraus, daß Tellur und Schwefel keine Verbindungen miteinander bilden, sondern nur zwei Reihen von Mischkristallen mit dem Schmelzpunktminimum von 106°. Gegen Schwefelalkali- und Schwefelammoniumlösungen verhält sich das Tellur ähnlich wie Schwefel und Selen. Aus einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten Lösung von Kaliumtellurit fällt ein schwarzer Niederschlag, aus dessen Lösung in Schwefelbarium das Salz $Ba_2S_7Te_2$ in gelben Kristallen (triklin) erhalten wurde (F. M. Jaeger).

Die Analogie zwischen Tellur, Selen und Schwefel zeigt sich besonders auffällig in der Bildung intensiv gefärbter Lösungen mit Schwefeltrioxyd, rauchender Schwefelsäure oder konzentrierter Schwefelsäure. Tellur löst sich darin langsam in der Kälte, schnell beim Erwärmen mit intensiv prachtvoll rubinroter Farbe, fällt beim Verdünnen mit Wasser wieder aus und wird bei längerem Erhitzen mit rauchender Säure zu Tellurdioxyd oxydiert, das ein gegen Wasser unbeständiges Sulfat bildet.

Tellurwasserstoff, TeH_2 .

Wie Schwefel und Selen, so verbindet sich auch das Tellur mit elektropositiven Elementen zu Telluriden. Na_2Te ist bronzefarben, kristallisiert aber aus luftfreiem Wasser farblos aus. Bei überschüssigem Tellur entsteht das metallglänzende Na_4Te_3 , das sich in Wasser zunächst mit roter Farbe löst und bald in Tellur und einfaches Tellurid zerfällt. Zinktellurid ist gelb, Cadmiumtellurid braun, Nickeltellurid schwarz gefärbt.

An der Luft scheiden die löslichen Telluride alsbald freies Tellur ab, wie denn der Tellurwasserstoff selbst viel unbeständiger ist als Schwefel- und Selenwasserstoff.

W. Hempel fand, daß Alkali- und Erdalkalitelluride beim Zersetzen mit Salzsäure neben freiem Tellur und Wasserstoff nur gegen 8 Proz. TeH_2 geben. Dagegen erhielt er 44proz. Tellurwasserstoff durch kathodische Reduktion von Tellur, das in einer Röhre mit dem stromführenden Kupferdraht eingeschmolzen und dann an einem Ende freigelegt war, in 50proz. Schwefelsäure als Elektrolyten und bei starker Kühlung unter 4,5 Amp. und etwa 100 Volt Spannung. L. M. Dennis stellte den Tellurwasserstoff dar aus Aluminiumtellurid mit verdünnter Salzsäure und ermittelte den Siedepunkt zu $-1,8^\circ$, den Schmelzpunkt zu -57° .

Tellurwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges und äußerst übelriechendes Gas. Auch die einfacheren organischen Verbindungen des Tellurs sind höchst unangenehme Stoffe. Gelangt Tellur in den menschlichen Organismus, so nimmt auch bei äußerst geringen Mengen der Schweiß einen üblen Geruch an; größere Mengen wirken nachhaltig vergiftend auf das Nervensystem. Aus diesem Grunde müssen Wismutpräparate für den medizinischen Gebrauch besonders sorgfältig von dem aus den natürlichen Vorkommnissen anhaftenden Tellur befreit werden.

Elektrochemisch ist das Tellur, trotz seinem metallischen Charakter, ein Zwitterelement, d. h. es kann sich wie Schwefel oder Selen sowohl elektro-positiv als auch elektronegativ betätigen. Verbindet man nämlich zwei Tellurstäbchen, die in den Schenkeln eines U-Rohres in konzentrierte Kalilauge tauchen, mit den Polen einer Akkumulatorenbatterie, so gehen beide Tellurelektroden in Lösung: die Kathode unter Aussendung roter Schlieren von Polytellurid (K_2Te_3), die Anode unter Bildung von tellurigsäurem Kalium (TeO_3K_2). Am Boden des U-Rohres treten, sofern man an der Kathode den Luftzutritt ausgeschlossen hat, welcher aus dem Tellurid freies Tellur abscheiden würde, die Produkte beider Elektrodenvorgänge zusammen und scheiden elementares Tellur ab (E. Müller).

Oxyde des Tellurs.

Ein niederes dunkelbraunes Oxyd, TeO , scheint sich aus Tellur und Schwefeltrioxyd beim Erwärmen und Verdampfen des letzteren zu bilden. Beständig ist das Tellurdioxyd, TeO_2 , das aus dem Metall beim Erhitzen im Sauerstoffstrom als farblose, in Form von Oktaedern sublimierende Kristallmasse entsteht und als weißer Rauch auftritt, wenn man Tellur oder tellurhaltige Erze in der Bunsenflamme erhitzt. Hierbei färbt sich diese fahlbläulichgrün. In Lösung entsteht die tellurige Säure, TeO_3H_2 , bzw. ihr basisches Nitrat, $2 TeO_2 \cdot NO_3H$, beim Erwärmen des Metalls mit Oxydationsmitteln, zumal mit Salpetersäure. Erwärmt man die säurefreie, kolloide wässrige Lösung, so fällt wasserfreies TeO_3 aus. Beim Zusammenschmelzen von Tellurdioxyd mit Alkalihydroxyden oder Alkalicarbonaten entstehen, je nach den Mengenverhältnissen, verschiedene aus Wasser kristallisierbare Tellurite, wie z. B. Kaliummonotellurit, $K_2TeO_3 \cdot 3 H_2O$, Ditellurit, $K_2Te_2O_6$, Tritellurit und selbst Tetratellurite, wie $K_2Te_4O_9 \cdot 4 H_2O$, als mäßig lösliche Salze. Die Monotellurite nehmen an der Luft bei etwa 450^0 Sauerstoff auf und liefern die entsprechenden Tellurate. Mit steigendem Tellurgehalt nimmt diese Oxydierbarkeit ab und verschwindet bei den Tetratelluriten gänzlich (Lenher).

Die Tellursäure, $Te(OH)_6$, entsteht durch Oxydation von Tellur oder Tellurdioxyd mit verdünnter Salpetersäure und Chromsäure (Staudenmayer) oder als Kaliumsalz durch abwechselndes Eintragen von Tellurdioxyd und Wasserstoffperoxyd von 15 Proz. Gehalt in 30proz. wässrige Ätzkalilösung bei 60 bis 70^0 . Wenn das angewendete Tellurdioxyd gelöst ist, gibt man nochmals Wasserstoffperoxyd hinzu, kocht, filtriert und fällt die Säure mit überschüssiger konzentrierter Salpetersäure. Durch Lösen in wenig heißem Wasser und Fällen mit konzentrierter Salpetersäure wird die Tellursäure weiter gereinigt, auf dem Wasserbad getrocknet und schließlich nochmals aus Wasser umkristallisiert (Guthier). Diese Säure bildet farblose, große, hexagonale, meist prismatische Kristalle, die bei 90^0 noch kein Wasser verlieren, bei 160^0 aber in das gelbe Trioxyd, TeO_3 , übergehen. Die gesättigten wässrigen Lösungen enthalten bei 10^0 25,3 Proz., bei 30^0 33,4 Proz., bei 80^0 51,6 Proz., bei 100^0 60,8 Proz. auf TeO_4H_2 berechnete Säure.

Die Salze der Tellursäure, wie $K_2TeO_4 + 5 H_2O$, $Na_2TeO_4 + 2 H_2O$, zeigen keine nähere Analogie mit den Seleniaten oder Sulfaten, wie ja auch die freie Säure den abnormen Gehalt von sechs Hydroxylgruppen aufweist

und dabei so schwach ist, daß sie sich ähnlich wie Schwefelwasserstoff oder Blausäure mit keinem Indikator titrieren läßt. Das Bariumsalz kristallisiert wasserhaltig und ist in Salzsäure leicht löslich.

Beim Erwärmen der wässerigen Lösung werden Tellursäure und ihre Alkalisalze zu milchig truben, kolloiden Lösungen polymerisiert (A. Rosenheim).

Die Tellursäure und die tellurige Säure sind in saurer und besonders in alkalischer Lösung leicht reduzierbar bis zum metallischen Tellur, so z. B. durch schweflige Säure, Zink, Traubenzucker, Hyposulfit. Bei Ausschluß starker Elektrolyte kann man verdünnte wässrige Tellursäure mittels sehr verdünnter Hydrazinhydratlösung in kolloides Tellur überführen (Gutbier). Da die Tellursäure mit Wasserdämpfen etwas flüchtig ist, können leicht kleine Mengen in die Lunge geraten, wo schon 1 mg Tellursäure dem Atem tagelang einen penetranten Knoblauchgeruch erteilt (Mylus).

Mit Chlor und Brom vereinigt sich das Tellur in der Wärme unter Feuererscheinung zum Tetrachlorid, TeCl_4 , farblose Kristalle vom Schmelzp. 214^0 und Siedep. 414^0 , bzw. Tetrabromid, TeBr_4 , gelbe lockere Masse, die leicht in das Dibromid und freies Brom zerfällt, im Vakuum bei 300^0 in feuerroten, kristallinen Krusten sublimiert.

Wasser spaltet diese Verbindungen schließlich in tellurige Säure und Salzsäure bzw. Bromwasserstoffsäure, doch entstehen mit Salmiak-, Chlorkalium-, Bromkaliumlösungen in gelben bis roten Oktaedern kristallisierbare Chloro- und Bromosalze, wie $\text{TeCl}_6(\text{NH}_4)_2$, $\text{TeBr}_6(\text{NH}_4)_2$, TeBr_6K_2 , die neuerdings Gutbier näher untersucht hat.

Gruppe der Halogene.

Die Halogene Fluor, Chlor, Brom, Jod sind Elemente, die auch ohne Vermittlung von Sauerstoff mit dem Wasserstoff Säuren bilden, wie FH , ClH , BrH , JH , und demgemäß sich direkt mit Metallen zu Salzen verbinden, unter denen das Chlornatrium, NaCl , als Kochsalz am längsten bekannt ist. Wegen dieser unmittelbaren Salzbildung nennt man diese Elemente Halogene = Salzbildner.

Chlor, Zeichen Cl , Atomgewicht 35,46 (Sauerstoff = 16),

Wertigkeit 1, 4, 5 und 7.

Siedepunkt $-33,7^0$, Schmelzpunkt -102^0 , kritische Temperatur $+141^0$, kritischer Druck 84 Atmosphären. Spezifisches Gewicht des flüssigen Chlors 1,469 bei 0^0 . 1 Liter Chlorgas wiegt bei 0^0 und 760 mm Druck 3,2 g. Die Dampfdichte entspricht bis 1200^0 Cl_2 -Molekülen, oberhalb 1400^0 scheint die Dissoziation in Chloratome zu beginnen.

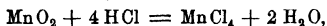
Vorkommen. Der Chlorgehalt der uns bekannten Erdoberfläche beträgt etwa 0,15 Proz., doch findet sich das Chlor nirgends in freiem Zustande in der Natur, sondern stets gebunden. Chlorwasserstoff tritt untergeordnet in vulkanischen Gasen auf, während die Chloride, wie Chlornatrium, Chlormagnesium, Chlorkalium, sich im Meerwasser und in den Salzlagern in großen Mengen vorfinden. Hierüber wird bei dem Vorkommen der Alkali- und Erdalkalimetalle noch näher berichtet.

werden. Hier sei nur bemerkt, daß im Wasser der Ozeane das Chlor mit 2 Proz. vertreten ist, und zwar hauptsächlich in Form von Chlornatrium, während in Kochsalz- und Solquellen der Chlorgehalt bis auf 15 Proz. ansteigt.

Das Chlor wurde 1774 von Scheele aus Salzsäure und Braunstein hergestellt und als dephlogistierte Salzsäure bezeichnet. Berthollet hielt die Salzsäure wegen ihrer Säurenatur für eine Sauerstoffverbindung des hypothetischen Elements Murium und demgemäß das Chlor für ein höheres Oxyd des Muriums, zumal das Chlor, im Wasser gelöst, unter der Einwirkung des Sonnenlichtes Sauerstoff entwickelt. Die Benennung Murium für das fragliche Element stammt von dem lateinischen Wort *muria*, die Salzbrühe, und fand sich bis vor kurzem noch in der pharmazeutischen Bezeichnung *Acidum muriaticum* für Salzsäure.

Erst Davy erkannte 1810 im Chlorgas das freie Element und nannte dieses Chlor von $\chi\lambda\omega\rho\acute{o}\varsigma$ = gelbgrün nach der Farbe des Gases.

Darstellung. Die historische Gewinnung aus Braunstein und Salzsäure beruht auf der Bildung von Mangantetrachlorid:



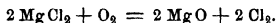
das beim Erwärmen in Manganchlorür und freies Chlor zerfällt:



Die Wiedergewinnung des Mangandioxyds aus dem Chlorür mittels gelöschtem Kalk und Luft (siehe bei Mangan) nach dem Weldon-Verfahren (1866) ermöglichte die Darstellung größerer Mengen von Chlor auf diesem Wege.

Auch mit Hilfe des Luftsauerstoffs läßt sich die Salzsäure zu freiem Chlor oxydieren: $4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2 \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, wenn man als Sauerstoffüberträger Kupferoxyd auf porösen Steinen, wie Bimsstein, dem erwärmten Luft-Salzsäuregemisch darbietet. Dieser Deacon-Prozeß liefert aber wegen des Luftstickstoffs nur verdünntes Chlor von etwa 8 Proz. Gehalt.

Aus Chlormagnesium, das aus den Staßfurter Kalisalzbergwerken in beliebiger Menge zu Gebote steht, kann man gleichfalls durch den Luftsauerstoff bei hoher Temperatur Chlor darstellen:



Seit der Einführung der elektrolytischen Verfahren (1890) zur Herstellung von Ätzkali und Ätznatron erhält man sehr große Mengen Chlor als Nebenprodukt bei der Elektrolyse wässriger Lösungen von Chlorkalium und Chlornatrium, und zwar an der Anode, während an der Kathode die Alkalilauge sich ansammelt und Wasserstoff entweicht. Näheres hierüber siehe bei den Alkalichloriden.

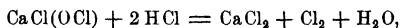
Auch die elektrolytische Gewinnung von Zink und Magnesium aus den Chloriden liefert nennenswerte Mengen Chlor.

Das Chlor bietet ein ausgezeichnetes Beispiel dafür, wie sich im Laufe von wenigen Jahrzehnten die Verhältnisse der chemischen Technik

umkehren können. Während vor kaum mehr als dreißig Jahren die Hauptfrage dieser Industrie lautete, wie gewinnt man im großen billiges Chlor, muß man jetzt sorgen, wohin mit den gewaltigen Mengen Chlor aus der Alkalichloridelektrolyse? Während das Weldon-Verfahren (siehe vorhin) als Retter in der Not galt, weil es das Chlor aus Salzsäure darstellen läßt, sucht man jetzt nach Verfahren, um das Chlor zu Salzsäure zu verbrennen.

Die deutsche Industrie produzierte vor dem Kriege jährlich gegen 70000 t freies Chlor, wovon etwa 30000 t auf Chlorkalk, 20000 t auf organische Chlorverbindungen, zumal auf Chloressigsäure für synthetischen Indigo verwendet wurden, während 20000 t für verschiedene andere Zwecke, z. B. die Entzinnung von Weißblech, als flüssiges Chlor, in eisernen Zylindern komprimiert, in den Handel kamen.

Im Laboratorium stellt man das Chlor aus gepreßtem Chlorkalk, $\text{CaCl}(\text{OCl})$, und Salzsäure im Kippschen Apparat dar.



bisweilen auch, wenn ein höherer Reinheitsgrad erforderlich ist, aus Kaliumdichromat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, und Salzsäure.

Nach Graebe gewinnt man reines Chlor am besten durch Auftropfen von 20proz. Salzsäure auf Kaliumpermanganat; L. Wohler empfiehlt für sauerstofffreies Chlorgas die Anwendung von gefällttem Mangandioxyd an Stelle von Permanganat.

Das Chlor ist ein gelbgrünes Gas, das 2,5 mal so viel wiegt wie das gleiche Volumen Luft, von außerordentlich großer Reaktionsfähigkeit und durchdringendem Geruch. Es greift die Atmungsorgane schon bei einer Verdünnung mit der 200fachen Menge Luft so heftig an, daß binnen weniger Minuten infolge der inneren Verätzungen Erstickung eintritt.

Nach K. B. Lehmann ist bei stundenlangem Einatmen ein Gehalt der Luft an Chlor von 0,01 Proz. noch lebensgefährlich, 0,001 Proz. ruft bereits schwere Schädigungen der Lunge hervor, 0,0001 Proz. reizt noch die Atmungsorgane, ist aber nicht mehr gefährlich.

Nachhaltige typische Vergiftungen, wie sie die Oxyde des Stickstoffs hervorrufen, sind indessen vom Chlor nicht zu befürchten, wenn auch die Zerstörung der empfindlichen Teile der Atmungsorgane mannigfache Schäden nach sich ziehen kann.

Bei -15° unter 4 bis 5 Atm. Druck wird das Chlor verflüssigt. Der Dampfdruck des flüssigen Chlors beträgt

t		t	
- 40°	560 mm Quecksilber	+ 20°	6,62 Atm
- 30	1,2 Atm.	+ 30	8,75 "
- 20	1,84 "	+ 40	11,5 "
- 10	2,63 "	+ 70	23 "
0	3,66 "	+ 100	41,7 "
+ 10	4,95 "		

Flüssiges Chlor leitet den elektrischen Strom nicht, auch die Lösungen von Brom, Chlorwasserstoff, Bromwasserstoff, Wasser und organischen Salzen im Chlor sind fast gar nicht dissoziiert, was zusammenhängt mit der niederen Dielektrizitätskonstanten des flüssigen Chlors = 2,15 bei -60° .

Im Wasser löst sich das Chlor beträchtlich auf: bei 10° 3,1 Vol. Chlorgas, bei 20° 2,26 Vol. auf 1 Vol. Wasser. Bei Temperaturen unterhalb + 8° scheidet sich das kristalline Chlorhydrat, $\text{Cl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, ab, bei - 0,24° liegt der kryohydratische Punkt, bei dem Eis und Chlorhydrat nebeneinander auskristallisieren. Das Chlorwasser, Aqua chlorata, zeigt Farbe und Geruch des freien Chlors, enthält aber neben diesem im Gleichgewicht Salzsäure und unterchlorige Säure: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HCl} + \text{ClOH}$, oder wegen der elektrolytischen Dissoziation der Salzsäure: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{Cl}' + \text{ClOH}$.

Diese letztere, ClOH , zerfällt im Licht in Salzsäure und Sauerstoff, so daß die Reaktion von links nach rechts weiterschreitet, bis zuletzt nur noch Salzsäure in der Lösung vorhanden ist. Um das Licht abzuhalten, zumal die besonders wirksamen blauen und violetten Strahlen, bewahrt man das Chlorwasser in braunen Glasflaschen auf. Die Gegenwart von Brom beschleunigt diese Photolyse der unterchlorigen Säure und damit die des Chlorwassers (Milbauer). Im Chlorwasser vollzieht sich demnach die Hydrolyse des Chlormoleküls, d. h. es wird gespalten, und die Atome binden sich an die Bestandteile des Wassers, nämlich an Wasserstoff und an die Hydroxylgruppe.

Chemische Eigenschaften. Das Chlor gehört zu den reaktionsfähigsten Elementen und verbindet sich, abgesehen von Stickstoff, den Edelgasen, Sauerstoff, Kohlenstoff und Iridium, mit allen übrigen Elementen direkt, meist schon bei niederen Temperaturen und unter solcher Wärmeentwicklung, daß alsbald Feuererscheinung auftritt. Füllt man die Flasche (Fig. 55) mit Chlorgas und gibt in das mittels Gummischlauch oben angesetzte Kölbchen gepulvertes Arsen, Antimon oder Wismut, so kann durch Heben des Kölbchens das Metallpulver in das Chlorgas geschüttet werden, worauf unter glänzender Feuererscheinung die Chloride AsCl_3 , SbCl_3 , BiCl_3 entstehen.



Fig. 55.
Verbrennen von Arsen-,
Antimon-, Wismutpulver
in Chlorgas.

Besonders schön läßt sich nach O. Ohmann die Verbrennung von Blattkupfer, Kupfer-, Magnesium-, Zink- oder Stahlwolle zeigen, wenn man diese an einem eisernen Draht in einen mit Chlorgas gefüllten Standzylinder von etwa 1,5 Liter eintaucht und diesen sofort mit einer Glasplatte schließt. Um die spontane Zündung zu sichern, taucht man den Metallbausch bzw. die Metallwolle am unteren Ende in fein gepulvertes Antimon.

Phosphor gibt mit flüssigem Chlor unter Explosion, mit gasförmigem unter Feuererscheinung PCl_3 und PCl_5 . Kalium, Natrium, Magnesium behalten zwar bei - 80° in flüssigem Chlor ihren Glanz, reagieren aber bei gewöhnlicher Temperatur explosionsartig heftig. Auch Gold wird vom Chlorgas in Goldchlorid verwandelt und von Chlorwasser schnell gelöst. Hiervon macht man Gebrauch zur Extrahierung von Gold aus

Kiesabbränden nach dem Plattner-Verfahren, wobei das Eisenoxyd ungelöst bleibt. Unechtes, aus einer Kupfer-Zinklegierung bestehendes Blattgold erglüht beim Eintauchen in Chlorgas.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur im Dunkeln nicht, wohl aber im Lichte nach Maßgabe der Intensität der absorbierten, insbesondere der stärker brechbaren blauen, violetten und ultravioletten Strahlen. Hierauf beruht der Strahlungsmesser von Draper (1843), den Bunsen und Roscoe vervollkommen haben. Diese Vereinigung von Cl_2 und H_2 im sichtbaren Licht erfordert die Anwesenheit geringer Mengen von Wasserdampf (A. Coehn).

Im direkten Sonnenlicht oder unter der Einwirkung der von brennendem Magnesiumdraht ausgesandten Strahlen explodiert die Mischung gleicher Volumina Chlor- und Wasserstoffgas ziemlich heftig, weshalb man sie auch Chlorknallgas nennt.

Hierbei entstehen aus 1 Vol. Chlorgas und 1 Vol. Wasserstoffgas 2 Vol. Chlorwasserstoffgas. Unter Berücksichtigung der bei der Knallgasreaktion (s. bei Wasser) erörterten Hypothese von Avogadro folgt daraus:

1 Mol Chlorgas + 1 Mol Wasserstoff
geben 2 Mol Chlorwasserstoff.

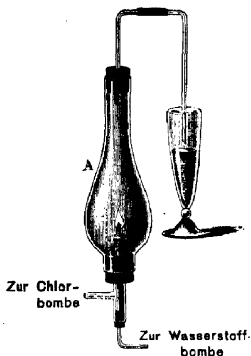
Demnach ist sowohl das Chlor- als auch das Wasserstoffmolekül aus zwei oder einem Multiplum von 2 At. zusammengesetzt. Da alle uns bekannten Umsetzungen dieser Gase durch die einfachste Annahme von 2 At. in diesen Molekülen verständlich werden, so genügt uns diese, und wir kommen zu der einfachen Gleichung: $\text{Cl}_2 + \text{H}_2 = 2 \text{HCl}$ und damit zur Formel des Chlorwasserstoffs.

Dabei beträgt die Bildungswärme von 1 Mol HCl ($= 36,46 \text{ g}$) + 22 Cal., also erheblich weniger als die Wärmeentwicklung bei der Bildung von Wasserdampf $= + 58 \text{ Cal.}$, weshalb auch die Explosion von Chlorknallgas nicht so gewaltig ist wie die von Sauerstoffknallgas.

Senkt man eine Wasserstoffflamme in einen mit Chlorgas gefüllten Glaszylinder, so brennt sie darin weiter, und es treten dicke Salzsäurenebel auf. Um eine dauernde Chlor-Wasserstoffflamme zu erhalten, bedient man sich der Versuchsanordnung Fig. 56, durch die Wasserstoff im Chlorgas verbrannt wird. Umgekehrt brennt natürlich auch das Chlor im Wasserstoff, wenn man in den Zylinder Wasserstoff einleitet und das Chlor durch die innere Röhre strömen läßt.

Auf diese umgekehrte Chlorwasserstoffflamme hat Friedrich Meyer kürzlich eine sehr hübsche Reduktionsmethode flüchtiger Chloride gegründet.

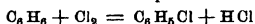
Fig. 56.



Man verdampft das betreffende Chlorid im Chlorstrom und führt das Gasgemisch in das innere Rohr eines Brenners ein, durch dessen äußeres Rohr Wasserstoff geleitet wird. Der Brenner befindet sich in einem mit Wasserstoff gefüllten, von außen durch Wasser gekühlten Gefäß. Es wird also das Chlorid in der umgekehrten Chlorknallgasflamme auf 1800 bis 2000° erhitzt, und dann, nach außen dringend, in der umgebenden Wasserstoffschicht reduziert und von der Wasserstoffatmosphäre gegen weitere Veränderung geschützt. So kann man bei 20 mm Flammenhöhe in einer Stunde aus Zinnchlorid gegen 25 g Zinnchlorür, SnCl_2 , völlig rein erhalten. Arsentrichlorid liefert schwarzes, rußartiges Arsen, Titanetetrachlorid binnen 10 Minuten fast 0,5 g reines violettes Trichlorid.

Infolge der bedeutenden Energie der Chlorwasserstoffbildung wirkt Chlor öfters sehr energisch auf Kohlenwasserstoffverbindungen. Taucht man in einen mit Chlorgas gefüllten Glaszylinder einen mit Terpentinöl befeuchteten Papierstreifen, so entflammt das Terpentinöl, und neben Chlorwasserstoff treten dicke Rußwolken auf. Bringt man ein brennendes Wachskerzchen in eine mit Chlorgas gefüllte weite Glasflasche, so erlischt dieses zwar, aber die davon ausgehenden kohlenwasserstoffhaltigen Dämpfe entflammen unter Rußabscheidung.

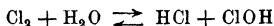
Eine große Anzahl organischer Verbindungen läßt sich mit Chlor in gut regulierbare Reaktion bringen, wobei dieses Wasserstoff entzieht und an dessen Stelle tritt, so daß Chlorsubstitutionsprodukte entstehen, z. B. aus Benzol:



Monochlorbenzol und weiterhin Dichlorbenzol bis zum Hexachlorbenzol. Toluol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, wird im Lichte in der CH_3 -Gruppe substituiert: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl} + \text{HCl}$, im Dunkeln im Benzolkern: $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 + \text{Cl}_2 = \text{C}_6\text{H}_4\text{ClCH}_3 + \text{HCl}$.

Essigsäure wird zunächst in Monochloressigsäure übergeführt: $\text{ClCH}_2\text{CO}_2\text{H}$, die zur Darstellung des künstlichen Indigos ausgiebige Verwendung findet, wie denn überhaupt die chlorierten organischen Stoffe vielseitige technische Bedeutung erlangt haben (s. auch unter Kohlenstofftetrachlorid usw.), so daß in Deutschland fast ein Drittel des jährlich produzierten Chlors hierfür verbraucht wird.

Die bleichende Wirkung des Chlors beruht im wesentlichen auf der Oxydation durch die aus Chlor und Wasser nach:



gebildete unterchlorige Säure, ClOH . In dem Maße, als diese unter Sauerstoffabgabe zu Salzsäure reduziert wird, schreitet die Reaktion von links nach rechts weiter, bis alles Chlor verbraucht ist und die entsprechende Menge Sauerstoff aus dem Wasser auf das oxydierbare Objekt übertragen worden ist.

Bringt man eine Rose oder eine Tulpe in Chlorgas, so verschwindet zuerst das empfindliche Blattgrün und dann auch der rote Blütenfarbstoff. Abgesehen von einigen wenigen künstlichen Farbstoffen werden alle anderen, zumal die natürlichen, durch feuchtes Chlor schnell zerstört. Lackmuspapier wird in wenigen Sekunden gebleicht, desgleichen der Saft von roten Rüben. Hier beruht die Bleichung nicht wie bei der schwefligen Säure auf der Bildung farbloser Anlagerungsprodukte, sondern auf oxydativer Zerstörung der färbenden Substanzen. Im

großen Maßstabe bleicht man Leinen, Baumwolle, Jute, Papierstoff mit feuchtem Chlor, das man einer mit flüssigem Chlor gefüllten Stahlbombe entnimmt oder das man elektrolytisch aus einer 10 proz. Kochsalz-
lösung entwickelt, wobei der zu bleichende Stoff über die Anode aus-
gespannt wird.

Wie die Farbstoffe, so werden auch andere, kompliziertere orga-
nische Stoffe von feuchtem Chlor schnell zerstört, namentlich auch
Bakterien, so daß hierdurch wohl die gründlichste Desinfektion bewirkt
wird. Doch kann man hiervon nur in beschränktem Maße Gebrauch
machen, weil das Chlor bei längerer Wirkungsdauer auch alle hier in
Frage kommenden Gegenstände angreift. Mit Chlor gebleichte Gewebe
und sonstige Faserstoffe müssen durch Natriumthiosulfat (Antichlor)
von den anhaftenden Chlorresten befreit werden, um eine nachträgliche
Zerstörung zu verhüten.

Chlorwasserstoff, HCl, Salzsäuregas,

Siedepunkt — 85°, Schmelzpunkt — 111°, kritische Temperatur 52,3°,
kritischer Druck 86 Atmosphären. Spezifisches Gewicht des flüssigen
Chlorwasserstoffs 0,908 bei 0°. 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und
760 mm Druck 1,628 g. Dichte = 1,269 (Luft = 1)

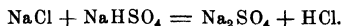
Vorkommen. Wie schon bei Chlor erwähnt, findet sich Chlor-
wasserstoff in vulkanischen Gasen und Dämpfen und verleiht diesen die
Fähigkeit, die umgebenden Gesteine zu zersetzen. Physiologisch wichtig
ist das Vorhandensein von 0,3 Proz. Chlorwasserstoff im Magensaft
neben Pepsin und sauren Phosphaten. Dieser Salzsäuregehalt ermöglicht
den ersten Teil des Verdauungsprozesses, dem weiterhin im Darmkanal
die alkalische Verdauung folgt. Auch wirkt diese saure Reaktion des
normalen Magensaftes zerstörend auf die meisten Bakterien, insbesondere
die von Typhus, Ruhr, Cholera und schützt so den Organismus vor
diesen Infektionen.

Darstellung. Abgesehen von den vorhin beschriebenen, zahlreichen
Bildungsweisen kommen als praktisch wichtig in Betracht die folgenden:

Die Zersetzung von Chlornatrium mit konzentrierter Schwefelsäure:



erfolgt unter Aufschäumen und bedarf zur Beendigung schließlich
Erwärmung von außen (siehe bei Schwefelsäure). In der Technik läßt
man der besseren Regulierbarkeit wegen nicht Schwefelsäure, sondern
Natriumbisulfat in der Hitze auf Kochsalz wirken:



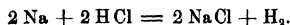
Das Natriumbisulfat entnimmt man den Rückständen der Salpeter-
säuredestillation oder man stellt es aus sekundärem Sulfat und kon-
zentrierter Schwefelsäure dar. Der entwickelte Chlorwasserstoff wird in
Turmen aus geteertem Sandstein durch herabtropfendes Wasser gelöst.
Die so gewonnene Salzsäure bewahrt man im großen in Steinzeug-
gefäßen auf.

Aus Chlormagnesium kann man mit überhitztem Wasserdampf die Salzsäure teilweise austreiben, doch verstopft das hinterbleibende basische Magnesiumchlorid (siehe bei Magnesiazement) die Apparate, und die heißen Salzsäuredämpfe zerstören die Gerätematerialien.

Im Laboratorium stellt man sich einen gut regulierbaren Chlorwasserstoffstrom am bequemsten dar durch Eintropfen von konzentrierter Schwefelsäure in käufliche rauchende Salzsäure und trocknet das entweichende Gas über Bimsstein, der mit konzentrierter Schwefelsäure getränkt ist.

Verhalten. Entsprechend der bedeutenden Energie der Vereinigung von Chlor und Wasserstoff ist der Chlorwasserstoff eine sehr beständige Verbindung, welche die Verbrennung nicht zu unterhalten vermag und trotz ihrem Wasserstoffgehalte durch Sauerstoff nicht verbrannt wird. Allerdings kann man mittels Kupferoxyd den Sauerstoff der Luft auf den Chlorwasserstoff übertragen und so nach dem Deacon-Prozeß (siehe oben) Chlor darstellen. Aber diese Reaktion verläuft erst bei höherer Temperatur und mit mäßiger Geschwindigkeit. Einige Metalle, wie Natrium oder Kalium, können dem Chlorwasserstoff das Chlor so energisch entziehen, daß sie darin verbrennen.

Entzündet man auf einem eisernen Löffelchen ein Stück Natrium und taucht es dann in einen mit Chlorwasserstoff gefüllten Zylinder, so brennt es darin weiter:



Der Chlorwasserstoff raucht an der Luft, indem er mit dem Wasserdampf Nebel bildet. In flüssigem Wasser löst er sich unter starker Wärmeentwicklung von 17 Cal. (1 Mol HCl auf 300 Mol H_2O angenommen), und zwar zu 450 Raumteilen HCl-Gas von Atmosphärendruck auf 1 Raumteil Wasser bei Zimmertemperatur. Die Anzahl g (Gramm) HCl, welche bei t° und 760 mm Druck in 1 g Wasser gelöst werden, sind in folgender Tabelle enthalten:

t	g	t	g
0°	0,825	24°	0,700
$+6$	0,793	30	0,673
12	0,762	36	0,649
18	0,731	40	0,633

Den Prozentgehalt p einer wässerigen Salzsäure kann man ziemlich genau aus dem spezifischen Gewicht bei $15^\circ = d^{15}$ nach der Regel $p = 200(d - 1)$ berechnen. So enthält z. B. eine Säure vom spez. Gew. 1,07 gegen 14 Proz. HCl, eine solche vom spez. Gew. 1,14 gegen 28 Proz.

Die bei 15° gesättigte Säure enthält 43 Proz. HCl und hat das spez. Gew. von 1,207, verliert aber beim Durchleiten von trockener Luft so lange HCl, bis der Prozentgehalt nur noch 25 beträgt. Sie raucht deshalb an der Luft und wird allmählich verdünnter.

Die rauchende konzentrierte Salzsäure des Handels hat das spez. Gew. 1,19 mit 38 Proz. HCl. Erhitzt man rauchende Salzsäure, so geht zunächst fast nur Chlorwasserstoffgas weg, bis eine Konzentration von etwa 20 Proz. erreicht ist. Diese Säure erhält man auch durch Eindampfen verdünnter Lösungen, wobei anfangs Wasser entweicht. Die 20proz. Säure siedet konstant bei 110° unter 760 mm Druck.

Sättigt man konzentrierte Salzsäure bei -20° mit dem Gas, so bilden sich Kristalle des Hydrats $\text{HCl} + 2\text{H}_2\text{O}$, die bei -18° schmelzen.

Um die Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Wasser zu zeigen, füllt man einen Glaszylinder über Quecksilber mit dem Gas und bringt dann von unten ein Stückchen Eis hinein. Dieses schmilzt, und das Quecksilber steigt schnell empor. Mit dem beim Ammoniak besprochenen Apparat kann man das rapide Eindringen von flüssigem Wasser in die mit Chlorwasserstoff gefüllte Flasche zeigen.

Erst durch die Vereinigung mit dem Wasser, in geringerem Maße auch mit Äther oder Alkoholen, wird der Chlorwasserstoff zur Säure und erlangt die Fähigkeit zur Bildung von Cl' - und H^+ -Ionen. Um diese elektrisch geladenen Teile so weit voneinander zu trennen, daß sie unabhängig voneinander als Ionen sich bewegen können, bedarf es einer jedenfalls sehr großen Trennungsarbeit, die gedeckt bzw. überboten wird von der Energie, mit der sich Cl' und H^+ mit dem Wasser verbinden (siehe bei Wasser als Lösungsmittel).

Verteilungssatz. Wie alle in Wasser leicht löslichen Gase, zumal auch Ammoniak, gehorcht der Chlorwasserstoff hinsichtlich seiner Löslichkeit in Wasser nicht dem Gesetz von Henry-Dalton. Die Löslichkeit ist nicht dem Gasdruck proportional. Schwerer lösliche Gase, wie z. B. Sauerstoff oder Stickstoff, lösen sich proportional dem Druck, d. h. die Verteilung dieser Stoffe auf die zwei Phasen (siehe Phasenregel bei Wasser) erfolgt in dem Maße, daß schließlich im Gleichgewichtszustande das Verhältnis der Konzentration im Gasraum zur Konzentration in der Flüssigkeit konstant und unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen selbst ist. Man drückt diesen Verteilungssatz mathematisch aus durch die Formel Konzentration in Phase I $= K \times$ Konzentration in Phase II, wo K die Verteilungskonstante ist. Dieser Satz gilt indessen nur dann, wenn der in den zwei Phasen sich verteilende Stoff in beiden Phasen denselben Molekularzustand hat. Dies ist bei Chlorwasserstoff als Gas einerseits und wasseriger Lösung andererseits, zumal wegen der elektrolytischen Dissoziation in letzterer, nicht der Fall, und deshalb gehorcht diese Löslichkeit nicht dem Verteilungssatz und dem Spezialfall aus diesem, nämlich dem Henry-Daltonischen Gesetz.

Reaktionen der Salzsäure. Schon die sehr beträchtliche Wärmeentwicklung bei der Auflösung von HCl-Gas in Wasser (siehe oben) führt zu dem Schluß, daß hierbei eine chemische Veränderung des

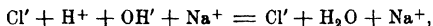
Chlorwasserstoffs eintritt, über deren Natur uns die elektrische Leitfähigkeit Aufschluß gibt. Während der flüssige, reine Chlorwasserstoff nahezu als Nichtleiter der Elektrizität gelten darf, leitet die wässrige Lösung den Strom sehr gut infolge weitgehender elektrolytischer Dissoziation: $\text{HCl Aqua} \rightleftharpoons \text{Cl}' \text{ Aqua} + \text{H}^+ \text{ Aqua}$. Z. B. ist eine 0,4 proz. Salzsäure bei 18° zu 92 Proz. in die Ionen gespalten.

Demnach ist die wässrige Salzsäure eine sehr starke Säure; den sauren Geschmack kann man noch bei 0,0036 g HCl auf 100 ccm Wasser wahrnehmen. Die äquivalente Menge Ätznatron, also 0,004 g NaOH, wirkt auf die Zunge noch bei Verdünnung mit 70 ccm Wasser.

Elektrolysiert man wässrige Salzsäure, so tritt am negativen Pol Wasserstoff, am positiven Chlor aus. Weil dieses Platin in Platinchlorid überführt, darf man keine Platinanode verwenden, sondern eine solche aus Iridium oder billiger und fast ebensogut eine Anode aus Bogenlampenkohle, am besten aus reinem Retortengraphit.

Am Anfang dieser Elektrolyse tritt fast kein gasförmiges Chlor auf, weil dieses sich im Wasser beträchtlich auflöst. Später, wenn das Wasser mit Chlor gesättigt ist, hält die Entwicklung von gasförmigem Chlor mit der von Wasserstoff gleichen Schritt, und man bekommt schließlich in der Zeiteinheit ebensoviel Raumteile Chlor an der Anode als Wasserstoff an der Kathode, wie dies nach der Zusammensetzung der Salzsäure zu erwarten ist (siehe unter Chlorknallgas und auch unter Wasser).

Entsprechend ihrer weitgehenden elektrolytischen Spaltung ist die wässrige Salzsäure eine sehr starke Säure, ähnlich wie die wässrige Salpetersäure (siehe dort über die Stärke der Säuren), und gibt alle typischen Säurereaktionen: sie rötet blauen Lackmus auch bei hunderttausendfacher Verdünnung, desgleichen Methylorange, löst Metalle, wie Zink oder Eisen, zu den Chlorverbindungen unter Wasserstoffentwicklung: $\text{Zn} + 2 \text{HCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{H}_2$, treibt Kohlensäure aus Marmor oder Natriumbicarbonat aus und neutralisiert auch die stärksten Basen, z. B.



unter Wasserbildung aus den Wasserstoff- und den Hydroxylionen. Weil dieser Vorgang in verdünnter Lösung derselbe ist wie bei der Neutralisierung von Natronlauge durch verdünnte Salpetersäure, ist auch die Wärmemenge fast genau die gleiche, nämlich + 13,7 Cal. für jedes Grammäquivalent. Unter einem Grammäquivalent versteht man, wie schon beim Wasserstoff besprochen wurde, diejenige Menge eines Stoffes, die 1 g Wasserstoff entspricht, also 36,47 g Chlorwasserstoff oder 63,02 g Salpetersäure.

Mit Ammoniak verbindet sich der Chlorwasserstoff auch im fast trockenen Zustande zu Salmiak, NH_4Cl , wobei dieser zunächst dichte, weiße Nebel bildet, die später sich als Kristalle absetzen. An dieser Nebelbildung kann man Spuren von Chlorwasserstoff in der Luft erkennen, wenn man einige Tropfen Ammoniakwasser darin verdunsten läßt.

Als Reagens auf die Chlorionen der Salzsäure wie auch die der gelosten Chloride dient Silbernitratlösung, die einen in Wasser fast unloslichen Niederschlag von Chlorsilber, AgCl , erzeugt, der auch bei stärkster Verdünnung sich noch als weiße, am Licht dunkelnde Trübung erkennen läßt. Mercuronitratlösung wird gleichfalls als weißes Quecksilberchlorur gefällt. Andere schwer lösliche Chloride liefern Blei- und Thalliumsalze.

Die technische rohe Salzsäure ist meist durch Eisenchlorid gelb gefärbt und enthält zudem aus der rohen Schwefelsäure stammendes Arsen als Arsentrichlorid, sowie öfters auch selenige Säure. Auf diese beiden Beimengungen prüft man am einfachsten durch Erwärmen mit Zinnfolie (Stanniol), wodurch braunes Arsen oder rotes Selen gefällt werden.

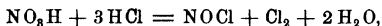
Weil die Salzsäure vielfach zum Beizen von Metallen dient, kann der Arsengehalt infolge der Bildung von sehr giftigem Arsenwasserstoff gefährlich werden, wenn die zu beizenden Metalle mit der Säure Wasserstoff entwickeln.

Kupfer, Quecksilber, sowie die Edelmetalle Silber, Gold, Platin werden von Salzsäure nicht gelöst, wohl aber die Oxyde dieser Metalle. Auch Chlorsilber löst sich in rauchender Salzsäure leicht auf und fällt erst nach starker Verdünnung mit Wasser wieder vollständig aus.

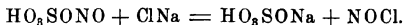
In Gegenwart von Luft wird das Kupfer als Kupferchlorur und weiterhin als Chlorid gelöst

Schon im Mittelalter gebrauchte man eine Mischung aus 4 bis 6 Tln. Salzsäure mit 1 Tl. Salpetersäure unter dem Namen Königswasser, Aqua regia, weil dieses auch den König der Metalle, nämlich das Gold, auflöst

Die Wirkung des Königswassers beruht auf der Oxydation der Salzsäure durch die Salpetersäure



und auf dem Angriff der Metalle von seiten des Chlors und des Nitrosylchlorids, NOCl . Dieses stellt man im reinen Zustande dar entweder durch Vereinigung von Stickoxyd mit Chlorgas bei 40 bis 50° an einem Kontakt aus Tierkohle oder besser durch Erwärmen von Nitrosylschwefelsäure (Bleikammerkristallen) mit Chlornatrium:

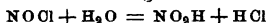


Das Nitrosylchlorid, NOCl , ist ein gelbes Gas, das beim Abkühlen sich zu einer gelbroten, bei -5° siedenden Flüssigkeit und bei -65° zu blutroten Kristallen verdichtet. Durch reines Wasser wird das Nitrosylchlorid in salpetrige Säure und Salzsäure gespalten: $\text{NOCl} + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_2\text{H} + \text{HCl}$, in der als Königswasser dienenden, konzentriert sauren Lösung ist es aber in beträchtlicher Konzentration vorhanden [und erteilt dieser eine rotgelbe Farbe.

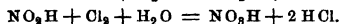
Nach E. Briner vollzieht sich die Königswasserreaktion (siehe oben) nach Ausgleich der Mischungswärme unter Verbrauch von 20 Cal. für 1 Mol Salpetersäure bei Verwendung von 37proz. Salzsäure und 70proz. Salpetersäure. Sind diese Säuren nur halb so konzentriert, dann ist der Wärmeverbrauch = 27 Cal. Wegen dieses Wärmeverbrauchs entwickelt die Mischung

nicht sogleich Chlor und Nitrosylchlorid, sondern diese treten nach Maßgabe der äußeren Wärmezufuhr auf, weshalb sich die Wirkung des Königswassers gut regulieren läßt.

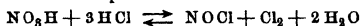
Läßt man einen Teil konzentrierter Salpetersäure auf 3 Tle. konzentrierter Salzsäure im geschlossenen Rohr einwirken, so sammelt sich unter der wässrigen Flüssigkeit eine rotbraune, aus Nitrosylchlorid und Chlor bestehende Schicht an. Letztere liefert mit der wässrigen Schicht die Ausgangssäuren zurück nach den Gleichungen:



und



Die im Königswasser sich abspielende Reaktion:



ist demnach umkehrbar, und zwar im Sinne der Bildung von Nitrosylchlorid und Chlor endothermisch und von der äußeren Wärmezufuhr abhängig.

Chlorstickstoffverbindungen.

Wasserfreies Ammoniak und trockenes Chlor reagieren bei Temperaturen von -100° abwärts unter Bildung von Salmiak und Chlorstickstoff, NCl_3 , nach: $4\text{NH}_3 + 3\text{Cl}_2 = 3\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NCl}_3$, wobei NH_4Cl und NHCl_2 als Zwischenstufen entstehen (W. A. Noyes).

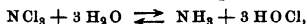
In Gegenwart von Wasser werden Ammoniumsalze, besonders Salmiak oder Ammoniumsulfat, durch Chlor sowie durch unterchlorige Säure gleichfalls stufenweise zu NCl_3 substituiert. Dieser ist eine dunkelgelbe, ölige Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,658, von durchdringend stechendem Geruch und sehr heftiger Wirkung auf den Kehlkopf und die Bronchien; er wird durch Erschütterung, Erwärmung, aber auch schon durch bloße Berührung mit Staubteilchen, Kautschuk, dem fettigen Hauch, der auf Glasgefäßen haftet, zur stärksten Explosion gebracht, wobei nach der Gleichung: $2\text{NCl}_3 = \text{N}_2 + 3\text{Cl}_2 + 70\text{ Cal.}$ eine bedeutende Energiemenge frei wird und nur gasförmige Produkte entstehen, so daß die Bedingungen zu sehr starken Detonationswirkungen gegeben sind. Dabei ist die Detonationsgeschwindigkeit sehr groß, und der Knall von 1 bis 2 g detonierendem Chlorstickstoff wirkt in nächster Nähe fast betäubend. Dulong, der Entdecker dieses gefährlichen Stoffes (1812), und nach ihm Davy und Faraday (1813) wurden bei ihren Arbeiten mit Chlorstickstoff schwer verletzt. Man kennt auch heute noch nicht die Bedingungen, unter denen man reinen, unverdünnten Chlorstickstoff gefahrlos handhaben könnte.

Um die wesentlichsten Eigenschaften des Chlorstickstoffs vorzuführen, elektrolysiert man eine bei 35° gesättigte Salmiaklösung in einem dickwandigen Becherglas mit Elektroden aus $\frac{1}{2}$ cm breiten, 5 cm langen Platinblechstreifen, die mittels Platindraht nahe am Boden des Glases eingeschmolzen und von da senkrecht nach oben gerichtet sind, in einem gegenseitigen Abstand von etwa 5 cm. Als Stromquelle dienen drei hintereinander geschaltete Akkumulatoren. Über die 30 bis 35° warme Salmiaklösung schiebt man ein wenig Terpentinöl. Bald nach dem Beginn der Elektrolyse bilden sich aus dem an der Anode entwickelten Chlor und dem Salmiak Tröpfchen von Chlorstickstoff, die in der konzentrierten, spezifisch schweren Flüssigkeit nach oben steigen und in Berührung mit dem Terpentinöl unter lautem Knall explodieren. Nach einiger Zeit entflammt das Terpentinöl infolge der rasch aufeinanderfolgenden Explosionen, erlischt aber nach Bedeckung des Glasgefäßes mit einem Uhrglas.

Eine ziemlich ungefährliche, etwa 10proz. Lösung von Chlorstickstoff in Benzol stellt man dar, durch Zufügen von Salmiaklösung zu einer mit Salzsäure angesäuerten Chlorkalklösung und Ausschütteln mit Benzol oder

Tetrachlorkohlenstoff. Auch aus dem Gemisch von 1 Liter 5 proz. mit Chlor gesättigter Ätznatronlösung und 100 ccm 10 proz. Salmiaklösung scheiden sich alsbald Tröpfchen von Chlorstickstoff ab, die man in 120 ccm Benzol aufnimmt.

In Wasser ist der Chlorstickstoff ziemlich leicht löslich und zerfällt damit teilweise in Ammoniak und unterchlorige Säure:

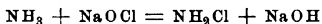


d. h. diese Reaktion ist umkehrbar; doch verschwinden infolge von Nebenreaktionen allmählich diese Stoffe, und es bleibt endlich nur Salzsäure und etwas salpetrige Säure im Wasser zurück. Natronlauge entwickelt fast allen Stickstoff, ohne Stickoxyde zu bilden, Jod bildet JCl_3 neben N_2 . Freies Ammoniak zerstört den Chlorstickstoff unter Bildung von Salmiak und freiem Stickstoff, desgleichen setzt er sich mit verdünnter Salmiaklösung allmählich um nach: $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NCl}_3 = \text{N}_2 + 4 \text{HCl}$. Trockener HCl führt NCl_3 glatt in NH_4Cl über. Mit Hydrazin reagiert der in Benzol gelöste Chlorstickstoff unter Bildung von Stickstoffwasserstoffsäure.

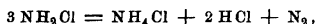
Die vollständige Analyse von Chlorstickstoff gelang neuerdings Chapman durch Zersetzen der in Tetrachlorkohlenstoff gelösten Substanz mit wässrigem Natriumarsenit, womit gasförmiger Stickstoff entweicht und das Chlor zur Bildung von Natriumarseniat verbraucht wird. Die Abwesenheit von Wasserstoff im Chlorstickstoff wurde in einem besonderen Versuch bewiesen und die Formel NCl_3 sichergestellt.

Auch die organischen Homologen von Chlorstickstoff, wie z. B. Methyl-dichloramin, $\text{CH}_3 \cdot \text{NCl}_2$, ein äußerst stechend riechendes Öl, vom Siedep. 60° , verpuffen beim Erhitzen, werden aber noch gefährlicher durch die, namentlich im Sonnenlicht eintretende, zu Chlorstickstoff selbst führende Umlagerung.

Monochloramin, NH_2Cl , wurde von Raschig als stechend riechende, wässrige Lösung erhalten aus verdünnter Natriumhypochloritlösung und Ammoniakwasser



und in Gegenwart von etwas Leim weiterhin mit Ammoniak zu Hydrazin umgesetzt (siehe unter Hydrazin). Für sich allein zerfällt das Monochloramin bald in Salzsäure, Stickstoff und Salmiak



nebenbei entsteht auch Chlorstickstoff. Durch Ammoniakzusatz wird die Lösung haltbarer. Der Geruch des NH_2Cl steht zwischen dem von NH_3 und NCl_3 , er erzeugt anhaltenden Kopfschmerz und Müdigkeit. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung wird quantitativ Jod frei: $\text{NH}_2\text{Cl} + 2 \text{HJ} = \text{NH}_4\text{Cl} + \text{J}_2$, durch Silbernitrat wird aus der NH_2Cl -Lösung in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell AgCl gefällt. Mit überschüssigem Natriumhypochlorit wird sofort NCl_3 gefällt.

Zur Darstellung nach W. Marckwald und M. Wille, denen wir genaue Kenntnis dieser interessanten Verbindung verdanken, bereitet man zunächst eine Hypochloritlösung durch Einleiten der berechneten Menge Chlor in 2 n-Natronlauge. Hiervon werden 250 ccm mit Eisstückchen vermischt und mit einem Male 250 ccm n-Ammoniaklösung hinzugegeben. Diese Lösung wird bei 30 bis 40° im Vakuum der Wasserstrahlpumpe durch einen mit Eis gekühlten Schlangenkühler destilliert, so daß 50 bis 60 ccm Flüssigkeit übergehen. Dieses Destillat enthält 10 bis 12 Proz. NH_2Cl , daraus kann durch weitere Destillation im Vakuum und Entwässern des Dampfes mit K_2CO_3 das reine NH_2Cl als weiße, bei -66° schmelzende Kristalle erhalten werden, die schon bei -50° plötzlich unter stürmischer N_2 -Entwicklung in NH_4Cl und NCl_3 übergehen.

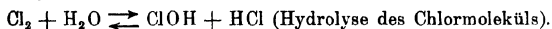
Chlorazid, N_3Cl , erhielt Raschig durch Ansäuern einer Lösung gleicher Moleküle Natriumazid und Natriumhypochlorit mit Essigsäure. Es entweicht ein farbloses, nach unterchloriger Säure riechendes Gas, das beim Erhitzen mit

fahlblauer Flamme heftig explodiert. Als Vorlesungsversuch wird empfohlen, auf einen Holzklotz eine Messerspitze von kristallisierter Borsäure mit einigen Tropfen einer Mischung von gleichen Teilen 7proz. Natriumazid- und Natriumhypochloritlösung zu befeuchten und das entweichende Gas mit einem Streichholz zu entzünden, worauf das Gas mit pfeifendem Knall explodiert.

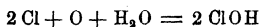
Sauerstoffsäuren und Oxyde des Chlors. Man kennt bis jetzt keinen Weg, um das Chlor direkt mit dem Sauerstoff zu verbinden; wahrscheinlich ist dies auch unmöglich, weil die niederen, zunächst zu erwartenden Oxyde stark endotherm sind und so leicht zerfallen, daß eine der Stickoxydbildung analoge Reaktion entweder ausbleibt oder die Produkte in der Abkühlungsperiode wieder verschwinden (vgl. Stickoxyd).

In solchen Fällen, wo der zur Bildung von Stoffen nötige Energieverbrauch nicht aus zugeführter Wärme gedeckt werden kann, geschieht die erforderliche Arbeitsleistung oftmals von seiten einer anderen, von selbst verlaufenden Reaktion, welche den nicht von selbst eintretenden und für sich allein nicht möglichen Umsatz hinter sich nachzieht. Ostwald hat solche Reaktionen zutreffend als gekoppelte bezeichnet, und ihre Bedeutung wird sogleich am Beispiel der unterchlorigen Säure deutlich werden.

Schon im Chlorwasser vollziehen sich zwei aneinandergekoppelte Reaktionen, nämlich die Bildung von unterchloriger Säure, gezogen von der Energie der Salzsäurebildung:



Würde die unterchlorige Säure nach der Reaktion:

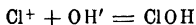


entstehen, so müßten hierfür 8,6 Cal. als chemische Energie zugeführt werden, also für 1 Mol ClOH 4,3 Cal. Bei der Zersetzlichkeit der unterchlorigen Säure kann dieser Bedarf nicht aus zugeführter Wärme beglichen werden, wohl aber geschieht dies aus der von großer Energieentwicklung begleiteten Bildung der wässerigen Salzsäure, die für 1 Mol HCl-Wasser + 39 Cal. beträgt.

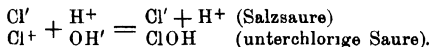
Noch anschaulicher läßt sich dieser Vorgang, auf dem schließlich die Bildung aller Sauerstoffsäuren des Chlors beruht, folgendermaßen auffassen: Damit das Chlor seinem energischen Bestreben, Salzsäure zu bilden, folgen kann, muß zunächst das Chlormolekül Cl_2 sich spalten und ein Chloratom sich eines Wasserstoffatoms aus dem Wasser bemächtigen. Die hierdurch frei gemachte Hydroxylgruppe verbindet sich dann zwangsläufig mit dem zweiten Chloratom zur unterchlorigen Säure, ClOH.

Elektrochemisch ist dies wahrscheinlich dahin weiter auszulegen, daß bei der Spaltung des Chlormoleküls in dem als Dielektrikum wirkenden Wasser (s. dort) das eine Chloratom eine negative Ladung, das andere eine positive annimmt. Das negativ geladene Chloratom ist aber das beständige Ion der Salzsäure, während das positiv geladene Chloratom einem zwangsweisen Zustande entspricht, der zum Ausgleich

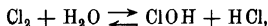
der Ladung gegen die negativ geladene Hydroxylgruppe des Wassers (das Hydroxylon) drängt und so nach



die nicht dissoziierte unterchlorige Säure liefert. In dem Maße, als die Hydroxylionen des Wassers unter Bildung von unterchloriger Säure verbraucht werden, treten in äquivalenter Zahl die Wasserstoffionen auf, die neben den Chlorionen den Bestand der verdünnten Salzsäure ausmachen. So ergibt sich dann das folgende einfache Bild:



Darstellung und Eigenschaften der unterchlorigen Säure, ClOH, und ihrer Salze, der Hypochlorite. Wie schon eingangs beim Chlorwasser betont wurde, ist die Reaktion von Chlor auf Wasser umkehrbar:

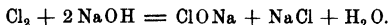


so daß die unterchlorige Säure nur in mäßiger Konzentration vorhanden sein kann, weil sie mit der Salzsäure immer wieder zu Chlor und Wasser umgesetzt wird. Bindet man aber die Salzsäure, so kann die rückläufige Bewegung nicht mehr eintreten, und es muß die theoretische Menge, nämlich die Hälfte des Chlors, zu unterchloriger Säure werden.

Am besten erreicht man diesen Zweck durch Zugabe von geschlammtem Quecksilberoxyd, das mit der Salzsäure braunes, fast unlösliches Quecksilberoxydchlorid bildet. Demnach leitet man zu in Wasser aufgeschwemmtem gelben Quecksilberoxyd bis zur Sättigung Chlorgas, dekantiert ab und reinigt die wässrige unterchlorige Säure durch Destillation unter vermindertem Druck, wobei sie mit den ersten Anteilen übergeht.

Auch mittels Natriumbicarbonat läßt sich die Salzsäure binden und so die Chlorwasserreaktion nach der rechten Seite der Reaktionsgleichung hin treiben. Man leitet in eine Lösung von 50 g Natriumbicarbonat in 600 ccm Wasser unter Eiskühlung, ständigem Umrühren und Ausschluß des direkten Sonnenlichtes so lange einen lebhaften Chlorstrom, bis eine Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit Bariumchlorid keinen Niederschlag von Bariumcarbonat mehr gibt (A. Wohl).

Leitet man Chlor in kalte Ätzzalkalilauge, so entsteht nicht die freie unterchlorige Säure, sondern neben Chlorid ihr Alkalisalz, Hypochlorit genannt



Im Gegensatz zur Salzsäure bildet die unterchlorige Säure auch in verdünnter wässriger Lösung fast keine Ionen; sie ist eine der schwachsten Säuren, etwa 10 mal so schwach als die Kohlensäure und wird demgemäß von dieser aus ihren Salzlosungen ausgetrieben, aber sie ist eines der stärksten Oxydationsmittel. Sie bleicht augenblicklich Lackmuspapier oder Indigolösung, macht aus Jodwasserstoff Jod frei, oxydiert

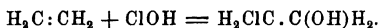
auch die Salzsäure zu Chlor, verbrennt Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser, Schwefelkohlenstoff zu Kohlensäure und Schwefelsäure, führt Metallsulfide in die Sulfate über, Mangan-, Blei-, Kobalt-, Nickelsalze in die höheren Oxyde usw.

Die bleichende Wirkung von feuchtem Chlor beruht, wie oben schon erwähnt worden ist, auf der unterchlorigen Säure, und die Salze der unterchlorigen Säure, zumal der Chlorkalk (siehe unter Kalk), dienen in ausgedehntem Maße in der Bleicherei und zum Ätzedruckverfahren sowie zu Desinfektions- und Sterilisierungszwecken. Damit diese Bleichsalze wirken können, muß die unterchlorige Säure frei gemacht werden, was praktisch schon durch die Kohlensäure der Luft geschieht.

Als Eau de Javelle stellte Berthollet schon im Jahre 1785 eine Bleichflüssigkeit dar durch Einleiten von Chlor in Pottaschelösung. Dieselbe enthält freie unterchlorige Säure und ist weniger beständig als die neuerdings auf elektrolytischem Wege oder aus Chlorkalk und Soda-lösung bereiteten Natriumhypochloritlösungen.

Die konzentrierte wässrige Lösung der Säure ist gelb, die verdünnte farblos. Der Geruch ist von dem des Chlors deutlich verschieden und vom Chlorkalk her allgemein bekannt. Auf die Haut wirkt konzentrierte unterchlorige Säure in wenigen Sekunden zerstörend. Im Dunkeln zersetzen sich die wässrigen Lösungen langsam, schneller im diffusen Licht und sehr rasch im Sonnenlicht, hauptsächlich in Salzsäure und Sauerstoff, daneben treten auch freies Chlor und etwas Chlorsäure, ClO_2H , auf. Katalytisch wirkende Stoffe, zumal Braunstein, Kobalti- und Nickelioxyd, zerstören auch die Salze der unterchlorigen Säure schnell unter Sauerstoffentwicklung.

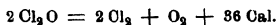
An ungesättigte Kohlenstoffbindungen lagert sich die unterchlorige Säure an unter Bildung von Chlorhydrinen, z. B.:



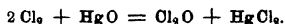
Im wasserfreien Zustand ist die Säure nicht bekannt, weil sie vorher in ihr Anhydrid, Cl_2O , auch Chlormonoxyd genannt, übergeht.

Dieses stellt man dar durch Überleiten von stark gekühltem Chlorgas über gelbes Quecksilberoxyd, das man vor der Verwendung durch Erhitzen auf 300° etwas dichter und damit weniger reaktionsfähig gemacht hat. Auch die Röhre, in der sich das Quecksilberoxyd befindet, muß mit Eis gekühlt werden.

Das gelbbraune Gas löst sich in einer Kältemischung zu einer dunkelbraunen Flüssigkeit vom Siedep. $+3,8^\circ$ verdichten. Beim Erwärmen, öfters auch schon bei gewöhnlicher Temperatur, zerfällt das Gas unter Explosion; Sonnenlicht spaltet in wenigen Minuten in die Elemente:

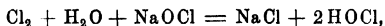


Das Chlormonoxyd ist demnach noch bedeutend stärker endotherm als die unterchlorige Säure. Seine Darstellung beruht gleichfalls auf einer gekoppelten Reaktion, wobei aber nicht die Bildung von freier Salzsäure, sondern die von Quecksilberchlorid den Energieverbrauch deckt:

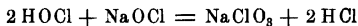


Die Neigung der unterchlorigen Säure, in ihr Anhydrid überzugehen, ist so bedeutend, daß auch in wässriger Lösung das Gleichgewicht: $2 \text{ClOH} \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ bemerklich wird. Man kann nämlich durch Schütteln mit Tetrachlorkohlenstoff bedeutende Mengen Cl_2O ausziehen, wobei sich dieses Lösungsmittel braungelb färbt (St. Goldschmidt). Auch durch einen Luftstrom wird aus der wässrigen Lösung nicht ClOH , sondern Cl_2O verdampft.

Darstellung und Eigenschaften der Chlorsäure sowie ihrer Salze, der Chlorate. Die Chlorsäure, ClO_3H , entsteht in Form ihrer Salze mit den Alkalien oder Erdalkalien beim Übersättigen der Laugen mit Chlor und schließlichem Erwärmen. Dabei wirkt das Chlor auf das zunächst neben Chlorid gebildete Hypochlorit (unterchlorigsaure Salz) ein:



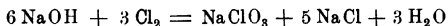
und die unterchlorige Säure oxydiert dann ihr eigenes Salz



zu chlorsaurem Salz, und die freie Salzsaure macht aus Hypochlorit wieder unterchlorige Säure frei, die abermals mit Hypochlorit chlorsaures Salz und freie Säure erzeugt, so daß der geringe Säuregrad, wie er beim Übersättigen der Lauge mit dem Chlor eintritt, genügt, um alles Hypochlorit in chlorsaures Salz überzuführen, was zumal in der Wärme schnell vonstatten geht (F. Foerster). Sehr langsam verläuft daneben auch eine Reaktion der unterchlorigen Säure mit dem Alkalichlorid $\text{NaCl} + 6 \text{HOCl} = \text{NaClO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} + 3 \text{Cl}_2$, wodurch die Ausbeute an chlorsaurem Salz etwas verbessert wird.

Bleibt infolge von Chlormangel die Lösung alkalisch, so zerfällt in der Wärme das Hypochlorit größtenteils in Sauerstoff und Chlorid, und in untergeordnetem Maße entstehen die Alkalisalze der chlorigen Säure, ClO_2H .

Rein schematisch läßt sich die Darstellung von chlorsauren Salzen durch die Gleichung



ausdrücken. Man sieht, daß von dem verhältnismaßig wertvollen Atzalkali nur $\frac{1}{6}$ in chlorsaures Salz und $\frac{5}{6}$ in das wertlose Chlorid übergehen. Um an Alkali zu sparen, hat man deshalb früher Kalkmilch mit Chlor gesättigt und aus dem Gemisch von chlorsaurem Kalk und Chlorcalcium mit Pottaschelösung das chlorsäure Kalium dargestellt.

Neuerdings gewinnt man die Salze der unterchlorigen Säure und der Chlorsäure elektrolytisch aus Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung. Hierbei wird an der Anode Chlor und an der Kathode das Alkalimetall frei; aber dieses wirkt auf das Wasser und bildet nach: $\text{Na} + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + \text{H}$ Atznatron und Wasserstoff. Letzterer entweicht als Gas, während das Atznatron in der Lösung bleibt. Durch Diffusion oder durch mechanisches Rühren erreicht man die Mischung des anodisch entstandenen freien Chlors mit dem kathodisch gebildeten Atznatron,

wodurch die Bedingungen zur Bildung von unterchlorigsauren und weiterhin, zumal in der Wärme, von chlorsauren Salzen gegeben sind. Um die Reduktion dieser Produkte durch den an der Kathode naszierenden Wasserstoff zu vermeiden, gibt man zu der 20proz. Chlornatriumlösung 0,1 Proz. Chlorcalcium oder noch besser 0,5 Proz. chromsaures Kalium. Es entsteht dann an der Kathode eine Art von Schutzhülle aus Calciumhydroxyd bzw. aus Chromhydroxyd, die auf der Kathode eine mehr oder weniger ruhende Flüssigkeitsschicht festhält und dadurch verhindert, daß immer neues Hypochlorit bzw. chlorsaures Salz in direkte Berührung mit der Kathode gelangt und dort reduziert wird (E. Müller).

Die Salze der Chlorsäure nennt man Chlorate; in der Technik werden große Mengen von Natrium- und zumal von Kaliumchlorat, KClO_3 , dargestellt. Letzteres ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und durch Umkristallisieren leicht zu reinigen. Wie im Kapitel über die Alkalien mitgeteilt werden soll, dienen diese Salze wegen ihrer energisch oxydierenden Wirkungen als Sauerstoffträger bei der Herstellung von Zünd- und Sprengstoffen. Kaliumchlorat wird wegen seiner örtlich desinfizierenden Wirkung als Gurgelmittel bei Mund- und Rachenaffektionen viel gebraucht, wirkt aber, innerlich genommen, giftig, da es den Blutfarbstoff in Methämoglobin verwandelt, und sollte deshalb durch das nicht giftige, aber viel sicherer desinfizierende Wasserstoffperoxyd (1- bis 3proz. Lösung) ersetzt werden.

Um die freie Chlorsäure zu gewinnen, fällt man aus der Lösung von Kaliumchlorat das Kalium mit Kieselflußsäure oder aus Bariumchlorat das Barium mit verdünnter Schwefelsäure und läßt das Filtrat im Vakuum über Schwefelsäure eindunsten; doch gelangt man nur bis zu einer etwa 40proz. Lösung, weil bei weiterem Konzentrieren, zumal in der Wärme oder im Licht, die Chlorsäure unter Entwicklung von Chlor und Sauerstoff in Überchlorsäure, ClO_4H , zerfällt. In bezug auf Chlor, Sauerstoff und Wasser ist nämlich auch die Chlorsäure eine stark endotherme Verbindung, denn ihr Zerfall nach: $2\text{ClO}_3\text{H} + \text{Aqua} = \text{Cl}_2 + 5\text{O} + \text{Aqua}$ entwickelt 20,4 Cal.

Die 40proz. wässrige Lösung wirkt sehr stark oxydierend, so daß Leinwand oder Filtrierpapier, damit getränkt, bald entflammen; Jod wird zu Jodsäure, Schwefel zu Schwefelsäure oxydiert, Indigosulfonsäure wird entfärbt. Rauchende Salzsäure liefert mit der konzentrierten Säure und ebenso mit Kalium- oder Natriumchlorat Chlor und Chlordioxyd. Dieses gelbe Gemisch, Euchlorin genannt, wirkt in der Lösung wie auch im Gasraum äußerst stark oxydierend und dient zum Zerstören organischer Stoffe, um im Rückstand die anorganischen Bestandteile nachweisen zu können. Man macht davon besonders zur Bestimmung von Arsenik und anderen Metallgiften in Leichenteilen Gebrauch und fügt zu diesem Zweck zu der stark salzsauren Mischung in kleinen Anteilen Kaliumchlorat nach Maßgabe des Verbrauches von seiten der organischen Materie, um eine zu heftige Reaktion zu verhindern.

Gießt man auf Kaliumchlorat konzentrierte Natriumbisulfitlösung, so findet zunächst keine sichtbare Einwirkung statt, weil das schwach saure Bisulfit nur Spuren von Chlorsaure frei machen kann. Diese genügen aber, um aus dem Bisulfit etwas Bisulfat zu liefern, dessen viel starker saure Reaktion größere Mengen Chlorsaure aus dem Chlorat austreibt, so daß die anfänglich sehr geringe Reaktionsgeschwindigkeit durch die Produkte der Reaktion selbst, d. h. autokatalytisch gesteigert wird und nach 1 bis 2 Minuten plotzliches Aufsieden und Überschaumen der Mischung erfolgt, wobei das Bisulfit endgültig zu saurem Sulfat oxydiert und das Chlorat zu Salzsäure reduziert wird.

Mit der konzentrierten Chlorsaure bzw. ihren Zerfallsprodukten kann man auch Phosphor unter Wasser verbrennen. Hierzu bringt man in ein mit Wasser teilweise gefülltes Kelchglas etwa 5 g Kaliumchloratpulver und ein Stück farblosen Phosphor, so daß beide unter dem Wasser liegen. Dann läßt man mittels einer Pipette oder eines Trichterrohres einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf den Boden des Gefäßes zu dem Salz dringen, worauf alsbald der Phosphor mit heller Lichtentwicklung und knatterndem Geräusch unter dem Wasser verbrennt.

Die von Chancel 1812 erfundenen Tunkzundholzchen beruhen auf der Entflammung von Rohrzucker durch Chlorsaure. Mischt man nämlich gleiche Teile gepulverten Zucker und Kaliumchlorat auf Papier mit einer Federfahne und bringt an einem Glasstab einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu, so macht diese die Chlorsaure frei, die sofort den Rohrzucker verbrennt und damit die Entzündung der ganzen Mischung auslost.

In starkerer Verdünnung mit Wasser, etwa bei 5 Proz. Säuregehalt, ist die Chlorsaure auffallend beständig und verhält sich nach ihrem elektrischen Leitvermögen wie eine sehr starke Säure. Die schützende Wirkung des Wassers beruht wahrscheinlich auf einer Umhüllung der Ionen mit Wassermolekulan, welche die vom Chloration, ClO_3 , ausgehenden Kräfte binden. Man hat neuerdings vielfach eine solche, oft weitgehende Hydratisierung von Ionen, namentlich von Metallionen, nachgewiesen, wovon später die Rede sein wird.

Die verdünnte Chlorsaure bzw. die schwach angesäuerte Chloratösung oxydiert Indigosulfonsäure erst in der Wärme und scheidet aus angesauerter Jodkaliumlösung nur langsam und nur sehr unvollständig Jod ab. Auch Anilinsalz wird nicht oxydiert, ebensowenig Benzidin, Hydrochinon usw.

Gibt man aber zu solchen Lösungen eine Spur, etwa 1 mg Osmium oder Osmiumdioxid auf 1 Liter, so beginnt schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell die Entfärbung von Indigo, die Abscheidung von Jod, von Anilinsalz, Benzidinviolett oder Chinhydron (K. A. Hofmann). Die Wirkung des Osmiums beruht auf der Bildung von Osmiumtetroxyd auf Kosten des Sauerstoffs der angesäuerten Chloratösung, und das Osmiumtetroxyd, OsO_4 , wirkt oxydierend, wird selbst zu Osmiumdioxid, OsO_2 , reduziert, das sich wieder aus dem Chlorat ergänzt, so daß eine durch die Osmiumsauerstoffverbindung vermittelte Übertragung des Sauerstoffs vom Chlorat auf das oxydierbare

Objekt zustande kommt und damit die Reaktion ausgebigst katalysiert wird. Die Empfindlichkeitsgrenze einer 2 proz. Anilin-Chloratlösung liegt bei 0,008 mg OsO_4 pro 50 cm³.

Diese Katalyse von Chloraten durch Osmiumdioxyd findet auch in ganz schwach sauren und vielfach auch noch in bicarbonatalkalischen Lösungen statt.

Besonders wirkungsvoll gestaltet sich der Versuch, wenn man 10 g Kaliumchlorat mit 20 g pulverigem Arsenik mischt und mit 10 bis 20 ccm Wasser bedeckt. Es findet auch nach Tagen keine merkliche Einwirkung statt. Gibt man aber 1 bis 2 mg Osmium oder eines seiner Oxyde zu, so erfolgt nach wenigen Minuten heftige Oxydation unter Übersäumen der Masse.

Kombiniert man mit der Sauerstoff übertragenden Wirkung der Osmiumoxyde noch die Wasserstoffaktivierung durch Palladium und Platin, so kann man bei gewöhnlicher Temperatur den gasförmigen Wasserstoff in Gemischen mit Stickstoff und Methan schnell zu Wasser oxydieren und so analytisch aus der Volumenverminderung den Gehalt an Wasserstoff bestimmen.

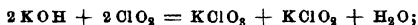
Hierzu füllt man eine Hempelsche Gaspipette mit Tonröhren, die durch Eintauchen in Platinchloridlösung und Glühen mit einer dünnen Schicht Platin überzogen wurden, und gibt als Flüssigkeit eine Lösung von 5 g NaHCO_3 , 35 g NaClO_3 , 0,01 g OsO_3 , 0,01 g PdCl_2 in 300 ccm Wasser in die Pipette. Von reinem Wasserstoff werden in dieser Pipette in 10 Minuten bis zu 80 ccm zu Wasser oxydiert, Methan wird nicht angegriffen (K. A. Hofmann).

Um die Chlorsäure bzw. die Chlorate in verdünnter wässriger Lösung zum Zwecke der analytischen Bestimmung glatt zu Salzsäure zu reduzieren, gibt man zu der mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerten Lösung reinen Eisendraht oder fein verteiltes Aluminium. Nach einigen Stunden ist bei gewöhnlicher Temperatur die Reduktion beendet.

Chlordioxyd, ClO_2 ,

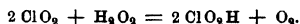
entsteht beim Anfeuchten von Kaliumchlorat mit konzentrierter Schwefelsäure, indem die wasserfreie Chlorsäure in Überchlorsäure und ClO_2 zerlegt wird. Dieses entweicht als rotgelbes Gas, das bei der geringsten Erwärmung unter heftiger Explosion in Chlor und Sauerstoff zerfällt.

Zur Darstellung erwärmt man ein Gemisch von 40 g Kaliumchlorat, 150 g kristallisierter Oxalsäure und 20 ccm Wasser in einer Retorte im Wasserbad auf höchstens 60°. Die durch Oxydation der Oxalsäure entstandene Kohlensäure verdünnt das Chlordioxyd so weit, daß das Gas nicht mehr gefährlich explodieren kann. In einer mit Eis und Kochsalz gekühlten Vorlage sammelt sich das Chlordioxyd als schweres, rotes Öl, das bei + 10° unter 731 mm siedet und bei - 78° kristallinisch erstarrt. Weil dieses Öl ebenso wie der nicht verdünnte Dampf äußerst heftig explodieren kann, und zwar oftmals ohne erkennbare äußere Ursache, empfiehlt es sich, niemals größere Mengen in der Vorlage aufzufangen, sondern diese stets zu wechseln, sobald einige Tropfen sich darin verdichtet haben. In Wasser löst sich das Chlordioxyd mit gelber Farbe, ohne eine Säure zu bilden, desgleichen in Bicarbonatlösungen. Mit Alkalilauge setzt es sich in ganz entsprechender Weise um wie das Stickdioxyd, nämlich zu Chlorat und Chlorit:



Frei von Chloraten gewinnt man die den Nitriten (vgl. KNO_2) entsprechenden Chlorite (vgl. KClO_2) durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd und Alkalilauge oder Alkalicarbonat zu der tiefgelben, wässrigen, konzentrierten Chlor-

dioxydlösung. Dabei reduziert das Wasserstoffperoxyd das Chlordioxyd zur chlorigen Säure, ClO_2H , und wird selbst zu Sauerstoff oxydiert:



Die chlorige Säure ist zwar eine viel schwachere Säure als die Chlorsäure, wie ja auch die salpetrige Säure in dieser Hinsicht weit zurücksteht hinter der Salpetersäure, doch sind ihre Alkalisalze gegen Kohlensäure vollkommen beständig. Die Alkalisalze entstehen auch als Umwandlungsprodukte der Hypochlorite in alkalischen Lösungen: $2 \text{KOCI} = \text{KClO}_2 + \text{KCl}$, zerfallen aber in stark alkalischer Lösung nach: $3 \text{KClO}_2 = 2 \text{KClO}_3 + \text{KCl}$ und werden bei schwach alkalischer Reaktion vom Hypochlorit zu Chlorat oxydiert: $\text{KOCl} + \text{KClO}_2 = \text{KClO}_3 + \text{KCl}$.

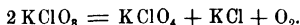
Die angesäuerte verdünnte Chlornitlösung oxydiert, im Unterschied von Chloratlösungen, Jodwasserstoff sofort zu Jod und dieses weiterhin zu Jodsäure. Besonders charakteristisch sind die gelben, sehr schwer löslichen Salze der chlorigen Säure mit Blei und Silber. Das Bleichlorit, $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$, explodiert im Gemisch mit brennbaren Substanzen, wie z. B. Rohrzucker, durch Stoß und Schlag äußerst heftig und wurde zeitweise für Zündungszwecke gebraucht.

Überchlorsäure, ClO_4H .

Die Überchlorsäure ist die beständigste Sauerstoffsäure des Chlors und entsteht aus Chlorsäure beim Eindampfen der wasserigen Lösung neben Chlor und freiem Sauerstoff.

Z. B.: Man fällt aus 600 g Kaliumchlorat mit der 1 kg Flußspat entsprechenden Menge Kieselflußsäure das Kalium als SiF_6K_2 in der Hitze, dekantiert nach dem Erkalten und konzentriert die Lösung bis zum Auftreten weißer Dämpfe. Dann gießt man von dem abermals ausgeschiedenen Kaliumfluorsilikat ab und destilliert die sich zersetzende Chlorsäurelösung vollständig über.

Die Alkalisalze der Überchlorsäure, die Perchlorate, entstehen aus den Chloraten beim Erhitzen auf ungefähr 400° , bis die anfangs dünnflüssige Schmelze unter Sauerstoffentwicklung zahflüssig geworden ist, was beim Kaliumchlorat etwa eine halbe Stunde dauert. Wenn keine katalysierenden Stoffe zugegen sind, vor allem kein Braunstein, so verläuft der Umsatz im wesentlichen nach der Gleichung



Auch bei fortgesetzter Elektrolyse von Alkalichloridlösungen treten schließlich die Perchlorate auf, indem die an der Platinanode entladenen Chlorsäureionen, ClO_3^- , mit dem Wasser in der Hitze unter Überchlorsäurebildung reagieren.

Aus den Alkaliperchloraten wird neuerdings die Überchlorsäure als analytisches Reagens zur Bestimmung von Kalium in größeren Mengen dargestellt, indem man das Kaliumperchlorat mit Kieselflußsäure zerlegt und die wasserige Lösung im Vakuum destilliert, oder indem man 20 Tle. festes Natriumperchlorat mit 30 Tln. rauchender Salzsäure zersetzt, vom ausgeschiedenen Chlornatrium absaugt und aus dem Filtrat bei 120° die Salzsäure vertreibt.

Im Unterschied von dem leicht löslichen Natriumperchlorat sind die Perchlorate von Kalium, Rubidium und Cäsium in Wasser und besonders in Wasser-Alkoholgemischen so schwer löslich, daß man die Überchlorsäure als vorzügliches Trennungsmittel dieser Alkalimetalle gebraucht.

Wasserfreie Überchlorsäure erhält man am besten nach Vorländer aus 25 g KClO_4 mit 100 g konzentrierter SO_4H_2 durch Destillieren im Ölbad unter 10 bis 20 mm Quecksilberdruck. Bei 90 bis 160° destilliert die Überchlorsäure über; man reinigt sie durch nochmalige Destillation unter vermindertem Druck.

Diese reine Säure, ClO_4H , ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,764 bei 22°, die auf der Haut schmerzhaft, bösartige Wunden erzeugt, nur unter vermindertem Druck unzersetzt destilliert, unter 760 mm Druck aber von 90° an teilweise in Chlordioxyd und Sauerstoff zerfällt. Auch bei gewöhnlicher Temperatur erfolgt diese Zersetzung nach einigen Tagen, öfters tritt hierbei ohne äußeren Anlaß Explosion ein. Mit brennbaren Substanzen, wie Holzkohle, Papier, Holz, Äther, erfolgen regelmäßig sehr heftige Detonationen, desgleichen beim Aufgießen auf Phosphorpentoxyd, weil hierbei das äußerst explosive Chlorheptoxyd, Cl_2O_7 , entsteht.

Um das Chlorheptoxyd (Überchlorsäureanhydrid) darzustellen, hält man eine Mischung von wasserfreier Überchlorsäure mit Phosphorpentoxyd einen Tag lang bei — 10°; dann wird auf ungefähr 85° erwärmt, wobei das Anhydrid als farbloses, flüchtiges Öl übergeht, das sich bei gewöhnlicher Temperatur allmählich in Chlor und Sauerstoff spaltet, aber beim Berühren mit einer Flamme oder durch Schlag heftig explodiert.

Wegen dieser Explosionsgefahr ist es empfehlenswert, zunächst die Lösung des Heptoxyds in Tetrachlorkohlenstoff herzustellen, indem man 50 g P_2O_5 in 120 ccm CCl_4 aufschlämmt und unter Rühren 8 g 70proz. ClO_4H eintropfen läßt. Dann wird im Vakuum zuerst unter Kühlung der Chlorkohlenstoff größtenteils und schließlich bei 80° eine etwa 8proz. Lösung von Cl_2O_7 abdestilliert (Friedrich Meyer).

Mit ClO_2 gibt wasserfreie ClO_4H eine dunkelrotbraune Verbindung, die wohl auch die bekannte Färbung verursacht, die man an der Lösung von KClO_3 in SO_4H_2 , sowie bei der langsamen Zersetzung von ClO_4H beobachtet (D. Vorländer).

Die explosionsfähige Zersetzbarkeit der wasserfreien Überchlorsäure beruht auf ihrer endothermen Natur, indem sie in Chlor, Sauerstoff und Wasser unter Wärmeentwicklung von 15,7 Cal. für 1 Mol zerfällt.

In Gegenwart von Wasser ändert sich das Verhalten der Überchlorsäure von Grund auf, weil bei der Auflösung im Wasser ungewöhnlich viel Wärme frei wird, nämlich 20,1 Cal. für 1 Mol, so daß die wässrige Überchlorsäure eine exotherme Verbindung ist, deren Spaltung in Chlor, Sauerstoff und Wasser 4,4 Cal. für 1 Mol erfordern würde.

Dementsprechend läßt sich wasserhaltige Überchlorsäure völlig gefahrlos handhaben, und man arbeitet praktisch nicht mit der wasserfreien Säure. Während diese erst bei — 112° erstarrt, kristallisiert das Monohydrat, $\text{ClO}_4\text{H} \cdot \text{H}_2\text{O}$, in langen Nadeln vom Schmelzp. + 50° und dem spez. Gew. 1,811 bei 50°.

Das Dihydrat, $\text{ClO}_4\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ist eine weiße Kristallmasse, die bei — 20,6° schmilzt.

Außerdem existieren noch die Hydrate: $\text{ClO}_4\text{H} \cdot 2\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, Schmelzpt. -30° , und zwei Formen des Trihydrats, $\text{ClO}_4\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, vom Schmelzpt. $-48,2^\circ$ bzw. -37° .

Die Mischungen von Überchlorsäure und Wasser haben unter Atmosphärendruck ein Siedepunktmaximum bei 203° , wo Dampf und Flüssigkeit 72 Gew.-Proz. ClO_4H enthalten. Dampft man demgemäß verdünnte Lösungen, wie z. B. die käufliche 20proz., ein, so geht zunächst überwiegend Wasser fort, von 180° an raucht die Säure, und sie konzentriert sich weiterhin unter Steigen des Siedepunktes bis 203° auf 72 Proz. Gehalt.

Im wasserfreien Zustande ist die Überchlorsäure eine echte Säure, und zwar wohl die stärkste aller Säuren. Sie ist demgemäß als $[\text{ClO}_4]'\text{H}^+$ zu formulieren (siehe darüber bei Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure). In wässriger Lösung ist sie stärker ionisiert als andere Säuren gleicher Konzentration; sie wirkt dabei trotz ihrem erhöhten Sauerstoffgehalt im Gegensatz zur wässrigen Chlorsäure, chlorigen und unterchlorigen Säure nicht oxydierend, weder auf Indigo- lösung noch auf Jodwasserstoff, Salzsäure, Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure. Eisen und Zink lösen sich unter Wasserstoffentwicklung zu Perchloraten, ohne daß hierbei die Überchlorsäure reduziert wird. Die Reduktion zu Chlorid erfolgt erst durch Hyposulfit, Titantrichlorid, Chromochlorid und Ferrohydroxyd, letzteres in alkalischer Lösung. Aluminium reduziert wohl die Chlorsäure-, nicht aber die Überchlorsäurelösungen. Übergießt man Kaliumchlorat mit rauchender Salzsäure, so entweicht, wie früher schon erwähnt wurde, unter stürmischer Reaktion ein Gemisch von Chlor und Chlordioxyd, dagegen bleibt Kaliumperchlorat unter rauchender Salzsäure unverändert. Während Kaliumchlorat, mit konzentrierter Schwefelsäure befeuchtet, das explosive Chlordioxyd abgibt, verhält sich Kaliumperchlorat hiergegen völlig ruhig; beim Erhitzen destilliert langsam die Überchlorsäure in weißen Nebeln fort.

Bau der Moleküle, insbesondere der Säuren. Bei den Säuren des Chlors, des Schwefels und des Stickstoffs nimmt, wie wir gesehen haben, die Stärke der Säure mit der Zahl der Sauerstoffatome im Molekül zu, desgleichen die Beständigkeit, während die oxydierende Wirksamkeit in wässriger Lösung abnimmt. Wenn man bedenkt, daß die Aufnahme des ersten Sauerstoffatoms in das Molekül der unterchlorigen Säure nur unter Aufbietung von Energie aus der Salzsäure- oder Chloridbildung möglich ist, sollte man meinen, daß die weitere Anhäufung von Sauerstoff in den Molekülen der chlorigen Säure, der Chlorsäure und schließlich der Überchlorsäure zunehmende Schwierigkeiten bieten würde, und daß diese Gebilde um so labiler sein mußten, je höher die Anhäufung von Sauerstoff im Molekül steigt. Dagegen lehrt die Erfahrung, daß von den Hypochloriten aus die Chlorate und Perchlorate und ebenso die freien Säuren durch freiwillige, von selbst verlaufende Reaktionen entstehen, und daß der Sauerstoff um so fester sitzt, je mehr er angereichert ist.

Zur Erklärung dieser Tatsachen und allgemein zum Verständnis molekularchemischer Vorgänge müssen wir uns vorstellen, daß die Moleküle räumliche Gebilde sind von bestimmtem dreidimensionalen Aufbau, wobei die von den Atomen ausgehenden Kräfte in der räumlichen Anordnung ein Maximum gegenseitiger intramolekularer Sättigung anstreben. Je vollständiger das Molekül räumlich ausgebaut ist, je weniger Lücken das Ganze bietet, um so beständiger ist die betreffende Substanz. Wie bei einem Brücken- oder Gewölbebogen ist der Bau erst dann stabil, wenn der Schlußstein eingefügt ist und die Spannung der Bausteine sich gegenseitig auskeilen kann.

Als Eigentümlichkeit des Wasserstoffs in allen Verbindungen, die sich als Säuren betätigen, haben wir seine Beweglichkeit kennengelernt, die sich in der Ersetzbarkeit durch Metalle oder metallähnliche Gruppen, in der Anlagerungsfähigkeit an ungesättigte Moleküle und den dadurch bewirkten Farbumschlag von Indikatoren äußert. Zumal in Gegenwart von Wasser, das als ungesättigter Dipol wirkt (siehe bei Wasser), erfolgt die elektrolytische Dissoziation, bei der sowohl negative Säurereste als auch positiv geladene Wasserstoffatome mit dem Wasser Ionen bilden.

Bei echten Säuren, wie z. B. Schwefelsäure und Überchlorsäure, ist der soeben charakterisierte Zustand des Wasserstoffs schon in den wasserfreien Molekülen vorhanden, und wegen seiner Beweglichkeit ist eine Fixierung des Wasserstoffs an ein bestimmtes Sauerstoffatom des Säuremoleküls nicht anzunehmen. Dies bringt man durch die hier schon wiederholt gebrauchten Komplexformeln: $[\text{SO}_4]'\text{H}^+\text{H}^+$, $[\text{ClO}_4]'\text{H}^+$ zum Ausdruck. Als nach außen geschlossene Einheiten werden beständige Komplexe erst dann zustande kommen, wenn die Zahl der Sauerstoffatome zum räumlichen Abschluß hinreicht, und hiervon hängt sowohl die Beständigkeit gegen äußere Einflüsse, wie Temperatur, reduzierende bzw. oxydierende Agenzien, als auch die Stärke der Säure ab.

Oxoniumsalze.

Wenn man auf obige Begründung zunächst verzichtet, kann man die auffällige Stabilisierung der Überchlorsäure durch Wasser auf die Bildung salzartiger Verbindungen des Säurewasserstoffs mit dem Sauerstoff des Wassers zurückführen und die sehr beständigen Hydrate der Überchlorsäure als Salze mit dem basisch wirkenden Wasser betrachten. Durch diese Salzbildung wird die im wasserfreien Zustande zersetzliche Überchlorsäure fast ebenso beständig, wie sie in Form ihres Kalium- oder Natriumsalzes auftritt.

Die Annahme von Salzen, in denen der Sauerstoff ähnlich wie der Stickstoff in den Ammoniumsalzen als basisches Element wirkt, von Oxoniumsalzen, stützt sich auf ein ziemlich umfangreiches Tatsachenmaterial. So bildet z. B. der Methyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$, mit Chlorwasserstoff, Schwefeldioxyd, Jodmethyl charakteristische salzartige Verbindungen, und der Äthyläther, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$, bindet sich an Ferrocyanwasserstoff. Das Dimethylpyron, $\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$, verhält sich infolge seines Sauerstoffgehaltes geradezu wie eine

Base, woraus man geschlossen hat, daß der Sauerstoff nicht nur zweiwertig, sondern auch vierwertig sich betätigen kann (A. v. Baeyer). Die Oxoniumsalze hat man demgemäß auch im Sinne der Valenzlehre formuliert, wie z. B. den salzsauren Methylather zu $(\text{CH}_3)_3 = \text{O} \overset{\text{H}}{\underset{\text{Cl}}{\text{---}}}$. Allgemeiner kann man sagen, daß der Sauerstoff nach Bindung an zwei Wasserstoffatome oder an zwei einwertige Gruppen und Reste sowie auch nach Bindung an Metallatome meist nicht vollständig abgesättigt ist, sondern daß er je nach der besonderen Natur der an ihn gebundenen Teile noch größere oder kleinere Beträge von chemischer Affinität verfügbar hat, mittels denen er anderweitige Verbindungen eingehen kann.

Die Überchlorsäure besitzt nun in ganz besonders hohem Grade die Fähigkeit, auch noch die geringsten Beträge an basischer Kraft unter Bildung schon kristallisierter salzartiger Verbindungen auszunutzen, und liefert nicht nur mit allen, auch den schwachsten Stickstoffbasen, sondern auch mit ungesättigten Kohlenstoffverbindungen und ganz besonders mit sauerstoffhaltigen anorganischen und organischen Molekülen meist sehr bestandige Ammonium-, Carbonium- und Oxoniumsalze. Zu den letzteren gehören auch die Hydrate der Überchlorsäure (K. A. Hofmann)

Im Vergleich zum Wasser ist die ungesättigte Natur beim Ammoniak viel stärker ausgeprägt und demgemäß ist die unter Anlagerung von Säuren stattfindende Salzbildung längst bekannt.

Das Ammoniumperchlorat, NH_4ClO_4 , ist bei gewöhnlicher Temperatur vollkommen beständig und zerfällt oberhalb 200° in Chlor, Sauerstoff, Stickstoff und Wasser mit gelber Feuererscheinung:



wogegen das Ammoniumchlorat, NH_4ClO_3 , schon bei 102° und beim Aufbewahren schließlich von selbst explodiert, woraus abermals die größere Beständigkeit der Überchlorsäure- gegenüber den Chlorsäureverbindungen hervorgeht.

Alkalisalze der Überchlorsäure finden sich in den Salpeterlagern von Chile bis zu 1 Proz. der Salzmassen. Als typische Gifte für die Wurzelhaare der Pflanzen müssen sie aus dem Dungesalpeter durch Umkristallisieren entfernt werden. Ihr natürliches Vorkommen beweist, daß die Perchlorate die stabile Form der Chloroxyde vorstellen, da Hypochlorite und Chlorate nirgends in der Natur zu finden sind. Im tierischen Organismus rufen Perchlorate Krämpfe und Lahmungen hervor.

Nitrosylperchlorat, $\text{ClO}_4 \cdot \text{NO} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Betrachtet man eine konzentrierte, wasserige Überchlorsäure, so fällt eine unverkennbare äußerliche Ähnlichkeit mit konzentrierter Schwefelsäure auf; beide sind dickflüssig, beständig, rauchen beim Erhitzen und destillieren bei höherer Temperatur unzersetzt. Merkwürdigerweise zeigt sich diese zunächst rein äußerliche Analogie auch im Verhalten gegen salpetrige Dämpfe.

Dampft man die 20- bis 30proz. Überchlorsäure des Handels so weit ein, bis ein eingetauchtes Thermometer 140° zeigt, kühlt ab und leitet dann bei Zimmertemperatur das aus Natriumnitrit und 68proz. Salpetersäure entwickelte Stickoxydgemisch ein, so bilden sich alsbald farblose, doppeltbrechende Kristallblättchen in solcher Menge, daß die Flüssigkeit fast erstarrt. Nach dem Absaugen im Platinfiltertiegel oder einfacher auf porösem Ton und Trocknen über Phosphorpentoxyd ist das Nitrosylperchlorat praktisch rein.

Ähnlich wie die Bleikammerkristalle, $\text{HO}_2\text{S}-\text{O}-\text{NO}$, ist dieses Anhydrid der Überchlorsäure mit der salpetrigen Säure in trockener Umgebung vollkommen beständig, erst bei 108° beginnt die Entwicklung von Stickoxyden. Mit Wasser erfolgt sofortige Hydrolyse in ClO_4H und NO_2H . Methylalkohol liefert sofort Methylnitrit; Äthylalkohol, Aceton, Äther entflammen oder explodieren nach wenigen Sekunden.

Besonders heftig reagiert das Nitrosylperchlorat mit den primären Aminen der Benzolreihe, Anilin, Toluidin usw. Befeuchtet man mit diesen Filtrierpapier und bringt ein Kriställchen Nitrosylperchlorat hinzu, so schießt sofort eine Flamme empor. Läßt man eiskaltes Anilin auf die Kristalle tropfen, so erfolgt heftige Explosion. Diese beruht auf der vorausgehenden Bildung des äußerst explosiven Diazoniumperchlorats, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}_2-\text{ClO}_4$. Auch Harnstoff, Terpentinöl und viele andere Stoffe werden entzündet. Das an sich völlig ungefährliche und leicht darzustellende Nitrosylperchlorat eignet sich sehr gut für Vorlesungsexperimente an Stelle der gefährlichen wasserfreien Überchlorsäure (K. A. Hofmann).

Brom, Zeichen **Br**, Atomgewicht 79,92 (Sauerstoff = 16),
Wertigkeit 1 und 5.

Schmelzpunkt $-7,3^\circ$, Siedepunkt $+59^\circ$, spezifisches Gewicht 3,19 bei 0° . Entsprechend der Dampfdichte 79,96 (Wasserstoff = 1) beträgt das Molekulargewicht 159,92, und die Dampfmoleküle bestehen aus zwei Bromatomen; bei 1500° sind etwa 30 Proz. in einzelne Bromatome gespalten.

Das Brom wurde 1826 von Balard in den Mutterlaugen des Meerwassers aufgefunden und wegen seines intensiven Geruchs so genannt, nach dem griechischen Wort $\beta\rho\omega\mu\omicron\varsigma$ = Gestank.

Vorkommen. Im Meerwasser begleiten die Bromide die Chloride, aber nur in sehr geringer Konzentration, so daß im Ozeanwasser nur 0,015 Proz. Brom gefunden werden. Das Verhältnis von Brom zu Chlor scheint im Meerwasser und in den Gesteinen annähernd dasselbe zu sein und 1 : 150 zu betragen. In den Tieren und Pflanzen des Meeres reichert sich das Brom merklich an; der seit alters berühmte Farbstoff der Purpurschnecke ist nach Friedländer 6,6'-Dibromindigo.

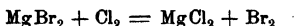
Im Toten Meer sowie in den Salzsolen von Kreuznach, Heilbrunn, Kissingen, Sulza, Neusalzwerk, Bourbonne, Northwich ist verhältnismäßig viel Brom enthalten.

Die wichtigste Fundstätte sind die Abraumsalze von Staßfurt, wo die leicht löslichen Bromide aus dem Zechsteinmeer bei der Kristallisation angehäuft wurden. Der Bromkarnallit,



ist in den Mutterlaugen der Staßfurter Karnallitindustrie so weit konzentriert, daß diese Endlaugen fast $\frac{1}{2}$ Proz. Brom enthalten. In Nordamerika findet sich Brom zumal in den Salzquellen von Ohio und Pennsylvania.

Man gewinnt das Brom aus den Mutterlaugen durch Einwirkung von Chlorgas in Türmen und destilliert das nach der Gleichung



frei gemachte Brom. Dieses wird in kleinerem Maße in Glasflaschen, in größeren Mengen aber, um die Gefahren des Transports zu vermindern, in Kieselgur aufgesaugt als Bromum solidificatum (verfestigtes Brom) oder als Brom Eisen in den Handel gebracht. Die deutschen Kaliwerke erzeugen jährlich etwa 1000 t Brom, konnten aber diese Produktion nach Bedarf noch wesentlich steigern. In den Vereinigten Staaten werden jährlich gegen 300 t Brom dargestellt.

Das Brom findet technisch vielseitige Verwendung, indem es an Stelle von Chlor als Substituent in organische Verbindungen eingeführt wird, einesteils für synthetische Zwecke, anderenteils zur Vertiefung der Färbung, wie beim Eosin (Tetrabromfluorescein), oder zur Darstellung von Bromsilber für photographische Trockenplatten. Außerdem dienen Bromäthyl, Bromkalium, Bromnatrium und andere Brompräparate in der Medizin als nervenberuhigende und schlafbringende Mittel.

Eigenschaften. Das Brom ist eine tiefbraunrote, in dicken Schichten fast schwarze Flüssigkeit, die infolge des niederen Siedepunktes schon bei gewöhnlicher Temperatur braunrote Dämpfe in Menge austreten läßt. Der Geruch ist noch aggressiver als der des Chlors, und die Wirkung auf die Atmungsorgane bei 100 000 facher Verdünnung mit Luft schon sehr beträchtlich; bei 10 000 facher Verdünnung erfolgt nach mehrstündigem Einatmen meist tödliche Verätzung der Bronchien. Auf der Haut entstehen sofort tiefe schmerzhaft Wunden. Am besten hemmt man diese fressende Wirkung des Broms durch sofortiges Waschen mit Petroleum

Unterhalb $-7,3^{\circ}$ ist das Brom ein kristalliner, schwach metallisch glänzender Stoff von dunkelrotbrauner Färbung, bei -252° ist es ebenso wie Chlor und Fluor farblos.

In Wasser löst sich das Brom zu 3,5 Proz. mit braunroter Farbe zu Bromwasser, das vielfach als Oxydationsmittel im Laboratorium gebraucht wird, zumal in alkalischer Lösung, wobei zunächst, wie beim Chlor, eine sehr wirksame niedere Sauerstoffverbindung, das Hypobromit, entsteht: $\text{Br}_2 + 2\text{KOH} = \text{KBr} + \text{KOB} + \text{H}_2\text{O}$.

Bei niederen Temperaturen existiert das bei $+15^{\circ}$ zerfallende Hydrat $\text{Br}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ von der Dichte 1,49. In starker Salzsäure löst sich das Brom bei Zimmertemperatur bis zu 24 Proz., Schwefelkohlenstoff und Chloroform mischen sich mit dem Brom in jedem Verhältnis und entziehen dieses der wässrigen Lösung beim Schütteln so weit, bis zwischen den beiden Konzentrationen in dem Wasser einerseits und dem organischen Lösungsmittel andererseits ein bestimmtes Verhältnis eingetreten ist (Verteilungssatz, siehe bei Salzsäure)

In seinem chemischen Verhalten steht das Brom dem Chlor nahe, es wirkt auf Phosphor, Arsen, Antimon unter Feuererscheinung, verbindet sich mit Kaliummetall sofort unter Explosion, nicht aber bei gewöhnlicher Temperatur mit Natrium. Chlorsilber und Bromsilber, Chlorblei und Bromblei, Chlorthallium und Bromthallium sind einander sehr ähnlich; doch sind die Bromide dieser Metalle deutlich gelb gefärbt. Die Alkalibromide sind leichter löslich als die entsprechenden Chloride

Bromwasser wirkt ähnlich, aber langsamer bleichend als gleichkonzentriertes Chlorwasser, Stärkekleister bildet eine orangefarbene Additionsverbindung mit dem Brom.

Bromwasserstoff, HBr,

Schmelzpunkt -87° , Siedepunkt -68° , Gasdichte 2,82 (Luft = 1) und 40,1 (Wasserstoff = 1), kritische Temperatur $+91^{\circ}$,

entsteht aus Bromdampf und Wasserstoff mit erheblich geringerer Wärmeentwicklung als Chlorwasserstoff, nämlich: $\text{H}_2\text{-Gas} + \text{Br}_2\text{-Gas} = 2 \text{ HBr-Gas} + 2 \times 12 \text{ Cal.}$, und deshalb ohne Explosion, am besten beim Leiten der Gase durch ein mit Platinfolie oder feinem Platindrahtnetz beschicktes Rohr bei 200 bis 300° .

Um die Bildung von HBr aus den Elementen vorzuführen, gibt man in einen mit einer Glasplatte verschließbaren, luftgefüllten Standzylinder von 1 Liter Inhalt drei Tropfen Brom, setzt dann darüber einen gleich großen, mit Wasserstoff gefüllten Zylinder, zieht die verschließende Glasplatte heraus und mischt die Gase. Durch Einschieben einer glühenden Stricknadel zwischen die beiden Zylinder wird das lufthaltige Gemisch zur Verpuffung gebracht, und es treten starke Bromwasserstoffnebel auf (O. Ohmann).

Aus Bromkalium kann man mit konzentrierter Schwefelsäure keinen reinen Bromwasserstoff erhalten, weil dieser durch die Schwefelsäure teilweise zu freiem Brom oxydiert wird. Dies kann man verhindern durch Verwendung einer Mischung aus 3 Raumteilen Schwefelsäure und 1 Raumteil Wasser unter Zusatz von 1 bis 2 Proz. rotem Phosphor.

Mit konzentrierter Phosphorsäure kann man aus Bromnatrium oder Bromkalium direkt reinen Bromwasserstoff austreiben.

Meist stellt man den Bromwasserstoff aus mit Wasser befeuchtem roten Phosphor durch Auftropfenlassen von Brom dar. Hierbei entsteht zuerst Phosphorpentabromid, das vom Wasser in Phosphorsäure und Bromwasserstoff gespalten wird: $\text{PBr}_5 + 4 \text{ H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5 \text{ HBr}$.

Man bringt in einen Destillierkolben 1 Tl. roten Phosphor und 2 Tle. Wasser und läßt aus einem Tropftrichter unter Umschütteln langsam 10 Tle. Brom zutreten. Jeder Tropfen bringt beim Umrühren des Phosphors eine deutliche Lichterscheinung hervor. Um die mitgerissenen Bromdämpfe vollends umzusetzen, leitet man das abziehende Gas durch ein mit Glaswolle und schwach feuchtem roten Phosphor gefülltes U-Rohr.

Auch aus Benzol und Brom kann man Bromwasserstoff darstellen, weil das Brom, zumal in Gegenwart von katalytisch wirkendem Eisenbromid oder Aluminiumbromid, glatt substituierend wirkt nach:



Man bringt in einen Kolben 100 g trockenes Benzol und einige Gramm Eisenpulver oder Aluminiumpulver; dazu läßt man aus einem Tropftrichter 135 ccm Brom tropfen. Anfangs kühlt man mit Wasser, bis etwa die Hälfte des Broms eingetreten ist. Die entweichenden Dämpfe leitet man durch ein U-Rohr, das teilweise mit Eisenbromid (aus 25 g Ferrobromid und 3 ccm Brom), zum anderen Teile mit Anthracen gefüllt ist. Letzteres bindet das noch freie Brom, ersteres die Benzoldämpfe.

Eine wässrige Lösung von Bromwasserstoff erhält man am einfachsten durch Übergießen von Brom mit dem zehnfachen Gewicht Wasser und Einleiten von Schwefelwasserstoff bis zur Entfärbung: $\text{Br}_2 + 8 \text{ H}_2\text{S} = 8 \text{ S} + 2 \text{ HBr}$.

Schließlich erhitzt man zur Vertreibung von überschüssigem Schwefelwasserstoff zum Sieden und filtriert vom Schwefel ab.

Der Bromwasserstoff ist spezifisch schwerer als der Chlorwasserstoff; 1 Liter HBr-Gas wiegt bei 0° und 760 mm Druck 3,61 g, bildet an der Luft

Nebel, hat einen stechenden, zum Husten reizenden Geruch und sehr stark sauren Geschmack. In Wasser löst er sich noch leichter als der Chlorwasserstoff, nämlich 600 Vol. in 1 Vol. Wasser bei 10°.

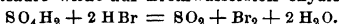
Die bei 0° gesättigte Lösung enthält 82 Proz. HBr und hat das spez. Gew. 1,78.

Bei 15° gesättigte Säure enthält 50 Proz. HBr und hat das spez. Gew. 1,52.

Beim Erhitzen verliert die konzentrierte Säure Bromwasserstoff, verdünnter dagegen Wasser, bis die Konzentration 48 Proz. HBr beträgt. Diese Säure, vom spez. Gew. 1,5, siedet bei 126° unzersetzt.

Bei niederen Temperaturen existieren mindestens zwei kristallisierbare Hydrate, nämlich das Dihydrat, $\text{HBr} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, vom Schmelzp. — 11,3° und das Tetrahydrat, $\text{HBr} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, vom Schmelzp. — 55,8°.

Die wässrige Lösung ist eine starke Säure, die infolge ihrer weitgehenden elektrolitischen Dissoziation der Salzsäure an Leitfähigkeit und katalysierender Wirksamkeit nahe kommt. Auch im Verhalten gegen Metalle, Oxyde usw. gleicht sie der Salzsäure so weit, daß Einzelaufzählungen hier überflüssig sind. Zum Unterschied von der Salzsäure ist die Bromwasserstoffsäure aber leichter oxydierbar, z. B. schon durch verdünnte Permanganatlösung. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt auf Bromwasserstoff oxydierend.



Chlor treibt ebenso wie aus den Bromiden, so auch aus Bromwasserstoff das Brom aus.

Sauerstoffsäuren des Broms.

Unterbromige Säure, BrOH , entsteht beim Schütteln von Quecksilberoxyd mit Bromwasser und kann durch wiederholten Zusatz von Quecksilberoxyd und Brom bis auf 6 Proz. BrOH gebracht werden. Diese gelbe Lösung wirkt ebenso bleichend wie die der unterchlorigen Säure, ist schon bei +30° zersetzlich und nur im Vakuum destillierbar.

Alkalihypobromitlösungen, aus Bromwasser und kalter Alkalilauge erhältlich, dienen in der analytischen Chemie als Oxydationsmittel, so zum Fallen von Mangan- oder Nickelsalzen als höhere Oxyde, zur Überführung von Chromdioxid in chromsaure Salze usw.

Bromsaure, BrO_3H , entsteht beim Zerfall der unterbromigen Säure, wie auch bei der Oxydation von Brom mit unterchloriger Säure. Beim Eindampfen auf dem Wasserbad läßt sich die Bromsäurelösung nur bis zu 5 Proz. konzentrieren, im Vakuum erreicht man eine Konzentration von 50 Proz. Weiterhin erfolgt Zerfall in Brom und Sauerstoff.

Die Bromate, wie Kalium- und Bariumbromat, entstehen wie die Chlorate, nämlich beim Erwärmen der alkalischen Laugen mit etwas überschüssigem Brom, bei der Elektrolyse von Alkalibromiden bei 80° an glatter Anode, aber auch aus den Chloraten beim Schmelzen mit den Bromiden.

Die Oxydationswirkungen von Bromsäure und ihren Salzen stehen denen der Chlorsäure und Chlorate so nahe, daß hierüber nichts Besonderes zu erwähnen ist. Eine bromige Säure sowie Bromdioxid und Überbromsäure sind unbekannt.

Jod, Zeichen **J**, Atomgewicht 126,92 (Sauerstoff = 16),
Wertigkeit 1, 3, 5 und 7,

Schmelzpunkt 113°, Siedepunkt 184,4°, spezifisches Gewicht 4,86 bei +17°, 4,93 bei +4°. Dampfdichte bei 600° = 8,72 (Luft = 1), bei 1500° = 4,5, infolge von Dissoziation der J_2 -Moleküle in die freien Atome.

Das Jod wurde 1811 von Courtois in dem zur Sodadarstellung dienenden Kelp (Asche von Seetangen) aufgefunden und nach der Farbe des Dampfes so benannt, von *ιοειδής* = veilchenfarbig.

Vorkommen. Jod ist in der Natur weit verbreitet, aber stets nur in geringen Konzentrationen anzutreffen. Im Meerwasser ist höchstens 0,001 Proz. Jod enthalten. Das Verhältnis von Br:J im Meerwasser ist ungefähr 12:1, das von Cl:J = 1:0,000 12.

Nach Gautier enthält das Meerwasser nur organisch gebundenes Jod, und zwar 2,4 mg J auf 1 Liter.

Die Algen des Meeres, insbesondere auch die Tange und einige Hornschwämme sowie die Korallen, häufen das Jod in Form von Jod-eiweißverbindungen an als Jodospongine und Jodgorgosäure. Auch die Landpflanzen enthalten ausnahmslos geringe Mengen Jod, und die in der Luft verbreiteten Sporen niederer Organismen sind relativ reich an Jod, so daß nach Chatin 4000 Liter Pariser Luft 0,002 mg Jod enthalten. Die von einem Menschen in 24 Stunden eingeatmete Jodmenge beträgt demnach in Paris 0,01 bis 0,005, in den Alpengegenden aber nur 0,0005 mg Jod. Diese Feststellungen sind wichtig angesichts der neuerdings gewonnenen Erfahrung, daß kleine Mengen Jod für den menschlichen und wohl auch für die meisten anderen Organismen zur Aufrechterhaltung des normalen Stoffwechsels unentbehrlich sind. Baumann hat aus der Schilddrüse einen Eiweißstoff isoliert, das Thyrojodin, welches neben Phosphorsäure etwa 9 Proz. Jod enthält¹⁾. Bei Jodmangel tritt die als Kropf bekannte Wucherung der Schilddrüse ein, und bei Exstirpation der Schilddrüse folgen schwere Schädigungen, die zum Kretinismus führen, aber durch Verabreichung jodhaltiger Schilddrüsenpräparate wieder behoben werden.

Durch Anhäufung von Seepflanzen in den Ablagerungen früherer Erdperioden, meist aus der Triaszeit sowie aus dem unteren Jura, sind manche Schichten so reich an Jod, daß die daraus hervordringenden Quellen wegen ihres Jodgehalts medizinische Bedeutung erlangt haben, wie z. B. bei Tölz, Heilbrunn in Bayern, bei Saxon, Lyon und Montpellier in Frankreich. Das Wasser der Quelle von Woodhall Spa bei Lincoln in Nordamerika ist durch freies Jod braun gefärbt. Sehr geringe Mengen Jod dürften sich wohl in allen Gesteinen und Wässern nachweisen lassen. Verhältnismäßig reich sind die Steinkohlen an Jod und besonders der Liasschiefer bei Boll in Württemberg.

Sehr bedeutend ist das Vorkommen von jodsauren Salzen im Chilesalpeter, der stellenweise bis zu 0,1 Proz. Jod enthält. Aus den beim Kristallisieren des Natronsalpeters verbleibenden Mutterlaugen mit etwa 3 g Jod im Liter stellt man das Jod im großen durch mittels Natriumbisulfit und Auffangen des beim Eindampfen wegsublimierenden Jods, besser und vollständiger aber durch Fällen der Jodate mit schwefliger Säure und Kupfersulfatlösung als fast unlösliches Kupferjodür, CuJ , aus dem mit Braunstein und Schwefelsäure das Jod frei gemacht wird. Schon in den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts hat man jährlich etwa 50 t Jodkupfer gewonnen. Chile allein könnte den gesamten Jodbedarf der Welt decken und die jetzige sehr schwankende

¹⁾ Der Jodgehalt der Schilddrüse beträgt durchschnittlich 2 mg für 1 g Trockensubstanz.

Produktion noch leicht um das Mehrfache steigern, wenn moderne, rationelle Betriebe eingerichtet wurden.

Etwa ein Viertel der Jodproduktion stammt aus der etwa 0,4 Proz Jod enthaltenden Asche von Algen und Tangen des Meeres, die in Schottland Kelp, in der Normandie Varek genannt wird. Bei der Veraschung geht fast die Hälfte des Jodgehalts durch Verdampfung und Zersetzung der Jodide verloren, weshalb man zeitweise die Zersetzung der an der Luft getrockneten und gepreßten Tange in Gasretorten vornahm. Einige noch jetzt bestehende englische und norwegische Betriebe scheiden aus der Mutterlauge der Tangasche das Jod als Kupferjodur oder Jodblei ab.

Neuerdings wendet man dieser Industrie wieder erhöhtes Interesse zu, weil man die organische Substanz der Seetange als Klebe- und Appretierungsmittel (Norgine) verwenden kann und so das Jod als billiges Nebenprodukt gewinnt.

Um das Rohjod von Chlor, Brom und Cyanverbindungen zu reinigen, wird es unter Zusatz von etwas Jodkalium sublimiert, im kleinen Maßstabe am besten zwischen zwei Uhrgläsern auf dem Sandbade bei 50 bis 80°, im großen aus Retorten. Auch durch Erhitzen von Jod mit einer geringen Menge konzentrierter Jodkaliumlösung in einem bedeckten Becherglase bis zum Schmelzen, Erkaltenlassen und Abtropfen auf einem Trichter erhält man chlor- und bromfreies Jod. Die Cyanverbindungen entfernt man am vollständigsten durch Behandeln mit etwas Eisenpulver und Kaliumcarbonat unter Wasser und darauffolgendes Sublimieren des abgetrockneten Jods.

Eigenschaften. Das Jod bildet graphitähnliche, grauschwarze Kristalle vom spez. Gew. 4,66 bei 17°, die schon bei Zimmertemperatur sich beträchtlich verflüchtigen und einen an Walnußschalen erinnernden Geruch besitzen. Die Joddämpfe sind giftig und rufen an den Schleimhäuten der Atmungsorgane und der Augen hartnackige katarrhalische Entzündungen (Jodschnupfen) hervor. Der Joddampf ist violett gefärbt und zeigt ein sehr charakteristisches bandenförmiges Absorptionsspektrum. Mit Luft verdünnt erscheint er in dicker Schicht blau, in dünner violett.

In Wasser lost sich das Jod nur sehr wenig (1 Tl. in 5500 Tln. Wasser von 10°) mit gelber Farbe. In Gegenwart von Jodkalium oder Jodwasserstoff erhält man dagegen konzentriertere, dunkelbraune Lösungen, z. B. mit 6 g Jodkalium und 3,5 g Jod auf 100 ccm Wasser, weil sich hierbei Anlagerungsverbindungen, wie KJ_3 , bilden.

Leicht löslich ist das Jod in organischen Flüssigkeiten. Schwefelkohlenstoff, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform lösen mit violetter Farbe, Benzol, Äthylenchlorid und -bromid mit roter Farbe; Äther, Alkohol, Aceton mit brauner Farbe. Die Verschiedenheit der Färbung beruht nicht auf einem verschiedenen Dissoziationsgrad der Jodmoleküle, da diese stets J_2 entsprechen, sondern auf der verschiedenen Verbindungsfähigkeit des Lösungsmittels mit den Jodmolekülen. In den violetten Jodlösungen sind die Jodmoleküle frei, in den braunen aber mit dem Lösungsmittel zu Komplexen vereinigt.

Die officinelle Jodtinktur ist eine 10 proz. Lösung von Jod in Spirit.

Sehr charakteristisch ist die Anlagerungsfähigkeit von Jod an einige Kolloide, zumal an verkleisterte Stärke. Diese wird von geringsten Spuren Jod blau gefärbt, worauf der für die Analyse höchst wichtige Nachweis von freiem Jod beruht. Diese Adsorptionsverbindung ist in der Wärme unbeständig, so daß die Färbung bei etwa 70° verschwindet und erst beim Abkühlen wieder erscheint. Auch das basische Lanthanacetat (s. unter seltenen Erden), sofern es in flockiger oder schleimiger Beschaffenheit oder als Hydrosol vorliegt, wird durch Jod blau gefärbt, desgleichen das basische Praseodymacetat.

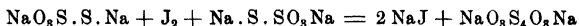
Schüttelt man eine Lösung oder Suspension von Jod in Wasser mit einer der vorausgenannten, im Wasser nicht löslichen organischen Flüssigkeiten, wie z. B. mit Äther, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, so verteilt sich das Jod zwischen den beiden Lösungsmitteln, derart, daß das Verhältnis der Konzentration von Jod in Wasser zur Konzentration im organischen Solvens stets konstant ist, unabhängig von den absoluten Werten der Konzentrationen selbst (Verteilungssatz, siehe bei Salzsäure). Trennt man nun z. B. die Schwefelkohlenstoffschicht ab und schüttelt die zurückbleibende wässrige Lösung abermals mit frischem Schwefelkohlenstoff, so stellt sich neuerdings das Verteilungsgleichgewicht ein, und man kann so in geometrischer Progression die Konzentration des Jods in der wässrigen Schicht verringern. Hierauf beruht ein nicht nur zur Extraktion des Jods, sondern auch in zahlreichen anderen Fällen, namentlich in der präparativen organischen Chemie geeignetes Verfahren, um Stoffe aus der wässrigen Lösung oder Suspension auszuziehen. Da man hierzu meist den Äther verwendet, nennt man diese Methode das „Ausäthern“.

Das Jod findet in der Medizin ausgedehnte Anwendung. Die alkoholische Jodtinktur dient als Hautreiz- und Hautdesinfektionsmittel bei chirurgischen Operationen, wie auch zur Beseitigung der Reste von Entzündungsprozessen und von Wucherungen. Als Jodkalium dient das Jod gegen luetische Erkrankung, in Form von Jodeiweiß und Jodfettpräparaten kommt es bei äußerer, innerlicher und subkutaner Verabreichung in Anwendung zur Bekämpfung von Wucherungen und Hypertrophien, wie Drüsengeschwülste, z. B. Kropf. Sehr geringe Mengen Jod, wie sie in der Luft und in den meisten Nahrungsmitteln, zumal solchen, die aus dem Meere stammen, enthalten sind, erscheinen nach neueren Feststellungen für die Aufrechterhaltung des normalen Stoffwechsels unentbehrlich (siehe eingangs). In der Wundbehandlung spielen Jodoform, CH_3I , und Sozodol [Dijod-p-phenolsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_3\text{J}_2(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}$] eine hervorragende Rolle, weil sie nicht bloß desinfizierend wirken, sondern auch die Wundheilung selbst beschleunigen.

Chemisches Verhalten. An chemischer Energie, soweit es sich um die Bindung elektropositiver Atome oder Gruppen handelt, steht das Jod weit hinter Chlor und Brom zurück. Demgemäß scheiden diese Halogene das Jod aus Jodwasserstoff und allen löslichen Jodiden sofort im freien Zustande ab. Im selben Sinne wirken auch Oxydationsmittel, wie Ozon, Wasserstoffperoxyd (in Gegenwart von Eisensalzen), Carosche

Säure, salpetrige Säure, Chromsäure, Ferrisalze, die höheren Manganoxyde und ihre Salze, in saurer Lösung auf Jodide.

Das von dem Halogen oder dem Oxydationsmittel aus Jodkaliumlösung in äquivalenter Menge frei gemachte Jod färbt zugefügten Stärkekleister intensiv blau, worauf der im vorhergehenden schon oft herangezogene Nachweis oxydierender Stoffe beruht. Zur quantitativen Bestimmung mißt man den zur Entfärbung der Jodstärkelösung erforderlichen Verbrauch an Natriumthiosulfat und berechnet nach der Gleichung:

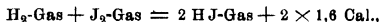


(siehe bei tetrathionsaurem Natron) die Menge des freien Jods, und weil diese der Wirkung des Oxydationsmittels in äquivalentem Verhältnis entspricht, erfährt man hieraus schließlich auch die Menge des anfangs verwendeten Oxydationsmittels. Auf dieser Jodometrie beruht somit die quantitative maßanalytische Bestimmung der meisten Oxydationsmittel.

Jodwasserstoff, HJ,

Schmelzpunkt — 50,8°, Siedepunkt — 35°, Gasdichte 127,9 (Wasserstoff = 2) und 4,4 (Luft = 1),

kann zwar aus Joddampf und Wasserstoff durch Überleiten über erwärmtes, fein verteiltes Platin dargestellt werden

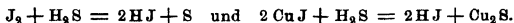


doch ist entsprechend dem geringen Wärmeumsatz dieser Vorgang nicht leicht mit guter Ausbeute durchzuführen.

Aus Jodkalium und konzentrierter Schwefelsäure erhält man fast keinen Jodwasserstoff, weil dieser von der Schwefelsäure sehr weitgehend zu freiem Jod oxydiert wird, wobei die Schwefelsäure bis zu Schwefel und Schwefelwasserstoff reduziert wird.

Am besten nimmt man die reduzierende Wirkung von rotem Phosphor zu Hilfe: $\text{P} + 5 \text{J} + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5 \text{HJ}$, indem man 100 g Jod in einer aufwärts gerichteten, tubulierten Retorte mit 10 g Wasser befeuchtet und durch ein Trichterrohr, das mit einem passenden Glasstabe verstopft werden kann, 5 g roten Phosphor, mit 10 g Wasser zu dünnem Brei angerührt, allmählich Zutreten läßt. Bei zu schnellem Einfließen des Phosphorbreis tritt Verpuffung ein. Das vom verdampfenden Jodwasserstoff mitgerissene Jod setzt sich fast vollständig im Halse der Retorte an, die letzten Reste können durch etwas roten Phosphor in einem mit schwach befeuchteter Glaswolle beschickten U-Rohr vollends umgesetzt werden.

Eine wässrige Lösung von Jodwasserstoff erhält man durch Einleiten von Schwefelwasserstoff zu Jod unter Wasser oder aus Jodkupfer und Schwefelwasserstoffwasser.

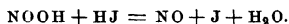


Jodwasserstoff ist ein farbloses, schweres Gas, das, wie der Chlor- und Bromwasserstoff, an feuchter Luft weiße Nebel bildet und sich bei + 10° zu 425 Vol. auf 1 Vol Wasser auflöst. Die bei 0° gesättigte Säure hat das spez. Gew 2,0 und besteht größtenteils aus dem Dihydrat $\text{HJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzp. — 43°.

Bei $+127^{\circ}$ siedet unter 760 mm Druck eine Säure von 57 Proz. HJ und dem spez. Gew. 1,7, gleichgültig, ob man von rauchender oder verdünnter Säure ausgeht, indem ersterenfalls zunächst Jodwasserstoff, letzterenfalls anfangs hauptsächlich Wasser abdestilliert.

Oberhalb 180° nimmt der Jodwasserstoff eine violette Farbe an, indem die Dissoziation $2\text{JH} \rightleftharpoons \text{J}_2 + \text{H}_2$ beginnt, die mit steigender Temperatur mehr und mehr nach der rechten Seite der Wechselgleichung zunimmt, mit allmählich sinkender Temperatur wieder zurückgeht. Bei 445° sind 21 Proz. des Jodwasserstoffs dissoziiert. Zu demselben Gleichgewichtszustand, wie er sich für jede bestimmte Temperatur einstellt, wenn man vom Jodwasserstoff ausgeht, gelangt man auch bei Verwendung der äquivalenten Mengen von freiem Jod und Wasserstoff. Erreicht man wie hier, von zwei Seiten ausgehend, für dieselbe Temperatur denselben Zustand, d. h. dieselbe prozentische Zusammensetzung eines Systems, so hat man hierin die sicherste Gewähr dafür, daß es sich um ein wahres Gleichgewicht handelt.

In wässriger Lösung ist der Jodwasserstoff zwar eine starke Säure, aber er ist ebenso, wie sich der gasförmige durch Wärme leicht spaltbar erweist, auch durch Oxydationsmittel sehr leicht zersetzlich. Schon der Luft-sauerstoff scheidet bald freies Jod ab; um dieses stets zu binden, gibt man blankes Kupfer oder fein verteiltes Silber in die zum Aufbewahren bestimmten Gefäße, wofür man solche aus braunem Glas wählt, um das Licht abzuhalten, weil dieses die Oxydation beschleunigt. Auch durch Kochen mit Ferrisulfat oder Ferrichlorid wird der Jodwasserstoff aus den wässrigen Lösungen als freies Jod ausgetrieben, wovon man zur Trennung von Chlor- und Bromwasserstoffsäure Gebrauch macht. Salpetrige Säure wirkt sofort oxydierend nach:



Diese wie auch die Wirkung zahlreicher anderer Oxydationsmittel sind schon im früheren besprochen worden.

In der organischen Chemie hat man mit Hilfe der reduzierenden Wirkung der Jodwasserstoffsäure unter Druck bei höheren Temperaturen wichtige, zur Aufklärung der Konstitution vieler Stoffe führende Umsetzungen erreicht. Man kann hiermit in weitgehendem Maße Sauerstoff aus seinen Bindungen an Kohlenstoff verdrängen und durch Wasserstoff, auch durch Jod selbst, ersetzen, sowie Wasserstoff an ungesättigte Bindungen anlagern: hydrieren.

Die leichte Zersetzlichkeit und Oxydierbarkeit der Jodwasserstoffsäure im Vergleich mit den anderen Halogenwasserstoffsäuren steht im Zusammenhang mit den Bildungswärmen in wässriger Lösung. Die Differenz zwischen den Bildungswärmen des Wassers und der verdünnt wässrigen Lösungen dieser Säuren beträgt:

$$(\text{H}_2, \text{O Aqua}) - (\text{H}_2, \text{Cl}_2, \text{Aqua}) = -10,3 \text{ Cal.}$$

$$(\text{H}_2, \text{O Aqua}) - (\text{H}_2, \text{Br}_2, \text{Aqua}) = +11,6 \text{ Cal.}$$

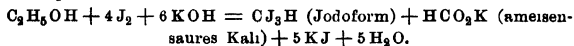
$$(\text{H}_2, \text{O Aqua}) - (\text{H}_2, \text{J}_2, \text{Aqua}) = +42,0 \text{ Cal.}$$

Danach bleibt die Bildungswärme des Jodwasserstoffs am weitesten hinter der des Wassers zurück.

Die Salze der Jodwasserstoffsäure, die Jodide, unterscheiden sich von den Chloriden und Bromiden vielfach in der Löslichkeit, und zwar in dem Sinne, daß schwer löslichen Chloriden und Bromiden noch schwerer lösliche Jodide entsprechen, wie z. B. Jodsilber, Jodblei, Quecksilberjodid, während die Jodide der Alkali- und Erdalkalimetalle viel leichter löslich sind als die gut löslichen Chloride und Bromide. Auch bringt das Jod in seinen Bindungen an Schwermetalle ausgeprägte Vertiefung der Farbe hervor, wie das gelbe AgJ , das glänzend goldgelbe PbJ_2 und das leuchtend rote HgJ_2 beweisen.

Jodsauerstoffsäuren.

Unterjodige Säure, JOH, bildet sich zwar bei der Einwirkung kalter Alkalilauge auf Jod infolge der Hydrolyse des Jodmolekuls und gibt sich durch die gelbe Farbe sowie einen an Safran erinnernden Geruch zu erkennen, ist aber eine jedenfalls außerordentlich schwache Säure, deren Alkalisalze selbst in stark alkalischer Lösung fast vollkommen hydrolysiert sind. Wahrscheinlich ist JOH eher von basischem als von saurem Charakter. Eine wichtige Rolle durfte dieses niederste Oxyd bei der Bildung von Jodoform aus Jod (am besten frisch gefalltem), Alkohol und Alkali oder Alkalicarbonat spielen



Auch die stark bleichende Wirkung auf Farbstoffe, wie Indigo, die Entwicklung von Sauerstoff aus Wasserstoffperoxyd, von Stickstoff aus Harnstoff beim Zusatz von Jod zu verdünnten Alkalilösungen erweisen die Existenz eines im Vergleich mit unterchloriger und unterbromiger Säure vielleicht noch stärker oxydierend wirkenden niederen Jodoxyds. Aber dieses geht schon bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Minuten und beim Erhitzen augenblicklich in jodsaure Salze, Jodate, über

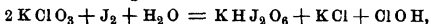
Während die Sauerstoffsäuren von Chlor und Brom nur indirekt mittels gekoppelter Reaktion (siehe bei den Oxyden des Chlors) zugänglich sind, läßt sich das Jod entsprechend seiner beträchtlichen Affinität zum Sauerstoff unmittelbar oxydieren

Die Jodsaure, JO₃H oder wohl richtiger J₂O₆H₂, stellt man am besten dar durch Erwärmen von 1 Tl. Jod mit 10 Tln. Salpetersäure (spez. Gew. 1,5) in einem Rundkolben auf dem Wasserbad, Eindampfen zur Trockne, Lösen in wenig Wasser, abermaliges Eindampfen und Vertreiben der letzten Reste Salpetersäure bei 200°. Dann wird in möglichst wenig warmem Wasser gelöst und die sirupdicke Flüssigkeit abgekühlt. Die Jodsaure kristallisiert in farblosen, durchsichtigen, rhombischen Kristallen, schmeckt stark sauer und herb, zerfließt an feuchter Luft, bildet neutrale und auch saure Salze, z. B. J₂O₆HK, ist isomorph mit mehreren organischen zweibasischen Säuren, wie Bernsteinsäure, Itakonsäure, und ist nach A. Rosenheim als zweibasische Säure, J₂O₆H₂, zu formulieren.

Auch durch Chlorsäure in wässriger Lösung läßt sich das Jod beim Eindampfen vollständig zu Jodsaure oxydieren.

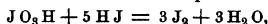
Die Salze mit den Alkalien oder Erdalkalien wie mit Barium kann man auch durch Lösen von Jod in den warmen Laugen darstellen, doch geht hierbei der größte Teil des Jods in Jodid über (siehe bei Chlorat).

Aus KBrO₃ verdrängt Jod in Wasser das Brom vollständig unter Bildung von Jodat und freiem Brom. Auf KClO₃ in Wasser wirkt das Jod komplizierter nach der Gleichung



woraus dann schließlich K₂J₂O₆ neben Chlorsäure und Salzsäure hervorgeht (G. Gruber).

Mit Jodwasserstoff liefert die Jodsaure quantitativ freies Jod

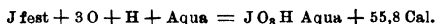


weshalb die Lösung von Jod in Alkalilauge, nämlich das Gemisch von Jodat und Jodid, beim Ansäuern alles Jod in freier Form wieder abscheidet. Mischt man in Lösung reines neutrales Jodat mit der dieser Gleichung entsprechenden Menge von reinem neutralem Jodid, so kann man hiermit stärkere Säuren quantitativ bestimmen, indem jedes Saurequivalent genau 1 Äquivalent Jod frei macht, das man mit Thiosulfatlösung maßanalytisch bestimmt

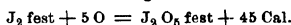
Starke Salzsäure wird gleichfalls von der Jodsäure oxydiert, wobei Chlor entweicht und Jodtrichlorid, JCl_3 , hinterbleibt.

Im Gegensatz zur Chlorsäure und Bromsäure läßt sich die Jodsäure durch Erwärmen auf 180 bis 200° in ein beständiges Anhydrid, J_2O_5 , überführen. Dieses bildet weiße Kristallschuppen, die bei 300° unter teilweisem Zerfall in Jod und Sauerstoff schmelzen, ohne zu verpuffen. Unterbricht man die Wärmezufuhr, so hört der Zerfall sogleich auf, erhitzt man längere Zeit, so wird er vollständig. Mit Wasser bildet sich wieder die Jodsäure.

Das Verhalten der Jodsäure beim Erhitzen erklärt sich aus ihrer ausgeprägt exothermen Natur, d. h. sie entsteht aus den Komponenten unter Wärmeaustritt:



Auch das Jodpentoxyd, das Anhydrid der Jodsäure, entsteht aus den Bestandteilen unter Wärmeentwicklung:



Jodijodat, J_4O_9 , entsteht aus Jod und Ozon als amorphes, gelblich-weißes Pulver (Fichter), das an feuchter Luft Wasser anzieht, Jod abgibt und auch trocken oberhalb 75° Jod austreten läßt. Die Struktur ist im Sinne eines Salzes der Jodsäure mit dem basischen Jodtrihydroxyd, $\text{J}(\text{OH})_3$, zu deuten, entsprechend der Formel $\text{J} \equiv (\text{J}_3\text{O}_9)_3$.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entstehen die gelben Jodisulfate, wie $\text{J}_2(\text{SO}_4)_3$, $(\text{JO})_2\text{SO}_4$; desgleichen existiert ein Jodiperchlorat, $\text{J}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Fr. Fichter).

Auch ein Jodiacetat, $\text{J}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, konnte von Kappeler dargestellt werden durch Einwirkung von Cl_2O auf Jod in Eisessiglösung.

Zu diesen Jodisalzen ist auch das Jodtrichlorid, JCl_3 , zu rechnen, das aus Jod im Chlorstrom bei gelinder Wärme in Gestalt von pomeranzengelben Nadeln (Schmelzp. 25°) entsteht, sehr flüchtig ist, durchdringend stechend riecht und mit Wasser wahrscheinlich in ein Hydrolysegleichgewicht eintritt. Die gelbe, wässrige Lösung ist ein äußerst wirksames Antiseptikum, das noch in 1000facher Verdünnung die Keime von Bakterien schnell tötet. Mit Chlorkalium und auch mit anderen Chloriden tritt es zu intensiv gelben, kristallisierten Verbindungen, wie $\text{KCl} \cdot \text{JCl}_3$, zusammen. Dieses Chlorsalz stellt man am einfachsten dar aus jodsaurem Kalium und rauchender Salzsäure unter schnellem Abkühlen, sobald die lebhaft Chlorentwicklung begonnen hat. Schüttelt man dieses Salz mit Äther, so löst dieser das gelbe Jodtrichlorid, und farbloses Chlorkalium bleibt zurück.

Das Jodtrichlorid dient in der organischen Chemie als wirksamster Chlorüberträger, indem es Chlor abgibt und durch eingeleitetes Chlor immer wieder ergänzt wird.

Auf der Bildung von Jodtrichlorid und seinem Übergang in Jodsäure beruht die Erscheinung, daß aus den Lösungen von Jodiden durch Zugabe von Chlorwasser zunächst zwar Jod frei wird, dieses aber bei überschüssigem Chlorwasser unter Entfärbung wieder gelöst wird.

Leitet man über trockenes Jod nur so lange Chlorgas, bis das Jod völlig flüssig geworden ist, so entsteht das Jodmonochlorid, JCl , das in rubinroten Kristallen vom Schmelzp. 27° erhalten werden kann und wahrscheinlich in zwei Kristallmodifikationen existiert.

Die basischen Eigenschaften von JOH und $\text{J}(\text{OH})_3$, wie wir sie soeben aus der Existenz einiger, allerdings ziemlich unbeständiger Salze erkannt haben, können durch teilweise Bindung des Jods an Phenylgruppen so weit gesteigert werden, daß im Diphenyljodoniumhydroxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{JOH}$, eine stark alkalisch reagierende Base zustande kommt, deren Salze ganz auffallend an die entsprechenden Thalliumsalze erinnern.

Überjodsäure, JO_6H_5 , kann durch elektrolytische Oxydation der Jodsäure dargestellt werden (Erich Muller) oder in Form ihrer Salze aus den Jodaten mittels Hypochlorit

Man löst 13 g Jod in einer 10proz. Lösung von 60 g Natriumhydroxyd, erhitzt zum Sieden und leitet so lange einen lebhaften Chlorstrom in die Flüssigkeit, bis keine Zunahme des ausfallenden Niederschlages von $\text{JO}_6\text{H}_5\text{Na}_2$ mehr stattfindet. Aus diesem sauren Natriumsalz wird nach dem Absaugen und Waschen mit kaltem Wasser das schwarze Silbersalz, JO_6Ag_3 , gefällt, dieses unter Wasser mit Chlor zersetzt und das Filtrat konzentriert. Die freie Säure, JO_6H_5 , kristallisiert in farblosen, an der Luft zerfließlichen Prismen, die bei 130° unter teilweisem Übergang in J_2O_5 schmelzen. Bei gewöhnlicher Temperatur wie auch beim Kochen der wässrigen Lösung ist diese Säure beständig; doch wirkt sie auf Salzsäure, Schwefelwasserstoff, nicht auf schweflige Säure, oxydierend

Außer den erwähnten Salzen bildet sie infolge ihrer wechselnden Basizität eine große Reihe von sauren und neutralen Verbindungen mit den Alkalen und alkalischen Erden, sowie namentlich auch mit Silberoxyd

In der Überjodsäure wirkt das Jod als siebenwertiges Element, in der Jodsäure funfwertig. Diese Stufe ist einwandfrei nachgewiesen durch die Darstellung von Jodpentafluorid, JF_5 , das aus den Elementen unter Feuererscheinung entsteht farblose, schwere, sehr flüchtige Flüssigkeit vom Schmelzp. $+8^\circ$ und dem Siedep. $+97^\circ$. Raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser in Jodsäure und Fluorwasserstoffsäure (Moissan)

Jodstickstoff.

Unter dieser Bezeichnung faßt man die aus freiem Ammoniak und Jod entstehenden schwarzen Verbindungen zusammen, die, wie der Chlorstickstoff, stark endothermer Natur sind und unter Explosion zerfallen.

Aus einer mit Jod gesättigten Jodkaliumlösung wie auch aus Jodtinktur scheidet Ammoniakwasser eine braunschwarze Fällung ab von der Zusammensetzung NHJ_2 oder bei größerem Ammoniaküberschuß $\text{N}_2\text{J}_3\text{H}_3$, die beim Behandeln mit konzentriertem Ammoniakwasser mehr und mehr in den reinen Jodstickstoff, NJ_3 , übergeht. Diesen erhält man auch durch Behandeln von gepulvertem Jod mit konzentriertem kaltem Ammoniakwasser. Er explodiert häufig schon im feuchten Zustande, sobald das überschüssige Ammoniak abgedunstet oder mit Wasser weggewaschen ist. Sicher erfolgt die Explosion beim Zutropfen von Salzsäure

Mit wasserfreiem Ammoniak verbindet sich das Jod bei -60° zu Polyjodiden vom Typus $(\text{NH}_3)_n\text{J}_3\text{NH}_4$, die allmählich das Ammoniak abgeben unter Hinterlassung von Jod und Jodammonium

Zum Vorlesungsversuch fällt man Jodtinktur mit überschüssiger, starker, wässriger Ammoniaklösung, sammelt den dunklen Niederschlag auf einem Faltenfilter, wäscht mit verdünntem Ammoniakwasser, dann mit Alkohol und schließlich mit Äther. Das noch ätherfeuchte Filter mit dem Niederschlag zerteilt man schnell in kleinere Anteile und läßt diese auf Papier oder einem Holzbrett trocknen. Berührt man einen Teil mit einer Federfahne, so explodiert der Jodstickstoff mit lautem Knall unter Ausstoßen violetter Joddämpfe, wobei aber seltsamerweise nichtexplodierte Teilchen¹⁾ fortgeschleudert werden, die später zu kleineren Teilexplosionen Veranlassung geben, wo immer ein solches Teilchen berührt wird. Durch Schallwellen

¹⁾ Dies ist ein besonders charakteristischer Fall für die auch sonst bisweilen beobachtete Erscheinung, daß eine Substanz ihre eigene Explosion nur unvollständig fortpflanzt.

kaun die Explosion nicht ausgelöst werden, sofern diese nicht so stark sind, daß sie durch grob mechanischen Stoß wirken können (E. Beckmann).

Unter kaltem Wasser zersetzt sich der Jodstickstoff langsam, unter warmem Wasser schnell in Stickstoff, freies Jod, Ammoniumjodid und -jodat. Verdünnte Salzsäure spaltet in Salmiak und Jodmonochlorid:



Schwefelwasserstoff reduziert zu Jodammonium.

Jodazid, N_3J , ist ein äußerst explosiver, hellgelber Körper, der aus Silberazid, N_3Ag , beim Schütteln mit ätherischer Jodlösung entsteht.

Fluor, Zeichen F, Atomgewicht 19,00, Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt -203° , Siedepunkt -187° , Gasdichte 38,0 (Wasserstoff = 2). Spezifisches Gewicht des flüssigen Fluors 1,14 bei -200° .

Vorkommen. Das Hauptmineral ist der Flußspat, CaF_2 , dessen Name davon herrührt, weil er bei metallurgischen Prozessen als Flußmittel dient, daher auch die Bezeichnung Fluor von fluere = fließen; ferner der Kryolith, $\text{AlF}_3 \cdot \text{Na}_3$ (Eisstein), von Ivigtut in Grönland, der öfters fluorhaltige Apatit, $\text{Ca}_5(\text{Cl}, \text{F})(\text{PO}_4)_3$, und der Topas, $\text{SiO}_4 \text{Al}[\text{Al}(\text{F}_2, \text{O})]$. Aus dem stets kleine Mengen Fluor (vom Apatit herrührend) enthaltenden Boden nehmen die Pflanzen dieses Element auf, so daß z. B. die Blätter der Birke gegen 0,1 Proz. F in der Asche aufweisen; bei den Getreidearten und Gräsern ist der Fluorgehalt mindestens ebenso groß. Mit der Pflanzennahrung gelangt das Fluor in den tierischen Organismus und bildet im Zahnschmelz wohl in apatitähnlicher Bindung einen nicht unwesentlichen härtenden Bestandteil, wahrscheinlich auch in den Knochen. Die Zähne fleischfressender Tiere, wie z. B. der Hunde, enthalten gegen 0,3 Proz. Fluor.

Freies Fluor kommt vielleicht in einigen Varietäten des Flußspats, zumal von Wölsendorf, vor, infolge der Spaltung von Calciumfluorid durch die radioaktive Wirkung der begleitenden Uransalze.

Der Geruch dieses Wölsendorfer Flußspats rührt vom freien Fluor her, die violette Färbung von gelöstem Calcium (F. Henrich).

Die **Darstellung** dieses Halogens gelingt nicht in der Weise wie bei Chlor, Brom oder Jod, weil das Fluor den Wasserstoff mit solcher Energie bindet, daß kein Oxydationsmittel den Fluorwasserstoff zu oxydieren vermag und bei der Elektrolyse wässriger Flußsäure das an der Anode entladene Fluorion sogleich Wasser zersetzt unter Rückbildung von Fluorwasserstoff und Abspaltung von ozonreichem Sauerstoff.

Erst im Jahre 1886 fand Moissan den einzig gangbaren Weg, um zum freien Fluor zu gelangen, indem er in einem U-Rohr aus Platin (neuerdings nimmt man Kupfer) von etwa 300 ccm Inhalt eine Lösung von 60 g saurem Kaliumfluorid, KHF_4 , in 200 ccm wasserfreier Flußsäure an Platiniridiumelektroden elektrolysierte. Als Verschlüsse dienten Stöpsel aus Flußpat. Während der Elektrolyse wurde der ganze

Apparat auf -23° gehalten. Bei 50 Volt Spannung lieferten 15 Amp. in der Stunde ungefähr 5 Liter Fluorgas. O. Ruff und Geisel haben dieses Verfahren in Einzelheiten näher ausgearbeitet.

Das Fluor ist ein schwach gelbgrünes Gas von stechendem Geruch, der an Ozon und Chlor erinnert, es besteht trotz der von Moissan etwas zu niedrig gefundenen Dichte wie die anderen Halogene aus doppelatomigen Molekülen F_2 .

Fluor ist ein äußerst reaktionsfähiges Element, das auf Wasserstoff auch in der Kalte und im Dunkeln sofort einwirkt und darin mit blauer, rotgesaumter, sehr heißer Flamme verbrennt. Leuchtgas wird durch Fluor sofort entzündet. Auch flüssiges Fluor verbrennt bei -210° sofort im Wasserstoff, und festes Fluor gibt mit flüssigem Wasserstoff noch bei -253° eine heftige Explosion. Aus Chlorwasserstoff verdrängt Fluor das Chlor mit größter Heftigkeit.

Mit Chlor erfolgt keine Reaktion, Brom und Jod verbrennen zu BrF_3 bzw. IF_5 , Schwefel mit matter Flamme zu dem äußerst stabilen, kaum reaktionsfähigen SF_6 . Roter und farbloser Phosphor, Arsen und Antimon verbrennen sofort zu PF_5 , AsF_3 , SbF_3 .

Ganz besonders auffallend ist die bei keinem anderen Element sich wiederfindende Einwirkung auf Kohlenstoff in Form von Holzkohle oder reinem Kienruß bei gewöhnlicher Temperatur. Es bildet sich unter Wärmeentwicklung und Ergluhen hauptsächlich Fluorkohlenstoff, CF_4 . Graphit wird erst bei Rotglut, Diamant nicht angegriffen. Organische Stoffe, zumal Kohlenwasserstoffverbindungen, werden vom Fluor direkt zerstört, ohne daß man Additions- oder Substitutionsprodukte fassen konnte, weil die Wärmeentwicklung hierfür zu groß ist. Es entstehen nur Fluorwasserstoff und Fluorkohlenstoff.

Silicium liefert unter Funksprühen SiF_4 , wobei die Temperatur über 1200° ansteigt, Bor verbindet sich äußerst heftig zu BF_3 . Die Alkalimetalle sowie Calcium verbrennen sofort im Fluorgas, während die meisten anderen Metalle infolge einer zunächst auftretenden Umhüllung mit Fluoriden langsamer angegriffen werden. Von den Edelmetallen sind Gold, Palladium, Iridium bei gewöhnlicher Temperatur beständig gegen Fluorgas, bei Dunkelrotglut bilden sie gleichfalls Fluoride. Auch Platin bleibt nur bis zu 100° vollkommen widerstandsfähig, bei 500 bis 600° wird lebhaft PtF_4 gebildet.

Kupfer und Silber überziehen sich mit einer dünnen Schicht von Fluorur, die bei Temperaturen unterhalb Rotglut die Metalle vor weiterem Angriff schützt. Aus diesem Grunde eignet sich Kupfer für den zur Darstellung dienenden Apparat. Zum Aufbewahren dienen Geräte aus Platin oder bei völlig trockenem Fluor auch Glas, das bis zu 100° nicht angegriffen wird.

Infolge seiner extrem elektronegativen Natur bildet das Fluor keine Sauerstoffverbindungen, wenigstens keine von der Art der anderen Halogene.

Aus Wasser wird ein Gemisch von Sauerstoff mit Ozon entwickelt, und es hinterbleibt lediglich Fluorwasserstoffsäure. Die Metalloxyde geben Metallfluoride und gleichfalls freien Sauerstoff. Auch die geschmolzenen Atzalkalien liefern in ziemlich trager Reaktion nur Alkalifluoride und Sauerstoff. Die wässrigen Lösungen von Ätzkali und Ätznatron geben zudem Wasserstoffperoxyd.

In manchen Säuren kann, wie Weinland nachgewiesen hat, das Fluor an Stelle des Sauerstoffs treten unter weitgehender Erhaltung

des Charakters, so z. B. in den Fluorjodaten $\text{JO}_2\text{F}_2\text{Me}$, $\text{JF}_3(\text{OH})_2$, in den Niobaten, Tantalaten usw., woraus zu schließen ist, daß Sauerstoff und Fluor einander zu ähnlich sind, als daß sie in einen elektrisch polaren Gegensatz zueinander treten könnten, der zur Bildung eines Fluoroxys erforderlich wäre.

Mit anderen Worten: das Fluor ist nicht fähig, als elektropositiver Bestandteil zu fungieren, während Chlor dies unter dem Einfluß der Chloridbildung dem Sauerstoff gegenüber vermag (vgl. unterchlorige Säure im vorhergehenden).

Fluorwasserstoff, H_2F_2 ,

Schmelzpunkt $-92,3^\circ$, Siedepunkt $+19,5^\circ$, spezifisches Gewicht des flüssigen Fluorwasserstoffs bei $18,6^\circ = 0,99$. Dampfdichte bei $26^\circ = 51,6$, bei $32^\circ = 40,1$, bei $43^\circ = 26,5$, bei $88^\circ = 20,8$ (Wasserstoff = 2).

Zur Darstellung erwärmt man Flußspat mit konzentrierter Schwefelsäure in Retorten aus Platin oder Blei und kühlt die Vorlage aus gleichem Metall oder paraffiniertem Glas mit Eis und Kochsalz:



Völlig rein stellt man nach Moissan den Fluorwasserstoff aus saurem Natrium- oder Kaliumfluorid durch Erhitzen in Platingefäßen dar: $2\text{KHF}_2 = \text{K}_2\text{F}_2 + \text{H}_2\text{F}_2$.

Der wasserfreie Fluorwasserstoff raucht an der Luft und ist sehr hygroskopisch, die Dämpfe, wie namentlich auch die Flüssigkeit wirken überaus stark ätzend auf die Haut und rufen schmerzhaftes Geschwüre hervor. Auch die wässrige Lösung darf nicht mit der bloßen Haut in Berührung kommen. Besonders schlimm sind die Wirkungen, wenn die Säure unter dem Fingernagel eindringt, wo sie bald eiternde Entzündung veranlaßt. Deshalb muß man die Hände mit Gummihandschuhen schützen, wenn man mit größeren Mengen Flußsäure zu arbeiten hat.

Obwohl das Fluor unter den Halogenen das niederste Atomgewicht hat, ist doch der Fluorwasserstoff im Gegensatz zu Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur flüssig. Der auffallend hohe Siedepunkt steht im Zusammenhange mit dem Molekularzustand; denn wie die oben mitgeteilten Dampfdichten erkennen lassen, ist der Fluorwasserstoff noch bei $+40^\circ$ bimolekular, entsprechend der Formel H_2F_2 , und wird erst bei $+80^\circ$ einfach molekular, wie die anderen Halogenwasserstoffverbindungen schon bei Temperaturen weit unter 0° dies sind. Diese Assoziation zu größeren Molekülkomplexen charakterisiert das ganze Verhalten dieser Säure wie ihrer Salze, der Fluoride.

Mit Wasser ist der Fluorwasserstoff zwischen 0° und $+19,4^\circ$ in allen Verhältnissen mischbar; die konzentrierten Lösungen rauchen an der Luft unter Abgabe von Fluorwasserstoff. Die käufliche Flußsäure enthält meist 40 Proz. Fluorwasserstoff bei einem spez. Gew. von 1,130, 30 proz. Säure zeigt spez. Gew. = 1,104, 50 proz. Säure = 1,157.

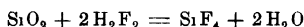
Bei der Auflösung von 1 Mol HF-Gas in viel Wasser werden bei 25° 11,8 Cal. entwickelt.

Wie der Vergleich der Leitfähigkeitswerte der Flußsäure mit denen der Salzsäure lehrt, ist erstere eine nur mäßig ionisierte Säure, ihrer Wirkung auf Basen nach zu schließen steht sie an Stärke der Zitronensäure am nächsten

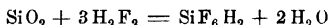
In verdünnter Lösung überwiegen die einfachen Moleküle FH, in konzentrierter sind erhebliche Mengen der Doppelmoleküle F₂H₂ anzunehmen

Sehr auffallend ist die im Vergleich zu anderen Säuren sehr große Neutralisationswärme, nämlich 16,4 Cal für 1 g Äquivalent, während Salzsäure, Bromwasserstoffsäure, Salpetersäure und andere starke Säuren gegenüber starken Basen stets annähernd denselben, aber niedrigeren Wert von 13,4 Cal. ergeben.

Die wichtigste Eigenschaft von Fluorwasserstoff und von Flußsäure ist die Fähigkeit, Glas zuätzen, indem die Kieselsäure des Glases in Siliciumfluorid und in Kieselflußsäure bzw. deren Salze übergeht



und



Um diese bei Kieselsäure noch näher zu besprechende Wirkung zu verwerten, überzieht man Glas mit Paraffin oder Wachs und ritzt hierin die Zeichnungen, so daß diese Stellen der Glasoberfläche freigelegt werden. Setzt man darauf das Glas den Dämpfen der Flußsäure oder auch eines Gemisches von Flußspat und Schwefelsäure aus, so werden die bloßgelegten Stellen geätzt, und nach dem Ablosen des Überzuges erscheint die Zeichnung auf dem sonst blanken Glase matt, wenn gasförmiger Fluorwasserstoff eingewirkt hatte, während wässrige Flußsäure durchsichtige Ätzungen hervorbringt. Durch Zugabe von Fluorammonium lassen sich Abstufungen im Durchsichtigkeitsgrade bewirken. Die Glasätzung mit Fluorwasserstoff war in Nürnberg schon Ende des 18. Jahrhunderts bekannt

Die Glasätzintinten enthalten als wirksamen Stoff Flußsäure oder Fluorammonium, NH₄HF₂. In der Mineralanalyse gebraucht man die Flußsäure oder das Fluorammonium zum Aufschließen von Silikaten, indem man auf diese nach möglichst feinem Pulvern die Flußsäure wirken läßt, abdampft und schließlich mit Schwefelsäure abraucht, wobei die basischen Bestandteile als Sulfate zurückbleiben, während die Kieselsäure als Siliciumfluorid, SiF₄, entweicht.

Zum Aufbewahren und Hantieren mit Flußsäure gebraucht man Gefäße und Geräte aus Platin, Guttapercha oder am billigsten solche aus Hartparaffin.

Zink und Eisen lösen sich in wässriger Flußsäure leicht auf, Kupfer und Silber werden nur langsam, Blei wird fast gar nicht angegriffen.

Gegenüber den meisten basenbildenden Metalloxyden, sowie gegenüber allen sauren Metalloxyden und sehr vielen Nichtmetalloyden zeigt die Flußsäure ein ausgeprägtes Bestreben zur Bildung von sauren Salzen oder von Säuren, die an Stelle von Sauerstoff Fluor enthalten. Zu den

letzteren gehören außer der Kieselflußsäure, SiF_6H_2 , die Borfluorwasserstoffsäure, BF_4H , die Fluorotitansäure, TiF_6H_2 , ferner ZrF_6H_2 , SnF_6H_2 , MnF_6H_2 , VOF_5H_2 , NbOF_5H_2 , TaF_7H_2 , $\text{WO}_2\text{F}_4\text{H}_2$, $\text{MoO}_2\text{F}_4\text{H}_2$. Von basischen Schwermetalloxyden leiten sich ab die Fluorodoppelsalze, CuF_4Me_2 , CoF_4Me_2 , NiF_4Me_2 , AlF_6Me_3 , FeF_6Me_3 , PbF_8Me_4 , unter denen namentlich die dem Kryolith, AlF_3Na_3 , entsprechende Eisenverbindung FeF_6Na_3 Interesse bietet, weil man mittels dieser unlöslichen Fällung die Fluoralkalien in neutraler Lösung quantitativ bestimmen kann nach dem zur vollständigen Fällung erforderlichen Verbrauch an einer Ferrisalzlösung von bekanntem Gehalt. Sobald Ferrisalz im geringsten Überschuß zugesetzt worden ist, erkennt man dies an der Rotfärbung mit Rhodanammonium (A. Greeff).

Während Chlor-, Brom- oder Jodcalcium in Wasser sehr leicht löslich und an der Luft zerfließlich sind, ist Fluorcalcium in Wasser unlöslich. Setzt man zu wässriger Flußsäure oder ihren gelösten Alkalisalzen Chlorcalciumlösung, so entsteht beim Abstumpfen der freien Säure mit Laugen ein voluminöser, gequollener Niederschlag von Fluorcalcium, der beim Abdampfen unter Ammoniakzusatz pulverig wird und danach in verdünnter Essigsäure sich nicht löst. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen mit essigsaurer Ammoniumacetatlösung und Trocknen kann das Fluorcalcium gewogen werden.

Noch auffälliger zeigt sich der Unterschied der Flußsäure von den anderen Halogenwasserstoffsäuren gegenüber Silbernitratlösung. Während hiermit die unlöslichen Niederschläge von Chlor-, Brom- oder Jodsilber entstehen, ist Fluorsilber so leicht löslich, daß es an feuchter Luft zerfließt.

Dieses ganz absonderliche Verhalten der Flußsäure beruht auf ihrer Neigung, Doppelmoleküle sowie dementsprechend meist saure Salze zu bilden. So entstehen bei vollkommener Neutralisation von Alkalilaugen nicht die den Chloriden, Bromiden oder Jodiden analogen Salze der Flußsäure, sondern die Hydrofluoride KHF_2 , NaHF_2 , die erst mit überschüssigem Alkali oder beim Schmelzen in die normalen Fluoride KF bzw. NaF übergehen. Dampft man eine mit Ammoniak übersättigte Flußsäurelösung zur Trockne ein, so erhält man das Ammoniumhydrofluorid, $(\text{NH}_4)\text{HF}_2$, das als saures Fluorammonium an Stelle der freien Säure zum Aufschließen von Silikaten zumeist Verwendung findet.

Elektrolysiert man wässrige Fluorammoniumlösungen, so bildet sich an der Anode ein sehr explosives Öl, das wahrscheinlich aus Fluorstickstoff besteht.

Die **Verwendung** der Fluorverbindungen beschränkt sich nicht auf die oben schon erwähnte Ätzung und Zersetzung von Silikaten und die damit zusammenhängende Entkieselung des spanischen Rohres oder anderer Rohrarten für weiche Rohrgeflechte, sondern man macht neuerdings vielfach Gebrauch von den stark antiseptischen Wirkungen der

Fluoride in der Spiritusbrennerei. Die Saure bzw. ihr Natriumsalz hemmt nämlich die Entwicklung von Spaltpilzen und wilden Hefenrassen, ohne bei richtiger Dosierung die normalen Hefezellen wesentlich zu schädigen; diese gewöhnen sich an geringe Mengen von Fluoriden und liefern dann einen reineren Alkohol, der weniger Fuselole enthält als der in Abwesenheit von Fluoriden erzeugte. Auch in der Maische kann man durch Zusatz von 5 g 30proz. Flußsäure auf 1 hl die Milchsäure- und Buttersäuregärung unterdrücken.

Natriumfluorid und Zinkfluorid haben sich als starke Antiseptika gegen holzerstörende Pilze erwiesen und sind in ihrer Wirkung für die Konservierung von Holzern dem Kupfervitriol und dem Ohlorzink wesentlich überlegen. Die sauren Fluoride der Alkalien eignen sich zum Vertilgen von Küchenschaben und ähnlichem Ungeziefer.

Die bei Silicium näher zu besprechende Kieselfluorwasserstoffsäure, SiF_6H_2 , wird gebraucht, um aus Kalium- oder Bariumperchlorat die Überchlorsäure und aus Bariumperoxyd das Wasserstoffperoxyd frei zu machen. Auch dient eine 1- bis 2proz. Lösung unter dem Namen Montanin als Schutz von Tapeten gegen Pilzwucherungen, sowie zur Bereitung von Dextrin aus Starke unter gleichzeitiger Sterilisierung gegen Schimmelpilze.

Natürlicher und künstlicher Kryolith, AlF_6Na_3 , dient als Elektrolyt in der Aluminiumfabrikation

Phosphor, Zeichen **P**, Atomgewicht 31,04 (Sauerstoff = 16),
Wertigkeit 3 und 5,

Schmelzpunkt der farblosen Form $44,1^{\circ}$, Siedepunkt 287° Spezifisches Gewicht = 1,83 für den farblosen, 2,34 für den kristallisierten roten Phosphor

Vorkommen. Das ursprüngliche phosphorhaltige Mineral ist der Apatit, $\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3$ bzw. $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$, von hexagonal-pyramidal hemiedrischer Kristallform und der Härte 5, der sich in fast allen kristallinen Urgesteinen, wie Gneis und insbesondere Granit, einstellt, bisweilen Gänge bildend, wie in Norwegen bei Christiania, aber auch in metamorphen Kalken, sowie auf Zinnerzgangen, sich vorfindet. Die Verwitterung dieser Gesteine läßt das Phosphat in den Wald- und Ackerboden gelangen. Wohl sekundär durch Zersetzung von Apatit oder aus Vogelexkrementen ist der dichte, feinfaserige bis erdige Phosphorit entstanden.

Die Fundorte von Phosphaten erstrecken sich über die ganze Erde, besonders bevorzugt sind Nordamerika, Nordafrika und eine Anzahl kleinerer Inseln in Westindien und im Stillen Ozean. Auch Europa besitzt eine große Anzahl von Phosphatlagerstätten, doch sind diese von keinem wesentlichen Einfluß auf den Weltmarkt

In Deutschland findet sich Phosphorit besonders im Lahntal in Klüften von devonischen Kalken. Im nördlichen Vorlande des Harzes, bei Harzburg, kommen Phosphatknohlen vor mit 28 Proz. phosphorsaurem Kalk in Ablagerungen der Kreideformation. Die Phosphoritknohlen des Helmstedter Lagers

mit etwa 35 Proz. Calciumphosphat stammen aus dem Tertiär. Auch am Südufer der Ostsee zieht sich eine Zone phosphorhaltender jüngerer Formationen hin.

Reiche Phosphoritlager fanden sich in der spanischen Provinz Estremadura, die aber jetzt schon stark erschöpft sind.

Einen ganz bedeutenden Vorrat an hochwertigem Calciumphosphat besitzen manche Inseln des Indischen Ozeans und der Südsee. Diese Inselphosphate sind meist recht jungen, höchstens tertiären Alters, oft auch neuzeitlich. Sie stammen, wie vielleicht alle Phosphoritlager jüngerer Datums, aus tierischen Exkrementen, zumal denen der das Meer bewohnenden Vögel. Diese scheiden als Eiweißabbauprodukt harnsaure Salze ab, gemengt mit den Skeletteilen der Fische, die überwiegend aus Calciumphosphat bestehen. Dieses Gemisch: der Guano, ist als Stickstoff- und Phosphordünger schon seit längerer Zeit bekannt.

Der Übergang der neuzeitlichen Guanolager zu den phosphatisierten Guanos und eigentlichen Inselphosphaten ist dadurch charakterisiert, daß mit der Abnahme der organischen Substanz und damit auch des Stickstoffgehaltes eine Anreicherung des Phosphates stattgefunden hat. Dieser Vorgang ist eine Folge der Verwitterung bzw. Verwesung, durch welche die organischen Stoffe zu Kohlensäure und Ammoniak zersetzt werden, während das Calciumphosphat zurückbleibt.

Die ergiebigsten Phosphoritlager sind die von Florida, aus der Tertiärzeit stammend. Diese zu größeren Blöcken zertrümmerten Phosphate enthalten 77 bis 82 Proz. phosphorsauren Kalk und sind somit dem Gehalte nach wohl die besten bekannten Vorkommnisse.

Für Deutschland bilden außer den natürlich vorkommenden Phosphaten die Nebenprodukte der Eisenindustrie eine wichtige Quelle zur Gewinnung von hochwertigem, vierbasisch phosphorsurem Calcium, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_9$, nämlich der Thomasschlacke. Wo immer phosphathaltige Eisenerze im Hochofen verarbeitet werden, geht der gesamte Phosphor in das Roheisen über und erscheint bei dem zu Stahl oder Schmiedeeisen führenden Bessemer-Thomasprozeß in der Thomasschlacke wieder. Neuerdings werden sogar absichtlich der Beschickung des Hochofens direkt nicht verwertbare geringwertige Phosphate zugesetzt, um den Phosphor in Gestalt von Thomasschlacke anzureichern.

Die Bedeutung des Phosphors für die Tierwelt erhellt aus dem Hinweis, daß die Knochen und die Zähne größtenteils aus tertiärem Calciumphosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, bestehen und daß Eiweißstoffe vom Typus des Caseins, sowie das den Fettstoffen verwandte Lecithin organisch gebundene Phosphorsäure enthalten. — Auch die höheren Pflanzen bedürfen zum Aufbau ihres Eiweißes, zumal in den Samen, der Phosphorsäure, weshalb Phosphate bei der künstlichen Düngung eine wichtige Rolle spielen (siehe bei Superphosphat unter Phosphaten).

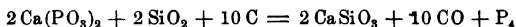
Allgemein muß die Oberfläche unserer Erde an erreichbaren Phosphaten verarmen, weil mit den Skeletten der meerbewohnenden Wirbeltiere fortdauernd große Mengen von Calciumphosphat in den Tiefen der Ozeane versinken (V. M. Goldschmidt).

Darstellung von Phosphor. Diese gelang zuerst dem Alchemisten Brand in Hamburg 1669, als er einen Liquor darstellen wollte, der Silber in Gold verwandeln könnte. Er dampfte Harn zur Trockne und

glühte diesen Rückstand unter Luftabschluß, wobei aus dem Phosphorsalz des Harns, $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, zunächst Metaphosphat, PO_3Na , und aus diesem durch die reduzierende Wirkung der verkohlten organischen Stoffe freier Phosphor entstand.

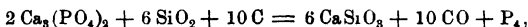
Zunächst blieb der Phosphor ein Kuriosum, das als Phosphorus mirabilis wegen seines Leuchtens angestaunt und zu außerordentlich hohen Preisen gekauft wurde. Erst nachdem Marggraf 1757 die Phosphorsäure entdeckt und Scheele 1769 ihr Vorkommen in den Knochen aufgefunden hatte, stellte man den Phosphor aus Knochenasche, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, in größeren Mengen dar.

Hierzu entzog man dieser zunächst einen Teil des Kalkes mittels Schwefelsäure, dampfte das lösliche primäre Calciumphosphat, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, ein, führte dieses durch Gluhen in Metaphosphat über und reduzierte dann mit Kohle in tönernen Retorten bei heller Glut. Nach der Gleichung $3\text{Ca}(\text{PO}_3)_2 + 10\text{C} = \text{P}_4 + \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 10\text{CO}$ entweichen $\frac{2}{3}$ des Phosphors als Dampf, der unter Wasser kondensiert wird, während $\frac{1}{3}$ als tertiäres Phosphat zurückbleibt. Um auch dieses zu zersetzen, fugte man Quarzsand zu, so daß nach der weiteren Gleichung



fast aller Phosphor (bis auf etwa 8 Proz.) ausgetrieben wurde.

Neuerdings stellt die Fabrik Griesheim-Elektron in Bitterfeld direkt aus tertiärem Phosphat den Phosphor dar:



wobei die hierfür erforderliche hohe Temperatur durch innere Heizung mittels eines elektrischen Flammenbogens erfolgt. Der Ofen besteht aus einem mit Schamotte ausgefütterten Eisenblockzylinder mit oberem Abzug für die Gase, oberer Öffnung zum Nachfüllen des Gemisches von Phosphat, Sand und Kohle, sowie unterer Öffnung zum Ablassen des geschmolzenen Silikats.

Als Vorlesungsversuch kann man nach Hempel dieses Verfahren so ausführen, daß man einen senkrecht gestellten gewöhnlichen Gasglühlichtzylinder oben und unten mit Messingkappen verschließt. In jede dieser Kappen wird ein metallenes Röhrchen und eine Hülse zur Durchföhrung der als Elektroden dienenden Kohlenstifte eingelötet. Die untere weite Kohlenelektrode wird an der Spitze ausgehöhlt und hier hinein das Gemisch aus 5 Tln. Knochenasche, 1,5 Tln. Holzkohle und 3 Tln. Quarzsand gebracht. Dann wird der Apparat mit Wasserstoff gefüllt und dieser an dem oberen Röhrchen angezündet. Sobald man den Lichtbogen einschaltet, färbt sich die anfangs farblose Wasserstoffflamme durch den Phosphordampf grün, dann beschlägt sich die Wand des Zylinders mit rotem Phosphor.

Durch das elektrothermische Verfahren wird zunächst ein kontinuierlicher Betrieb ermöglicht, sodann wird die früher erforderliche Schwefelsäure erspart, und schließlich erhält man den Phosphor frei von Arsen, das früher mit der rohen Schwefelsäure eingeschleppt wurde, so daß diese älteren Phosphorpräparate meist gegen 2 Proz. Arsen enthielten.

Die gesamte Phosphorproduktion betrug 1910 gegen 5000 t mit einem durchschnittlichen Preis von $3\frac{1}{2}$ M pro 1 kg.

Zur Darstellung von Phosphor für Demonstrationszwecke mischt man Natriummetaphosphat, wie es durch Schmelzen von Phosphorsalz ($\text{PO}_4\text{HNaNH}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$) im Platintiegel erhalten wird, mit der Hälfte seines Gewichts Aluminiumfelle und der dreifachen Menge Quarzsand, füllt das Gemisch locker in ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glas, schiebt von beiden Enden aus Asbestpfropfen ein und leitet trockenen Wasserstoff hindurch. Erhitzt man nun mit einem Teclubrenner von außen, so tritt lebhafte Reaktion ein, bei der das Aluminium dem Metaphosphat den Sauerstoff entzieht, so daß der Phosphor abdestilliert und in einer mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen werden kann.

Zur Reinigung im großen wird der in den Vorlagen unter Wasser aufgesammelte Phosphor nochmals aus eisernen Retorten destilliert, unter Wasser geschmolzen, mit Kaliumdichromatlösung und verdünnter Schwefelsäure entfärbt und in Stangenform gegossen.

Dieser sogenannte weiße oder farblose Phosphor ist vollkommen durchsichtig. Er läßt sich bei Zimmertemperatur ähnlich wie Wachs zerschneiden, doch darf man dies nur unter Wasser vornehmen, weil durch die Erwärmung leicht Entzündung erfolgt. Die kristalline Struktur läßt sich leicht erkennen an der Bruchfläche einer unter kaltem Wasser zerbrochenen Stange.

Schön ausgebildete Kristalle des regulären Systems, meistens Rhombendodekaeder, erhält man beim Eindunsten der Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff. Sehr flächenreiche, diamantglänzende Kriställchen entstehen bei langsamem Sublimieren in evakuierten Röhren unter Lichtabschluß. Bei längerer Belichtung geht der Phosphor oberflächlich in eine rote Form über.

Der Schmelzpunkt des farblosen Phosphors liegt bei $+44,1^\circ$, der Siedepunkt bei 287° ; doch verdampft er schon bei gewöhnlicher Temperatur merklich, wie dies der Geruch und die Dämpfe zeigen, die man im Dunkeln leuchtend von der Oberfläche aufsteigen sieht.

Mit Wasserdampf ist er bei 100° so leicht zu verflüchtigen, daß man ihn auf diese Weise zur Reinigung destillieren kann (Noelting), wobei man zweckmäßig den Luftzutritt durch eingeleitete Kohlensäure abschließt.

Die Dampfdichte des Phosphordampfes wurde von Troost und Deville bei 500 bis 1000° entsprechend der Formel P_4 für die Phosphormoleküle gefunden. Nach V. Meyer und H. Biltz erfolgt bei 1500° eine beträchtliche Abnahme der Dampfdichte, woraus auf den Zerfall in einfachere Moleküle zu schließen ist. A. Stock bestimmte die Dampfdichte des Phosphors in einem Quarzmembranmanometer und wies nach, daß die Dissoziation lediglich nach der Gleichung $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2$ erfolgt, indem bei 800° nur 1 Proz. P_4 -Moleküle zerfallen sind, bei 1200° aber schon mehr als die Hälfte.

In Wasser ist der farblose Phosphor nur spurenweise löslich, auch in Alkohol, Glycerin, Eisessig nur wenig. Sehr viel mehr lösen Äther, Benzol, Terpentinöl und fette Öle, wie z. B. Lebertran. Sehr leicht

lösen Chlorschwefel, Phosphortrichlorid, Phosphortribromid und Schwefelkohlenstoff. Von diesem letzteren vermag 1 Tl. bis zu 18 Tle. Phosphor zu lösen. Auch in diesen Lösungen finden sich wie im Dampfzustande (bei nicht zu hohen Temperaturen) ausschließlich P_4 -Moleküle.

An der Luft entzündet sich der Phosphor schon bei 60° und verbrennt mit gelblichweißer, hellleuchtender Flamme zu Phosphorperoxyd, wobei nach der Gleichung.

$2P + 5O = P_2O_5 \text{ (fest)} + 360 \text{ Cal}$
für 1 kg Phosphor 5800 Cal. frei werden.

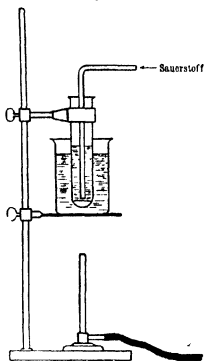
Weil der noch nicht verbrannte Phosphor hierbei zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt, haften die abspritzenden Teilchen an der Haut und erzeugen weiterbrennend tiefgehende, sehr gefährliche Brandwunden.

Die auffallend leichte Entzündlichkeit des Phosphors zeigt man am besten in der Weise, daß man einige Tropfen der Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Fließpapier an der Luft verdunsten läßt. Hierbei scheidet sich der Phosphor in so feiner Verteilung ab, daß infolge der Oberflächenvergrößerung die an der Luft einsetzende Oxydation die Temperatur bis zur Entzündung emporreibt und die betropften Stellen des Papiers hell aufflammen.

Wegen des tiefliegenden Entzündungspunktes und wegen der sehr hohen Verbrennungswärme vermag der Phosphor auch in Umgebung mit heißem Wasser noch zu brennen, wenn in der hier abgebildeten Zusammenstellung (Fig. 57) durch das Glasrohr Sauerstoff zu Phosphor,

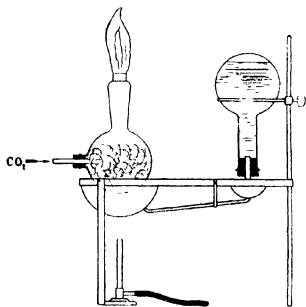
der sich am Boden des mit Wasser auf die Hälfte vollgefulnten Reagierrohrs befindet, geleitet wird. Sobald durch die Flamme des Brenners die Temperatur des den Phosphor bedeckenden Wassers über 60° gelangt, brennen die vom Sauerstoffstrom umhergewirbelten Phosphortropfchen unter dem Wasser mit lebhafter Lichterscheinung, aber nur

Fig. 57



Verbrennung von Phosphor unter Wasser durch Sauerstoff

Fig. 58.



Kühle Phosphorflamme

da, wo sie von den Sauerstoffbläschen berührt werden. Auf der Oxydation des farblosen Phosphors schon unterhalb des Entzündungspunktes beruht das Leuchten des Phosphors, von dem er auch seinen Namen $\varphi\omega\sigma\phi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ = Lichtträger erhalten hat.

Dieses Leuchten ohne augenfällige Verbrennung erregte schon bei der Entdeckung des Phosphors von Brand (1669) allgemeines Aufsehen. Die leuchtenden „Wunderpilulen“ wurden als Kuriosität an den Höfen der damaligen Fürsten vorgeführt und erzielten außerordentlich hohe Preise. Noch im Jahre 1730 wurde eine Unze = 29,82 g mit 16 Dukaten bezahlt.

Um dieses „phosphoreszierende“ Leuchten zu zeigen, bedeckt man in einer weithalsigen Pulverflasche einige Stücke farblosen Phosphors teilweise mit Wasser, so daß die Luft zu dem vom feuchten Phosphor ausgehenden Nebel zutreten kann, dieser selbst aber vor der Entzündung durch die kühlende Wirkung des Wassers geschützt ist. Im Dunkeln sieht man dann über den Stücken einen schwach bläulich leuchtenden Nebel, der beim Hineinhauchen in die Flasche in wallende Bewegung gerät.

Noch deutlicher sichtbar wird dieses Leuchten, wenn man mit einer von feuchtem Tuch umwickelten Phosphorstange auf eine Tafel schreibt und diese im Dunkeln mit einem Tuch leicht überstreicht. Gefährloser als der Phosphor selbst läßt sich hierfür eine Mischung von Phosphor und Stearin verwenden, die man durch Zusammenschmelzen unter Wasser darstellt.

Am allerdeutlichsten zeigt sich das Leuchten des farblosen Phosphors in der kühlen Flamme von Smithells (Fig. 58, s. v. S.).

Man bringt in den Rundkolben Glaswolle und einige kleine Teilchen Phosphor, erhitzt auf dem Wasserbad und leitet einen Kohlendioxydstrom von gewöhnlicher Temperatur seitwärts unter die Glaswolle; die Kohlensäure nimmt den Phosphordampf mit sich, und man sieht aus der Öffnung des Kolbens eine große, fahle, flammenähnliche Erscheinung hervortreten. Diese ist so kühl, daß man die Hand hineinhalten kann, ohne mehr als die vom Kolben ausgehende Wärme zu verspüren.

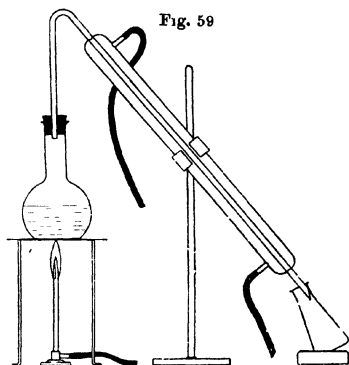
Merkwürdigerweise hört das Leuchten des Phosphors auf, wenn man reinen Sauerstoff von Atmosphärendruck zutreten läßt. Verdünnt man aber den Sauerstoff, indem man den Druck verkleinert oder ihn mit indifferenten Gasen, wie Stickstoff, mischt, so tritt das Leuchten bei einem bestimmten Teildruck des Sauerstoffs (am stärksten bei 5 Proz. O_2) wieder auf. Viele Dämpfe, wie solche von Alkohol, Äther, Campher, Naphthalin, Terpentinöl, ferner Schwefelwasserstoff, Äthylen, Acetylen und ganz besonders Jodbenzol, schwächen oder unterdrücken das Leuchten.

Zweifelloos stammt die Lichtenergie hier aus der chemischen Energie, welche bei der langsamen Oxydation frei wird, aber nicht wie sonst in Wärme und damit schließlich indirekt in strahlende Energie übergeht, sondern teilweise direkt in sichtbaren Lichtstrahlen sich äußert. Es

liegt hier ein besonders charakteristischer Fall von „Chemolumineszenz“ vor. Die allen festen oder flüssigen Stoffen und in geringerem Maße auch allen Gasen zukommende Eigenschaft, bei hoher Temperatur zu leuchten, nennt man Thermolumineszenz, weil hier die Energie der Wärme strahlend auftritt.

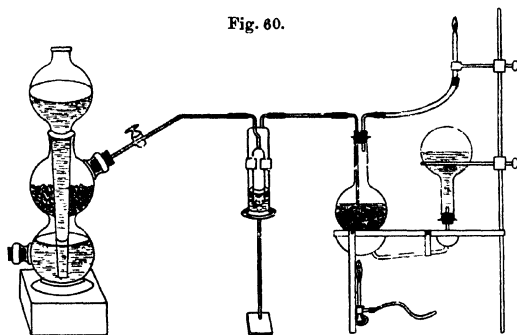
Naheres über den Vorgang siehe bei Phosphortrioxyd.

Der farblose Phosphor ist ein sehr starkes Gift und tötet in einer Menge von 0,1 g einen erwachsenen Menschen. Er wird vom Magen aus resorbiert und bewirkt durch Fettbildung in der Leber, dem Herzen und den Nieren schwere Funktionsstörungen. Als Gegenmittel gibt man 1 bis 3 g Kupfervitriol in $\frac{1}{2}$ Liter Wasser, weil dadurch der Phosphor teils oxydiert, teils als schwarzes Phosphorkupfer gebunden wird. Langanhaltendes Einatmen verdünnter Phosphordämpfe, wie dies in Zündhölzchenfabriken früher nicht vermieden werden konnte, erzeugt eine



Nachweis von giftigem Phosphor nach Mitscherlich

Fig. 60.



Nachweis von giftigem Phosphor nach Dusait

als Phosphornekrose bekannte Zerstörung des Kiefern und der Zähne. Als Phosphorlatwerge wurde ein Brei aus mit Fett gerostetem Mehl mit 1 Proz. Phosphor zum Vertilgen der Ratten und Mäuse gebraucht.

Nachweis des farblosen Phosphors. Nach dem Verfahren von Mitscherlich leitet man, wie die Fig. 59 erläutert, die aus einem Kochkolben entwickelten Wasserdämpfe durch ein Kühltrohr und beobachtet

im Dunkeln, ob innerhalb der Abkühlungszone Leuchten auftritt. Enthielt die im Kochkolben mit dem Wasser eingefüllte Substanz farblosen Phosphor, so wird dieser mit den Wasserdämpfen verflüchtigt und an den kühleren Stellen wieder ausgeschieden. Die aus dem unteren Ende des Kühlrohres eindringende Luft bringt den Phosphor zum Leuchten. Da aber das Sieden des Wassers nicht ganz gleichmäßig erfolgt, verschiebt sich die leuchtende Stelle, sie rückt bei lebhaftem Sieden mehr gegen das untere Ende des Kühlers und weicht beim Abkühlen gegen den Kochkolben hin zurück. — Der von Dusart herrührende Nachweis des giftigen Phosphors beruht auf der intensiv grünen Färbung, die dieser dem Innern einer Wasserstoffflamme erteilt (Fig. 60, s. v. S.).

Die zu prüfende Substanz, wie z. B. der Magen- und Darminhalt des Vergifteten, wird in einem Rundkolben mit Wasser gemengt, auf einem Wasserbade erhitzt und mit zugeleitetem Wasserstoff aufgerührt. Sobald die Luft verdrängt ist, zündet man den Wasserstoff am Brenner (am besten einem oben platinirten Metallrohr) an. Sind auch nur wenige Milligramme farbloser Phosphor zugegen, so zeigt sich im Innern der bläulichen Wasserstoffflamme eine grüne Spitze. Dieses grüne, dem Phosphor eigentümliche Licht wird noch deutlicher, wenn man die Flamme mit einem weiten Glasrohr überdeckt oder sie an einem Porzellanschälchen teilweise unterdrückt.

Roter Phosphor.

Der Phosphor kommt außer in der weißen auch in einer zweiten rot- bis violettgefärbten Modifikation vor. Sie ist die stabilere und bildet sich aus der weißen bei höherer Temperatur und unter dem Einfluß des Lichtes. Die physikalischen und die chemischen Eigenschaften des roten Phosphors sind in hohem Grade von den Bedingungen abhängig, unter denen die Umwandlung stattgefunden hat; doch sind alle roten Formen in Schwefelkohlenstoff unlöslich und ungiftig.

Den Übergang des farblosen Phosphors in ein rotes Produkt beobachtete Schrötter 1845, als er den Phosphor unter Luftabschluß längere Zeit auf 260° erhitzte. Im großen vollzieht man diese Umwandlung in geschlossenen, eisernen Kesseln durch Erhitzen des Phosphors auf 240° und später, wenn die mit der Umwandlung verbundene Wärmeentwicklung nachgelassen hat, bis auf 300°. Sehr beschleunigt wird dieser Vorgang durch Zugabe geringer Mengen Jod, wobei sich Phosphorjodür bildet, in dessen Lösung der weiße Phosphor augenblicklich unter Wärmeentwicklung (3,7 Cal. für 31 g Phosphor) in den roten übergeht. Das violettrote, glasige, spröde Produkt vom spez. Gew. 2,17 wird mit Wasser gemahlen und durch Behandeln mit Natronlauge oder Schwefelkohlenstoff vom farblosen Phosphor befreit.

Man hat früher diesen Phosphor als amorphen bezeichnet, doch findet man stets doppeltbrechende, also kristalline Teile darin, und je länger die Dauer des Erhitzens währte, um so ausgesprochener kristallisiert erscheint der violettrote Phosphor.

Hittorf erhielt diese kristallisierte Form in reinstem Zustande, indem er den Phosphor in einem geschlossenen Rohr in geschmolzenem Blei auflöste. Beim Erkalten erschienen gelbrote, durchsichtige, dünne, längliche Blättchen oder Rhomboeder von beinahe rechten Winkeln, die dem hexagonalen System angehören und das spez. Gew. 2,34 besitzen. Diesen hexagonalen Phosphor bezeichnet man bisweilen auch als metallischen Phosphor.

Diese Bezeichnung ist aber nach A. Stock unrichtig, denn dieser Hittorfsche Phosphor leitet den elektrischen Strom nicht. Nach G. Linck und nach A. Stock kristallisiert der Phosphor aus der Bleilösung im monoklinen System und hat die Dichte 2,316 bei 17°.

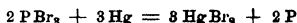
Der aus dem Schmelzfluß erhaltene rote Phosphor unterscheidet sich von dem weißen zunächst durch die Unlöslichkeit in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln, durch seine Härte = 3,5, chemische Indifferenz gegen Natronlauge sowie durch die hohe Entzündungstemperatur von 430 bis 440° für die reinsten Sorten (Stock) während die weniger reinen Handelsprodukte an der Luft bei 260° Feuer fangen. Der rote Phosphor schmilzt nicht (unter gewöhnlichem Druck), verdampft bei gewöhnlicher Temperatur nicht, leuchtet auch nicht im Dunkeln an der Luft und ist vollkommen ungiftig. Beim Erhitzen auf höhere Temperaturen, wie 600° unter Druck, schmelzen die Sorten des roten Phosphors zu einem Gemisch mehrerer Modifikationen, deren Erstarrungspunkt viel niedriger liegt als der Schmelzpunkt. Der Erstarrungs- und der Schmelzprozeß verlaufen nicht wie bei einheitlichen Substanzen, sondern wie bei Lösungen; man kann bei 550° lange Zeit hindurch in der sonst klaren Schmelze eine Ausscheidung von rotem Phosphor gewahren. Sicherlich befinden sich bei 600° verschiedene Phosphormodifikationen in leicht verschiebbarem Gleichgewicht (A. Stock).

Bei der Bildung von rotem Phosphor durch Belichtung mit spektral zerlegtem Licht beginnt nach A. Stock und H. Schrader die Wirksamkeit im mittleren Blau, erreicht ihr Maximum im Violett und nimmt im Ultraviolett ab. Diese photochemische Umwandlung findet auch noch bei -190° statt. Entfernt man den noch vorhandenen farblosen Phosphor durch Sublimation, so hinterbleiben gelbrote, moosartige Gebilde, die sich meist schon bei 130° an der Luft entzünden, wohl infolge der großen Oberflächenentwicklung.

Der hellrote Phosphor wird am bequemsten nach Schenck dargestellt, indem man eine 10proz. Lösung von farblosem Phosphor in Phosphortribromid 10 Stunden lang zum Sieden erhitzt, doch ist es außerordentlich schwer, das festgehaltene Lösungsmittel aus dem hellroten Produkte zu entfernen. Auskochen mit indifferenten Flüssigkeiten führt bei der voluminösen Beschaffenheit der Substanz nicht zum Ziele, dies gelingt nur durch Erhitzen auf höhere Temperaturen, wobei aber die chemischen und physikalischen Eigenschaften wesentlich geändert werden.

Sehr rein erhält man den hellroten Phosphor nach Ludwig Wolf durch Reduktion von Phosphortribromid mit metallischem Quecksilber. Man erhitzt im geschlossenen Rohre unter Schütteln längere Zeit auf 100° und steigert dann die Temperatur allmählich auf 170°. Nach dem Herauslösen des Quecksilberbromids mit Äther wird das Rohprodukt von 87 Proz. Phosphor-

gehalt nochmals mit dem gleichen Gewicht Phosphortribromid auf 220 bis 240° erhitzt, mit Äther gewaschen und im Vakuum durch Erhitzen von den letzten Spuren Quecksilberbromid befreit. Dieser Phosphor von 99,8 Proz. P ist mennige- bis zinnoberrot gefärbt, hat $D_{20}^{25} = 1,876$, färbt sich bei 250° vorübergehend braunschwarz, beim Erkalten wieder rot, ist unlöslich in Schwefelkohlenstoff und wird zum Unterschied von dem Schenckschen roten Phosphor durch Ammoniakwasser nicht gefärbt. Obwohl die Entzündungstemperatur erst bei ungefähr 800° liegt, oxydiert er sich langsam an feuchter Luft und wird von Laugen unter Phosphorwasserstoffentwicklung gelöst. In Gegenwart von Wasser werden Halogensilber, Halogenquecksilber, auch Kupfersulfat und Indigo reduziert. Die zur Bildung dieses Phosphors führende Reaktion:



verläuft überwiegend in diesem Sinne bei mittleren Temperaturen und hohem Druck, läßt sich aber nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang augenfällig umkehren bei hoher Temperatur und vermindertem Druck, wenn man diesen roten Phosphor mit Quecksilberbromid gemischt in einem rechtwinklig gebogenen Einschmelzrohr auf 240° erhitzt und das andere Rohrende auf -15° abkühlt. Als bald sammelt sich im gekühlten Teile Phosphortribromid an.

Interessant ist auch der folgende Versuch: Man erhitzt Quecksilber mit Phosphortribromid unter 60 mm Druck zum Sieden; es bildet sich kein roter Phosphor. Dieser tritt aber auf, wenn der Druck auf 760 mm steigt, und verschwindet wieder, wenn der Druck auf 30 mm sinkt.

Der hellrote Phosphor leuchtet an der Luft nicht, wohl aber, wenn man Ozon darüber leitet, und zwar mit hellem Glanze und viel größerer Intensität als der dunkler rote Handelsphosphor, bei welchem diese Erscheinung nur sehr schwach ist (Schenck).

Seine Reaktionsfähigkeit kommt am deutlichsten zum Ausdruck in seinem Verhalten gegen Alkalien. Er löst sich in Alkalilaugen unter stürmischer Entwicklung von nicht selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff, Wasserstoff und Bildung von Hypophosphiten auf.

Auch mit Oxydationsmitteln wie mit verdünnter Salpetersäure reagiert der hellrote Phosphor viel lebhafter als der gewöhnliche, dunkler rote Handelsphosphor. Er hält in seinem gesamten chemischen Verhalten die Mitte zwischen diesem und dem farblosen Phosphor.

Trotz seiner verhältnismäßig großen Reaktionsfähigkeit ist der hellrote Phosphor gleich dem dunkler roten vollständig ungiftig, weshalb er neuerdings als Ersatz des farblosen Phosphors bei der Herstellung von Zündhölzern dient, welche an jeder Reibfläche zünden sollen.

Der hellrote Phosphor ist nicht als eine wesensverschiedene Modifikation des dunkler roten Phosphors anzusprechen, indem die Unterschiede in Aussehen und Reaktionsfähigkeit nur durch den Verteilungszustand bedingt sind. Beide Stoffe stehen zueinander etwa in demselben Verhältnis wie gelbes und rotes Quecksilberoxyd.

Die Hauptmenge des Phosphors dient zur Herstellung der Zündhölzchen, durch die die Möglichkeit, nach Belieben Feuer hervorzurufen, gegenüber den früheren Zeiten so wesentlich verbessert wurde.

Zündmittel.

Seit ältesten Zeiten konnte der Mensch das Feuer erzeugen durch Reiben eines zugespitzten Stabes aus hartem Holz in einer kleinen Vertiefung welchen Holzes, wie wir diese Kunst noch heute bei wilden Völkerschaften vielfach antreffen. Da, wo Feuerstein und Eisenkies (Pyrit) häufiger waren, schlug man aus diesen Stoffen Funken, die auf teilweise verkohltem Weiden-

holz, Weidenschwamm oder sonst leicht entzündlichen Stoffen aufgefangen wurden und diese ins Glühen brachten. Durch geschickte Blasen konnte man aus dieser Glut an weichen Holzspänen oder getrocknetem Gras die Flamme entfachen. Die Völker, denen die Natur fertigen Schwefel darbot, wie die alten Etrusker, dann die Griechen und Römer, gebrauchten dieses schon bei 250° entflammbare Element, um auf kürzerem Wege aus der Glut die Flamme hervorzurufen. Als man den Stahl kennen lernte, ersetzte man durch diesen den schwerer zu erlangenden und wegen seiner Sprödigkeit wenig dauerhaften Pyrit, schlug also den Funken aus Stahl und Feuerstein und fing diesen in Zundschwamm auf, der später durch etwas Salpeter leichter entzündbar gemacht wurde. Die offene Flamme erzeugte man nach wie vor an teilweise verkohlter Pflanzenfaser (zumal Leinenstreifen) oder an Schwefelfäden.

Es ist bezeichnend für die Anspruchslosigkeit und infolge hiervon für die Rückständigkeit früherer Jahrhunderte in technischer Hinsicht, daß man diese Art der Feuererzeugung bis Anfang des 19. Jahrhunderts allgemein beibehielt, obwohl durch Reibung, Stoß und Schlag entzündbare Stoffe, darunter auch die Ende des 18. Jahrhunderts erfundenen phosphorhaltigen Turner Kerzen, schon bekannt waren. Auch für die Feueergewehre dienten Feuersteinschlösser noch bis 1820.

Zwar hatte Chancel in Paris 1812 die Tunkfeuerzeuge erfunden, die aus Holzchen bestanden, deren Ende mit Schwefel und zuoberst mit einem Köpfchen aus Kalumchlorat überzogen war. Man tunkte dieses Ende in ein Gefäß, das mit konzentrierter Schwefelsäure getränkten Asbest enthielt. Weil aber bei der explosionsartigen Entzündung des Schwefels durch das Chlordioxyd meistens Schwefelsäure verspritzte, erfreuten sich diese Tunkfeuerzeuge keiner besonderen Beliebtheit.

Das Feuerzeug von Doberseiner (1823) (siehe unter Wasserstoff) war für den allgemeinen Gebrauch zu unhandlich. 1832 kamen die ersten Reibzundhölzchen in den Handel, deren Spitze eine mit Leim verfestigte Mischung aus Kalumchlorat und Schwefelantimon enthielt. Zur Entzündung strich man diese Holzchen an Sandpapier. Wohl im selben Jahre wurden die an jeder Reibfläche zundbaren Phosphorzundhölzchen erfunden, aber sie wurden ihrer leichten Entzündbarkeit halber zunächst verboten und kamen erst im Jahre 1845 in den Handel. Diese Holzchen aus leicht brennbarem Espen-, Pappel- oder Lindenholz waren am oberen Ende mit Schwefel bestrichen und enthielten im Köpfchen 1 Proz. farblosen Phosphor mit sauerstoffabgebenden Stoffen, wie Salpeter oder Chlorat, und mit brennbaren Bindemitteln, wie Leim, Dextrin, Gummi arabicum, sowie mit farbenden Stoffen, wie Mennige oder Berliner Blau. Wegen der außerordentlich einfachen Handhabung fanden diese Streichholzer seit 1845 bald allgemeine Aufnahme, und es gelang nur mit Mühe, sie durch deutsches Reichsgesetz vom 10. Mai 1903 wieder abzuschaffen. Anlaß hierzu gab die Giftigkeit sowie die allzu leichte Entzündlichkeit der meist ohne irgendwelche Vorsicht aufbewahrten, z. B. lose in den Kleidern getragenen Hölzchen.

An ihre Stelle traten die schon früher als schwedische Zundholzer bekannten, von dem deutschen Chemiker Bottcher im Jahre 1848 erfundenen Sicherheitszundhölzer. Diese enthalten an Hölzchen keinen Schwefelüberzug, auch keinen Phosphor im Köpfchen, sondern nur eine Mischung aus Kalumchlorat und Schwefelantimon oder einem anderen brennbaren Sulfid mit so viel Bindemitteln, daß diese durch Reibung an indifferenten Flächen nur sehr schwer entzündet werden können. Erst durch Anstreichen an der mit rotem Phosphor, Eisenkies oder Schwefelantimon und Glaspulver überzogenen Reibfläche wird ein wenig Phosphor losgerieben, der mit dem Chlorat (siehe dort) Feuer fängt und so die Masse des Köpfchens zur Entzündung bringt. Um den Schwefelüberzug auf den Hölzchen zu vermeiden, wählt man sehr

weiches Erlen- oder Espenholz und erhöht dessen Entflammbarkeit durch Tränken mit etwas Paraffin.

Um die sich bald abbrauchende Reibfläche überflüssig zu machen, sucht man neuerdings wieder zu den älteren Hölzchen zurückzukehren, ersetzt aber den giftigen farblosen Phosphor durch den roten oder durch Schwefelphosphor.

Die Reichszündmasse, aus rotem Phosphor, Kaliumchlorat und Calciumplumbat nebst Bindemitteln bestehend, ist kaum giftig und bei hinreichend starker Reibung an jeder rauhen Fläche entzündlich.

Neuerdings kommt man auch wieder auf das alte Funkenfeuerzeug zurück, indem man Ceriumstahl gegen Stahl reibt und diese sehr heißen Funken auf salpetergetränkte Lunten oder auf Benzindampf springen läßt.

Verbindungen des Phosphors.

Nach seinem Atomgewicht (siehe periodisches System der Elemente) gehört der Phosphor in die Stickstoffgruppe; er ist das nächste Homologe des Stickstoffs. Demgemäß tritt er dreiwertig und fünfwertig auf, wie dies aus den Molekularformeln von Phosphorwasserstoff, $\text{P}\equiv\text{H}_3$, von Phosphortrichlorid, $\text{P}\equiv\text{Cl}_3$, und Phosphorpentachlorid, $\text{P}\equiv\text{Cl}_5$, sowie aus der Phosphorsäure, PO_4H_3 , und ihren Salzen hervorgeht.

Der Phosphorwasserstoff, PH_3 , auch Phosphin genannt, vom Siedep. — $87,4^\circ$ und dem Schmelzp. — 133° , entsteht völlig rein aus dem Jodphosphonium durch Zersetzung mit Alkalien.

Dieses Jodphosphonium, PH_4J , wird nach A. v. Baeyer dargestellt, indem man zu einer Lösung von 100 g farblosem Phosphor in demselben Gewicht Schwefelkohlenstoff allmählich und unter Kühlung 175 g Jod gibt und dann nach Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs in einem trockenen Kohlendioxydstrom 50 bis 100 g Wasser zutropfen läßt. Unter heftiger Reaktion wird ein Teil des Phosphors zu phosphoriger Säure oxydiert, ein anderer zum Phosphorwasserstoff reduziert, der aber, mit dem aus dem Jod entstandenen Jodwasserstoff als Phosphoniumjodid, PH_4J , verbunden, sublimiert und durch Erwärmen völlig aus dem Gefäß getrieben wird. Am zweckmäßigsten nimmt man diese Darstellung in einer tubulierten Retorte vor und läßt diese in einem 1,5 m langen und 2 cm weiten Glasrohr enden. Hier setzt sich das Jodphosphonium als farblose Kristallmasse an, die bei 80° mit 1 Atm. Dampfdruck sublimiert, ohne zu schmelzen. Die bei vorsichtigem Sublimieren erhaltenen sehr schön wasserhellen und gut ausgebildeten Kristalle gehören dem tetragonalen System an.

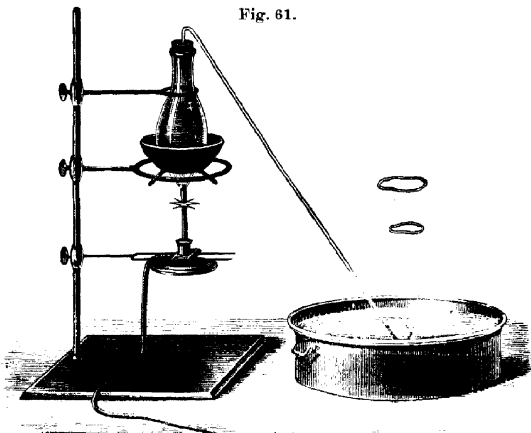
Das analoge Chlorphosphonium, PH_4Cl , vom Sublimationsp. — 28° (bei 1 Atm.), und das Bromphosphonium, PH_4Br , vom Sublimationsp. + 30° (bei 1 Atm.), entstehen aus Phosphorwasserstoff und dem betreffenden Halogenwasserstoff bei niedriger Temperatur, zerfallen aber beim Verdampfen vollständig in diese Komponenten, desgleichen bei der Einwirkung von Wasser. Auch das Jodphosphonium wird durch Wasser und vollständiger durch Alkalien unter Entwicklung von Phosphorwasserstoff gespalten.

Der Phosphorwasserstoff, PH_3 , ist ein Gas von unangenehmem, an faulende Fische erinnerndem Geruch und sehr giftigen Eigenschaften, das sich an der Luft bei etwa 150° entzündet und mit glänzender Lichterscheinung zu Phosphorsäure verbrennt. Ist das Gas absolut trocken, so entzündet es sich öfters spontan an der Luft. Während ein nicht völlig trockenes Gemisch von Phosphin mit Sauerstoffgas unter Atmosphärendruck nur sehr langsam reagiert, tritt Entzündung ein, sobald man den Druck vermindert. Anscheinend gibt es, wie für den farblosen Phosphor, so auch für den Phosphorwasserstoff eine Oxydationsgrenze. Immerhin können auch solche Gemische explodieren, wenn man das absperrende Quecksilber schüttelt.

Obwohl das Phosphin, PH_3 , nach seiner Formel wie auch nach seiner Bildungswärme: $\text{P fest} + 3\text{H} = \text{PH}_3 + 11,6 \text{ Cal.}$ als Analogon des Ammoniaks, NH_3 , zu betrachten ist, unterscheidet es sich von diesem nicht nur durch die leichte Entzündbarkeit, sondern auch durch seine geringe Löslichkeit in Wasser: 1 Vol. Wasser absorbiert bei gewöhnlicher Temperatur nur 0,112 Vol. des Gases, sowie besonders durch die oben erwähnte Unbeständigkeit seiner formal den Ammoniumsalzen, z. B. dem Salmiak, entsprechenden Verbindungen. Die basische Natur des Phosphins ist offenbar äußerst gering; dagegen macht sich schon eine schwach saure Natur insofern bemerklich, als das Phosphin Kupfer-, Silber- und Quecksilbersalze unter Bildung von Phosphiden fällt. Auch Anlagerungsverbindungen sind bekannt, wie z. B. $\text{CuCl} \cdot \text{PH}_3$.

In unreinem Zustande, nämlich gemengt mit dem flüssigen Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , tritt das Phosphin auf bei der Zersetzung von Phosphorcalcium oder Phosphormagnesium mit Wasser sowie beim Kochen von farblosem Phosphor mit Kalilauge oder Barytwasser.

Fig. 61.



Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoffgas.

Der flüssige Phosphorwasserstoff, P_2H_4 , wird aus dem Gasgemisch durch Abkühlung auf 0° kondensiert; er bildet eine wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit, welche die Glaswände nicht benetzt, in Wasser untersinkt, ohne sich darin zu lösen. Er siedet bei $+58^\circ$ unter 735 mm, zerfällt aber in der Wärme wie besonders auch im Lichte und namentlich in Berührung mit starker Salzsäure in Phosphin, PH_3 , und den festen Phosphorwasserstoff, P_4H_2 (vielleicht P_{12}H_6).

Der flüssige Phosphorwasserstoff ist an der Luft selbstentzündlich und überträgt diese Eigenschaft auch auf seine Gemische mit dem Phosphin. So kommt es, daß der rohe Phosphorwasserstoff an der Luft sofort Feuer fängt, was man in den folgenden Versuchen vorführen kann.

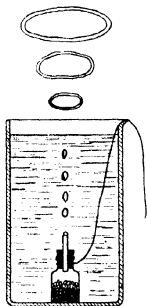
Man füllt ein etwa 100 cem fassendes Kölbchen zu $\frac{3}{4}$ mit 60proz. Kalilauge, bringt ein paar Stückchen farblosen Phosphor hinzu und erwärmt im Sandbade. Als bald entweicht durch das vorgelegte Wasser der rohe Phosphorwasserstoff in Blasen, die an der Luft Feuer fangen und zu weißen Rauchringeln von Phosphorsäurenebel verbrennen (Fig. 61).

Ersetzt man die wässerige Kalilauge durch eine alkoholische, so entweicht das nicht selbstentzündliche Phosphin.

Wirft man Stücke von Phosphorcalcium, CaP , durch Glühen von Kalk in Phosphordampf neben Ca_3P_2 und $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_7$ erhalten, in ein mit Wasser gefülltes Kelchglas, so treten gleichfalls selbstentzündliche Blasen von Phosphorwasserstoff hervor, während rauchende Salzsäure nicht selbstentzündliches Phosphin liefert, weil sie den flüssigen, selbstentzündlichen Phosphorwasserstoff in PH_3 und P_4H_2 spaltet.

Am bequemsten und wirkungsvollsten läßt sich nach K. A. Hofmann der selbstentzündliche Phosphorwasserstoff vorführen (Fig. 62), indem man in ein Pulverfläschchen Bleischrote und darüber Stückchen Phosphorcalcium gibt, das Fläschchen durch einen Korkstopfen mit Glasrohr von 3 bis 5 mm Weite verschließt und mittels einer Schnur auf den Boden eines großen, 20 bis 25 cm hoch mit Wasser gefüllten Glasgefäßes hinabläßt. Hat man vorher in das Fläschchen einige Tropfen Äther gegeben und mit der Hand erwärmt, so wird infolge der Kontraktion unter Wasser etwas Wasser eingesaugt, und es entweichen Blasen von Phosphorwasserstoff, die an der Oberfläche des

Fig. 62.



Vorführung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff.

Wassers sich entzünden. Weil die Gasentwicklung den Wasserzutritt durch das Röhrchen zunächst verwehrt und erst dann wieder freigibt, wenn das Gas teilweise entwichen ist, tritt das Wasser nur pausenweise hinzu, und somit reguliert sich die Gasentwicklung selbsttätig in einem Tempo, das von der Weite des Glasröhrchens abhängt. Man kann so diese Erscheinung stundenlang fortführen, ohne die Füllung des Gläschens zu erneuern.

Man hat früher geglaubt, daß beim Faulen phosphorhaltiger Stoffe, so namentlich beim Faulen der Fische in Sumpfen, sich Phosphorwasserstoff entwickeln könne und hierdurch die zweifelhafte Existenz von Irrlichtern zu stützen versucht; doch erscheint eine solche Bildungsweise von Phosphorwasserstoff ausgeschlossen. Wenn es wirklich Irrlichter geben sollte, sind diese Erscheinungen entweder elektrischer Natur, wie die Sankt-Elmsfeuer, oder es handelt sich um bislang unbekannte anderweitige Vorgänge in der über den Sumpfen lagernden feuchten Luft.

Von sonstigen Bildungsweisen des Phosphorwasserstoffs sind hier noch zu erwähnen die Zersetzung von Phosphoraluminium durch Wasser, die Auflösung von Phosphorkupfer in Cyankaliumlösung und besonders die Spaltung von Magnesiumphosphid, Mg_3P_2 , durch Wasser.

Dieses Magnesiumphosphid entsteht immer, wenn phosphathaltige Stoffe mit überschüssiger Magnesiumfeile erhitzt werden; bei reinem Calciumphosphat, $\text{Ca}_3\text{P}_2\text{O}_8$, verläuft die Reaktion so heftig, daß man sie durch Verdünnung mit dem doppelten Gewicht Magnesiumoxyd mäßigen muß.

Der feste Phosphorwasserstoff, P_4H_2 oder P_{12}H_6 , wurde von R. Schenck und dann von A. Stock näher untersucht. Er entsteht, wie erwähnt, aus dem flüssigen beim Erwärmen oder im Lichte sowie in Berührung mit starker Salzsäure oder festem Calciumchlorid neben Phosphin. Er ist eine gelbflockige Substanz, schwerer als Wasser, unlöslich in Wasser und Alkohol. Nach der Gefrierpunkterniedrigung in geschmolzenem Phosphor erscheint die kompliziertere Formel P_{12}H_6 gerechtfertigt. Der Entzündungspunkt liegt bei 200° . Mit Kaliumchlorat oder Kupferoxyd erhitzt, verpufft er heftig.

Dieser feste Phosphorwasserstoff hat deutlich saure Eigenschaften, denn er bildet mit Ammoniak oder Piperidin Verbindungen, wie $\text{P}_{12}\text{H}_6(\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N})_3$, von dunkler Farbe. In alkoholisch wässerigen Alkalilaugen, in Mischungen

von verdünnten Alkaliläugen mit Aceton löst er sich mit tiefroter Farbe zu Polyphosphiden. Diese entstehen auch bei der Einwirkung der genannten Agenzien auf fein verteilten weißen oder hellroten Phosphor neben Hypophosphiten, Wasserstoff und Phosphin. Da der feste Phosphorwasserstoff nur eine schwache Säure ist, werden diese Polyphosphide schon durch Wasser wieder gespalten. Verdünnt man die roten Lösungen mit Wasser, so erhält man einen schleimigen Niederschlag, der mit Wasser kolloide, gelbgefärbte Lösungen bildet. Durch Säuren wird ein Gemisch von festem Phosphorwasserstoff mit fein verteiltem hellroten Phosphor gefällt. Durch Erhitzen von $P_{12}H_6$ entsteht weiterhin das orangegelbe P_4H_2 .

Allgemeine Bemerkung zur Namengebung.

Treten Elemente, wie z. B. der Phosphor, in verschiedenen, der Wertigkeit nach scharf definierten Verbindungsstufen auf, so empfiehlt es sich, nach dem Vorschlag von A. Stock dem Elementnamen die Wertigkeit zahlenmäßig anzuschließen, wodurch die Zusammengehörigkeit verschiedener Verbindungen derselben Wertigkeitsstufe des betrachteten Elementes hervorgehoben wird. Für den Anfänger bietet dies einen sicheren Anhaltspunkt beim Formulieren chemischer Umsetzungen. Auch wird die herkömmliche Bezeichnungsweise verdeutscht und oft merklich vereinfacht, wie der Vergleich von Phosphor(3)-Chlorid, sprich Phosphordrei-Chlorid, mit Phosphortrichlorid oder von Phosphor(5)-Chlorid mit Phosphorpentachlorid lehrt.

Großere Bedeutung als für die Nichtmetalle erlangt diese Schreib- und Benennungsweise für die Chemie der Metalle, wie sich dort zeigen wird.

Verbindungen von Phosphor mit den Halogenen.

Phosphor(3)-Chlorid, Phosphortrichlorid, PCl_3 , vom Siedepunkt $+76^\circ$ und einem Erstarrungspunkt -112° , dem spez. Gew. 1,575 bei 0° wird dargestellt, indem man farblosen Phosphor in einer mit trockenem Kohlendioxyd gefüllten Retorte auf dem Wasserbad schmilzt und trockenes Chlor darüberleitet. Die Reaktionswärme nach der Gleichung: $P + 3 Cl = PCl_3 + 76 \text{ Cal.}$ ist so bedeutend, daß das gebildete Phosphortrichlorid ohne äußere Erwärmung abdestilliert. Zur Beseitigung von mitentstandenen Pentachlorid wird nochmals über Phosphor rektifiziert.

Nach der Dampfdichte ist das Molekulargewicht zu PCl_3 bestimmt und damit die Dreiwertigkeit des Phosphors in dieser Verbindung festgestellt worden.

Das Phosphortrichlorid ist eine wasserhelle, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit von sehr stark zu Tränen reizendem Geruch, die sich nur in sauerstofffreien Lösungsmitteln unzersetzt auflöst, mit Wasser aber in Chlorwasserstoff und phosphorige Säure zerfällt nach der Gleichung $PCl_3 + 3 H_2O = PO_3H_3 + 3 HCl + 64 \text{ Cal.}$ Zur Darstellung von phosphoriger Säure auf diesem Wege nimmt man zur Mäßigung der Reaktion die Zersetzung nicht mit reinem Wasser, sondern

mit rauchender Salzsäure vor. Hydroxylhaltige organische Stoffe, wie z. B. Säuren, werden vom Phosphortrichlorid in Chloride übergeführt.

Jodwasserstoff gibt Chlorwasserstoff und Jodphosphor entsprechend den verschiedenen Affinitäten von Chlor und Jod gegen Wasserstoff bzw. Phosphor.

Da nach Bindung von drei Chloratomen die Sättigung des Phosphoratoms noch nicht erreicht ist, lagert das Trichlorid viele nur teilweise gesättigte Moleküle an und bildet damit Verbindungen, wie $\text{PCl}_3(\text{NH}_3)_5$; $\text{PtCl}_4 \cdot \text{PCl}_3$; $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$, welche letztere mit Alkoholen Platin-Phosphorsäureester liefern.

Molekularer Sauerstoff wird nur langsam aufgenommen, schnell aber Ozon oder der Sauerstoff aus Chlorat, wobei das Phosphoroxychlorid, POCl_3 , entsteht. Gasförmiges Chlor wird zu Phosphorpentachlorid, PCl_5 , gebunden.

Phosphor(5)-Chlorid, Phosphorpentachlorid, PCl_5 , vom Sublimationspunkt über 140° , Schmelzpunkt unter Druck 148° , entsteht nach Obigem auch direkt aus Phosphor und überschüssigem Chlor als gelblichweiße, glänzende Kristallmasse von eigenartigem, die Schleimhäute heftig reizendem Geruche.

Die Dampfdichte entspricht nicht dem Molekulargewicht PCl_5 , sondern ist ungefähr nur halb so groß, eine Tatsache, die man gegen die Annahme der Hypothese von Avogadro ins Feld führte, bis der Nachweis geliefert werden konnte, daß das Pentachlorid als Gas weitgehend dissoziiert nach der Gleichung: $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$.

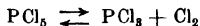
Die Farbe des Dampfes wird nämlich mit zunehmender Temperatur immer stärker gelbgrün, also der des freien Chlorgases ähnlicher, und man kann dieses auch durch Diffusion teilweise vom Phosphortrichlorid trennen, sowie seine chlorierenden Wirkungen beobachten.

Nach Messungen von Cahours liegt das Dissoziationsgleichgewicht unter Atmosphärendruck

bei 182°	zu 41,7 Proz.	auf seiten der Zersetzung,					
" 250°	" 80	"	"	"	"	"	"
" 300°	" 97,3	"	"	"	"	"	"

Bei 300° besteht demnach der Dampf fast nur noch aus Trichlorid und freiem Chlor; demgemäß werden Cadmium, Zink und Eisen in die Chloride verwandelt, und selbst Gold oder Platin lassen sich so chlorieren.

Chemisches Gleichgewicht, Massenwirkungsgesetz. Ein solcher Gleichgewichtszustand, wie er durch die Wechselbeziehung:



ausgedrückt wird, ist nun keineswegs als ein ruhendes Gleichgewicht aufzufassen, etwa in dem Sinne, daß bei 250° 80 Proz. vom anfänglichen Pentachlorid als Trichlorid und Chlor neben den 20 Proz. Pentachlorid ohne gegenseitige Einwirkung gleichgültig nebeneinander beständen, sondern wir haben anzunehmen, daß die unter dem Antrieb

der Wärmebewegung aneinander prallenden Gasmoleküle sich fortwährend umsetzen, so daß in einem gegebenen Zeitraum beim Gleichgewicht gleich viel Moleküle Pentachlorid in Trichlorid und Chlor zerfallen, als umgekehrt aus Trichlorid und Chlor wieder entstehen. Das einer bestimmten Temperatur entsprechende Gleichgewicht kommt demnach so zustande, daß die Geschwindigkeit des Umsatzes in einem Sinne gleich ist der Geschwindigkeit des Umsatzes im entgegengesetzten Sinne (siehe darüber S. 54 ff.).

Nach dem Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist die Geschwindigkeit eines stofflichen Umsatzes bei einer gegebenen Temperatur proportional dem Produkt der Konzentrationen¹⁾ der umsatzfähigen Moleküle.

Die Geschwindigkeit des Zerfalls von Pentachlorid G_1 ist demnach gleich $\text{Konz}_{\text{PCl}_5} \cdot K_1$, wo K_1 eine Konstante bedeutet. Die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Trichlorid und Chlor G_2 ist gleich $\text{Konz}_{\text{PCl}_3} \times \text{Konz}_{\text{Cl}_2} \cdot K_2$, und da im Gleichgewichtszustande diese Geschwindigkeiten einander gleich sind, folgt

$$\text{Konz}_{\text{PCl}_5} K_1 = \text{Konz}_{\text{PCl}_3} \times \text{Konz}_{\text{Cl}_2} \cdot K_2$$

oder, wenn man $K_2 K_1$ gleich K setzt:

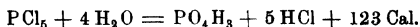
$$\text{Konz}_{\text{PCl}_5} = \text{Konz}_{\text{PCl}_3} \times \text{Konz}_{\text{Cl}_2} \cdot K.$$

Als einfache Folge dieser Formulierung ergibt sich, daß durch Erhöhung der Konzentration des Trichlorids auch die des Pentachlorids wachsen muß; mit anderen Worten, daß die Dissoziation des Pentachlorids abnimmt, wenn man dem Dampf überschüssiges Trichlorid zufügt.

In der Tat fand Wurtz, daß Phosphorpentachlorid in einem mit Trichloriddampf erfüllten Raum größtenteils unzersetzt verdampft und fast das normale Molekulargewicht zeigt. Eine Erhöhung der Chlorkonzentration wirkt natürlich im selben Sinne, desgleichen eine Erhöhung des Druckes.

Mit sinkender Temperatur geht die Dissoziation nach einem von van 't Hoff mathematisch formulierten Gesetz zurück, und beim Erkalten findet man das Pentachlorid wieder in seinen glänzenden Kristallen zurückgebildet vor.

Mit 1 Mol Wasser liefert das Phosphorpentachlorid das Phosphoroxychlorid, POCl_3 , mit hinreichenden Mengen Wasser erfolgt der sehr energische Umsatz zu Chlorwasserstoff und Phosphorsäure:



Dieser Austausch von Chlor gegen Sauerstoff ist aber nicht auf das Wasser beschränkt, sondern findet auch mit weitaus den meisten Hydroxylgruppen oder Sauerstoff enthaltenden Stoffen statt. So zerfließt das Pentachlorid in Schwefeldioxydgas zu Thionylchlorid und Phos-

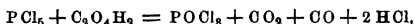
¹⁾ Beteiligt sich einer der Stoffe N mit 2 Mol an dem Vorgang, so ist Konzentration $N \times$ Konzentration N , also (Konzentration N)² einzusetzen, bei 3 Mol eines Stoffes M entsprechend (Konzentration M)³ usw.

phoroxychlorid; Schwefeltrioxyd wird in Pyrosulfurylchlorid, Schwefelsäure in Chlorsulfonsäure übergeführt.

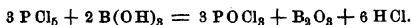
Von besonderer Bedeutung ist das Verhalten organischer Sauerstoffverbindungen gegen das Pentachlorid.

Säuren liefern die Säurechloride, z. B. Essigsäure, CH_3COOH , gibt Acetylchlorid, CH_3COCl , Alkohole gehen in die gechlorten Kohlenwasserstoffe über, z. B. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ in Äthylchlorid, $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$.

Das Phosphoroxychlorid, POCl_3 , vom Siedep. 107° , Schmelzpt. $+1,3^\circ$, dem spez. Gew. 1,7 bei 10° , entsteht nach dem Vorausgehenden bei unvollständigem Umsatz von Pentachlorid mit Wasser. Am besten läßt man wasserfreie Oxalsäure einwirken:



oder man setzt das Pentachlorid mit kristallisierter Borsäure um:



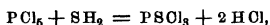
Auch aus Trichlorid und Sauerstoff entsteht das Oxychlorid, z. B. nach: $3\text{PCl}_3 + \text{KClO}_3 = 3\text{POCl}_3 + \text{KCl}$, sowie aus Pentachlorid und Phosphor-pentoxyd: $3\text{PCl}_5 + \text{P}_2\text{O}_5 = 5\text{POCl}_3$.

Das Phosphoroxychlorid ist eine stark lichtbrechende, farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die dem Trichlorid sehr ähnlich riecht und sich mit sauerstoffhaltigen organischen Stoffen meist ruhiger und glatter umsetzt als das Pentachlorid.

Wasser führt, wie nach Obigem zu erwarten steht, in Phosphorsäure und Chlorwasserstoff über.

Das Pyrophosphorylchlorid, $\text{P}_2\text{O}_5\text{Cl}_4$, siedet nur unter Zersetzung bei 210 bis 215° , entsteht bei der Einwirkung von Stickstofftrioxyd auf stark gekühltes Phosphortrichlorid, desgleichen aus Phosphoroxychlorid und Phosphor-pentoxyd bei 200° , zerfällt aber bei der Destillation teilweise in diese Bestandteile.

Das Phosphorsulfochlorid, PSCl_3 , vom Siedep. 125° und dem spez. Gew. 1,68 bei 22° , entsteht aus Phosphortrichlorid und Schwefel bei 130° , aus Phosphorpentachlorid und Schwefelwasserstoff:



sowie aus Schwefelkohlenstoff, Schwefelantimon und vielen anderen Sulfiden unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid. Der Dampf verbrennt nur schwierig; mit Wasser wird das Sulfochlorid in der Kälte langsam, in der Hitze rasch zersetzt in Phosphorsäure, Schwefelwasserstoff und Salzsäure.

Die Bromide des Phosphors sind den Chloriden so ähnlich, daß eine besondere Beschreibung hier unterbleiben kann. Auch das Phosphorfluorür, PF_3 , ein farbloses, an der Luft rauchendes Gas vom Siedep. -95° , dargestellt aus Phosphortrichlorid und Arsen-trifluorid, sowie das Pentafluorid, PF_5 , vom Siedep. -75° , aus Phosphorpentachlorid und Arsen-trifluorid erhältlich, bieten nichts wesentlich Neues.

Dagegen verhält sich das Jod gegen Phosphor insofern eigenartig, als kein Pentajodid entsteht, aber eine niedrigere Verbindung P_2J_4 neben dem Trijodid, PJ_3 , auftritt.

Das Phosphorjodür, P_2J_4 , entsteht aus den Elementen unter starker Wärmeentwicklung, die man mäßigt durch die Gegenwart von Schwefelkohlenstoff, der zugleich als Lösungsmittel dient. Nach dem Eindunsten der Lösung erhält man orangefarbene, dünne Prismen vom Schmelzpt. 110° , die mit wenig Wasser Jodphosphonium und festen Phosphorwasserstoff, bei mehr Wasser aber phosphorige Säure, Jodwasserstoff und Phosphorwasserstoff geben.

Das Phosphortriiodid, PJ_3 , auf demselben Wege, aber mit größerer Jodmenge dargestellt, bildet dunkelrote, säulenförmige Kristalle vom Schmelzp. 61° . Sein Zerfall mit Wasser liefert neben phosphoriger Säure und etwas gelber, flockiger Ausscheidung Jodwasserstoff, der auf diesem Wege am besten dargestellt wird.

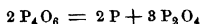
Oxyde des Phosphors.

Von diesen tritt bei langsamer Oxydation des gelben Phosphors an der Luft zunächst das Oxyd P_4O_6 , auch Phosphortrioxyd genannt, auf. Als erstes Oxydationsprodukt entsteht dieser Stoff beim Verbrennen von Phosphor und kann in raschem Luftstrom aus der Brennzzone in eine gekühlte Vorlage getrieben werden.

Zur Trennung vom Pentoxyd läßt man den Rauch durch ein auf 60° gehaltenes Messingrohr streichen, in dessen Mitte sich ein Pfropfen aus Glaswolle befindet. Dieser halt das Pentoxyd zurück, während das Trioxyd schließlich in einer gekühlten Vorlage aufgefangen wird (H. Biltz).

Krafft und Neumann erhielten das Trioxyd aus Phosphortrichlorid und phosphoriger Säure und reinigten das Produkt durch Sublimieren im Vakuum.

Das Trioxyd bildet wachsähnliche, weiche, schneeweiße, monokline Kristalle vom Schmelzp. 220° und dem Siedep. 176° . Nach der Dampfdichte und der Gefrierpunktniedrigung in Benzol entspricht das Molekulargewicht der Formel P_4O_6 . Oberhalb 210° findet Zerfall statt in freien Phosphor und das Tetroxyd P_2O_4



Auch am Licht findet diese Reaktion statt unter Rotfärbung.

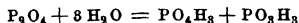
Das Leuchten von Phosphor an der Luft beruht auf der vorausgehenden Bildung von Phosphortrioxyd, indem die Dämpfe von P_4O_6 bei der folgenden langsamen Oxydation durch die Luft Lichtstrahlen aussenden und dabei auf die Luft ionisierend wirken, so daß ein Elektroskop durch diese „Phosphorluft“ entladen wird. Um das Leuchten zu zeigen, bringt man die Lösung von Phosphortrioxyd in Schwefelkohlenstoff auf ein Blatt Filtrierpapier und befestigt dieses an der Wand. Beim Verdunsten des Lösungsmittels beginnt vom Rande aus lebhaftes Aufleuchten, und zwar am stärksten bei ruhiger Luft. Man sieht leuchtende, wolkige Gebilde auf der Papieroberfläche, die sich bewegen, dahinziehen und allmählich erloschen. Laßt man die Schwefelkohlenstofflösung in einem Erlenmeyerkolbchen durch Eintauchen in 50 bis 60° warmes Wasser verdunsten, so zeigt sich danach im Glase eine starke Lichterscheinung, die beim Abkühlen verschwindet und beim Erwärmen wieder auftritt (H. Biltz).

Der Zerfall mit kaltem Wasser ist sehr kompliziert, mit heißem Wasser und konzentrierten Alkaliläugen verläuft die Umsetzung sehr heftig, und es entstehen Phosphor, Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure.

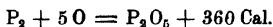
Bei 70° fängt das Trioxyd an der Luft Feuer und verbrennt zu P_2O_5 .

Das Trioxyd ist fast so giftig wie der farblose Phosphor selbst. Es lagert sich leicht an ungesättigte Kohlenwasserstoffe an unter Bildung der Olefinphosphoroxyde von R. Willstätter.

Phosphortetroxyd, P_2O_4 , entsteht aus dem vorerwähnten Gemisch von Trioxyd und Pentoxyd im Vakuum bei 290° neben einem roten Phosphorsuboxyd als farblose, stark glänzende Kristallmasse (tetragonales System). In Wasser löst sich dieses sehr hygroskopische Tetroxyd zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure:



Das Phosphor(5)-Oxyd, Phosphorpentoxyd, P_2O_5 ¹⁾, auch Phosphorsäureanhydrid genannt, entsteht als vollständiges Oxydationsprodukt des Phosphors immer, wenn dieser bei genügender Luft- oder Sauerstoffzufuhr verbrennt, und zwar unter außerordentlich starker Wärmeentwicklung:



Wegen der sehr starken Rauchentwicklung bei der Verbrennung wird roter Phosphor auch in Artilleriegeschossen und Wurfminen verwendet.

In der Technik stellt man das Pentoxyd durch Verbrennung des Phosphors in eisernen Trommeln dar, z. B. im Apparat von Grabowski, der ein kontinuierliches Arbeiten gestattet.

Das Phosphorpentoxyd ist ein weißes, schneeartiges, geruchloses Pulver, das, ohne zu schmelzen, bei 250° sich ziemlich schnell verflüchtigt und an kühleren Stellen sich in stark lichtbrechenden, monoklinen Kristallen ansetzt.

Erhitzt man das Pentoxyd im geschlossenen Raum auf 440°, so nimmt unter Polymerisation die Flüchtigkeit stark ab, und das Oxyd wird pulverig amorph. Bei Rotglut wird die Masse glasig und schmilzt dann. Gegen die Weißglut hin verdampft auch dieses Glas und scheidet dann beim Erkalten aus dem Dampf wieder das kristallisierte Pentoxyd ab.

Infolge dieser Polymerisierbarkeit bei höheren Temperaturen sind die Handelsprodukte nicht immer gleichartig; insbesondere sind die glasigen Sorten weniger wirksame Trocknungsmittel.

Das Phosphorpentoxyd phosphoresziert auch im reinsten Zustande nach Belichtung mit grünem Lichtschein, und zwar um so stärker, je tiefer die Temperatur ist. Bei — 180° ist dieses Leuchten glänzend hell, wenn man vorher auf das Objekt die Strahlen von brennendem Magnesium hat fallen lassen.

Durch Kohle wird das Pentoxyd bei hoher Temperatur zu Phosphor reduziert, mit Oxyden, wie Na_2O , erfolgt bei 100°, mit BaO bei 250° heftige Reaktion unter Phosphatbildung.

Die wichtigste Eigenschaft des Phosphorpentoxyds ist seine Fähigkeit, mit äußerster Begierde Wasser aufzunehmen, um in Metaphosphorsäure, $(PO_3H)_n$, und weiterhin in Phosphorsäure, PO_4H_3 , überzugehen.

Man kann mittels Phosphorpentoxyd auch noch die geringsten Spuren von Wasserdampf aus Gasen herausholen. Deshalb füllt man Exsikkatoren, in denen man völlige Trocknung erreichen will, am besten mit Pentoxyd.

Wasserstoff- und sauerstoffhaltigen Substanzen vermag es Wasser zu entziehen und liefert so z. B. die Säureanhydride: N_2O_5 aus NO_3H , SO_3 aus SO_4H_2 . Sehr häufig macht man in der organischen Chemie

¹⁾ Streng genommen müßte man dieses Oxyd P_4O_{10} formulieren, weil nach der Dampfdichte keine kleineren Moleküle nachgewiesen werden konnten.

von dieser wasserentziehenden Wirkung Gebrauch. Wieweit diese gehen kann, zeigt besonders auffällig die Bildung von Kohlensuboxyd, $\text{OC}:\text{C} \text{ CO}$, aus Malonsäure, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, nach Diels.

Säuren des Phosphors.

Die Phosphorsäure, PO_4H_3 , auch Orthophosphorsäure genannt zur Unterscheidung von ihren Entwässerungsprodukten, enthält fünfwertigen Phosphor; denn sie entsteht sowohl aus dem Pentoxyd als auch aus dem Pentachlorid durch Einwirkung von Wasser. Sie ist die beständigste Säure, die der Phosphor zu bilden vermag, und ihre Salze bzw. ihre organischen Verbindungen umschließen das gesamte Vorkommen des Phosphors in der Natur. Der durchschnittliche Phosphorsäuregehalt der kristallinen Urgesteine beträgt 0,3 Proz., der der Sedimentgesteine nur etwa 0,15 Proz.

Zur technischen Darstellung nicht völlig reiner Phosphorsäure entzieht man dem phosphorsäuren Kalk, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, den Kalk mittels Schwefelsäure, indem man 100 Tle. weißgebrannte Knochen längere Zeit mit einer Lösung von 96 Tln. konzentrierter Schwefelsäure in 1500 Tln. Wasser schüttelt. Dann trennt man das Calciumsulfat von der Lösung, dampft diese ein und fällt den Rest des Calciumsulfats durch erneuten Zusatz von 15 Tln. konzentrierter Schwefelsäure. Das Filtrat von dieser Fällung wird völlig eingedampft und so lange erhitzt, bis die überschüssige Schwefelsäure verdampft ist, wobei aber ein Teil der Phosphorsäure unter Wasserverlust in die Pyrosäure, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, übergeht. Um diese in die Orthosäure zurückzuverwandeln, gibt man aufs neue 100 Tle. Wasser hinzu und dampft nur so weit ein, bis die Temperatur der Flüssigkeit 150° erreicht hat. Solche Phosphorsäure aus Knochen, wie sie schon Gahn auf Scheeles Veranlassung hin im Jahre 1777 darstellte, enthält aber immer etwas Magnesium, meist auch noch Spuren von Calcium.

Reine Phosphorsäure stellt man aus Phosphorpentoxyd durch Kochen mit Wasser und Eindampfen bis 190° , aus Phosphorpentachlorid und Wasser (s oben) oder vorteilhafter durch Oxydation von Phosphor mit Salpetersäure dar. Hierzu wird 1 Tl. farbloser Phosphor in einer Retorte am Rückflußkühler mit 16 Tln. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2 gekocht. Stärkere Salpetersäure wirkt zu heftig ein und kann sogar zu Explosionen führen.

Nach der Auflösung des Phosphors dampft man in einer Porzellanschale bis 120° ein, gibt zur volligen Oxydation von noch vorhandener phosphoriger Säure 2 Tle. Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 zu und dampft wieder ein, bis die Temperatur von 150° erreicht ist. Weil die Phosphorsäure oberhalb 120° Porzellan angreift, nimmt man hier wie in den vorausgehenden Fällen die letzte Konzentrierung in einer Platin- oder Goldschale vor. War der Phosphor oder die zur Zersetzung des Calciumphosphats verwendete Schwefelsäure arsenhaltig, so muß man das Arsen vor dem Eindampfen mit Schwefelwasserstoff als Sulfid abtrennen.

Die bei 150° erhaltene Phosphorsäure ist zunächst sirupförmig, erstarrt aber allmählich oder schnell nach Animpfen mit einem fertigen Kriställchen zu klaren, harten, rhombischen Kristallen, die bei 38,6° schmelzen.

Die kristallisierte Phosphorsäure löst sich zum Unterschied von der Schwefelsäure nur mit geringer Wärmeentwicklung (2,7 Cal.) in Wasser auf und mischt sich wie die Schwefelsäure damit in jedem Verhältnis. Sie wirkt viel weniger ätzend als die Schwefelsäure, verkohlt Zucker oder Cellulose zunächst nicht, löst aber auch diese letztere leicht auf und führt sie bei gewöhnlicher Temperatur langsam in amyloid-ähnliche Abbauprodukte über.

Sie ist in Lösung eine entschieden schwächere Säure als Salpetersäure oder Schwefelsäure; weil sie aber weniger flüchtig ist als diese, so treibt sie dieselben in der Hitze aus ihren Salzen aus. Wegen ihrer milden sauren Natur dient sie vielfach an Stelle von Weinsäure oder Zitronensäure als Säuerungsmittel, z. B. für Limonaden.

Salzbildung der Phosphorsäure als Typus einer mehrbasischen Säure.

Die Phosphorsäure ist eine dreibasische Säure, d. h. ihre drei Wasserstoffatome sind durch Metalle ersetzbar. Diese Salze nennt man nach der Zahl der ersetzten Wasserstoffatome, nämlich primäre, wenn das erste Wasserstoffatom ersetzt ist, z. B. in $\text{PO}_4\text{H}_2\text{K}$; sekundäre, wenn auch das zweite Wasserstoffatom ersetzt ist, z. B. in PO_4HNa_2 ; tertiäre, wenn auch das dritte Wasserstoffatom ersetzt ist, z. B. in PO_4Ag_3 oder $(\text{PO}_4)_3\text{Ca}_2$.

Entsprechend dieser in der Ersetzbarkeit durch Metalle sich kundgebenden Beweglichkeit können die Wasserstoffatome der Phosphorsäure in wässriger Lösung als Ionen auftreten, doch ist die Ionisation nicht sehr weitgehend, und die Abspaltung der drei Wasserstoffatome erfolgt stufenweise. Während die Dissoziation des ersten Wasserstoffatoms der Spaltung einer mittelstarken Säure entspricht, ist das zweite so wenig dissoziiert, daß eine vollständige Neutralisation nicht mehr zu erreichen ist (die sekundären Alkaliphosphate, wie z. B. PO_4HNa_2 , reagieren schon alkalisch); die Abspaltung des dritten Wasserstoffatoms wird nur durch großen Überschuß an Hydroxylionen, d. h. in stark alkalischen Lösungen, herbeigeführt. Dies macht sich beim Neutralisieren der Säure durch Laugen sehr deutlich bemerkbar:

Gibt man zu verdünnter wässriger Phosphorsäure Methylorange, so wird dieses gerötet wie von einer ausgesprochenen Säure. Läßt man langsam Natronlauge zufließen, so schlägt das Methylorange von Rot nach Gelb um, sobald 1 Mol NaOH auf 1 Mol PO_4H_3 trifft, was dem primären Natriumphosphat, $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na}$, entspricht. Weil das Methylorange von Rot nach Gelb umschlägt, wenn die Konzentration der Wasserstoffionen unter $\frac{1}{10000}$ sinkt, d. h. wenn in 10000 Liter der

Losung weniger als 1 g Wasserstoffionen vorhanden sind, folgt daraus, daß das primäre Natriumphosphat nur sehr wenig im Sinne der Ionen-gleichung: $\text{PO}_4\text{H}_2\text{Na} \rightleftharpoons \text{PO}_4\text{H}'' + \text{Na}^+ + \text{H}^+$ und fast nur in PO_4H_2^- und Na^+ -Ionen dissoziiert ist.

Setzt man nun einige Tropfen Phenolphthalein hinzu, so wird dieses nicht gerötet, wohl aber dann, wenn weiterhin noch so viel Natron-lauge zugesetzt worden ist, als dem sekundären Salz, PO_4HNa_2 , ent-spricht. Diese beginnende Färbung des Phenolphthaleins liegt bei einer Konzentration der Wasserstoffionen $= \frac{1}{100\,000\,000}$, also da, wo nur noch 1 g Wasserstoffion auf 100 Millionen Liter Wasser trifft.

Daraus folgt, daß das dritte und letzte Wasserstoffatom des sekun-dären Salzes nicht mehr sauer wirkt. Gibt man aber noch mehr Lauge hinzu, so daß schließlich 3 Mol NaOH auf 1 Mol PO_4H_3 treffen, so hat man die stark alkalische, d. h. freie Hydroxylionen enthaltende Lösung des tertiären Phosphats, PO_4Na_3 . Die Hydroxylionen stammen aus dem Salz infolge von Hydrolyse nach: $\text{PO}_4\text{Na}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{PO}_4\text{Na}_2\text{H} + \text{Na}^+ + \text{OH}^-$.

Aus dem Alkaliverbrauch, den der Übergang vom primären zum sekundären Salz erfordert, kann man auf die Menge der vorhandenen Phosphorsäure schließen, wovon man in der Maßanalyse Gebrauch macht.

Weil die drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure unter sehr ver-schiedenen Bedingungen sich gegen Alkalilaugen betätigen, konnte man auf die Annahme verfallen, daß die drei Wasserstoffatome von vorn-herin verschieden beweglich und mithin verschieden gebunden seien. Vor einer solchen Folgerung, die in ähnlichen Fällen stufenweiser Ersetz-barkeit oder Reaktionsfähigkeit schon oftmals gezogen wurde, muß hier nachdrücklich gewarnt werden. Die Unrichtigkeit ergibt sich ohne weiteres, wenn man berücksichtigt, daß die Phosphorsäure, wenn sie in das primäre Salz übergegangen ist, nicht mehr die ursprüngliche Säure ist, und daß das primäre Salz, wenn es in das sekundäre Salz über-gegangen ist, nicht mehr das primäre, sondern das sekundäre ist, usw.

Sicher sind die drei Wasserstoffatome der Phosphorsäure, PO_4H_3 , völlig gleich gebunden, wenn aber eines abdissoziiert ist, dann bietet der Rest PO_4H_2 wesentlich veränderte Bedingungen für die Dissoziation des zweiten usw.

W. Ostwald hat hierzu einen sehr passenden Vergleich gegeben. Hat ein Spieler drei Taler, so sind ihm diese gleich wert, verliert er einen, so steigen die beiden ihm noch verbliebenen für ihn an Wert usw.

Wegen der stufenweisen elektrolytischen Dissoziation lassen sich aus Alkaliphosphatlösungen anodisch die Perphosphate darstellen, z. B. $\text{P}_3\text{O}_8\text{K}_4$, das weniger stark oxydierend wirkt als das analoge Kaliumpersulfat (s. bei Über-schwefelsäure), in saurer Lösung aber wie dieses eine Monopersäure, PO_6H_3 , liefert (F. Fichter).

Die Salze der Phosphorsäure werden im einzelnen bei den be-treffenden Metallen besprochen werden; doch sollen als besonders charakteristisch hier schon erwähnt werden: das tertiäre Calciumphos-phat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, als wesentlicher Bestandteil der Knochenasche, das

mittels ammoniak-salmiakhaltiger Magnesiumchloridlösung fällbare, für die analytische Bestimmung der Phosphorsäure wichtige Magnesiumammoniumphosphat, $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, das auch bei deutlich saurer Reaktion noch fällbare, gelbe tertiäre Silberphosphat, Ag_3PO_4 , und schließlich noch das aus salpetersaurer Ammoniummolybdatlösung als gelber, kristalliner Niederschlag sich abscheidende phosphormolybdänsaure Ammonium, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12\text{MoO}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$. Insbesondere das letztgenannte Salz dient zur Erkennung von Phosphorsäure auch noch in sehr starker Verdünnung.

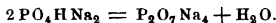
Erhitzt man die Phosphorsäure auf 213° , so geht sie binnen einer Stunde vollständig über in die Pyrophosphorsäure: $\text{H}_2\text{O}_3\text{P}-\text{O}-\text{PO}_3\text{H}_2$, indem unter Wasserabspaltung ein teilweises Anhydrid entsteht. Der Name Pyrosäure soll andeuten, daß durch Hitze, Feuer ($\pi\upsilon\rho$ auf Griechisch), dieser Übergang herbeigeführt wurde.

Da sich hierbei eine weitergehende, zu Metaphosphorsäure führende Entwässerung nicht ganz vermeiden läßt, stellt man reine Pyrophosphorsäure besser aus dem beim Glühen von sekundärem Natriumphosphat entstehenden Natriumpyrophosphat her, indem man dieses in Wasser löst und mittels Bleiacetat das schwer lösliche Bleipyrophosphat ausfällt, das schließlich durch Schwefelwasserstoff zu Schwefelblei und einer wässerigen Lösung der Pyrophosphorsäure zersetzt wird, die man im Vakuum bei niedriger Temperatur konzentriert.

Die wässrige Lösung der Pyrophosphorsäure reagiert stark sauer und gibt zum Unterschied von der Orthophosphorsäure ein weißes Silbersalz. Bei gewöhnlicher Temperatur nimmt die Pyrosäure langsam Wasser auf und geht in die Orthophosphorsäure über. Durch 20 Minuten langes Kochen der mit etwas Salz- oder Salpetersäure angesäuerten Lösung ist diese Umwandlung vollständig.

Die wasserfreie Säure ist eine farblose, glasige Masse, die erst nach monatelangem Stehen bei -10° im Exsikkator in mikroskopische Nadelchen übergeht. Der Schmelzpunkt dieser kristallinen Masse liegt bei ungefähr 65° .

Von den Salzen der Pyrophosphorsäure kennt man zwei Reihen, nämlich sekundäre $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_2\text{Me}_2$ und quaternäre $\text{P}_2\text{O}_7\text{Me}_4$. Von den letzteren entsteht z. B. das Natriumsalz durch Erhitzen des sekundären Natriumphosphats auf 240° :



Diese quaternären Alkalisalze reagieren schwach alkalisch und werden durch Wasser erst bei 280° schnell in die sekundären Orthophosphate zurückverwandelt.

Gibt man zu den Lösungen der Alkalipyrophosphate Zink-, Blei-, Kupfer-, Silber-, Quecksilber- oder Eisensalze, so entstehen Niederschläge, die sich bei Überschuß von Alkalipyrophosphat wieder auflösen, indem komplexe Salze entstehen, in denen das Verhalten der Schwermetalle insofern verändert ist, als sie trotz deutlich alkalischer Reaktion nicht als Hydroxyde ausfallen. Das alkalische pyrophosphorsaure Eisenwasser wurde früher in der Medizin als Eisenpräparat gebraucht.

Erhitzt man die Pyrophosphorsäure über 300° in einer Goldschale oder auch (allerdings weniger zweckmäßig, weil etwas Platin aufgenommen wird) in einer Platinschale, so verliert sie Wasser und geht in Metaphosphorsäure, $(\text{PO}_3\text{H})_n$, über.

Metaphosphorsäure, $(\text{PO}_3\text{H})_n$, auch glasige Phosphorsäure, Phosphorglas, Acidum phosphoricum glaciale genannt, ist keine einheitliche Substanz; denn je nach der Art des Erhitzens zeigt die Schmelze wechselndes Verhalten, weil die Wasserabspaltung nicht nur innerhalb des Moleküls, sondern auch zwischen zwei oder mehr Molekülen erfolgen kann.

Auch läßt die glasige, amorphe Beschaffenheit der aus dem Schmelzfluß erstarrten Metaphosphorsäure den Schluß ziehen, daß es sich hier um ein Gemisch meist hochmolekularer Säuren handelt, die zwar stöchiometrisch dieselbe Zusammensetzung PO_3H haben, deren Moleküle aber verschieden groß sind. Deshalb schreiben wir die allgemeine Formel $(\text{PO}_3\text{H})_n$.

Geht man mit dem Erhitzen bis nahe an beginnende Rotglut, so sinkt der Wassergehalt der Schmelze noch unter den der Formel $(\text{PO}_3\text{H})_n$ entsprechenden herab, und schließlich verdampft diese Masse, ohne in Phosphorsäureanhydrid überzugehen.

Hat man die Schmelze nur so lange auf 350° erhitzt, bis die Zusammensetzung $(\text{PO}_3\text{H})_n$ erreicht ist, dann erscheint die Metaphosphorsäure als klebrige Substanz, die an der Luft leicht zerfließt. Ähnlich verhält sich die aus Phosphorpentoxyd durch Zerfließen an feuchter Luft zunächst entstandene Masse.

Die wässrige Lösung, die man auch aus Phosphorpentoxyd und Eiswasser bereiten kann, reagiert stark sauer, koaguliert zum Unterschied von Ortho- oder Pyrophosphorsäure Hühnereiweiß, fällt Chlorbarium auch in saurer Lösung und gibt nach annäherndem Neutralisieren mit Silbernitrat einen weißen Niederschlag.

Bei längerem Stehenlassen der wässrigen Lösung erfolgt Wasseraufnahme zur Orthophosphorsäure. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird diese Hydratisierung in ein bis zwei Stunden erreicht.

Die Salze der Metaphosphorsäure erhält man außer durch Neutralisation der freien Säure auch durch Erhitzen der primären Phosphate oder der sauren Pyrophosphate. Je nach der Natur der betreffenden Base und der Art des Erhitzens enthalten diese Salze verschiedene Säuren, wie nach dem vorausgehenden zu erwarten ist.

Besondere Bedeutung in der analytischen Chemie hat das aus Phosphorsalz, $\text{PO}_4\text{HNaNH}_4$, beim Schmelzen in der Bunsenflamme entstehende Metaphosphat, $(\text{PO}_3\text{Na})_n$, weil es Metalloxyde mit charakteristischer Färbung löst (Phosphorsalzperle).

Die Unterphosphorsäure, $\text{P}_2\text{O}_6\text{H}_4$, oder nach A. Rosenheim PO_3H_2 , wurde von Salzer unter den Produkten der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft aufgefunden.

Zur Darstellung verteilt man kleine Phosphorstückchen, gemischt mit Glasscherben, auf Tellern mit etwas Wasser, stellt sie unter eine große, oben tubulierte Glasglocke und läßt durch die obere Öffnung die Luft eintreten. Bei 20° sind in drei bis vier Tagen schon erhebliche Mengen Unterphosphorsäure entstanden.

Nach Rosenheim und Pinsker wird gelber Phosphor mit einer sauren Kupfernitratlösung erwärmt, bis die stürmische Reaktion vorüber ist, oder man oxydiert Kupferphosphid in 1- bis 2proz. Schwefelsäure als Anode.

Zur Abscheidung wird mit Soda annähernd neutralisiert oder besser noch mit Natriumacetat übersättigt, worauf das schwer lösliche saure Natriumsalz, $(\text{PO}_3\text{HNa})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, auskristallisiert.

Zur Molekulargewichtsbestimmung der Unterphosphorsäure stellten Rosenheim und Pinsker aus dem Silbersalz und Benzyljodid das Benzylsubphosphat dar und fanden dessen Molekulargewicht durch Bestimmung der Siedepunkterhöhung in Äther der einfachen Formel $\text{PO}_3(\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$ entsprechend. Da aber die Säure und ihre Salze in wässriger Lösung unter Assoziation zur Bildung größerer Moleküle neigen, wie sich aus dem gut kristallisierten Natriumsalz $\text{P}_3\text{O}_6\text{Na}_3\text{H} + 9\text{H}_2\text{O}$ ergibt, mag die ältere Formel $\text{P}_3\text{O}_6\text{H}_4$ beibehalten werden, allerdings mit dem Hinweis, daß auch die einfacheren Moleküle PO_3H_2 auftreten können.

Die freie Säure bildet rhombische Kristalle, $P_2O_5 \cdot H_2O$, reagiert stark sauer, gehört aber doch nur zu den schwächeren Säuren, sofern man die Leitfähigkeit berücksichtigt. Das Natriumsalz $P_2O_5 \cdot Na_4 \cdot 10 H_2O$ reagiert alkalisch.

Sehr bemerkenswert ist die Fähigkeit der Unterphosphorsäure, gemischte Salze zu bilden, die außer Alkali noch Zink, Kupfer, Mangan usw. enthalten.

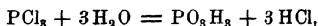
Das Thoriumsubphosphat ist auch in stark salzsaurer Flüssigkeit unlöslich und eignet sich ganz vortrefflich zur quantitativen Trennung des Thoriums von den anderen Metallen der seltenen Erden. Titansäure, Zirkonium- und Cerisalze werden gleichfalls gefällt; aber nach der Reduktion zum Cerosalz bzw. nach der Oxydation des Titans mittels Wasserstoffperoxyd bleiben diese Elemente gelöst, und die Zirkonerde kann man wegen ihrer Löslichkeit in Oxalsäure leicht vom Thorium trennen.

Die Unterphosphorsäure enthält nur teilweise oxydierten Phosphor und sollte deshalb reduzierend wirken. Doch ist sie nicht imstande, Gold- oder Silberoxyd zu reduzieren, sie wird auch von Wasserstoffperoxyd oder Chromsäure nicht oxydiert.

Gibt man zu der mit Schwefelsäure stark angesäuerten Lösung etwas Permanganat, so bleibt die Rotfärbung lange Zeit bestehen. Erst beim Kochen tritt plötzlich Entfärbung auf, und dann reduziert die Unterphosphorsäure schnell weitere Mengen Permanganat, bis sie in Phosphorsäure übergegangen ist.

Diese Beständigkeit gegen Oxydationsmittel bei gewöhnlicher Temperatur und die plötzliche Reduktionswirkung in der Nähe des Siedepunktes des Wassers bestätigen die Annahme, daß die Unterphosphorsäure die Struktur $(HO)_3OP - PO(OH)_2$ besitzt, aber in die einfacheren ungesättigten und demgemäß reduzierend wirkenden Moleküle PO_3H_3 zerfallen kann.

Die phosphorige Säure, $H \cdot PO_3H_2$, mit einem direkt an Phosphor gebundenen H-Atom, entsteht bei der langsamen Oxydation des Phosphors an feuchter Luft neben Phosphorsäure und Unterphosphorsäure, doch gebraucht man zur Reindarstellung die Zersetzung von Phosphortrichlorid mit Wasser:



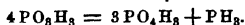
oder man zersetzt das Phosphortrichlorid statt durch Wasser mittels Oxalsäure: $PCl_3 + 3 C_2O_4H_2 = PO_3H_3 + 3 CO_2 + 3 CO + 3 HCl$. Sie bildet eine farblose, kristalline Masse vom Schmelzpt. 73° , die in wässriger Lösung stark sauer reagiert.

Nach der Darstellungsweise aus Phosphortrichlorid und Wasser sollte man erwarten, daß die drei Chloratome einfach durch drei Hydroxylgruppen ersetzt werden und so eine dreibasische Säure $P(OH)_3$ zustande kommt.

Aber die phosphorige Säure wirkt nur zweibasisch, enthält also nur zwei Hydroxylgruppen, und durch Überführung in organische Verbindungen läßt sich nachweisen, daß ein Wasserstoffatom direkt an Phosphor gebunden ist, was zu der eingangs aufgestellten Formel führt.

Die meisten Salze, Phosphite genannt, sind mit Ausnahme derer der Alkalien und des Calciums schwer löslich und wenig charakteristisch.

Entsprechend der teilweisen Wasserstoffphosphorbindung zerfallen die phosphorige Säure wie auch ihre Salze beim trockenen Erhitzen in Phosphorwasserstoff neben Phosphorsäure bzw. Phosphaten:



In wässriger Lösung wirkt sie stark reduzierend, fällt z. B. aus Quecksilberchloridlösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen Quecksilberchlorür und reduziert dieses weiterhin zu metallischem

Quecksilber. Aus der Natriumphosphitlösung wird durch Silbernitrat zunächst das weiße Silberphosphit gefällt, das sich aber bald unter Reduktion zu metallischem Silber dunkel färbt.

Die unterphosphorige Säure, $H_2 \cdot PO_2H$, mit zwei direkt an Phosphor gebundenen H-Atomen, entsteht als Kalium- oder Bariumsalz beim Kochen von farblosem Phosphor mit den entsprechenden Laugen neben selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff. Aus dem Bariumsalz gewinnt man mittels verdünnter Schwefelsäure die wässrige Lösung der freien Säure, die man im Vakuum eindampft.

Die wasserfreie Säure kristallisiert in schonen, farblosen Blättern vom Schmelzp. $17,4^\circ$. Sie löst sich in Wasser leicht auf mit saurer Reaktion, vermag aber nur ein Wasserstoffatom zu ionisieren oder gegen Metalle auszuwechseln. Alle Hypophosphite sind in Wasser leicht löslich. Beim Erhitzen zerfällt die wasserfreie Säure in Phosphorwasserstoff und Phosphorsäure: $2 PO_2H_3 = PO_4H_3 + PH_3$.

Die unterphosphorige Säure wirkt weit stärker reduzierend als die phosphorige Säure, denn sie reduziert nicht allein die Verbindungen der Edelmetalle, sondern auch Kupfersulfat in 10- bis 20 proz. schwefelsaurer Lösung beim Erwärmen. Hierbei tritt zunächst infolge der Reduktion zu Cuprosalz Entfärbung ein, dann fällt ein rotbrauner Niederschlag aus, den man früher für ein Kupferhydrid, CuH_3 , hielt. Nach neueren Untersuchungen, insbesondere von A. Sieverts und F. Loessner, liegt vielleicht nur fein verteiltes metallisches Kupfer vor, das in dieser Form die unterphosphorige Säure unter Wasserstoffentwicklung katalytisch zersetzt. Auch das mit Zink ausgefällte oder das aus Kupferoxyd durch Wasserstoff reduzierte Kupfer zeigt diese Fähigkeit, nicht aber Kupferblech oder Kupferdraht. Auch aus Silbernitratlösung wird durch unterphosphorige Säure nur metallisches Silber, kein Hydrid gefällt. Palladiummohr oder kolloides Palladium, letzteres zumal in heißer alkalischer Lösung, wirken katalysierend auf Hypophosphit. Wismutchlorid wird aus salzsaurer Lösung durch unterphosphorige Säure als schwarzes, fein verteiltes Metall gefällt. Bei diesen Reduktionen geht die unterphosphorige Säure in phosphorige Säure über, während starke Oxydationsmittel zur Phosphorsäure führen. Konzentrierte Schwefelsäure oxydiert gleichfalls zu Phosphorsäure, während sie selbst zu Schwefeldioxyd und freiem Schwefel reduziert wird. Starke Salpetersäure wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit.

Diese stark reduzierenden Wirkungen der unterphosphorigen Säure erklären sich naturgemäß aus ihrem im Vergleich zu phosphoriger und besonders zu Phosphorsäure niedrigen Sauerstoffgehalt.

Infolge ihrer Nähe zum Phosphorwasserstoff, siehe die Formel $H_2 \cdot PO_2H$, kann sie aber auch zum fertigen Phosphorwasserstoff reduziert werden, und zwar nicht nur durch den Selbstzerfall beim Erhitzen (s. oben), sondern auch durch Zink und Salzsäure in wässriger Lösung

Sulfide des Phosphors.

Der Schwefel löst sich sehr leicht in farblosem Phosphor auf und erniedrigt dessen Schmelzpunkt so weit, daß bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Lösungen entstehen, die man früher als Verbindungen P_4S und P_4S_2 beschrieben hat. Erhitzt man aber den farblosen Phosphor mit dem Schwefel in geeigneten Mengenverhältnissen, so entstehen Verbindungen, und zwar unter so starker Wärmeentwicklung, daß man

zur Mäßigung der Reaktion den energieärmeren roten Phosphor anwenden muß. Gründlich untersucht wurden diese Phosphorsulfide in der neuesten Zeit besonders von A. Stock und seinen Mitarbeitern.

Tetraphosphortrisulfid, P_4S_3 , wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von 4 At.-Gew. rotem Phosphor mit 3 At.-Gew. Schwefel. Man leitet hierzu in einen Rundkolben trockenes Kohlendioxyd und gibt etwa 20 g des Gemisches hinein. Dann wird der Kolben erhitzt, bis bei 250° die lebhafteste Reaktion einsetzt. Nach deren Ablauf gibt man weitere 20 g zu usw. Man erhält so ein graugelbes, kristallines Produkt, das aus Schwefelkohlenstoff schwach hellgelbe, rhombische Prismen vom Schmelzp. 165° liefert. Unter 10 mm Druck siedet dieses Sulfid bei 230° . Alkohol oder Äther wirken nicht ein, Wasser entwickelt bei höheren Temperaturen Schwefelwasserstoff. An der Luft entzündet sich dieses Sulfid bei 100° . Bei 40 bis 60° an der Luft oder auch beim Kochen mit Wasser zeigt sich ein dem farblosen Phosphor ähnliches Leuchten.

Tetraphosphorheptasulfid, P_4S_7 , wird unter denselben Bedingungen wie das vorausgehende Sulfid, aber unter entsprechend abgeänderten Mengenverhältnissen dargestellt und durch Destillieren im Vakuum gereinigt. Die bei 286 bis 330° übergehende Fraktion erstarrt kristallinisch und besteht im wesentlichen aus dem in den meisten Lösungsmitteln unlöslichen Heptasulfid.

Phosphorpentasulfid, P_2S_5 , analog dargestellt und gereinigt, ist hellgelb gefärbt, in kleinen Kristallen fast farblos. Der Schmelzpunkt liegt bei 275° , der Siedepunkt gegen 530° . Die Dichte des gelben Dampfes entspricht dem Molekulargewicht P_2S_5 , die Siedepunkterhöhung in Schwefelkohlenstoff weist aber auf die doppelte Molekulargröße P_4S_{10} hin.

An der Luft verbrennt das Pentasulfid mit bläulichweißer Flamme. Wasser spaltet in Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff, sauerstoffhaltige organische Verbindungen werden in Sulfide übergeführt. Aus Essigsäure entsteht Thiaceessäure (A. Kekulé, der das Pentasulfid als Reagens in die organische Chemie einführte), aus Bernsteinsäureanhydrid Thiophen (H. Erdmann).

Gemische dieser Sulfide, insbesondere das gegen Wasser wenig empfindliche P_2S_5 , finden, wie weiter oben schon erwähnt wurde, Verwendung zur Herstellung der ungiftigen, an jeder Reibfläche zündenden Streichhölzer.

Thiophosphate entstehen beim Zusammenschmelzen von Metallsulfiden mit Phosphorpentasulfid, die schwefelärmeren Tri-, Di- und Monothiophosphate aus dem Pentasulfid und mäßig starken Laugen.

Gibt man zu den Natriumsalzen dieser drei Säuren wenig Eisenchlorid, so zeigt sich intensiv rote, ist Alkalisulfid zugegen, intensiv grüne Färbung.

Beilängerem Kochen zerfallen diese Alkalisalze alle in Schwefelwasserstoff und Orthophosphat. In saurer Lösung vollzieht sich dieser Zerfall sehr schnell.

Phosphorstickstoffverbindungen.

Diese entstehen nicht direkt aus den Elementen, sondern stets durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorsulfid oder -pentoxyd bzw. auf Phosphorchloride. Sie zeichnen sich meist durch sehr große Beständigkeit aus, obwohl man annehmen sollte, daß bei der Vereinigung zweier äußerst reaktionsfähiger Elemente, wie es Phosphor und der aus dem Stickstoffmolekül losgetrennte atomistische Stickstoff sind, gleichfalls reaktionsfähige Stoffe entstehen.

Phosphorstickstoff, P_3N_5 , wurde rein erhalten von Stock und Hofmann, indem sie Phosphorpentasulfid mit trockenem Ammoniak wiederholt behandelten und das hierbei entstandene Gemisch von imino- und

nitrilthiophosphorsaurem Ammonium bei 230° im trockenen Ammoniakstrom und schließlich im Wasserstoffstrom höher erhitzten, wobei Schwefelammonium, Schwefel und Phosphor weggehen und bei heller Rotglut der Phosphorstickstoff hinterbleibt.

Dieser ist farblos, geruch- und geschmacklos, in allen Lösungsmitteln unloslich, zerfällt beim Erhitzen im Vakuum auf sehr hohe Temperatur in die Elemente und wird von Wasser erst bei 180° rasch zersetzt. Chlorgas wirkt bei 600° unter Feuererscheinung ein, Sauerstoff bei noch höherer Temperatur.

Chlorphosphorstickstoff, $(\text{PNCl}_2)_n$, aus Phosphorpentachlorid und Salmiak bei 150 bis 200° dargestellt, ist nach Stokes kein einheitlicher Stoff, sondern ein Gemisch von verschiedenen Polymeren, die er durch fraktionierte Destillation im Vakuum trennen konnte. Das Hauptprodukt $(\text{PNCl}_2)_3$, vom Schmelzp. 114° und dem Siedep. 127° bei 13 mm bzw. 256° bei 760 mm, bildet sechseckige rhombische Tafeln und Prismen, ist leicht löslich in Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, ist gegen kochendes Wasser, gegen Säuren und Alkalien sehr beständig, wahrscheinlich aber nur deshalb, weil es hiervon nicht benetzt wird. Schüttelt man nämlich die ätherische Lösung mit Wasser, so werden die Chloratome gegen Hydroxylgruppen ausgetauscht, und es entstehen aus allen diesen Polymeren die entsprechenden sogenannten Metaphosphimsäuren. Nach Stokes kommt diesen Chlorphosphorstickstoffkörpern ringförmige Struktur zu, dem dreifach molekularen die eines Sechsecks.

Phospham, $(\text{PN}_2\text{H})_x$, aus Phosphorpentachlorid und Ammoniakgas mit nachfolgendem Erhitzen unter Luftabschluß erhalten, ist ein weißes, lockeres Pulver, das auch bei Rotglut weder schmilzt noch verdampft, sich in Wasser nicht lost, davon auch erst bei hohen Temperaturen angegriffen wird, beim Erhitzen an der Luft nur sehr langsam zu Pentoxyd oxydiert wird, im Gemisch mit Chloraten oder Nitraten aber heftig verpufft.

Schmelzendes Ätzkali spaltet unter Feuererscheinung in Ammoniak und Phosphat

Phosphamid, $(\text{PO} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{NH})_n$, hinterbleibt beim Ausziehen der aus Phosphorpentachlorid und Ammoniakgas erhaltenen weißen Masse mittels Wasser als unlösliches, weißes Pulver, das beim Kochen mit verdünnten Säuren oder Alkalien zunächst nicht verändert wird.

Phosphorsäuretriamid, $[\text{P}(\text{NH}_2)_3]^2$, soll in dem Einwirkungsprodukt von trockenem Ammoniakgas auf POCl_3 enthalten sein. Nach dem Auswaschen mit Wasser hinterbleibt ein weißes, amorphes Pulver, das, wie das vorausgehende, gegen kochendes Wasser, verdünnte Alkalien und Säuren sehr beständig ist.

Erhitzt man Phosphamid oder Phosphorsäuretriamid unter Luftabschluß, so entsteht ein erst bei Rotglut schmelzendes, glasig erstarrendes Produkt, Phosphorylnitrid, (PON) , genannt, das gleichfalls gegen hydrolysierende Einflüsse sehr beständig ist.

Die Leichtigkeit, mit der sich Phosphor an Stickstoff bindet, folgt auch aus den Versuchen von A. Stock über die Einwirkung von flüssigem Ammoniak auf Phosphorpentasulfid. Hierbei entsteht zunächst eine gelbe Substanz, die in der Ammoniaklösung in die Ammoniumsalze der Imido- und der Nitrilo-Thiophosphorsäure, $\text{NH}:\text{P}(\text{SNH}_2)_3$ bzw. $\text{N}:\text{P}(\text{SNH}_2)_3$, übergeht. Ersteres wird beim Schütteln mit wasserhaltigem Äther zum Ammoniumsalz der Trithiophosphorsäure, $\text{O}:\text{P}(\text{SNH}_2)_3$, hydrolysiert, Wasser selbst führt weiter zum Dithiophosphat, $\text{O}:\text{P}(\text{SNH}_2)_2(\text{ONH}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Erhitzt man die Imidothiosäure im Vakuum bis gegen 300° , so entsteht das Nitril NPS, das Analogon des Phosphorsäurenitrils NPO. Das Nitril NPS, von jedenfalls komplizierterer Molekulargröße, ist gegen Wasser in der Kälte beständig.

Arsen,

Zeichen As , Wertigkeit 3 und 5.

Atomgewicht 74,96, Siedep. etwa 620° , Schmelzpunkt unter Druck gegen 815° , spezifisches Gewicht des grauen metallischen Arsens = 5,73, des schwarzen metallischen Arsens = 4,72, des gelben nichtmetallischen Arsens = 2,026 bei 18° .

Vorkommen. Gediegenes metallisches Arsen findet sich als Scherbenkobalt oder Fliegenstein in dunkelgrauen Stücken, die aussehen, als wären sie Teile eines zersprungenen Napfes, ferner zusammen mit Antimon als Allemontit. Weit größere Mengen Arsen sind als Schwefelarsen: Realgar As_2S_2 , Auripigment As_2S_3 , Arsenkies FeSAs , helles Rotgiltigerz AsS_3Ag_3 , Fahlerz: Gemische von Sulfarseniten und Sulfantimoniten, dann als Arsenide, wie Speiskobalt CoAs_2 , Chloanthit NiAs_2 , Kupfernickel Ni_2As_2 , und als Arsenik As_2O_3 , anzutreffen, und zwar öfters als unliebsame Begleiter von Zinkblende, Eisenkies, Antimonerzen, bei deren Aufbereitung durch oxydierendes Erhitzen große Mengen Arsenik verdampfen und als Giftmehl oder Hüttenrauch aufgefangen werden müssen. Die Gesamtproduktion an Arsenverbindungen in allen Industriestaaten beläuft sich jährlich auf ungefähr 10000 t, wovon ein sehr bedeutender Teil auf die Bergwerke von Freiberg in Sachsen entfällt.

Darstellung des Metalles. Diese geschieht durch Sublimation des natürlichen metallischen Arsens, durch Zersetzung von Arsenkies in Gegenwart von etwas Eisen bei höherer Temperatur oder durch Reduktion von Arsenik mit Kohle, spielt aber nur eine untergeordnete Rolle, weil das Metall nur beschränkte Anwendung gefunden hat, so als Zusatz von 0,3 bis 1 Proz. zum Blei für Schrotkörner, weil sich geschmolzenes arsenhaltiges Blei beim Austritt aus den Sieben leichter zu runden Körnern zusammenzieht, sowie als Zusatz zu Kupferzinnlegierungen, die als Spiegelmetall dienen sollen. Gegenwärtig stehen, zumal in Deutschland, erheblich größere Mengen Arsen oder Arsenik zur Verfügung, als die Technik verbrauchen kann.

Wie der Phosphor, so tritt auch das ihm nahestehende Arsen in zwei allotropen Modifikationen auf, nämlich als gelbes nichtmetallisches Arsen und als graues bis schwarzes, glänzendes Metall.

Das graue Arsen ist so spröde, daß es leicht in der Reibschale gepulvert werden kann, leitet die Elektrizität, kristallisiert im hexagonal rhomboedrischen System und ist die unterhalb des Sublimationspunktes beständige Form. Man hat früher neben ihm das schwarze, spiegelartig glänzende Arsen, das beim Sublimieren öfters auftritt, als besondere Modifikation angesprochen, doch erklärt V. Kohlschütter auf Grund vergleichender Versuche, daß beide nur auf Verschiedenheit des Zerteilungszustandes beruhende Bildungsformen des metallischen Arsens sind. Dasselbe gilt vom braunen Arsen, das aus salzsauren

Arseniklösungen durch Zinnchlorür gefällt wird. Braunes und graues Arsen sind keine selbständigen Modifikationen, sondern nur verschieden zerteilte Formen des metallischen Arsens.

Erhitzt man das metallische Arsen unter Luftabschluß im geschlossenen Rohr, so schmilzt es bei 815° , unter gewöhnlichem Druck aber geht es flüchtig und entwickelt bei 620° den Druck von 1 Atm. Der Dampf ist durchsichtig zitronengelb und besteht bis zu 860° fast nur aus As_4 -Molekülen, bei 1325° zeigt sich schon eine deutliche Abnahme der Molekulargröße, und bei 1700° sind nur noch As_2 -Moleküle nachzuweisen (H. Biltz und V. Meyer).

Kühlt man diesen Dampf schnell ab, am besten durch Kühlung mit flüssiger Luft, so erhält man das hellgelbe Arsen. Dieses löst sich in Schwefelkohlenstoff, ähnlich dem farblosen Phosphor, leicht auf.

Aus der Lösung kristallisieren lichtgelbe, sehr stark lichtbrechende, reguläre Kristalle vom spez. Gew. 2,026 bei 18° und 2,63 bei -75° , die die Elektrizität nicht leiten und, in Schwefelkohlenstoff gelöst, das Molekulargewicht As_4 zeigen. Durch das rasche Abkühlen der Dämpfe ist es demnach gelungen, die Moleküle des Arsendampfes in feste Form zu bringen, aber dieser Zustand ist bei gewöhnlicher Temperatur nur ein zwangsweiser und geht von selbst in den metallischen zurück. Ganz besonders wirksam ist in diesem Sinne das Tageslicht.

Läßt man z. B. die Lösung des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff auf weißem Filterpapier im Dunkeln verdunsten, so zeigt dieses am Licht nur auf Augenblicke eine gelbe Farbe, die sehr schnell in Braun und dann in Grau übergeht. Am wirksamsten erweisen sich hier, wie auch sonst meistens, die violetten und ultravioletten Strahlen. Die Temperatur hat, wie bei allen photochemischen Reaktionen, einen nur geringen Einfluß, weshalb die Umwandlung im Licht auch bei -180° schnell vor sich geht.

Die Lösung des gelben Arsens in Schwefelkohlenstoff ist wesentlich beständiger, scheidet aber auch im Tageslicht allmählich rotbraune Flocken ab. Kleine Mengen Jod oder Brom bewirken alsbald einen roten, flockigen Niederschlag.

Wie nahe das gelbe Arsen dem farblosen Phosphor steht, zeigt neben dem voraus beschriebenen Verhalten zumal die Flüchtigkeit bei gewöhnlicher Temperatur, die sich durch einen starken knoblauchartigen Geruch verrät, sowie die ausgeprägte Reduktionswirkung, z. B. gegen ammoniakalische Silbernitratlösung.

Der knoblauchähnliche Geruch tritt stets auf, wenn arsenhaltige Stoffe auf Kohle mit dem Lotrohr erhitzt werden, und dient zum vorläufigen Nachweis dieses Elementes.

Erhitzt man Arsen an der Luft auf 200° , so zeigt sich nach Bloch deutliche Phosphoreszenz, indem das Arsen sich oxydiert. Auch bei gewöhnlicher Temperatur bildet sich an feuchter Luft langsam Arsen-trioxyd, As_2O_3 , wodurch der Glanz des Metalles verschwindet. Die Giftwirkung des so gebildeten Arsen-trioxyds hat man früher in der Weise benutzt, daß man in die schalenförmigen Stücke des mineralischen Arsens (Scherbenkobalt) Sirup brachte, der allmählich hinreichende Mengen des Giftes aufnahm, um Fliegen zu toten. Daher kommt der Name Fliegenstein, während der andere Name Scherbenkobalt sich auf die Form

bezieht und dazu noch die unliebsame Beobachtung ausdrückt, daß aus diesem vielversprechenden metallisch schweren Mineral beim Schmelzen kein wertvolles Metall, sondern nur ein trüber Rauch entsteht. Die Bergleute früherer Jahrhunderte glaubten sich bei solchen Erscheinungen von den Berggeistern (Kobolden) geäfft und belegten mit dem Namen Kobalt nicht nur das metallische Arsen, sondern auch die arsenhaltigen Erze des von uns noch Kobalt genannten Metalles, weil es ihnen auch bei diesen Erzen nicht gelang, ein Metall zu erschmelzen. Der Dampf des Arsens verbrennt an der Luft oberhalb 400° mit bläulichweißer Flamme zu Arsentrioxyd mit einer Wärmeentwicklung von 155 Cal. für 1 g-Mol As_2O_3 .

Oxyde des Arsens.

Arsen(3)-Oxyd, Arsentrioxyd, As_2O_3 ¹⁾, Arsenik, Giftmehl, Hüttenrauch genannt,

vom spez. Gew. 3,646 bei 12,5° für die regulär kristallisierte Form. Als Mineral kommt der regulär kristallisierte Arsenolith, auch Arsenikblüte genannt, und der monokline Claudetit vor; beide sind im chemischen Sinne Arsentrioxyd.

Manche eisenhaltige Mineralquellen enthalten Arsenik, so zum Beispiel die Quellen von Levico und Roncigno in Tirol, die Guberquelle in Bosnien und die Dürkheimer Maxquelle, letztere 13 mg im Liter. In solcher Verdünnung genossen, kann Arsenik die Blutbildung im Knochenmark, in der Milz usw. befördern und so bei Bleichsucht, auch bei allgemeiner Nervenschwäche einen Zustand von Wohlbefinden für einige Zeit herbeiführen oder, da Arsenik auch in den Hautgeweben ausgeschieden wird, vermag es dort durch einen besonders gearteten Reiz auf manche Leiden, auch auf solche von syphilitischer Natur, bessernd einzuwirken. Pferden gibt man kleine Mengen Arsenik, um das Fell glänzender zu machen und die Lebhaftigkeit zu erhöhen. In Tirol und Steiermark findet man Leute, die regelmäßig Arsenik zu sich nehmen, um die Anstrengungen des Bergsteigens besser überwinden zu können und die Kräfte zum Lastentragen zu erhöhen. Solche Arsenikesser sehen eine Zeitlang gut aus, doch leidet schließlich ihr allgemeiner Ernährungszustand, und auf die Entziehung des Mittels folgt rascher Verfall. Viele kosmetische Mittel, welche die Ansammlung von Fett in der Haut begünstigen sollen, enthalten als wirksame Substanz Arsenik.

Sehr geringe Mengen Arsenik finden sich stets im pflanzlichen und tierischen Organismus und spielen dort eine nicht unwichtige Rolle für die Oxydationsvorgänge. Als normalen Arsengehalt im Urin fand P. Klasen 0,01 mg auf 1 Liter.

Größere Gaben Arsenik von 0,2 g an können vom Magen aus einen erwachsenen Menschen töten, zumal wenn der Organismus nicht vorher

¹⁾ Nach der Dampfdichte müßte man As_4O_6 schreiben.

durch kleinere Dosen an das Gift gewöhnt wurde. Im letzteren Falle werden bis zu 0,5 g auf einmal vertragen.

Akute Arsenikvergiftungen verlaufen unter heftiger Magen- und Darm-entzündung mit Leibschmerzen, Erbrechen, wässerigen Ausleerungen, Wadenkrämpfen und führen in Ausnahmefällen schon nach einigen Stunden, meist aber erst nach einem Tage zum Tode. Oft sieht die Krankheitserscheinung einem Choleraanfall tauschend ähnlich. Schon 0,08 g Arsenik rufen solche auffälligen Symptome hervor. Als Gegenmittel dient zunächst gründliche Magenausspülung und Wasserzufuhr in den Darm. Das von Bunsen als Antidotum arsenici empfohlene Eisenhydroxyd wird jetzt kaum noch angewendet.

Die Giftigkeit des Arseniks war schon den Alten bekannt und wurde in verbrecherischer Weise bis in die neueste Zeit mißbraucht, doch hat die wissenschaftliche Chemie diesem Treiben mehr und mehr Abbruch getan, indem sie den Nachweis von Arsenik in Vergiftungsfällen so sicher gestaltete, daß diese auch nach Jahren noch aufgedeckt werden können (siehe bei Arsenwasserstoff).

Zum Vertilgen schädlicher Tiere, wie Mäuse und Ratten, eignet sich zwar Arsenik wegen seiner Geruchlosigkeit und seines nicht auffallenden, nur schwach metallischen Geschmacks sehr gut, indem für 1 kg Lebendgewicht dieser Tiere 0,015 g Arsenik sicher tödlich wirken (E Sieberg), doch sind durch Reichsgesetz in Deutschland alle arsenikhaltigen Präparate dem freien Verkehr des Publikums entzogen worden.

Arsenikhaltige Seife gebraucht man in den Tropenländern, um Hölzer gegen die Termiten zu schützen, und arsenigsaures Kali dient unter dem Namen Fowlersche Lösung in der Medizin gegen Hautkrankheiten usw. sowie zum Konservieren von Tierbälgen.

Die Giftigkeit erstreckt sich auf alle anderen löslichen Arsenverbindungen anorganischer und organischer Natur, von denen neuerdings das Atoxyl, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{AsO}(\text{ONa})(\text{OH})$, und das Salvarsan Dioxidiäminoarsenobenzol, $(\text{H}_2\text{N})(\text{HO})\text{C}_6\text{H}_3\text{As} : \text{AsC}_6\text{H}_3(\text{OH})(\text{NH}_2)$ als salzsaures Salz für die Bekämpfung der Schlafkrankheit bzw. der Syphilis empfohlen werden, ohne jedoch eine von der des Arseniks wesentlich verschiedene Wirkung zu zeigen. Nur Arsenwasserstoff (s. dort) gibt charakteristisch andere Symptome der Vergiftung.

Arsenik, As_2O_3 , kristallisiert aus dem Dampfzustande bei rascher Abkühlung oder bei der Abscheidung aus salzsaurer Lösung in durchsichtigen, meist sehr kleinen regulären Oktaedern, während aus schwach alkalischen Lösungen an der Luft bisweilen monokline Formen auftreten. Laßt man die Dämpfe langsam abkühlen, oder erhitzt man Arsenik längere Zeit bis nahe an den Verflüchtigungspunkt, so entsteht eine glasige, durchsichtige, farblose, amorphe Masse von muscheligem Bruch mit dem spez. Gew. 3,71, die sich aber bald trübt und allmählich mit einer porzellanartigen Schicht bedeckt, die aus kleinen oktaedrischen Kriställchen besteht. Diese Kristallisation beruht auf der Gegenwart von Spuren Wasser, das sich aus der Luft niederschlägt, und wird verhindert durch Einschließen in völlig trockene Glasrohren. Dieser Übergang der labilen glasigen Form in die stabile, regulär kristallisierte erfolgt unter einer Wärmeentwicklung von 5,3 Cal. für 1 Mol As_4O_6 .

Bei der Abscheidung der regulären Kristalle aus stark salzsauren Lösungen beobachtet man im Dunkeln ein deutliches Leuchten von stark photochemischer Wirksamkeit. Diese Erscheinung wird von Guinchant

und Gernoz auf Tribolumineszenz zurückgeführt, welche auftritt, wenn die Kriställchen aneinanderstoßen und dabei zerbrechen.

Bei höheren Temperaturen geht Arsenik aus allen festen Formen unmittelbar in den Gaszustand über, kann aber unter Druck im geschlossenen Rohr als Flüssigkeit erhalten werden, die beim Abkühlen zu dem amorphen glasigen Arsenik erstarrt.

Der Dampf ist farblos und geruchlos und besteht zunächst aus As_4O_6 -Molekülen, die mit steigender Temperatur zunehmend in die einfacheren As_2O_3 -Moleküle dissoziieren. Dieser Zerfall ist bei 1800° vollständig.

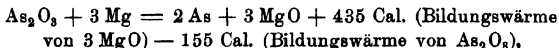
In Wasser löst sich die stabile reguläre Form schwerer auf als die glasige amorphe, nach 15 stündigem kräftigen Rühren gehen bei 15° 16,6 g auf 1 Liter Wasser in Lösung. Diese enthält eine schwache Säure, die als arsenige Säure bezeichnet wird, da sie blaues Lackmuspapier eben noch deutlich rötet. Nach physikalisch-chemischen Bestimmungen sind überwiegend einfache Moleküle AsO_3H_3 oder AsO_2H in der Lösung vorhanden. Nach der elektrolitischen Dissoziationskonstanten steht die arsenige Säure unter dem Schwefelwasserstoff und etwa auf gleicher Stufe mit der Borsäure. Gegen Alkalien wirkt sie meist als einbasische Säure, doch ist auch ein dreibasiches, sehr zersetzliches Kaliumsalz, AsO_3K_3 , von Stavenhagen beschrieben worden.

Meist bilden sich in der Lösung der Alkalisalze Komplexe, die dann zu den sogenannten sauren Salzen, wie $\text{As}_2\text{O}_4\text{HK}$, führen. Mit Schwermetallen bildet die arsenige Säure meist beständige dreibasische Salze, wie das gelbe Silberarsenit, AsO_3Ag_3 , und das weiße Bleiarsenit, $(\text{AsO}_3)_2\text{Pb}_3$. Von den Erdalkalisalzen sind bekannt $\text{As}_4\text{O}_9\text{Ca}_3$, $\text{As}_4\text{O}_9\text{Sr}_3$ und $\text{As}_2\text{O}_4\text{Ba}$. Die unter dem Namen Scheeles Grün und Schweinfurter Grün geläufigen Kupferarsenite sollen bei Kupfer beschrieben werden.

Von den chemischen Eigenschaften des Arsens ist besonders die leichte Reduzierbarkeit zu erwähnen. Erhitzt man Arsenik mit Kohle im Glasrohr, so tritt oberhalb des Gemisches ein glänzender, schwarzbrauner Spiegel von metallischem Arsen auf. Man führt diesen zum Nachweis von Arsenik geeigneten Versuch meist so aus, daß man ein 3 bis 5 mm weites Glasrohr in eine Spitze auszieht, in diese das Pulver gibt und darüber ein Stückchen Holzkohle legt. Zunächst erhitzt man die Kohle, damit die Arsensdämpfe an ihr infolge der hohen Temperatur reduziert werden und nicht unverändert darüber hinwegstreichen können.

Da Schwefelarsen nicht von der Kohle reduziert wird, so wählt man als Reduktionsmittel besser gepulvertes Cyankalium, das mit Arsenik cyansaures Kalium, mit Schwefelarsen Rhodankalium und freies Arsen gibt.

Stark reduzierende Metalle reduzieren Arsenik zum Teil sehr energisch; z. B. verpufft ein Gemisch von 10 Tln. Arsenik mit 4 Tln. Magnesiumfeile bei Berührung mit einer Flamme äußerst heftig mit heißer, intensiv weißer Flamme, weil die Verbrennungsenergie des Magnesiums viel größer ist als die des Arsens nach der Gleichung:



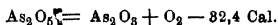
also unter Entwicklung von 280 Cal. An der Luft verbrennt der Arsensdampf wieder zu As_2O_3 .

Wegen seiner oxydierenden Wirkung dient Arsenik als Glasmacherseife, um durch kohlige Teile oder infolge der Reduktion von Bleioxyd zu metallischem Blei getrubte Glasflüsse zu klären.

Aus salzsaurer Lösung wird Arsenik durch Zinnchlorur als braunes Arsen gefällt (Bettendorfs Reaktion). Erhitzt man die salzsaure Lösung mit blankem Kupferdraht, so scheidet sich auf diesem ein zunächst metallische Anlauffarben zeigender, später brauner bis schwarzer Überzug von Arsen aus.

Andererseits vermag Arsenik auch reduzierend zu wirken, fällt z. B. Gold aus Goldchloridlösung, entfärbt Jodlösung in Gegenwart von Natriumbicarbonat unter Bildung von arsensaurem Salz und Natriumjodid (maßanalytische Bestimmung von Arsenik), reduziert eine Salpetersaure vom spez. Gew. 1,4 zu einem Gemisch von NO und NO₂. Auch alkalische Kupferoxydlösung wird beim Erwärmen zu Kupferoxydul reduziert.

Arsen(5)-Oxyd, Arsenpentoxyd, As₂O₅, entsteht nicht durch Verbrennen von Arsen, sondern nur durch Entwässern von Arsensäure, AsO₄H₃, bei schwacher Rotglut als weiße, amorphe Substanz, die bei höherer Temperatur schmilzt und zu einer glasigen, durchsichtigen Masse vom spez. Gew. 4,09 erstarrt. Bei der Verdampfung findet fast vollständiger Zerfall statt nach der Gleichung



An feuchter Luft zerfließt dieses Anhydrid und geht allmählich über in Arsensäure, AsO₄H₃.

Arsensäure, AsO₄H₃.

Zur Darstellung dieser Säure dampft man Arsenik mit Salpetersäure zur Wasserbadtrockne ein, lost den Rückstand in Wasser und dampft das Filtrat abermals ein bis zur Sirupkonsistenz. Hieraus scheiden sich langsam kleine farblose, bisweilen auch große prismatische oder tafelförmige Kristalle ab von der Zusammensetzung 2 AsO₄H₃ · H₂O.

Die Arsensäure lost sich sehr leicht in Wasser auf, reagiert so auf blaues Lackmuspapier stark sauer und lost Eisen oder Zink unter Wasserstoffentwicklung. Nach der elektrischen Leitfähigkeit ist sie etwas schwächer als die Phosphorsäure, mit der sie vielfach ganz auffällige Ähnlichkeit zeigt. So kristallisieren die Salze AsO₄H₂K; PO₄H₂K, AsO₄H₂NH₄; PO₄H₂NH₄ im tetragonalen System, und zwar so ähnlich, daß an diesen Beispielen Mitscherlich die Isomorphie entdecken konnte (1820).

Als **Isomorphie** bezeichnet man die Fähigkeit gewisser Stoffe, in ähnlichen Kristallformen aufzutreten, die bei volliger Übereinstimmung in den Symmetrieverhältnissen nur verschiedene Winkel zeigen, soweit die Kristalle nicht dem regulären System angehören, wo auch die Winkel bei gleichen Formen einander gleich sein müssen. Infolge dieser Übereinstimmung bilden isomorphe Stoffe Mischkristalle, in denen die Mengenverhältnisse der beiden Individuen innerhalb gewisser Grenzen wechseln

können, und zeigen die Fähigkeit gegenseitiger Überwachsung, so daß Kristalle der einen Substanz in der übersättigten Lösung der anderen weiterwachsen können. In der Regel kann man aus der Isomorphie verschiedener Stoffe auf einen ähnlichen Bau der Moleküle schließen.

Auch in der Löslichkeit stimmen die Arseniate mit den Phosphaten soweit überein, daß z. B. das Magnesiumammoniumarseniat, $\text{As}_2\text{O}_4 \cdot \text{MgNH}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ebenso gut zur quantitativen Fällung von Arsensäure dient, wie das analoge Phosphat für die Phosphorsäure analytisch gebraucht wird. Selbst in komplizierteren Fällen, wie in dem Niederschlag von arsensäuremolybdänsäurem Ammonium, bleibt diese Analogie erhalten.

Beim Entwässern entsteht, ähnlich wie bei der Phosphorsäure, die Pyroarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4$, in glänzenden, harten Kristallen. Man erwärmt zur Darstellung aber nur auf 140 bis 180°, weil oberhalb 200° abermals Wasser entweicht und eine Metaarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_5\text{H}$, als weiße, perlmutterglänzende Masse hinterbleibt, die zum Unterschied von den Metaphosphorsäuren oberhalb 300° völlig entwässert wird zum Arsenpentoxyd, As_2O_5 .

Diese wasserärmeren Verbindungen lösen sich in Wasser direkt zu Arsensäure auf, wenigstens kennt man in Lösung weder Pyro- noch Metaarsensäure.

Charakteristisch unterscheidet sich aber die Arsensäure von der Phosphorsäure, abgesehen von der weiter unten zu besprechenden Fällbarkeit mittels Schwefelwasserstoff, durch ihre oxydierenden Wirkungen. Sie führt z. B. schweflige Säure in Schwefelsäure über und wird dabei selbst zu arseniger Säure reduziert. Aus konzentrierter Salzsäure wird Chlor entwickelt und Arsentrichlorid gebildet; doch ist diese Reaktion insofern umkehrbar, als beim Einleiten von Chlor in verdünntere wässrige Lösung von Arsentrichlorid Arsensäure entsteht.

Aus angesäuertem Jodkaliumlösung scheidet die Arsensäure freies Jod ab und wird zu arseniger Säure, aber nur beim Kochen mit größerem Überschuß an Jodid und Salzsäure vollständig.

Wegen ihrer oxydierenden Wirksamkeit hat man früher die sirupförmige konzentrierte Arsensäure zur Darstellung von Anilinfarben, zumal von Fuchsin, gebraucht. Weil aus diesen Produkten die arsenige Säure praktisch nur unvollkommen entfernt werden konnte, waren natürlich diese Anilinfarben giftig. Heutzutage oxydiert man hierfür wohl nirgends mehr mit Arsensäure, und die in Laienkreisen noch verbreitete Meinung von der Giftigkeit der „Anilintinten“ usw. ist demgemäß irrig.

Sulfide des Arsens.

In der Natur findet sich das monoklin kristallisierte rote Realgar, As_2S_2 , früher Sandarach genannt, das auch den Hauptbestandteil des durch Destillieren von Arsenkies, FeSAs , mit Pyrit, FeS_2 , oder durch Zusammenschmelzen von 7 Tln. Arsen mit 3 Tln. Schwefel dargestellten roten Arsenglases bildet. Reines Realgar vom spez. Gew. 3,5 gibt beim Verreiben ein schön gelbes Pulver, das früher als Malerfarbe gebraucht wurde. Es schmilzt beim Erhitzen und erstarrt beim Erkalten wieder zu einer lebhaft gelblich-roten, kristallinen Masse. Bei Temperaturen über 450° verdampft das Realgar zersetzt und besteht bis 600° aus As_4S_4 -Molekülen, wogegen oberhalb 800° nur noch As_2S_2 -Moleküle nachzuweisen sind. An der Luft erhitzt, verbrennt Realgar mit bläulichweißem Licht zu Arsenik und Schwefeldioxyd; mit Salpeter erfolgt bei höherer Temperatur heftige Umsetzung unter blendend weißer Lichterscheinung. Mischungen von Salpeter, Schwefel und Realgar liefern das schon den arabischen Chemikern des Mittelalters bekannte griechische Weißfeuer. Als geeignetes Mengenverhältnis gelten: 24 Tle. Salpeter, 7 Tle. Schwefel und 2 Tle. Realgar.

Auch heute noch bildet Realgar einen wesentlichen Bestandteil von Feuerwerkssätzen, die weißes Signalf Feuer geben sollen.

Auch das Arsen(3)-Sulfid, Arsentrisulfid, As_2S_3 , kommt als monoklin kristallisiertes Auri pigment vom spez. Gew. 3,46 in der Natur vor und wird wegen seiner schön goldgelben Farbe als Malerfarbe gebraucht. Das in der Technik durch Sublimieren von Arsenik und Schwefel erhaltene Operment oder gelbe Arsenikglas enthält nur geringe Mengen von Trisulfid, besteht im wesentlichen aus unverändertem Trioxyd und ist deshalb zum Unterschied vom kristallisierten, reinen Trisulfid giftig.

Reines Trisulfid wird am besten durch Zusammenschmelzen von gepulvertem metallischen Arsen mit Schwefel in den der Formel entsprechenden Mengenverhältnissen dargestellt, schmilzt ziemlich leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer amorphen, roten Masse. Bei Ausschluss von Sauerstoff siedet das Trisulfid etwas oberhalb 700° , während an der Luft Verbrennung einsetzt.

Gegen Wasser und nichtoxydierende Säuren, selbst gegen rauchende Salzsäure ist das Trisulfid beständig. Kocht man die stark salzsaure Lösung längere Zeit, so geht das Trisulfid allmählich flüchtig und sammelt sich im Destillat wieder an (Piloty und Stock). Wegen dieser Beständigkeit gegen Säuren wird reines Arsentrisulfid von der verdünnten Salzsäure des Magens nicht gelöst, demgemäß auch nicht in nennenswerten Mengen aufgenommen und ist deshalb nicht giftig.

Die für die Sulfide des Phosphors charakteristische Hydrolysierbarkeit zeigt sich also bei den Sulfiden des mehr metallischen Arsens nicht, und so kommt es, daß in wässriger Lösung von arseniger Säure oder Arsensäure umgekehrt der Sauerstoff gegen Schwefel ersetzt werden kann.

Leitet man in eine wässrige, nicht angesäuerte Arseniklösung Schwefelwasserstoff, so tritt alsbald eine intensiv gelbe Färbung ein, aber das Arsentrisulfid bleibt, namentlich bei überschüssigem Schwefelwasserstoff, zunächst kolloid gelöst (über Kolloide siehe bei Kieselsäure). Schüttelt man diese gelbe Lösung mit fein gepulvertem Bariumsulfat, so wird das Kolloid von diesem adsorbiert und gefällt (Vanino). Ähnlich wirken auch gepulverte Holzkohle, Calciumcarbonat oder Glaspulver. Auch durch Ausfrieren des Wassers wird das Kolloid gefällt und ist nach dem Schmelzen des Eises nicht mehr löslich.

Am einfachsten und schnellsten wird das Arsentrisulfidhydrosol als unlösliches, amorphes Gel gefällt durch Zusatz starker Elektrolyte, wie z. B. verdünnter Salzsäure, weshalb man zur quantitativen Fällung von Arsenik mittels Schwefelwasserstoff von vornherein mit Salzsäure stark ansäuert.

Wie W. Spring, Lottermoser und W. Biltz nachgewiesen haben, tragen die Teilchen des kolloid gelösten Arsensulfids eine negative Ladung und wandern demgemäß im elektrischen Felde an die Anode.

Das Arsentrisulfid wirkt gegen die Lösungen von Alkalisulfiden als Anhydrid einer sulfoarsenigen Säure und löst sich deshalb in farblosem wie in gelbem Schwefelammonium leicht auf. Auch Alkali- und Erdalkalhydroxyde sowie Ammoniakwasser und selbst das schwach basische Ammoniumcarbonat vermögen gefälltes Trisulfid schnell aufzulösen, wobei Gemische von Arseniten mit Sulfarseniten entstehen.

Arsen(5)-Sulfid, Arsenpentasulfid, As_2S_5 , wird aus den Elementen in dem der Formel entsprechenden Verhältnis durch Zusammenschmelzen unterhalb 500° erhalten, da oberhalb dieser Temperatur der Dampf in Trisulfid und Schwefel dissoziiert. Von Farbe ist das Pentasulfid dem Trisulfid ähnlich, aber heller gelb.

Die Fällung von Arsenpentasulfid aus Arsensäurelösungen durch Schwefelwasserstoff bietet insofern Schwierigkeiten, als bei dieser langsam verlaufenden Reaktion der Schwefelwasserstoff teilweise reduzierend (nach G. Rose) wirkt, so daß z. B. aus schwach sauren Lösungen in der Kälte allmählich ein Gemisch von Trisulfid und freiem Schwefel neben Pentasulfid sich abscheidet (Thiele,

Brauner). Nach R. Bunsen fällt aus einer auf 70° erwärmten, sehr schwach salzsaurer Arsensäurelösung nur Pentasulfid, was Piloty und Stock bestätigten.

Auch Usher und Travers konnten reines Pentasulfid fällen, und zwar unter den ziemlich entgegengesetzten Bedingungen, nämlich in der Kälte und in Gegenwart von 10 bis 15 Proz. freier Salzsäure bei schnellem Zuleiten von Schwefelwasserstoff. Mit 25 Proz. freier Salzsäure erhält man nur 58 Proz. als Pentasulfid und mit 32 Proz. Säure nur Trisulfid neben freiem Schwefel.

Die Erklärung für dieses absonderliche Verhalten gab neuerdings W. Foster, der nachwies, daß der Schwefelwasserstoff zunächst nicht reduzierend wirkt, sondern die Monothioarsensäure, AsO_3SH_3 , liefert, die in Gegenwart von verdünnten Säuren langsam, von starken Säuren aber schon bei 0° ziemlich rasch in arsenige Säure und Schwefel zerfällt, so daß bei allmählichem Zutritt von SH_2 schließlich ein Gemenge von As_2S_3 und S_2 entsteht. Leitet man einen schnellen Schwefelwasserstoffstrom hinzu, so wird dieser Vorgang durch den Übergang der Monothioarsensäure in Pentasulfid derart überholt, daß die analytischen Werte auf Pentasulfid stimmen.

Auch das Arsenpentasulfid verhält sich als das Anhydrid einer Sulfosäure und bildet mit löslichen Sulfiden lösliche Sulfoarseniate, wie z. B. $\text{AsS}_4\text{Na}_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, sechseckige Prismen, und $\text{AsS}_4(\text{NH}_4)_3$.

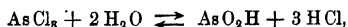
Bei der Einwirkung von Alkalilaugen auf das Pentasulfid oder von Schwefel auf Arsenite entstehen Sulfoxyarseniate, wie z. B. die Trisulfoxyarseniate aus dem Einwirkungsprodukt von Magnesiumhydroxyd auf Arsenpentasulfid, die Disulfoxyarseniate, z. B. das schwer lösliche Bariumsalz, und die Monosulfoxyarseniate, die namentlich von R. Weinland näher untersucht wurden. Zu letzteren gehört auch das Einwirkungsprodukt von Schwefelwasserstoff auf die Lösung von sekundärem Kaliumarseniat.

Ähnliche Verbindungen wie mit Schwefel gibt das Arsen auch mit dem Selen, doch sind diese Produkte dunkler gefärbt, z. B. As_2Se_3 ; nach dem Schmelzen spiegelglänzend grauschwarz, As_3Se_3 ; gefällt rotbraun, geschmolzen glänzend schwarz.

Verbindungen des Arsens mit den Halogenen.

Arsen(3)-Chlorid, Arsenrichlorid, AsCl_3 , vom Siedep. 130,2°, Schmelzp. — 13° und dem spez. Gew. 2,205 bei 0°, 2,167 bei 20°, entsteht aus dem gepulverten Metall im Chlorgas unter Feuererscheinung.

Die Dichte des Dampfes entspricht der Formel AsCl_3 . Das Arsenrichlorid raucht an der Luft und zerfällt mit Wasser teilweise in arsenige Säure und Salzsäure, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt:



das durch überschüssige Salzsäure so weit nach links verschoben wird, daß Arsenik bei wiederholtem Kochen mit rauchender Salzsäure schließlich als Chlorid vollkommen überdestillieren kann. Hiervon macht man in der analytischen Chemie zur Trennung von Arsen Gebrauch, wobei man den Kunstgriff anwendet, durch Zugabe von Bromkalium das weniger leicht hydrolysierbare Bromid zu verflüchtigen (M. Rohmer).

Reines Arsenrichlorid zeigt deutlich elektrisches Leitvermögen und löst Alkalijodide unter beträchtlicher Ionisierung. Auch Schwefel, Phosphor und Öle werden in erheblichem Maße gelöst.

Arsen(5)-Chlorid, AsCl_5 , wurde von Baskerville und Bennet dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorgas in Arsenrichlorid, das mittels fester Kohlensäure gekühlt war. Bei — 31° wurde das überschüssige

Ohlor abdestilliert, wobei das Pentachlorid flüssig zurückblieb. Aber diese Bindung von 5 Chloratomen auf 1 At. Arsen entspricht einem Übersättigungszustand, denn schon bei -28° beginnt der Zerfall in Arsenrichlorid und freies Ohlor

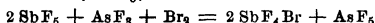
Arsen(3)-Bromid, AsBr_3 , ähnlich wie das Trichlorid darstellbar, bildet farblose, spröde, prismatische Kristalle vom Schmelzpt. $+31^{\circ}$ und dem Siedep. 221° , die sich wegen der sehr hohen molekularen Gefrierpunktniedrigung $E=189$ als Lösungsmittel für kryoskopische Untersuchungen anderer Bromide gut eignen (Walden). Leicht löslich sind im Arsentribromid zumal Phosphor-, Antimon-, Zinnbromid, ferner Quecksilberjodid, Antimonchlorid und viele organische Stoffe aus den verschiedensten Gruppen.

Arsen(3)-Jodid, AsJ_3 , durch Zusammenschmelzen der berechneten Mengen Jod und Arsen oder aus Arsenrichlorid und Jodwasserstoff unter Entwicklung von Ohlorwasserstoff dargestellt und durch Umkristallisieren aus organischen Lösungsmitteln gereinigt, bildet schon rote, glänzende, hexagonale Kristalle vom Schmelzpt. 146° und dem Siedep. 400° . In wässriger Lösung findet zwar teilweise Hydrolyse statt, doch bilden sich beim Einengen die Kristalle wieder zurück.

Arsenbijodid, As_2J_4 , aus den Komponenten bei 230° im geschlossenen Rohre dargestellt, kristallisiert aus Schwefelkohlenstoff in dunkelkirschroten, dünnen Prismen. Wasser spaltet in das Trijodid und freies Arsen.

Arsen(3)-Fluorid, AsF_3 , aus den Elementen oder besser aus Fluorwasserstoff und arseniger Säure zugänglich, ist eine farblose, bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep. $+63^{\circ}$, greift Glas an und setzt sich mit den Chloriden des Phosphors zu Phosphortrifluorid bzw. Phosphorpentafluorid um

Arsen(5)-Fluorid, AsF_5 , von Ruff und Graf nach der Gleichung



erhalten, ist ein farbloses Gas, das sich bei -53° zu einer schwach gelblichen Flüssigkeit und bei -80° zu einer weißen Masse verdichtet. Es bildet mit feuchter Luft weiße Wolken, greift Glas in der Wärme an und setzt sich mit Zn, Fe, Bi, Pb, Hg um.

Aus arsensaurem Kalium und Flußsäure erhielt schon Marignac die Salze der Fluorarsensäure, wie $\text{AsF}_7\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{AsOF}_4\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, die hinüberleiten zu den analogen Verbindungen von Niob und Tantal.

Arsenwasserstoff, AsH_3 ,

Siedepunkt -55° , Schmelzpunkt $-113,5^{\circ}$,

bildet sich stets bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf die Sauerstoffverbindungen des Arsens. Fast frei von Wasserstoff erhält man das Gas aus Zinkarsenid, Zn_3As_2 , mit verdünnter Schwefelsäure, aus Calciumarsenid oder Magnesiumarsenid und Wasser und besonders einfach aus Natriumarsenid und Wasser. Dieses Natriumarsenid stellt man dar durch Erhitzen von metallischem Natrium mit überschüssiger arseniger Säure auf beginnende Rotglut.

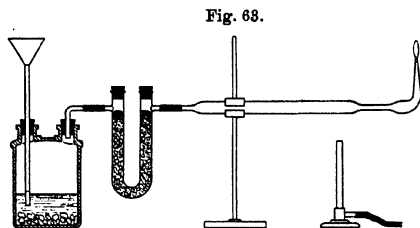
Das Gas ist in Alkalilauge fast unlöslich, in Wasser, Alkohol, Äther kaum löslich, wird aber von Terpentinal reichlich aufgenommen. Der Arsenwasserstoff ist in bezug auf kristallisiertes Arsen und gasförmigen Wasserstoff eine endotherme Verbindung von -37 Cal. Bildungswärme und zerfällt demgemäß langsam schon bei gewöhnlicher Temperatur, in wässriger Lösung, besonders in Berührung mit fein-

faserigen Stoffen, wie Baumwolle oder Glaswolle, schnell beim Erhitzen auf 300 bis 400° in die Elemente.

Der Geruch des reinen Gases ist sehr schwach (H. Thoms), die Giftwirkung beim Einatmen sehr beträchtlich. Zwar liegt die Dosis zu akuter tödlicher Vergiftung wahrscheinlich ziemlich hoch, nämlich bei etwa 0,8 g, weil sich der Arsenwasserstoff nur sehr wenig in den Flüssigkeiten der Atmungsorgane auflöst; aber bei lange währendem Einatmen arsenwasserstoffhaltiger Luft wirkt dieses Gas selbst in sehr großer Verdünnung (0,05 Vol. in 1000 Vol. Luft) noch äußerst schädlich, indem es die roten Blutkörper auflöst, weshalb alle Vorgänge, bei denen naszierender Wasserstoff aus arsenhaltigen Gemischen frei wird, nur in gut ventilierenden Abzügen vorgenommen werden sollen. Hierher gehört auch, was meist nicht beachtet wird, das Lösen von Zinn in roher Salzsäure sowie die Entwicklung von Wasserstoff

aus Zink und Säure in den Kippischen Apparaten der Laboratorien, sofern es sich um fortgesetzten Gebrauch handelt.

Außer den in der Literatur bekannten älteren Fällen von Arsenwasserstoffvergiftungen, wie z. B. dem Tod der beiden Chemiker Gehlen und Bullocke, sind neuerdings wiederholt Arbeiter diesem Gift erlegen, insbesondere beim Lösen von



Probe auf Arsenik nach Marsh.

Zinn in roher Salzsäure sowie beim Füllen von Ballonen mit dem aus Eisen und Salzsäure bereiteten Wasserstoff. Charakteristisch für diese Vergiftung ist die Dunkelfärbung des Urins infolge der Zerstörung der roten Blutkörper.

Weil die Überführung von arseniger Säure oder Arsensäure in Arsenwasserstoff durch Zink und verdünnte Schwefelsäure quantitativ verläuft (F. W. Schmidt), werden diese Stoffe durch Überführung in Arsenwasserstoff, namentlich bei Vergiftungsfällen, nachgewiesen. Man bedient sich hierzu des Apparates von Marsh (Fig. 63).

In eine tubulierte Flasche gibt man 20 bis 30 g reines granuliertes Zink und läßt durch die Trichteröhre 20 proz. reine Schwefelsäure einlaufen. Weil die Wasserstoffentwicklung bei reinen Reagenzien nur sehr träge verläuft, belebt man sie durch einen Tropfen Platinchlorid, leitet das Gas durch das mit granulierte Chlorcalcium gefüllte U-Rohr in die aus schwer schmelzbarem Glas ausgezogene Röhre und prüft von Zeit zu Zeit, ob die Luft verdrängt ist (s. bei Wasserstoff). Dann zündet man den Wasserstoff an und hält ein glasiertes Porzellanschälchen darüber. Waren die Reagenzien wirklich arsenfrei, so darf sich am Porzellanschälchen kein dunkler Fleck zeigen. Hierauf bringt man die auf Arsenik oder Arsensäure zu prüfende Substanz, etwa ein Stück einer mit Schweinfurter Grün gefärbten Tapete, mit konzentrierter Salzsäure verrieben, durch das Trichterrohr in die Flasche. Als bald nimmt die Wasserstoffflamme eine fahlbläuliche Färbung an; und an dem von neuem wieder in die Flamme gehaltenen, vorher abgekühlten Porzellan-

schälchen treten dunkelbraune, glänzende Spiegel von Arsen auf, die bei zu langem Erhitzen der Stelle wieder verschwinden. Danach erhitzt man mit der Bunsenflamme das Glasrohr vor der Verengung, wodurch der Arsenwasserstoff gespalten wird und ein glanzend schwarzbrauner Arsenspiegel in der Verjüngung erscheint.

Auch Antimonoxyde geben den Beschlag an der Porzellanschale und im Glasrohr, weil sich der dem Arsenwasserstoff ähnliche Antimonwasserstoff gleichfalls aus den Antimonoxyden und naszierendem Wasserstoff entwickelt. Aber die Antimonflecken sind schwarz, mehr rußartig, und viel schwerer flüchtig. Zudem lösen sich die Arsenflecken zum Unterschied von den Antimonflecken beim Betupfen mit Natriumhypochloritlösung sofort auf.

Stellt man nun die Flamme ab und leitet das Gas in verdünnte Silbernitratlösung, so fällt dunkles, metallisches Silber aus, während arsenige Säure in die Lösung geht.

Konzentrierte Silbernitratlösung liefert mit Arsenwasserstoff eine gelbe Verbindung $\text{AsAg}_6(\text{NO}_3)_3$, die mit Wasser Arsensilber und dann mit Silbernitratlösung arsenige Säure und metallisches Silber liefert.

Auf dieser Reaktion beruht die sogenannte Gutzeitsche Dutenprobe auf Arsenik. Man setzt in ein Reagenzglas, in dem sich Zink und Salzsäure nebst der auf Arsenik zu prüfenden Substanz befinden, einen Bausch trockener Watte oder Glaswolle und darüber ein Filterchen, dessen Spitze mit konzentrierter Silbernitratlösung (1:1) getränkt ist. Enthält die Substanz Arsenik, so färbt sich die Spitze gelb und auf Zusatz von Wasser schwarzlichbraun.

Noch einfacher als mittels des Marshschen Apparates kann man Arsenik sowie überhaupt die Arsenverbindungen, selbst die Sulfide, in Arsenwasserstoff überführen durch den aus Natriumformiat in der Hitze entwickelten Wasserstoff. Erhitzt man z. B. 8 Tle. bei 210° entwässertes Natriumformiat mit 3 Tln. Arsenpulver auf 400° , so entweicht ein Gas mit 12 bis 17 Vol.-Proz. AsH_3 . Fast rein erhält man den Arsenwasserstoff aus Gemischen von Natriumarsenit und Natriumformiat. Man kann so noch Bruchteile eines Milligramms Arsen nachweisen, wogegen Antimonverbindungen zunächst nur das Metall liefern (A. C. Vournasos).

Auf der Entstehung organischer Arsenverbindungen beruht der sogenannte biologische Arsennachweis. Fügt man kleine Mengen Arsenik zu Brotbrei, auf dem eine Kultur von Schimmelpilzen (*Penicillium brevicaulis*) wächst, so tritt nach einiger Zeit ein intensiv knoblauchartiger Geruch von Äthylarsin, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsH}_2$, auf, der so intensiv ist, daß man noch 0,01 mg Arsen deutlich wahrnimmt. Weil die Bedingungen zur Bildung dieser höchst giftigen Substanz auch an feuchten Tapeten gegeben sind, dürfen arsenikhaltige Farben, wie Schweinfurter Grün, nicht zu Färbzwecken gebraucht werden.

Destilliert man Kaliumacetat mit Arsenik, so entsteht ein äußerst giftiges, übelriechendes Gemenge von Kakodyloxyd, $[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2\text{O}$, mit freiem Kakodyl.

Die nähere Besprechung dieser Körperklasse gehört indessen zu dem Gebiete der organischen Chemie.

An das Arsen schließt sich das Antimon trotz seiner typischen Metallnatur hinsichtlich der Verbindungen so nahe an, daß wir dieses Element schon hier behandeln wollen

Antimon,

Zeichen **Sb**, von dem lateinischen Wort Stibium für den Spießglanz, Atomgewicht 120,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 5.

Schmelzpunkt $630,6^{\circ}$, Siedepunkt 1440° , 735° im Kathodenlichtvakuum, spezifisches Gewicht 6,67..

Vorkommen. Gediogenes Antimon findet sich in hexagonalen Rhomboedern, meist mit Arsen zusammen, als Allemontit in Frankreich und auf Borneo, sowie besonders in Queensland und Neu-Südwest; Schwefelantimon kommt vor im dunklen Rotgiltigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Ag}_3$, im Jamesonit, $\text{Sb}_4\text{S}_3\text{Pb}_3$, im Bournonit, $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{Pb}_2\text{Cu}_2$, im Fahlerz und ganz besonders als freies Trisulfid im Antimonglanz, Sb_2S_3 , auch Grauspießglanz genannt wegen der oft auffälligen langgestreckt flachprismatischen Gestalt mit geschärften Kanten und spitzem Ende. In kleineren Mengen findet sich der Grauspießglanz am Harz sowie in Ungarn, besonders aber in China und Japan.

Der Spießglanz ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und diente den Orientalen zum Dunkelfärben der Augenbrauen. Auch stellte man schon seit alters Geräte aus Antimon dar, wie eine chaldäische Vase bezeugt, und die Ärzte verabreichten antimonhaltige Getränke, um Erbrechen herbeizuführen. Demselben Zwecke diente auch die „ewige Pille“, weil sie, in Flüssigkeiten gebracht, ohne bemerkliche Abnahme zu erleiden, diesen erbrechenenerregende Wirkung verliert.

Heute wissen wir, daß diese auf den unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs von sauren Flüssigkeiten aufgenommenen Mengen Antimonoxyd beruht, und im Brechweinstein hat sich bis auf unsere Tage diese Verwendungsweise erhalten.

Der Name Antimonium für Spießglanz findet sich zuerst bei Constantinus Africanus (um 1050). Um 1600 erschien das Buch des sogenannten Basilius Valentinus „Curus triumphalis antimonii“, in welchem die medizinische Bedeutung der Antimonverbindungen gepriesen wurde.

Zur Gewinnung des Metalles schmilzt man zunächst den Grauspießglanz und trennt ihn von der Gangart durch Ausfließenlassen auf schräger Unterlage, sogenannte Seiger-Arbeit. Dieses „Antimonium crudum“ wird dann mit metallischem Eisen umgeschmolzen, wobei Antimon und Schwefeleisen entstehen: Niederschlagsarbeit, oder man führt das Schwefelantimon durch Glühen an der Luft: Rösten — in Oxyd über und reduziert dieses mittels Kohle.

Um aus dem Metall noch die Beimengungen von Schwefel, Arsen, Kupfer und Eisen zu entfernen, schmilzt man mit Soda, wobei aber immer noch etwas Blei im Antimon verbleibt. Reinstes Antimon erhält man durch Reduktion von Natriummetaantimoniat, NaSbO_3 , mit Cyankalium oder aus der Lösung des Sulfids in Schwefelnatrium durch Elektrolyse.

Die Weltproduktion wurde 1912 auf 35 000 t geschätzt, wovon Frankreich allein 25 000 t lieferte. Der Preis für 1 t = 1000 kg metallisches Antimon war 1910 zu 600 *M* veranschlagt.

Die Verwendung des Metalls erstreckt sich hauptsächlich auf die Darstellung von Hartblei, einer Legierung aus meist 85 Tln. Blei und 15 Tln. Antimon, die, abgesehen von ihrer Härte, noch den Vorteil bietet, daß sie sich beim Erstarren ausdehnt und so die feinsten Teile der Form wiederzugeben imstande ist. Deshalb dient Hartblei zur Herstellung von Buchdruckerlettern, ferner noch zum Füllen der Stahlmantelgeschosse für kleinkalibrige Gewehre. Legierungen von Zinn mit ungefähr 10 Proz. Antimon bilden das Britanniametall für silberähnliche Hausgeräte. Zur Herstellung stark beanspruchter Achsenlager für Maschinen dient das Weißgußmetall, eine Legierung von Zinn, Blei, Antimon und Kupfer in verschiedenen Verhältnissen. Schwefelantimon wird in der Feuerwerkerei, das Pentasulfid beim Vulkanisieren von Kautschuk verbraucht, Antimonzinnober als rote Malerfarbe, und Salze des dreiwertigen Antimons dienen zum Beizen von Geweben für Farbereizwecke. Auch die medizinische Verwendung von Antimonpräparaten ist noch immer ziemlich beträchtlich.

Das reine Antimon kristallisiert in Rhomboedern, besitzt eine bläulichweiße Farbe, vollkommenen Metallglanz, ein blätteriges, grobkristallines Gefüge und ist so spröde, daß es leicht gepulvert werden kann.

Eine labile Form des Metalls, allerdings mit Einschlüssen, entsteht bei der Elektrolyse von Antimonchlorur in Salzsäure unter Einschaltung von Antimonmetall als Anode und einem Platindraht als Kathode. Diese Form hat ein spezifisches Gewicht von nur 5,78 und geht beim Ritzen, Pulvern oder Erhitzen auf 200° unter Licht- und Wärmeentwicklung explosionsartig in das gewöhnliche Antimon über, wobei das eingeschlossene Chlorur als weißer Rauch ausgestoßen wird.

In einer gelben, nichtmetallischen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Form erhielten A. Stock und Guttman das Antimon aus flüssigem Antimonwasserstoff und ozonhaltigem Sauerstoff bei — 90°. Dieses gelbe Antimon ist noch unbeständiger als das gelbe Arsen.

In der thermoelektrischen Spannungsreihe nimmt das Antimon die oberste Stelle ein, d. h., wenn man das Antimon mit anderen Metallen zu einem Thermoelement zusammenlotet, so geht beim Erwärmen der Berührungsteile der positive Strom stets zum Antimon. Meist kombiniert man hierfür das Antimon mit Wismut. Nach der Elektronentheorie ist die Zahl der freien Elektronen (Atome der negativen Elektrizität) im Antimon größer als bei anderen Metallen, und es fließt demnach ein negativer Strom aus dem Antimon zum Wismut.

Gegen Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure ist das Antimon beständig, Salpetersäure oxydiert zu antimoniger Säure, SbO_2H , und zu Metaantimonsäure, SbO_3H .

Erhitzt man das geschmolzene Metall an der Luft auf 700 bis 800°, so verbrennt der Dampf zu dickem Rauch von Antimonoxyd. Gießt man den Rest des geschmolzenen Metalles auf einen Bogen Papier, so springen viele kleine rauchende Kugeln radial nach allen Seiten.

Verbindungen von Antimon mit Sauerstoff.

Antimontrioxyd, Sb_2O_3 , kommt in der Natur als regulär kristallisierter Senarmontit und als rhombisch kristallisiertes Weißspieglanzers vor.

Außer durch Verbrennen von Antimon an der Luft stellt man das Trioxyd dar durch Überleiten von Wasserdampf über das Metall bei Rotglut oder durch Füllen von Antimonchlorürlösungen mit Soda, Auswaschen und schwaches Glühen des Niederschlages. Das weiße, regulär kristalline Pulver geht beim Erhitzen in die rhombische Form über, färbt sich dann gelb, wird bei dunkler Rotglut flüssig und verdampft bei starker Rotglut. Nach der Dampfdichte sind bei 1560° überwiegend Sb_4O_6 -Moleküle vorhanden. Bei längerem Erhitzen an der Luft oder rascher im Sauerstoffstrom entsteht das Oxyd Sb_2O_4 , das vermutlich eine Verbindung von Antimonoxyd und Metaantimonsäure ist.

Durch Erhitzen mit Kohle, Wasserstoff, Kohlenoxyd oder Cyankalium wird das Oxyd leicht zum Metall reduziert. In Wasser, verdünnter Schwefelsäure oder verdünnter Salpetersäure ist das Oxyd nicht löslich, wohl aber in Salzsäure, Weinsäure und Laugen.

Antimonhydroxyd, $\text{Sb}(\text{OH})_3$, fällt am reinsten aus Brechweinsteinlösung durch verdünnte Schwefelsäure aus, während über den Wassergehalt der mittels Lauge aus Antimonchlorürlösung erhaltenen Niederschläge sich nichts Bestimmtes sagen läßt, weil sie allmählich in das Anhydrid übergehen.

Das Antimonhydroxyd verhält sich amphoter, d. h. es bildet sowohl mit starken Basen als auch mit starken Säuren salzartige Verbindungen.

Die ersteren, Antimonite genannt, leiten sich von einer metaantimonigen Säure SbO_2H ab, z. B. die beiden gut kristallisierten Natriumsalze: $\text{SbO}_2\text{Na} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, glänzende Oktaeder, schwer löslich in heißem Wasser, $\text{SbO}_2\text{Na} \cdot 2\text{SbO}_2\text{H}$, große, in Wasser fast unlösliche Kristalle. Dagegen lösen sich die Kaliumsalze sehr leicht in Wasser. Ammoniakalische Silbernitratlösung wird von diesen Antimoniten zu Metall reduziert, desgleichen Chromate zu Chromiten.

Die zum Unterschied von Phosphor und Arsen überwiegend metallische Natur des Antimons kommt in den basischen Eigenschaften des Oxyds zur Geltung.

Löst man das Metall oder das Oxyd in heißer konzentrierter Schwefelsäure auf, so entsteht Antimonsulfat, $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$, das beim Abkühlen in langen, seidenglänzenden Nadeln kristallisiert und an der Luft Wasser aufnimmt zu dem Hydrat $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$. Auch komplexe Sulfate sind bekannt, wie z. B. $[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]\text{K}$, kleine, sechseitige, perlmutterglänzende Blättchen, und $[\text{Sb}(\text{SO}_4)_2]\text{NH}_4$, große, irisierende Blätter.

Antimonnitrat, $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$, entsteht beim Auflösen von Antimonoxyd in kalter starker Salpetersäure und kristallisiert beim Eindunsten dieser Lösung über Ätzkali in kleinen, perlglänzenden Kriställchen.

Antimonacetat, $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, wurde durch Kochen des Oxyds mit Essigsäureanhydrid erhalten (Jordis und Meyer).

Komplexe Antimonoxalate, wie z. B. $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{Na} + 2,5\text{H}_2\text{O}$, große, monokline Prismen, $[\text{Sb}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{NH}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, prismatische Kristalle, $[\text{Sb}(\text{C}_4\text{O}_4)_3]\text{K}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, sternförmig gruppierte Nadeln, sind von Rosenheim dargestellt worden.

Durch Wasser werden diese Salze hydrolysiert und gehen zunächst teilweise in die basischen Antimonysalze über, in denen die Gruppe SbO mit dem Säurerest verbunden ist.

Das wichtigste und eines der am längsten bekannten Antimonsalze ist der Brechweinstein, Kaliumantimonyltartrat, $(\text{OSb} \cdot \text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot \text{K})_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$, der durch Kochen einer Weinsteinlösung mit Antimontrioxyd und Wasser erhalten wird. Er kristallisiert in rhombischen

Pyramiden, die an der Luft das Kristallwasser verlieren und sich bei 10° in 14 Tln. Wasser lösen. Die Lösung schmeckt unangenehm metallisch und wirkt brechenenerregend. Als Tartarus emeticus oder Tartarus stibiatus diente dieses Salz in der Maximaldosis von 0,2 g als Brechmittel. Als Beizmittel in der Färberei dient er im Verein mit Tannin noch in ausgedehntem Maße zur Fixierung basischer Farbstoffe.

Antimonpentoxyd, Sb_2O_5 , aus Antimon durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure dargestellt, ist ein gelbliches Pulver, das schon bei 440° ziemlich schnell in das Tetroxyd, Sb_2O_4 , übergeht, sich in Wasser nicht merklich löst, aber doch blaues Lackmuspapier rötet. Aus dieser Tragheit gegen Wasser ersieht man recht deutlich den großen Unterschied des zu den typischen Metallen gehörigen Antimons vom Arsen und namentlich vom Phosphor, deren Pentoxyde sich lebhaft mit Wasser zu den leicht löslichen Säuren vereinigen. Immerhin kennt man Salze einer Pyro- und einer Metaantimonsäure.

Schmilzt man nämlich Antimonpentoxyd mit Ätzkali im Silbertiegel und löst dann in Wasser auf, so erhält man das saure pyroantimonsäure Kalium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, das sich bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei 40 bis 50° schneller in Wasser löst und als Reagens auf Natriumsalze dient, weil das saure pyroantimonsäure Natrium, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, in Wasser fast unlöslich ist.

Schmilzt man Antimonoxyd mit Salpeter und kocht dann mit Wasser aus, so hinterbleibt das metaantimonsäure Kalium, SbO_3K , als weißes Pulver, das sich langsam in heißem Wasser löst.

Ein basisches Bleiantimoniat entsteht beim Zusammenschmelzen von Brech Weinstein, Kochsalz und Bleinitrat. Es dient als Maleifarbe unter dem Namen Neapelgelb.

Die freien Säuren, wie Ortho-, Pyro-, Metaantimonsäure, sind nicht mit Sicherheit bekannt, denn man erhält nur weiße, amorphe Pulver, wenn man die Salze mit Säuren zersetzt, die sich in Wasser nicht oder nur kolloid auflösen.

Verbindungen von Antimon mit den Halogenen.

Antimon(3)-Chlorid, Antimontrichlorid, SbCl_3 , früher Butyrum antimonii (Antimonbutter) genannt, wird am besten aus Grauspießglanz dargestellt, indem man diesen mit der funffachen Menge konzentrierter Salzsäure kocht, wobei Schwefelwasserstoff entweicht, dann die Salzsäure größtenteils abdestilliert, den Rückstand abkühlen läßt, vom Bleichlorid oder anderen Verunreinigungen abgießt und schließlich abdestilliert. Eisenfrei gewinnt man das Chlorid aus dem unten besprochenen Oxychlorid durch Abdampfen mit Salzsäure und Destillieren.

Das Destillat erstarrt zu einer durchscheinenden, weichen Masse von rhombischen Kriställchen; Dichte 3,064 bei 26°, Schmelzp. 73,2°, Siedep. 223°, unzersetzt löslich in Schwefelkohlenstoff und Ather.

Das Antimontrichlorid löst viele Stoffe auf und eignet sich wegen seiner hohen Depressionskonstanten = 184 für kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen. Anorganische Salze sind in diesem Lösungsmittel meist stark elektrolytisch dissoziiert.

In wässrigen Alkalichloridlösungen löst sich das Trichlorid klar auf und bildet die komplexen, farblosen Salze, wie SbCl_5K_3 , Kristallblätter, SbCl_5Na_3 , desgleichen, $\text{SbCl}_5(\text{NH}_4)_3$, rechtwinklige Prismen.

Diese Salze, wie auch das Antimonchlorür selbst, dienen zum Brünieren von Eisen, z. B. von Gewehrläufen, weil sie auf dem Eisen einen rostschützenden Überzug von Antimon erzeugen. Auch verwendet man das Natriumsalz oder das Magnesiumchloriddoppelsalz an Stelle des teureren Brechweinsteins zum Beizen von Geweben.

In wenig Wasser löst sich das Trichlorid klar auf, durch viel Wasser wird es hydrolytisch gespalten, zunächst in Oxychlorid, SbOCl , das früher als Algarotpulver medizinische Verwendung fand, und weiterhin bis zum wasserhaltigen Antimonoxyd.

Antimon(5)-Chlorid, Antimonpentachlorid, SbCl_5 , entsteht beim Verbrennen von Antimon im Chlorgas, wird aber durch Sättigen von Trichlorid mit Chlor dargestellt.

Das Antimonpentachlorid ist im reinen Zustande eine farblose, meist aber etwas gelbliche Flüssigkeit vom spez. Gew. 2,346 bei 20° , Siedep. 140° (unter beginnender Zersetzung in Trichlorid und Chlor), Schmelzp. $+4,0^\circ$. Unter 30 mm Druck siedet das Antimonpentachlorid ohne Zersetzung bei 92° (Walden), während das Antimontrichlorid unter 11 mm Druck bei 102° , also beträchtlich höher siedet.

Wegen des leichten Zerfalls wirkt das Pentachlorid chlorierend auf viele organische Verbindungen, und da es durch Zuleiten von Chlor immer wieder regeneriert wird, ist es als vortrefflicher Chlorüberträger vielfach im Gebrauch; z. B. stellt man mittels Antimonpentachlorid aus Äthylen das Äthylenchlorid, aus Acetylen das Acetylendi- und -tetrachlorid dar. Zu solchen Reaktionen ist das Antimonpentachlorid wohl deshalb ganz besonders befähigt, weil es mit sehr vielen organischen Verbindungen, zumal denen der Benzolreihe, Anlagerungen eingeht, die vielfach kristallisiert erhalten wurden.

Mit anorganischen Chloriden bildet das Pentachlorid Salze einer Chlorsäure SbCl_5H , die besonders von Weinland gründlich untersucht wurden, z. B. $\text{SbCl}_5\text{K} \cdot \text{H}_2\text{O}$, sechsseitige Platten, desgleichen $\text{SbCl}_5\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{SbCl}_5\text{Li} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, rechtwinklige, vierseitige Tafeln.

Mit kleinen Mengen eiskalten Wassers bildet das Pentachlorid Hydrate, wie $\text{SbCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{SbCl}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, größere Mengen Wasser hydrolysieren vollkommen zu Pyroantimonsäure, $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{H}_4$. Mit Oxalsäure entsteht die merkwürdige Verbindung $\text{C}_2\text{O}_4(\text{SbCl}_4)_2$ (R. Anschütz).

Antimontribromid, SbBr_3 , bildet farblose, rhombische Kristalle vom Siedep. 280° . Es entsteht und verhält sich dem Chlorür so ähnlich, daß hier eine nähere Besprechung unnötig erscheint.

Antimonpentabromid ist bisher im reinen Zustande nicht erhalten worden, doch kennt man die schwarzen oder tiefdunkelroten Salze der Säure sowie diese selbst, nämlich $\text{SbBr}_5\text{H} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Antimontrijodid, SbJ_3 , aus den Elementen in Gegenwart von Schwefelkohlenstoff dargestellt, existiert in drei verschiedenen Kristallformen, von denen die stabilste, rubinrote, hexagonal kristallisierte, mit Wismutjodid isomorph ist.

Antimontrifluorid, SbF_3 , aus dem Oxyd mittels Flußsäure erhalten, bildet farblose, rhombische Pyramiden oder bei überschüssiger Säure kleine Schüppchen und unterscheidet sich vom Trichlorid zumal dadurch, daß es von Wasser zwar mit saurer Reaktion, aber ohne Abscheidung eines Oxyfluorids gelöst wird. Es dient deshalb neuerdings als leicht lösliche Antimonbeize.

Antimonpentafluorid, SbF_5 , in reiner Form erst von Ruff und Plato aus dem Pentachlorid und wasserfreier Flußsäure dargestellt, siedet bei 150° ,

löst sich in Wasser unter heftigem Zischen klar auf. Aus dieser Lösung wird das Antimon durch Schwefelwasserstoff nur äußerst langsam gefällt, desgleichen durch Alkalicarbonate oder freie Alkalien. Mit Alkalifluoriden entstehen schon kristallisierte Salze der Säure SbF_6H .

Verbindungen von Antimon mit Schwefel.

Antimon(3)-Sulfid, Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , vom spez. Gew. 4,6 und dem Schmelzp. 550° , ist als Hauptmineral des Antimons unter dem Namen Grauspießglanz schon erwähnt worden. Aus Lösungen der Salze des dreiwertigen Antimons fällt durch Schwefelwasserstoff das Trisulfid in orangefarbenen, amorphen Flocken aus, die beim Trocknen dunkler werden und beim Schmelzen in das kristalline, grauschwarze Sulfid übergehen.

In kolloider Form entsteht das Sulfid aus einer höchstens 0,5 proz. wasserigen Lösung von Brechweinstein durch überschüssigen Schwefelwasserstoff als tiefrote, im durchfallenden Licht klare, im auffallenden Licht stark opalisierende Flüssigkeit, welche von Elektrolyten schnell zum orangefarbenen, amorphen Sulfid koaguliert wird.

Ein Oxydsulfid, $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$, von schon roter Farbe findet sich in der Natur als Rotspeßglanz erz. Künstlich erhält man ein ebenso zusammengesetztes, schon karminrotes Pulver durch Erwärmen einer Lösung von Antimonchlorür in Natriumthiosulfat. Dieses findet als Antimonzinnober in der Malerei Verwendung.

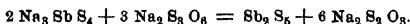
Fruher dienten unter den Namen Kermes mineralis, Antimonzinnober, Antimonrubin, Speißglanzsafran eine Reihe von Präparaten, die man teils auf trockenem, teils auf nassem Wege aus Antimonsulfid und Antimonoxyd darstellte und als schleimlösende sowie erbrechenenerregende Mittel, namentlich bei Behandlung der Diphtherie, viel gebrauchte.

Nach Liebig's Vorschrift bereitete man den Kermes mineralis durch Kochen von Grauspießglanzpulver oder besser von gefallenem amorphen Antimontrisulfid mit Sodaauslösung; hierbei löst sich das Sulfid und fällt beim Erkalten als schon hellrotes Gemisch von Antimontrioxyd mit dem Trisulfid aus.

Antimon(5)-Sulfid, Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 , früher als Goldschwefel gleichfalls in der Medizin geschätzt, wird am reinsten aus der Lösung von Metaantimonsäure in 12 proz. Salzsäure mittels Schwefelwasserstoff dargestellt; dunkelorange, amorphe Fällung, die beim trockenen Erhitzen auf 220° , beim Erwärmen mit Wasser auf 98° und unter der Einwirkung des Sonnenlichtes in Schwefel und in das Trisulfid gespalten wird. Vom Trisulfid unterscheidet sich das Pentasulfid durch seine Löslichkeit in Ammoniakwasser beim Erwärmen. Praktische Verwendung findet das Pentasulfid als Zusatz zum Kautschuk, indem es die Schwefelung (Vulkanisierung) dieses Materials befördert und auch als Streckungsmittel dient, ohne die Elastizität wesentlich zu schwächen. Die rotgefärbten Kautschukgegenstände verdanken diese Farbe dem Antimonpentasulfid.

Außerdem dienen Antimontrisulfid und -pentasulfid als leicht und mit starker Wärmeentwicklung verbrennbare Stoffe im Gemisch mit Kaliumchlorat in der Zündwarenindustrie.

Für technische Zwecke, insbesondere für Kautschukstreckung wird der Goldschwefel aus dem Schlipfeschen Salz durch verdünnte Schwefelsäure oder, um die Schwefelwasserstoffentwicklung zu vermeiden, mit Polythionatlösungen abgeschieden:



Die beiden Antimonsulfide liefern, ähnlich wie die Arsensulfide, gut charakterisierte Sulfosalze, doch ist die Säurenatur beim Antimon weniger stark ausgeprägt, so daß die Antimonsulfide zwar in Alkalien und Alkalisulfiden, nicht aber in Ammoniumcarbonat löslich sind.

Vom Antimontrisulfid leiten sich ab die Salze der orthothioantimonigen Säure, SbS_3H_3 , der pyrothioantimonigen Säure, $\text{Sb}_2\text{S}_5\text{H}_4$, der metathioantimonigen Säure, SbS_2H , und einer Säure $\text{Sb}_4\text{S}_7\text{H}_2$, z. B. SbS_3K_3 , farblose Kristalle, desgleichen $\text{SbS}_3(\text{NH}_4)_3$, SbS_2K , rote Prismen, $\text{Sb}_4\text{S}_7\text{K}_2$, rote Oktaeder, $\text{SbS}_2\text{NH}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, gelbe, violettstichimmernde Nadeln usw.

Beim Kochen mit Schwefel gehen die gelösten Thioantimonite in die Thioantimoniate über. Von diesen zeichnet sich durch besonders große Kristallisationsfähigkeit aus das schon erwähnte Schlipfesche Salz: $\text{SbS}_4\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, große, farblose bis blaßgelbliche reguläre Tetraeder, dargestellt durch Kochen von Grauspießganzpulver mit $\frac{1}{4}$ seines Gewichts Schwefelblumen in 10 proz. Natronlauge.

Mit dem Selen bildet das Antimon ähnliche Verbindungen wie mit dem Schwefel, doch ist die Färbung tiefer als bei diesen. Z. B. ist das von Hoffer dargestellte Analoge zum Schlipfeschen Salz, nämlich das Natriumselenantimoniat, $\text{SbSe}_4\text{Na}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, zwar mit diesem isomorph und bildet in allen Verhältnissen Mischkristalle mit der Schwefelverbindung, ist aber rot gefärbt.

Antimonwasserstoff, SbH_3 ,

vom Siedep. — 170° und dem Schmelzp. — 88° , entsteht zwar wie der Arsenwasserstoff bei der Einwirkung von naszierendem Wasserstoff aus Zink und Säuren auf Antimonoxyde oder Antimonsalze, aber in viel geringerer Ausbeute. Zur Darstellung wird nach Stock entweder eine Legierung aus 4 Tln. Zink und 1 Tl. Antimon durch weinsäurehaltige Salzsäure zersetzt, oder man trägt fein gepulvertes Magnesiumantimonid in kalte verdünnte Salzsäure ein. Das entwickelte Gas wird durch Kühlung mit flüssiger Luft vom freien Wasserstoff getrennt, wieder verflüchtigt und bei -65° aufgefangen.

Der Antimonwasserstoff ist ein farbloses Gas von dumpfem, schwach an Schwefelwasserstoff erinnerndem Geruch und wohl ebenso giftig wie der Arsenwasserstoff. Schon sehr kleine Mengen des Gases erregen beim Einatmen Schwindel, Übelkeit und Kopfschmerz. Mäuse sterben in Luft mit 1 Proz. SbH_3 sofort und gehen noch bei $\frac{1}{100}$ Proz. nach mehreren Stunden zugrunde.

Wasser löst $\frac{1}{6}$ seines Volumens an SbH_3 , Alkohol löst das 15 fache, Schwefelkohlenstoff das 250 fache Volumen des Gases bei 0° .

Der Antimonwasserstoff ist eine so stark endotherme Verbindung, daß er, durch einen elektrischen Funken ausgelöst, unter Explosion in die Elemente zerfällt, wobei nach Stock und Wrede für 1 Mol (= 123 g) 84,27 Cal. entwickelt werden. Demgemäß findet auch schon bei gewöhnlicher Temperatur fortschreitender Zerfall statt, der durch das schon ausgeschiedene Metall zunehmend beschleunigt wird. Auch wässrige Alkalien wirken stark zersetzend.

Mit dem Luftsauerstoff tritt schon bei -90° Oxydation ein, wobei das Antimon in der gelben Modifikation erscheint. Schwefelblumen bilden mit dem Antimonwasserstoff orangefarbenes Trisulfid und Schwefelwasserstoff.

Über den Nachweis von Antimonwasserstoff bei der Arsenprobe nach Marsh siehe dort.

Kohlenstoff,

Zeichen C, von carbo (lateinisch die Kohle). Atomgewicht 12,00 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4, in Ausnahmefällen = 2,

Schmelzpunkt und Sublimationspunkt gegen 3900°.

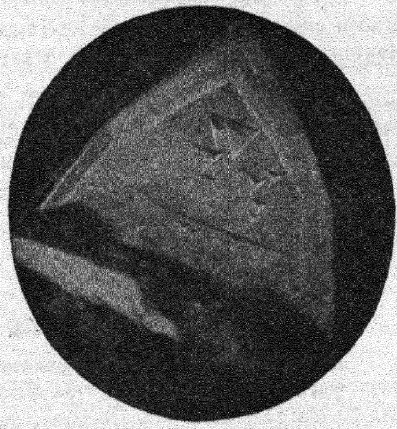
Der Kohlenstoff ist zwar auf der Erdoberfläche allgemein verbreitet, bildet aber doch vergleichsweise nur einen mäßigen Bruchteil, nämlich 0,21 Proz. der uns erreichbaren Materie. Als Element tritt er auf in den beiden kristallisierten Formen des Diamanten und des Graphits sowie in amorphem künstliche Kohle oder Ruß. Die Steinkohle, Anthrazit, sind nie Gemenge sehr komplizierter Verbindungen des Kohlenstoffs mit Wasserstoff und Sauerstoff.

Der Diamant, vom spez. G. 3,5 bis 3,55 in den farblosen Arten und 3,0 bis 3,4 in den dunkeln Carbonados bezeichneten Form kristallisiert im regulären System als Oktaeder, Würfel, Hexaoktaeder mit gekrümmten Kristallflächen und demgemäß abgerundeten Kanten. Sehr oft zeigen sie auf den Flächen dreiseitig pyramidale Vertiefungen wie in Fig. Hieran kann man unter Berücksichtigung der sonstigen Eigenschaften den Diamanten am sichersten erkennen.

Der Brechungsindex des Diamanten für Licht von der Wellenlänge $\lambda = 480$ ist 2,437, für $\lambda = 508$ ist er 2,431, für $\lambda = 533$ ist er 2,425, für $\lambda = 589$ endlich = 2,417. Auf dieser außerordentlich hohen Lichtbrechung beruht das prächtige Farbenspiel, das reine, farblose oder durch geringfügige Beimengungen gelb, rot, blau gefärbte Diamanten zeigen, und deshalb zumeist wird er als Edelstein am höchsten geschätzt. Auch der eigenartige, seidenähnliche Glanz des Diamanten hängt mit der Lichtbrechung zusammen.

Da die Diamantkristalle dem regulären System angehören, sollten sie optisch einfach brechend sein, d. h. einen Lichtstrahl von bestimmter Wellenlänge nur in einer Richtung ablenken und nicht in zwei polarisierte Strahlen nach verschiedener Richtung zerlegen. Trotzdem sind fast alle Diamanten mehr oder weniger deutlich doppelbrechend und zeigen unter dem Polarisationsmikroskop bei gekreuzten Nikols lebhaftes Irisfarben. Man führt diese anomale Doppelbrechung ähnlich wie bei

Fig. 64.



schlecht gekühlten oder gepreßten Gläsern auf innere Spannungen zurück, denen der Diamant bei seiner Bildung ausgesetzt gewesen ist.

(Über die Struktur des Diamanten s. in dem besonderen Kapitel III: Bau der Kristalle, am Schluß dieses Buches.)

Wichtiger noch als Glanz und Farbenspiel ist eine andere Eigenschaft des Diamanten, zumal der dunkel gefärbten Sorten, nämlich die enorme Härte. Diese beträgt nach der Mohsschen Härteskala 10, übertrifft¹⁾ somit alle bekannten Mineralien und Stoffe, vielleicht mit alleiniger Ausnahme von Borcarbid. Wegen dieser Härte dient der Diamant in Pulverform als Schleifmittel für Edelsteine, insonderheit für Diamanten selber, dann in Form von Kristallen oder Kristallsplittern als Einlage in die Spitzen von Gesteinsbohrern zum Bohren besonders harter Gesteinsarten sowie zum Schneiden von Glas. Hierfür ist nur eine natürliche Kristallkante zu gebrauchen, in deren Richtung der Schnitt geführt werden muß. Das Glas wird hierbei nicht bloß geritzt, sondern durch die Keilwirkung der unter Druck einsetzenden Kristallkante gespalten. Außerdem fertigt man aus Diamanten die Ösen zum Ziehen feinsten Drähte harter Metalle.

Die nicht als Schmucksteine, sondern lediglich wegen ihrer Härte verwendbaren Diamanten nennt man Diamantbort, und die dunkeln, besonders festen und harten werden Carbonados genannt.

Man hat bei dem Gebrauch als Härtematerial stets zu beachten, daß Diamant wohl sehr hart, aber zugleich auch ziemlich spröde ist, so daß man ihn in einem Stahlmörser leicht pulvern kann.

Vorkommen und Gewinnung des Diamanten.

Bis zum Anfang des 18. Jahrhunderts war Indien der einzige Fundort. 1727 wurden die Fundstellen von Brasilien (Minas Geraes) entdeckt, Anfang des 19. Jahrhunderts die des Ural, dann die von Australien, und 1867 fand man die ausgedehnten Vorkommnisse von Diamanten in Südafrika. Dieses letztere Vorkommen ist nicht nur technisch, sondern auch wissenschaftlich von besonderer Bedeutung; denn es läßt im Gegensatz zu den vorgenannten Schlüsse ziehen auf die Entstehung des Diamanten. Dieser findet sich nämlich in Südafrika, besonders in der Gegend von Kimberley in einer aus Serpentin (durch Wasser zersetzter Olivin, SiO_4Mg_2) bestehenden bläulichgrauen, öfters grünlichgrauen Gesteinsmasse, dem blue ground, die vulkanische Schlote (pipes) ausfüllt. Diese Schlote zeigen ovalen bis kreisförmigen Querschnitt, setzen senkrecht in die Tiefe und verengen sich allmählich nach unten zu,

¹⁾ Da die Mohssche Härteskala mit Diamant = 10, Korund = 9, Topas = 8, Quarz = 7 nur angibt, daß der Stoff mit niederer Nummer von demjenigen mit höherer geritzt wird, ohne die Größe des Härteunterschiedes zu berücksichtigen, gibt sie ein nur ganz unvollständiges Bild von der Leistungsfähigkeit dieser Stoffe als Härtematerialien. Um genauere Werte zu erzielen, wird eine gegebene Menge Schleifpulver auf bestimmter Unterlage an Probekörpern bis zur Unwirksamkeit verschliffen und der an den Körpern erzielte Substanzverlust ermittelt. Setzt man so für Korund den Wert 1000, so ist für Diamant 140 000, für Topas 194, für Quarz 175, für Kalkspat 5,8 und für Talk 0,04 zu setzen. Hieraus erhellt die gewaltige Überlegenheit des Diamanten über alle anderen Mineralien.

woraus man schließen muß, daß sie von vulkanischen Massen gebildet wurden, die unter gewaltigem Druck aus sehr großer Tiefe nach oben gepreßt wurden und die dort anstehende permisch-triassische Karrooformation durchbrachen. Da hier die Diamanten vielfache Ätzfiguren aufweisen und oft so zersprungen sind, daß zusammengehörige Bruchstücke sich räumlich getrennt finden, ist nicht anzunehmen, daß die Diamanten sich erst bildeten, nachdem die vulkanischen Massen schon ihre Ruhelage in den oberen Erdschichten erreicht hatten, sondern daß die Diamanten in der geschmolzenen, in sehr tiefen Regionen unter hohem Druck stehenden Masse kristallisierten, fertig gebildet mit dieser nach oben befördert und dabei teilweise zerbrochen wurden. Später zudringende Wasser haben dann das ursprüngliche Muttergestein des Diamanten, den Kimberlit, größtenteils in wasserhaltige Magnesiumsilikate umgewandelt und so die Isoherung der Diamanten durch natürliche oder künstliche Wasch- und Schlammprozesse vorbereitet.

Nach V. M. Goldschmidt ist der Diamant im Kimberlit als eine der ersten Ausscheidungen aus einer olivinreichen Silikatschmelze entstanden, d. h. bei mindestens 1800°. Neben dem Diamanten finden sich Eisenoxyde, insbesondere eisenhaltige Spinelle und Eisensilikate. Weil diese bei gewöhnlichem Druck den Kohlenstoff jeder Form, also auch den Diamanten, bei 1800° zu gasförmigem Kohlenoxyd oxydieren, muß bei der Bildung des Diamanten ein sehr hoher Druck von etwa 17 000 At. tatig gewesen sein, um die Bildung von Kohlenoxyd rückgängig zu machen und damit die Oxydation des Diamanten zu verhindern.

Obwohl man bisweilen sehr große Diamanten, wie den 3024 Karat¹⁾ schweren „Cullinan“, in diesen Schloten gefunden hat, ist der Gehalt des blue ground an Diamant nicht nur äußerst wechselnd, sondern auch durchschnittlich sehr gering. So wird er in den reichsten Gruben, wie der Kimberleygrube, nur zu 0,1 g auf 1000 kg Gestein, in der Premiermine nur zu 0,05 g, in Koffisfontein nur zu 0,01 g gefunden. Deshalb beliefen sich die Gewinnungskosten 1913 für 1 Karat günstigenfalls auf 10 bis 12 Mk.

Produktion von Diamant im Jahre 1910

Südafrikanische Union	Deutsch-Südwestafrika	
5456 559 Karat	846 695 Karat	
Brasilien	Indien	Australien
150 000 Karat	78 Karat	3806 Karat

Gegenwärtig stammen 80 Proz. aller Diamanten aus Südwestafrika.

Südafrika überwiegt demnach alle anderen wichtigen Gewinnungsgebiete bei weitem, doch stehen die afrikanischen Diamanten sowohl als Schmuck- wie auch als Hartematerialien bedeutend niedriger im Preise als z. B. die brasilianischen. Namentlich die dunkeln brasilianischen Carbonados werden wegen ihrer Festigkeit und Harte außerordentlich hoch geschätzt.

Für die Trennung des Diamanten von den begleitenden Gesteinsteilen ist die Unbenetzbarkeit durch Wasser von Bedeutung. Er bleibt deshalb an mit Teer oder Wagenschmiere bedeckten Flächen haften, während Sand u. dgl. vom Wasser mitgenommen werden.

¹⁾ Unter Karat verstand man ursprünglich das Gewicht eines Johannisbrotkernes, gegenwärtig in Deutschland 0,205, in Österreich 0,206 g. Diese Einheit, die also etwa $\frac{1}{5}$ g entspricht, ist allgemein üblich für die Bemessung von Edelstein-, auch Goldwerten nach dem Gewicht.

Die künstliche Herstellung von Diamant ist bisher nur andeutungsweise gelungen. So schmolz Friedländer Olivin (SiO_4Mg_2) im Knallgasgebläse unter Rühren mit Kohlestäbchen und fand danach winzige, 0,001 bis 0,01 mm messende, braune, oktaedrische Kriställchen, die sich nicht von Diamanten unterschieden. Auch v. Hasslinger und J. Wolf erhielten durch Niederschmelzen von Magnesiumsilikaten mit 1 bis 2 Proz. Graphit und Magnesium, Eisen, Aluminium als Brennstoffen bis zu 0,05 mm große, farblose Oktaeder, die als Diamant bestimmt wurden.

H. Moissan stützte seine Versuche auf das Vorkommen von Diamanten in einem als Meteorit angesprochenen Eisen von Cañon Diablo, das übrigens vielleicht tellurischer Abkunft ist, und sättigte reines Eisen bei den Temperaturen des elektrischen Ofens (2500 bis 4000°) mit Kohle, kühlte rasch ab und fand bis 0,5 mm große, diamantähnliche Kristalle, die allerdings einen viel höheren Aschegehalt aufwiesen, als natürliche Diamanten ihn je zeigen.

Wenn auch im Hinblick auf Versuche von W. Prandtl sowie O. Ruff nicht bezweifelt werden darf, daß nach den erwähnten und auch nach manchen anderen Verfahren winzige Diamanten erhalten werden können, so sind doch die Ausbeuten so gering und die dabei waltenden Bedingungen so unübersichtlich, daß an eine technische Gewinnung vorerst nicht zu denken ist und auch der Bildungsvorgang des Diamanten noch durchaus unklar ist.

Chemisches Verhalten von Diamant. Der Diamant ist sehr widerstandsfähig gegen chemische Agenzien auch bei hohen Temperaturen, soweit nicht Sauerstoff dabei wirksam wird. Säuren und Basen, auch Flußsäure, greifen ihn nicht an, wohl aber schmelzender Salpeter oder Alkalicarbonatschmelzen. Fein gepulverter Diamant wird von konzentrierter Calciumhypochloritlösung, wohl unter teilweiser Anätzung, in ein Pulver verwandelt, das sich in ammoniakalischem Wasser als milchige Suspension löst (K. A. Hofmann).

An der Luft erhitzt, verbrennt der Diamant bei ungefähr 850°, aber sehr langsam, im reinen Sauerstoff verbrennt er bei 700 bis 800° mit hellem Aufleuchten zu Kohlensäure, die von V. Meyer durch Darstellung charakteristischer Salze bestimmt als solche erkannt wurde.

Graphit.

Der Graphit vom spez. Gew. 2,1 bis 2,3 kristallisiert trigonal, hat die äußerst geringe Härte von 0,5 bis 1, ist undurchsichtig, schwarz und leitet im Gegensatz zum Diamanten die Wärme und den elektrischen Strom sehr gut, er ist ein Leiter erster Klasse. Undurchsichtigkeit und elektrisches Leitvermögen einerseits, Durchsichtigkeit und Mangel an Leitfähigkeit andererseits stehen nach den Lehren der Physik in engem Zusammenhang, insofern, als die Leitfähigkeit auf der Anwesenheit von frei beweglichen Elektronen in dem Material (hier Graphit) beruht, wogegen die Durchlässigkeit für Licht die Gegenwart elastisch gebundener Elektronen voraussetzt. Ein durchsichtiger Stoff mit elastisch gebundenen, also nicht frei ausbreitungsfähigen Elektronen kann deshalb kein Leiter erster Klasse sein, wogegen ein undurchsichtiger Stoff mit frei beweglichen Elektronen, je nach deren Zahl und je nach der räumlichen Nähe seiner Teilchen, den elektrischen Strom mehr oder weniger vollkommen leiten wird.

Vorkommen des Graphits. Der Graphit findet sich in weit größerer Menge in der Natur als der Diamant, und zwar in Gängen und Lagern kristalliner Urgebirgsmassen, bisweilen, wie in Passau, auch in schuppiger Ausbildung im Gneis. Die wichtigsten Vorkommnisse sind die vom Berge Batugol in Sibirien nahe den Grenzen Chinas, von Ceylon, von Tikonderoga im Staate New York, von Iglau in Mähren und von der Passauer Umgebung.

Abgesehen von dem wechselnden Aschegehalt unterscheiden sich diese Vorkommnisse insbesondere dadurch, daß manche Graphite, wie die von Tikonderoga, nach dem Befeuchten mit rauchender Salpetersäure und darauffolgendem Erhitzen zur Rotglut sich sehr stark aufblähen, während andere, wie die sibirischen, sich hierbei nicht verändern. Da nach W. A. Roth auch die Verbrennungswärme von reinem Graphit verschiedener Herkunft von 7832 bis 7855 Cal. pro 1 kg schwankt, kann der Name Graphit nur als Sammelbezeichnung verschiedener einander nahestehender Arten von makrokristallinem schwarzen Kohlenstoff gelten.

Graphit dient in ausgedehntem Maße als Schreibmaterial in den Bleistiften, deren Härte man durch verschieden hohen Zusatz an Ton und je nach dem Brennen abstuft, ferner, gleichfalls mit Ton geformt und gebrannt, zu Schmelztiegeln, die infolge der Wärmeleitfähigkeit des Graphits Temperaturwechsel verhältnismaßig gut vertragen und das Schmelzgut vor dem Zutritt von Luftsauerstoff schützen, weil der Graphit diesen verbraucht; sodann als Schmiermittel für Maschinenteile, wozu ihn seine weiche, fettige Beschaffenheit befähigt, und schließlich zur Herstellung von Elektroden, die als ausgesagte Stücke reinen Graphits gegen chemische Stoffe, namentlich Chlor, sehr widerstandsfähig sind, und in der Galvanoplastik.

Der Graphitstaub haftet nämlich infolge seiner fettigen Beschaffenheit in einer äußerst dünnen, zusammenhängenden Haut auf dem bestrichenen Gegenstand und gestattet so, Formen auch aus nichtleitenden Stoffen auf galvanischem Wege zu reproduzieren, wobei gleichzeitig durch die dünne Graphitschicht das Ablosen des Abdruckes von der Form erleichtert wird.

Künstlicher Graphit. Wo immer Kohlenstoff bei hohen Temperaturen und unter gewöhnlichen Druckverhältnissen aus Lösungen sich abscheidet, so z. B. aus Eisen im grauen Gußeisen, aus Silber, Nickel, Kupfer oder aus siliciumhaltigen Schmelzen, erscheint er in Form von Graphit.

Technisch wichtig ist das Verfahren der Acheson Graphite Company in Niagara Falls, wo bei den hohen Temperaturen des elektrischen Bogens aus einem Gemisch von Koks und Quarz zunächst Siliciumcarbid, SiC , entsteht, das dann infolge der hohen Temperatur zerfällt, so daß Graphit hinterbleibt und Silicium sich verflüchtigend an den weniger heißen Stellen erneut Carbid bildet, das später gleichfalls zu

Graphit und Silicium zerfällt, so daß ein verhältnismäßig geringer Zusatz von Quarz genügt, um schließlich große Mengen amorpher Kohle in Graphit zu verwandeln.

Auch aus gasförmigen Kohlenstoffverbindungen verschiedenster Art scheidet sich an Oberflächen von über 2000° reiner Graphit ab.

Chemisches Verhalten von Graphit. Da der Graphit in der Natur, mit Quarz gemengt, als Graphitschiefer, besonders in Gneisen und den damit in Verbindung stehenden Kalklagern, meist in Granitkontaktzonen vorkommt, ist anzunehmen, daß er bei hohen Temperaturen ähnlich wie der künstliche Graphit entstanden sei. Dementsprechend ist der Graphit die bei hohen Temperaturen allein beständige Form des Kohlenstoffs. Ob er im Lichtbogen bei etwa 3500° unter Atmosphärendruck schmilzt, ist nicht sicher nachzuweisen. Jedenfalls verdampft er bei dieser Temperatur schon in beträchtlichem Maße.

Gegen chemische Agenzien ist der Graphit ziemlich widerstandsfähig, doch verbrennt er an der Luft leichter als der Diamant, nämlich schon bei 700°, und läßt, im Sauerstoffstrom verbrennend, wegen seiner größeren Dichte bedeutend höhere Temperaturen erreichen als Koks und Holzkohle. Durch Salpetersäure und Kaliumchlorat oder Salpetersäure und Permanganat wird er zu Graphitsäure oxydiert: grünlichgelbe, äußerst dünne Blättchen von der ungefähren Zusammensetzung $C_{11}O_4$, die beim Erhitzen unter Austritt von CO und CO_2 rußartige Kohle hinterlassen.

Zur Darstellung von Graphitsäure mischt man 1 g feinst gepulverten Graphit, z. B. Achesongraphit, mit 20 ccm konz. NO_3H und 40 ccm SO_4H_2 und trägt allmählich unter Umschütteln 20 g $KClO_3$ ein. Bei Wiederholung dieser Oxydation werden die Teilchen der Graphitsäure so sehr verkleinert, daß schließlich ein in Wasser kolloid lösliches Produkt entsteht (V. Kohl-schütter).

Über die Struktur des Graphits gibt sein Verhalten gegen Röntgenstrahlen (siehe Kapitel III im vierten Teil) Aufschluß.

Während im Diamant, dem Grundtypus der aliphatischen Verbindungen (s. Methan und folgende), die vier Valenzen untereinander gleichartig sind, gehen beim Graphit, dem Grundtypus der aromatischen Gebilde (s. Benzol), in den Ebenen von jedem Kohlenstoffatom drei gleichwertige Valenzen aus, die dasselbe mit den nächsten Kohlenstoffatomen koppeln. Die vierte Valenz dagegen ist den drei erwähnten völlig ungleichwertig, sie dient dazu, abwechselnd nach oben oder nach unten zeigend, die Kohlenstoffebenen miteinander zu verknüpfen. Aus dem verhältnismäßig großen Abstand, in dem diese vierte Valenz ihre Wirkung ausübt, ist zu erwarten, daß die Bindung der Kohlenstoffebenen untereinander eine lockere ist. Dies zeigt sich deutlich in der leichten Spaltbarkeit des Graphits sowie in der gleitenden Verschiebbarkeit der Graphitteilchen, auf der auch die sehr geringe Härte beruht, indem die Graphitkriställchen sich unter dem ritzenden Druck so legen, daß dieser nur die lockeren Spaltflächen trifft.

Um den Graphit von amorphen Kohlearten zu unterscheiden, erhitzt man ihn nach E. Donath und A. Lang mit wasserfreiem Natriumsulfat bis zur Sinterung, wobei der Graphit nicht angegriffen wird, während die anderen Kohlenstoffarten unter Bildung von Schwefelnatrium oxydiert werden.

Außerlich steht dem Graphit am nächsten die **Retortenkohle**, auch Retortengraphit genannt. Sie scheidet sich an den Wänden der Retorten bei der Leuchtgasfabrikation in festen, dichten Massen ab, indem die gasförmigen Destillationsprodukte der Steinkohle an den sehr heißen Retortenwänden teilweise unter Austritt von Kohlenstoff zerfallen. Sie enthält nur wenige Prozente Asche, zeigt die Dichte 2, gleicht dem Graphit wegen ihrer Widerstandsfähigkeit gegen chemische Einwirkungen und namentlich wegen ihres bedeutenden Leitvermögens für den elektrischen Strom. Deshalb wird sie, nach dem Pulvern und Mischen mit Pech und Teer geformt und sehr hoch gegluht, zu Elektroden und Kohlestiften für Bogenlampen verwendet. Sie ist aber zum Unterschied vom Graphit sehr hart.

Nach K. A. Hofmann und K. Rochling ist die Retortenkohle ein Gemenge von Graphit mit einer besonderen Form des Kohlenstoffs, die man **Glanzkohlenstoff** nennt. Diesen erhält man an glatten, chemisch nicht wirkenden Oberflächen, z. B. von glasiertem Porzellan, bei 800 bis 1100° aus methanhaltigen Gasen als metallisch glänzenden Überzug vom spez. Gew. 2,07. Er ist fast so hart wie Diamant, gegen Oxydationsmittel bei mittlerer Temperatur höchst beständig und leitet den elektrischen Strom ziemlich gut. Nach seinem röntgen-optischen Feinbau steht er zwischen Graphit und Diamant.

Er wirkt in der Retortenkohle als Bindemittel zwischen den Graphitteilchen

Koks. In großer Menge wird als Brennmaterial, zu Umsetzungen bei hoher Temperatur sowie zum Füllen saurebestandiger Absorptionsanlagen der Koks dargestellt.

Hierzu werden die geeigneten Sorten Steinkohle entweder zum Zwecke der Leuchtgasgewinnung in Retorten aus feuerfestem Ton gegluht (Gaskoks), oder man füllt nasses Kohlenklein in sehr große Verkokungsöfen, erhitzt möglichst rasch und hoch und erhält so unter dem eigenen Druck der hochgeschichteten Kohlemassen den dichten Hüttenkoks in großen, nach der Richtung der fortschreitenden Hitze basaltähnlich zerklüfteten Stücken. Hüttenkoks ist dichter und fester als Gaskoks und infolge der nassen Aufbereitung unter tunlichster Entfernung der Gangart auch armer an Asche (meist nur 5 Proz.). Die Zusammensetzung von Hüttenkoks nach Abzug der Asche beträgt 94 bis 96 Proz. C, 1 Proz. H, 2 bis 4 Proz. O, 0,5 bis 1 Proz. N.

Wegen seiner dichten Beschaffenheit und seines hohen Heizwertes von 7000 bis 8000 Cal. für 1 kg eignet sich der Hüttenkoks besonders für

metallurgische Zwecke, insbesondere für die Eisengewinnung im Hochofen, auch für Kalk- und Zementöfen, Zentralheizungen u. dgl. m.

In Deutschland wurden 1909 dargestellt 21,4 Millionen Tonnen Hüttenkoks aus etwa 29 Millionen Tonnen Steinkohlen, so daß gegen 20 Proz. der Steinkohlenförderung diesem Zweck dienten, während nur 5 Proz. in den Leuchtgasanstalten verbraucht wurden.

Sehr wichtig ist die gute Ausbeute an Ammoniak (aus 100 kg trockener Kohlen gegen 1,2 kg Ammoniumsulfat), die bei der Kokerei infolge der Gegenwart von Wasserdampf höher ist als bei der Leuchtgasfabrikation. Außerdem gewinnt man bei der Kokerei ähnlich wie bei der Leuchtgasbereitung ein allerdings etwas kohlenstoffärmeres Gas von 5000 bis 6000 Cal. Heizwert für 1 m³, und zwar in solchen Mengen, daß die deutschen Kokereien vor dem Kriege jährlich 2 bis 3 Milliarden Kubikmeter Heizgas auf diesem Wege liefern konnten. Dazu kommen noch 600 000 t Teer mit 80 000 t Benzol.

Holzkohle. Die Holzkohle wird durch Erhitzen von Holz unter Luftabschluß dargestellt entweder im Walde selbst in Meilern oder neuerdings zur Gewinnung der wertvollen Destillationsprodukte: Holzteer, Holzessig, Holzgeist, Aceton, in geschlossenen Retorten. Die Holzkohle behält die Gestalt des Holzes bei, ist sehr porös und schwimmt wegen der massenhaft vorhandenen Gasräume auf Wasser. Die wirkliche Dichte schwankt je nach der Herkunft und der Temperatur der Bereitung von 1,45 bis 2,0. Die Zusammensetzung hängt gleichfalls von der Temperatur ab, der man das ursprüngliche Holz aussetzt, sowie von der Schnelligkeit und der Dauer der Erhitzung. Doch erhält man auch durch stundenlanges Glühen bei 1500° keineswegs reinen Kohlenstoff, sondern eine Substanz mit 94,5 Proz. C, 0,7 Proz. H, 4,8 Proz. O und N.

Da mit zunehmender Temperatur und Erhitzungsdauer die Kohle dichter und deshalb weniger leicht entzündlich wird sowie auch ihre Absorptionsfähigkeit mehr und mehr verliert, geht man absichtlich meist nicht über 500 bis 600°. Die für die Pulverfabrikation wichtige Faulbaumkohle wird mittels überhitzten Wasserdampfes von 300 bis 350° dargestellt und enthält meist nicht über 72 Proz. C. Solche bei möglichst niedriger Temperatur bereitete, noch ganz unfertige Kohle entzündet sich an der Luft bei 300° und wird von dieser schon bei 104° merklich zu CO₂ oxydiert.

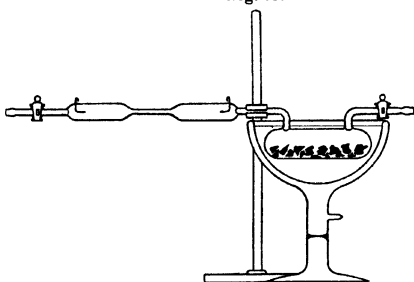
Adsorptionen durch Kohle. Wegen ihrer Porosität ist die Holzkohle und in noch höherem Grade die gleichfalls durch trockenes Erhitzen gewonnene Knochenkohle sowie die Blutkohle hervorragend befähigt, Gase, Dämpfe, sowie namentlich höher molekulare gelöste Stoffe zu adsorbieren. Unter Adsorption versteht man die Aufnahme eines gasförmigen oder gelösten Stoffes an der Oberfläche eines festen Körpers, während bei der Absorption der betreffende Stoff in das flüssige oder feste Medium eindringt und dort gelöst wird.

Das Adsorptionsvermögen einer Kohle geht im wesentlichen parallel mit ihrer Oberflächenentwicklung und hängt demgemäß eng zusammen mit ihrer Porosität. Schmelzen die Ausgangsstoffe bei der Verkohlung, so wird die Kohle dicht und wenig poros, verhindert man das Zusammenschmelzen durch beigemengte Fremdstoffe, wie z. B. Kalk, Zinkstaub oder auch Ammoniums Salze, so bleibt nach schließlicher Entfernung der Beimengungen (z. B. durch verdünnte Säure) die Kohle locker und hochporos. Nachtraglich kann man die adsorbierende Wirksamkeit einer Kohle erhöhen durch Überleiten von Wasserdampf oder Luft bei 700 bis 800°, weil hierdurch die Oberfläche infolge der teilweisen Oxydation zu CO und CO₂ korrodiert und damit vergrößert wird.

Nach O. Ruff genügt jedoch eine rein mechanische Auflockerung der Kohlenoberfläche noch nicht. Es muß eine Anlagerung gewisser Atome oder Atomgruppen an die Oberfläche der Kohle hinzukommen; besonders wirksam sind hierin Sauerstoff und Stickstoff.

Eine gut porose Holzkohle nimmt bei 15° für 1,57 g = 1 ccm Kohle auf: 178 ccm NH₃, 166 ccm HCl, 165 ccm SO₂, 99 ccm N₂O, 97 ccm CO₂. Dabei werden für 1 g des kondensierten Gases 200 bis 500 cal. frei. Mit sinkender Temperatur nimmt diese Adsorption sehr stark zu, wie besonders J. Dewar zeigte für 1 ccm der aus Kokosnußschale hergestellten braunschwarzen Kohle werden aufgenommen

Fig. 65.



Gasadsorption durch Kokosnußkohle

Ad- sor- bier- tes Gas	Bei 0° in ccm von 0° u 760 mm ccm	Bei — 185° in ccm von 0° und 760 mm ccm	Bei der Adsorption entwickelte Wärme cal	Siedepunkt Grad
H ₂	4	35	9,3	— 252,6
N ₂	15	155	25,5	— 195,7
O ₂	18	230 (bei — 180°)	34,0	— 182,7
Ar	12	175	25,0	— 185,8
He	2	15	2,0	— 268,8
CO	21	190	27,5	— 190,0

Von dieser stark auswahlenden Adsorption macht man Gebrauch zur Trennung der Gase, z. B. zur Darstellung von helumbaltigem Neon aus den leichter siedenden Anteilen der flüssigen Luft, sowie zur Herstellung tiefer Vakua. Fig. 65 zeigt eine kleine Hittorfsche Röhre, an die ein Gefäß mit Kokoskohle angeschlossen ist. Verbindet man die Elektrodenenden mit einem mittelgroßen Funkeninduktor, so geht entweder keine oder nur eine blitzartige Funken-

entladung durch, solange die Röhre mit Luft von Atmosphärendruck gefüllt ist. Nun erwärmt man das Gefäß mitsamt der Kokoskohle auf etwa 200° und saugt mit der Wasserstrahlpumpe die hierbei aus der Kohle tretenden, vorher adsorbierten Gase und Dämpfe grösstenteils fort. Dann schließt man die Hähne und kühlt das kohleenthaltende Gefäß durch vorsichtiges Annähern und schließliches Eintauchen in einen Becher mit flüssiger Luft. Setzt man jetzt den Funkeninduktor in Tätigkeit, so erblickt man bald das einem Druck von etwa 1 mm entsprechende Entladungsbild. Dann aber breitet sich das Glimmlicht auf der Kathode aus, es tritt der dunkle Raum zwischen der Kathode und der Kapillare mehr und mehr hervor, während die Lichterscheinung im Anodenraum schwächer wird. Man ist nun bei ungefähr $\frac{1}{10}$ mm Druck angelangt. Dieser sinkt aber noch weiter, und nun sieht man fast nur noch das grüne, fluoreszierende Leuchten des von den Kathodenstrahlen getroffenen Glases. Entfernt man den Becher mit der flüssigen Luft, so verdampft die von der Kohle bei der tiefen Temperatur adsorbierte Luft in dem Maße, als die Wärme von außen Zutritt, und die Entladungserscheinungen stellen sich in der umgekehrten Reihenfolge wieder ein. Auch bei den Sprengwirkungen von flüssiger Luft-Kohlemischungen kommt die Fähigkeit der Kohle, bei tiefen Temperaturen die Gase, insbesondere den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff festzuhalten, vorteilhaft zur Geltung.

Mit besonders guter Adsorptionskohle kann man aus Leuchtgas die das Leuchten der Flamme bewirkenden Kohlenwasserstoffe (siehe bei Leuchtgas) binden und durch nachträgliches Erhitzen wieder austreiben.

Aus Röstgasen mit schwachem SO_2 -Gehalt kann man dieses Gas durch poröse Kohle bei niederen Temperaturen adsorbieren und durch nachträgliches Erhitzen hochkonzentriert frei machen.

Eine ähnliche Erscheinung wie die Adsorption der Gase durch Kohle ist die Benetzung derselben mit Flüssigkeiten. Auch hierbei wird Wärme entwickelt, und zwar bei 0° für 1 g Holzkohle und Wasser 4,1 cal. Es handelt sich hier wie dort um Kompressionswärme, und man kann berechnen, daß hierbei durch die Oberflächenkräfte der Kohle die benetzenden Stoffe bis zu einem Druck von 6000 Atm. an die Oberfläche gepreßt werden. Wenn nun im Wasser irgendwelche Stoffe gelöst sind, so werden diese in der gepreßten Flüssigkeitsschicht auf der Kohle festgehalten. Sind diese Stoffe in der gepreßten Flüssigkeit leichter löslich als in der darüber stehenden, nicht gepreßten, so reichern sie sich an der Kohlenoberfläche an, man nennt dies positive Adsorption. In anderen Fällen, wie bei einigen Salzen, sinkt die Löslichkeit mit dem Druck, und dann ist die adsorbierte Flüssigkeitsschicht ärmer an Salz als die obenstehende Flüssigkeit; diese wird dadurch konzentrierter, weil ihr ja von der Kohle vorwiegend Wasser entzogen wurde; dies nennt man negative Adsorption.

Die weitaus häufigere positive Adsorption steigt im allgemeinen mit dem Molekulargewicht der gelösten Stoffe, und sind diese nicht kristallinischer, sondern kolloider Natur, so werden sie von der Kohle meist so vollkommen adsorbiert, daß sie praktisch aus der Flüssigkeit verschwinden. Darauf beruht die Reinigung von Trinkwasser mittels Kohlefiltern (siehe bei Wasser) oder innen verkohlten Holztonnen, die Entfärbung des Zuckersaftes mittels Knochen- oder Holzkohle, die Entfernung der höher molekularen Fuselöle aus dem Rohspiritus, das

Entziehen von Bitterstoffen oder Alkaloiden aus Pflanzensaften und ähnliche praktisch wichtige Vorgänge.

Schüttelt man eine wässrige Jodjodkaliumlösung mit Kohle, so wird durch die Adsorptionskräfte das Jod aufgenommen und somit schließlich die Spaltung der Verbindung KJ_3 bewirkt.

Auch bei vielen hydrolysierbaren Salzen, wie solchen der Tonerde, des Eisens, der seltenen Erden, kann die Kohle Trennungsarbeit leisten, indem sie den hydrolytisch abgespaltenen Basenteil fixiert und damit den Gleichgewichtszustand zugunsten weiterer Hydrolyse verschiebt.

Bei den Adsorptionen durch Kohle gilt wie bei allen Adsorptionen überhaupt nicht mehr der einfache Verteilungssatz ¹⁾ $Konz_1 = k \cdot Konz_2$, wonach das Verhältnis des sich zwischen zwei Phasen (s. früher Wasser, Schwefelkohlenstoff) verteilenden gelösten Stoffes (s. früher Jod) konstant ist, sondern dieser Satz nimmt eine kompliziertere Gestalt an $(Konz_1)^n = k \cdot Konz_2$, wobei der Exponent n keine ganze Zahl zu sein braucht, sondern meist mit Dezimalen behaftet ist. Doch ist die Zahl n für ein ganz bestimmtes System natürlich konstant. Aber es ist fast unmöglich, zwei Kohlearten von genau gleicher Adsorptionskraft zu finden oder, wenn man nach einer ganz bestimmten Vorschrift arbeitet, immer wieder ein Produkt von gleichem Adsorptionswert zu erhalten. Denn dieser hängt von den kleinsten Einzelheiten bei der Bereitung ab, weil die Entwicklung der Oberfläche hier weit mehr zur Geltung kommt als bestimmte chemische Kräfte.

Will man mit porösen Kohlen irgendwelche Adsorptionen ausführen, so muß man sie stets vorher durch Erhitzen bis auf etwa 300° größtenteils von den adsorbierten Gasen oder Dämpfen befreien, um die Oberfläche für neue Wirksamkeit bloßzulegen. Auch hat man zu beachten, daß die Kohle auf leicht oxydierbare Stoffe den Luftsauerstoff zu übertragen vermag und daß sie schon bei gewöhnlicher Temperatur reduzierend wirken kann, z. B. auf die Salze der Edelmetalle. Man macht davon Gebrauch zur Gewinnung des Goldes aus den Chlorwasserausügen goldhaltiger Pyritabbrände, indem man die Lösungen über ausgedehnte Kohlefilter rinnen läßt, auf denen sich dann das Gold abscheidet.

Läßt man gebrauchte Kohlefilter, wie zur Trinkwasser- oder Rubensaftreinigung verwendete, an der Luft liegen, so wird der Luftsauerstoff auf die adsorbierten Keime oder Farbstoffe übertragen, diese also werden oxydiert, und der Kohlefilter ist danach wieder zu neuem Gebrauch fertig.

Leitet man schwefelwasserstoffhaltige Luft über hochporöse Kohle, so wird die Reaktion $2 H_2S + O_2 = S_2 + 2 H_2O$ durch die katalysierende Wirkung der Oberfläche eingeleitet, und der Kohlekontakt wird durch die Reaktionswärme so stark erhitzt, daß geschmolzener Schwefel abtropft (Gewinnung von Schwefel aus Kokereigasen, W. Schumacher).

Ruß. Unter Ruß versteht man amorphe Kohle, die sich aus leuchtenden Flammen abscheidet, wenn man diese durch einen kalten Gegenstand abkühlt. Es ist dies der Kohlenstoff, der aus kohlenstoffreichen

¹⁾ Siehe bei Salzsäure.

Gasen durch die Hitze der Verbrennung frei wird, dabei ins Glühen gerät und so die Leuchtkraft der Flammen bedingt, bei Unterbrechung der Verbrennung durch vorzeitige Abkühlung aber als solcher erhalten bleibt. Technisch wichtig sind: Kienruß aus harzreichen Hölzern, Ölruß aus Öllampen, für Tusche geeignet, Naphthalinruß, Anthracenruß, aus Rohanthracen, besonders dem darin enthaltenen Phenanthren, stammend. Durch Zersetzung von Acetylen gewinnt man neben freiem Wasserstoff den Acetylenruß. Je nach den Temperaturen, denen der Ruß ausgesetzt worden war, liegt seine Entzündungstemperatur von 370 bis 440° und seine Dichte bei 1,78 bis 1,87. Wegen seiner feinen Verteilung und seiner absolut schwarzen Farbe ist Ruß ein vorzügliches, altbekanntes Färbemittel, insbesondere für Druckerschwärze. Das beste Kohlenschwarz wird hergestellt durch Verbrennen von Naturgas (aus den Pittsburger Petroleumquellen) und Abkühlen der Flamme an Metallplatten.

Chemische Eigenschaften der amorphen Kohle. Außer der von 300° an möglichen Verbrennung mit dem Luftsauerstoff wird amorphe Kohle schon bei 100° langsam zu Kohlensäure oxydiert, und in Gegenwart von Lauge wird sie bei 200° zu Formiat und Oxalat oxydiert. Mittels Chlorat und verdünnter Salzsäure sowie durch anodische Oxydation entstehen aus Ruß Carbonsäuren, wie z. B. $(C_{10}H_2O_2 \cdot CO_2H)_n$, desgleichen aus Holzkohle, z. B. $(C_{12}H_6O_8(CO_2H)_2)_n$, die sich in reinem oder besser noch in schwach alkalischem Wasser als intensiv braunschwarze Kolloide lösen. Diese besitzen hohes Adsorptionsvermögen, z. B. für Jod, Farbstoffe, Bakterientoxine, und werden durch Elektrolyte leicht ausgefällt (K. A. Hofmann und W. Freyer). Salpetersäure oxydiert zu braunen, humusartigen Stoffen und weiterhin zu Mellithsäure und Oxalsäure. Die Ausbeute an Mellithsäure, $C_6(CO_2H)_6$, ist aber so schwankend, daß hieraus kein bestimmter Schluß auf den Bau der Kohlemoleküle gezogen werden kann. Günstigstenfalls gewannen H. Meyer und K. Steiner aus Fichtenkohle 40 Proz. Mellithsäure. Man darf nicht vergessen, daß die amorphe Kohle niemals reiner Kohlenstoff ist, sondern ein kompliziertes Gemenge mehr oder weniger weitgehend zersetzter Kohlewasserstoffsauerstoffverbindungen, die durch den Verlust an Wasserstoff und Sauerstoff immer kohlereicher und immer höher kondensiert werden, je höher die Glühtemperatur war und je länger die Erhitzung dauerte.

Bei anodischer Sauerstoffentwicklung werden Kohleanoden ähnlich wie von konzentrierter Salpetersäure angegriffen, kochende konzentrierte Schwefelsäure oxydiert die Kohle zu Kohlendioxyd, am vollständigsten in Gegenwart geringer Mengen Quecksilbersulfat.

Hier wie bei allen chemischen Angriffen ist die amorphe Kohle um so widerstandsfähiger, je höher und länger sie vorher geglüht worden war.

Mineralische Kohlen. Diese sind ihrer Zusammensetzung nach gleichfalls stets Gemenge hochkondensierter Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Sauerstoff- und wohl auch Stickstoffverbindungen.

Am kohlenstoffreichsten ist der Anthrazit mit etwa 94 Proz. C, 2 bis 3 Proz. H, 2 bis 3 Proz. O, 0,1 bis 0,5 Proz. N und einem Heizwert von 8000 bis 9000 Cal. für 1 kg.

Die Steinkohlen schwanken nach ihrer Herkunft von 75 bis 90 Proz. C, 4,5 bis 5,5 Proz. H, 5 bis 16 Proz. O, 0,5 bis 1,5 Proz. N und liefern 7000 bis 8000 Cal. für 1 kg.

Technisch unterscheidet man: Magerkohlen, die mit kurzer Flamme brennen, wenig Gase liefern und keinen fest zusammengebackenen Koks, sondern einen sandigen, pulverigen Destillationsruckstand hinterlassen.

Fettkohlen geben zwar nicht viel, aber mit stark leuchtender Flamme brennende Gase. Diese namentlich im Ruhrgebiet häufigen Kohlen liefern gut zusammenbackende Ruckstände und eignen sich deshalb für Koksbereitung.

Gaskohlen geben viel Gas und gut gesinterten Koks

Gasflammkohlen liefern gegen 40 Proz. ihres Gewichtes an Gas und brennen deshalb mit langer Flamme.

Die Kohlenforderung Deutschlands ist mit mehr als 150 Millionen Tonnen Steinkohlen jährlich zu bewerten, die englische auf 250 Millionen Tonnen, die der Vereinigten Staaten Nordamerikas auf 260 Millionen Tonnen, wenn man das Mittel aus den Jahren 1905 bis 1909 nimmt.

Die Gesamtmenge Steinkohlen, die auf der Erde zugänglich sind, wird auf mindestens 3 Billionen Tonnen geschätzt, bei einem mittleren Kohlenstoffgehalt von 75 Proz. Ein allgemeiner Mangel an diesem wichtigsten Brennstoff ist in den nächsten hundert Jahren nicht zu befürchten, da einerseits erst kürzlich neue Kohlenlager entdeckt wurden, z. B. in China sowie auf Spitzbergen, und andererseits die Technik des Bergbaues sich immer mehr vervollkommnet, so daß früher unzugängliche Tiefen von mehr als 1000 m unter der Oberfläche schon jetzt abgebaut werden können.

Unter Berücksichtigung dieser Verbesserungen der Forderungsmöglichkeit darf man annehmen, daß z. B. die schlesischen Kohlenvorräte bei einer Gewinnung von 22 Millionen Tonnen jährlich auch im nächsten Jahrtausend nicht erschöpft werden.

Entstehung der Steinkohlen. Es fragt sich nun, wie diese ungeheuren Anhaufungen von Kohle entstanden sind. Wir folgen hier im wesentlichen den Ausführungen von Johannes Walther in seinem ausgezeichneten Werke Geschichte der Erde und des Lebens.

Kohlenstoffreiche Ablagerungen sind in den Gesteinen aller Formationen zu finden. Graphitschiefer beobachten wir im Gneis und Glimmerschiefer des gefalteten Grundgebirges. Im kambrischen Ton von Kanada findet sich eine kohlenreiche Einlagerung, die silurischen Graptolithenschiefer enthalten bis zu 23 Proz. Kohlenstoff. Schwarze Rußschiefer begegnen uns im Devon; dann folgen die mächtigen Steinkohlenlager des unteren und oberen Carbon und der nachfolgenden Permperiode. Triaskohlen sind aus Virginia und Deutschland bekannt, reich ist der asiatische Jura an Kohlenlagern, die Kreide von Hannover beginnt mit abbauwürdigen Kohlen, und in Nordamerika dauert

die Kohlebildung der Kreideperiode bis ins Eozän. Endlich folgen die weitverbreiteten Braunkohlen der oligozänen und miozänen Tertiärschichten und die Torfablagerungen der Gegenwart. Die aus dieser Aufeinanderfolge sich ergebende Gesteinsreihe:

				Bildungszeit
Torf	mit durchschnittlich	50 Proz.	O	Gegenwart
Braunkohle	"	70	" C	Tertiär
Steinkohle	"	85	" C	Carbon
Anthrazit	"	92	" C	Carbon
Graphit	"	99	" C	Archaisch

schien einer ununterbrochenen Umwandlungsreihe zu entsprechen, der Kohlenstoffgehalt schien mit zunehmendem geologischen Alter zu steigen. So betrachtete man die rezente Entstehung der Torflager allgemein als den Vorgang, durch welchen in immer längeren Zeiträumen zugleich unter dem Druck der lastenden Gesteinsdecken zuerst Braunkohle, dann Steinkohle und endlich Graphit entstand. Der Nachweis, daß die Graphitlager in Ceylon echte Gänge im Gneis bilden, führte aber notgedrungen zu der Ansicht, daß solche Graphite auf eruptivem Wege entstanden seien. In zahlreichen anderen Fällen ist seither der Nachweis geführt worden, daß auch andere Graphitlager auf rein chemischem Wege gebildet worden sind. Aber auch für die folgenden Glieder wurde der zuerst vermutete genetische Zusammenhang ausgeschaltet, seitdem Donath und Bräunlich bewiesen haben, daß Braunkohle und Steinkohle in ihrer chemischen Natur voneinander verschieden sind und durch keinen Vorgang ineinander übergeführt werden können.

Geologisch ließ sich zunächst feststellen, daß alle vorcarbonischen Kohlenschichten im Meere entstanden sind. Dagegen sind alle permischen, triassischen, jurassischen, kretazischen (Kreide) und tertiären Kohlen festländische Bildungen. Die Carbonkohlen dagegen stammen von Pflanzen, die in litoralen Brackwassersümpfen wuchsen. Ihre mächtige Entwicklung verdanken sie dem gewaltigen Aufschwung, den das Pflanzenleben nahm, als dieses fähig wurde, aus dem Meere heraus durch das Litoralgebiet in das Festland einzuwandern. Solange die Flora fast ausschließlich noch im Meere lebte, vermochte sie nicht große Anhäufungen von Kohle zu liefern. Auch als sie in die Süßwasserseen und Sümpfe des permischen Festlandes eingedrungen war, minderte sich die kohlebildende Kraft, aber in jenen Zeiten, wo sie den Brackwassergürtel sumpfiger Küstengebiete durchschritt, häuften sich jene mächtigen Kohlenlager auf, die für die Obercarbonzeit der nördlichen Halbkugel so bezeichnend sind.

Auch allgemein klimatische Ursachen haben bei der carbonischen Kohlebildung eine Rolle gespielt. Nach der tiergeographischen Verbreitung ist anzunehmen, daß in den älteren paläozoischen Zeiten auf der ganzen Erde ein sehr gleichmäßiges Klima herrschte; und da die während der Carbon- und Permzeit in den Kohlenflözen niedergelagerten Mengen von Kohlenstoff ausschließlich durch den Assimilationsprozeß grüner Pflanzen aus atmosphärischer Kohlensäure entstanden sein müssen, so kann man schließen, daß die Summe der freien Kohlensäure in den Hüllen der Erde damals beträchtlich höher gewesen sein muß als gegenwärtig. Ein höherer Kohlensäuregehalt der Luft bedingt aber nach Arrhenius eine vollkommene Absorption der Sonnenstrahlung und damit eine erhöhte Aufspeicherung der Wärme auf der Erdoberfläche, wodurch der Pflanzenwuchs weiter gefördert wurde und das Wachstum von dem Klima der Jahreszeiten und der geographischen Breite unabhängiger wurde.

Von höheren Pflanzen dieser litoralen Sumpfflora beteiligten sich an der Kohlebildung Keilblattgewächse, Schachtelhalme, Schuppenbäume und Farne, sämtlich Pflanzen mit gewaltigem Blattreichtum und starker Entwicklung

des unterirdischen Wurzelsystems, außerdem noch Algen, wie z. B. die Gattung *Pila*, die zwar so klein ist, daß auf 1 cm³ gegen 250000 Stück gehen, die aber doch ganze Schichten der sogenannten Bogheadkohlen bildet.

Aus der Tatsache, daß man bisweilen zentimeterdicke Zwischenschichten von Pollenstaub zwischen den Kohlenflozen findet, schließt man, daß die bewegte Luft, daß Windbrüche die Pflanzenteile, Äste, Zweige, Blätter, Samen, Fruchtstängel und Pollen zusammentrieben. Wie zahlreiche Pilzhyphe zeigen, spielten Mikroben bei der Umwandlung dieses pflanzlichen Abfalls in Kohle eine wichtige Rolle. Es vollzog sich eine Art von Gärung, die etwa nach folgendem Schema verlief: Cellulose ($C_6H_{10}O_5$)_n = Kohle (C_9H_8O durchschnittlich) + Methan + Kohlensäure + Wasser.

Nach Franz Fischer und Franz Schrader stammt die Steinkohle nicht aus der Cellulose, sondern wenigstens hauptsächlich aus dem Lignin und dem Harz der Pflanzen.

Die Anwesenheit von Methan in den fetten Steinkohlen (bisweilen 8 cm in 1 cm Kohle), die gelegentlich durch die Bildung schlagender Wetter verhängnisvoll wird, bietet eine Gewähr dafür, daß die Bildung der Steinkohle auf einem Gärungsvorgang beruht, weil sich Methan bei der Gärung von Pflanzenstoffen im Flußschlamm als Sumpfgas noch heute vor unseren Augen bildet. Dagegen hat der Druck der später aufliegenden Erdschichten auf den chemischen Bildungsvorgang der Steinkohle keinen Einfluß gehabt, wohl aber bewirkte er die mechanische Verfestigung der Massen.

Unter besonderen Umständen entstanden gewisse Kohlenarten, die man technisch schon lange durch besondere Namen unterscheidet.

Die Bogheadkohlen sind, wie vorhin erwähnt, durch Anhäufung von Süßwasseralgen entstanden, deren Reste man mikroskopisch noch genau nachweisen kann.

Die Kannelkohle (von candle = Kerze, weil sie mit gelblicher Flamme wie eine Kerze brennt) stammt wesentlich von Sporen und sporenreichen Fruchtständen ab. Außer leicht vergasbaren Stoffen, bis zu $\frac{1}{6}$ des Gewichtes, gibt sie bei der Destillation viel Paraffine.

Der bei den Rauchschäden der Steinkohlenfeuerung sich so unliebsam geltend machende Schwefelgehalt der Steinkohlen ruht von den Schachtelbäumen her, denn die Asche unserer Equisetaceen enthält jetzt noch über 14 Proz. schwefelsauren Kalk. Dieser wird durch gärende organische Stoffe zu Calciumsulfid reduziert, aus dem dann die Schwefelverbindungen in den Steinkohlen und auch die dort vielfach anzutreffenden Bildungen von Schwefel-eisen, FeS₂, unter eindringenden eisenhaltigen Wassern stammen.

In chemischer Hinsicht ist die Steinkohle bis jetzt noch wenig erforscht; doch haben Pictet sowie Franz Fischer durch Extraktion bei niederen Temperaturen verschiedene Bestandteile daraus isoliert, die größtenteils zu den hydroaromatischen Verbindungen, z. B. hydriertem Fluoren und ähnlichen, gehören.

Die seit mehr als 60 Jahren eingehend untersuchten Produkte der Steinkohlendestillation geben über die chemische Natur der Steinkohle keinen Aufschluß, weil durch die hohe Temperatur weitestgehende chemische Umlagerungen stattfinden müssen; aber eben diese Destillationsprodukte, kurzweg als Steinkohlenteer bezeichnet, sind das wesentlichste Material der organischen Chemie. In neuester Zeit wird bei niedriger Temperatur und unter vermindertem Druck auch ein Tieftemperaturteer oder Urteer hergestellt (Franz Fischer), in welchem petroleumartige Kohlenwasserstoffe und Phenole überwiegen, während der Teer aus den Leuchtgasanstalten und Kokereien statt dessen mehr Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe enthält.

Die Braunkohlen sind ihrer Abstammung nach dem Torf verwandt, der sich noch heute in den Torfmooren durch einen Verwesungsprozeß aus Sumpfpflanzen des süßen Wassers, insbesondere Sphagnumarten, bildet. Doch war zu der Zeit, als sich die Braunkohlenlager zu bilden begannen, nämlich

im Tertiär, das Klima im allgemeinen viel milder und feuchter, so daß eine sehr üppige Flora große Mengen kohlenstoffhaltigen Materials anhäufen konnte. Durch die Länge der inzwischen verstrichenen Zeit — die Geologen schätzen diese auf viele hunderttausend Jahre — ist aber die Verwesung viel weiter vorgeschritten als beim Torf, und der Druck der aufliegenden Schichten hat so weit verfestigend gewirkt, daß die Braunkohle äußerlich der Steinkohle ähnlich geworden ist. Von dieser läßt sie sich, wie schon der Name sagt, leicht unterscheiden, weil sie, mit alkalischen Flüssigkeiten erwärmt, braune Stoffe, Huminsäuren, abgibt.

Gute böhmische Braunkohle enthält lufttrocken noch gegen 20 Proz. Wasser und gibt für 1 kg 4500 bis 5500 Cal. Verbrennungswärme. Auf trockene Substanz berechnet ergibt sich ihre Zusammensetzung zu 65 bis 75 Proz. O, 5 bis 6 Proz. H, 20 bis 30 Proz. O, 1 bis 2 Proz. N. Bei der trockenen Destillation liefert sie nicht wie hocherhitzte Steinkohle Stoffe der Benzolreihe, sondern überwiegend gesättigte Kohlenwasserstoffe: Paraffine.

Die deutschen Braunkohlen, namentlich aus der Provinz Sachsen, sind erdig, sehr wasserreich (40 bis 60 Proz. Wasser) und enthalten so viel unverbrennliche Beimengungen, daß für 1 kg oft nur 2500 Cal. Brennwert erzielt werden. Wegen ihrer Lagerung in den oberflächlichen Erdschichten sind sie aber so leicht abzubauen (meist nur Tagebau), daß sie als billigstes Heizmaterial für die chemische Industrie von großer Bedeutung sind. Die Fabriken werden, z. B. bei Bitterfeld oder Knappsack (Köln), in der nächsten Nähe dieser Braunkohlenlager angelegt und können so ohne teure Kohlenfrachten den Energiebedarf ihrer Betriebe auch aus minderwertiger Braunkohle schöpfen.

Neuerdings wendet die deutsche Industrie der Braunkohlendestillation erhöhtes Interesse zu, um Brennöl, Schmieröl und Paraffin zu gewinnen.

Verbindungen des Kohlenstoffs.

Diese können hier nur zum allergeringsten Teil behandelt werden, da sie, streng genommen, in das Sondergebiet der organischen Chemie gehören. Einige aber, die für die anorganische Chemie von besonderer Bedeutung sind, müssen hier schon Platz finden.

Kohlendioxyd oder Kohlensäureanhydrid, CO_2 ,

Schmelzpunkt -57° unter 5,3 Atm. Druck, Siedepunkt $-78,5^\circ$, kritische Temperatur $+31,9^\circ$, spezifisches Gewicht im festen Zustand bei $-79^\circ = 1,56$. 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm $= 1,977$ g, Dichte $= 1,529$ (Luft $= 1$).

Vorkommen. Findet sich frei in der Luft¹⁾ gegenwärtig nur zu etwa 3 bis 4 Raumtl. auf 10000 Raumtl. Luft, also zu 0,3 bis 0,4 Liter auf 1 m³ Luft, sammelt sich aber infolge der Verbrennungs- und Atmungsprozesse (die vom Menschen ausgeatmete Luft enthält 4 bis 5 Proz. CO_2) stellenweise so erheblich an, daß sie die Atmung beeinträchtigt.

Aus dem Erdinnern dringt bisweilen fast reines Kohlendioxyd hervor, so bei Trier, Brohl, Andernach, Bernhardshall bei Salzigon, im Höllental im Fichtelgebirge, in der Hundsgrotte von Neapel.

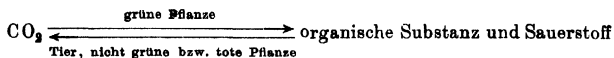
¹⁾ Das Gesamtgewicht des Kohlendioxyds in der Luft kann zu 2,1 Billionen Tonnen angenommen werden. Dazu kommt noch die im Meerwasser gelöste Kohlensäure, deren Menge noch erheblich größer ist.

In Deutschland wird dieses natürliche Kohlendioxyd aufgefangen, durch Druck verflüssigt und kommt so in Mengen von 14000 t jährlich in den Handel. Auch in vielen Quellwassern findet sich freie Kohlensäure (Sauerlinge).

Viel größere Mengen Kohlensäure finden sich gebunden als Salze in der Natur. Die meisten Quell- und Flußwasser enthalten doppelkohlensaurer Kalk, $\text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$, gelöst, der in kleineren Mengen den erfrischenden Geschmack des Trinkwassers bewirkt, in größeren aber das Wasser „hart“ macht (siehe später unter Kalk).

Als fester kohlensaurer Kalk, Kalkstein, Marmor, Kreide oder als isomorphe Mischung von Calcium- und Magnesiumcarbonat, Dolomit, sind ungeheure Mengen Kohlensäure festgelegt und dem Assimilationsprozeß entzogen. Bedenkt man, daß diese im Laufe der Erdgeschichte aus Sedimenten entstandenen, jetzt ganze Gebirge und weite Bedeckungen des flachen Landes bildenden Massen größtenteils aus ursprünglich freiem Kohlendioxyd und dem bei der Verwitterung kristalliner Silikate frei werdenden Kalk gebildet wurden, so kommt man zu der Überzeugung, daß in älteren Erdperioden der Kohlensäuregehalt der Luft viel größer, gewesen sein muß, daß damit eine viel reichere Vegetation möglich war und daß auch die klimatischen Verhältnisse früher andere waren als gegenwärtig (siehe weiter oben über die Bildung der Steinkohle). Ferner ergibt sich, daß der zwar allmählich, aber unaufhaltsam fortschreitende Verwitterungsprozeß der kristallinen Urgesteine immer neue Mengen Kohlensäure bindender Basen liefert und damit die für den Assimilationsprozeß nötige freie Kohlensäure vermindert, so daß schließlich das pflanzliche und damit auch das tierische Leben einem immer fühlbarer werdenden Kohlenstoffmangel entgegengeht. Nur durch vulkanische Kräfte, nämlich durch die Hitze in tiefen Erdschichten, kann in der Natur aus dem kohlensaurer Kalk oder Dolomit wieder Kohlendioxyd freigemacht werden. Da aber diese kohlensaurer Salze als sedimentäre Bildungen mehr an der Oberfläche liegen müssen und die Erdrinde von außen nach innen zu mehr und mehr erkaltet, kann auf diese Weise die Verarmung an freier Kohlensäure wohl verzögert, aber nicht aufgehalten werden.

Der Kreislauf des Kohlenstoffs in der belebten Welt. Die Pflanze spaltet in den grünen Chlorophyllkörpern die Kohlensäure mit Hilfe der Energie der Lichtstrahlen in Sauerstoff und Kohlenstoff und bindet diesen zu Kohlehydraten, $(\text{C}\text{O}\text{H}_2)_n$, das Tier verbraucht diesen gebundenen Kohlenstoff und gibt ihn bei der Atmung als Kohlensäure wieder aus, wobei die frei werdende Energie dieser Oxydation die Lebensfunktionen ermöglicht; beide geben bei der Verwesung oder Verbrennung den Kohlenstoff gleichfalls wieder als Kohlensäure ab. Zurzeit beträgt der nach dem Schema



organisch gebundene Kohlenstoff wahrscheinlich mehr als die Hälfte von dem in der atmosphärischen Kohlensäure enthaltenen.

Nach H. Schroeder kann die im Laufe eines Jahres von den grünen Gewächsen zerlegte Kohlensäure auf 60 Billionen Kilogramm geschätzt werden; hiervon entfallen 40 Billionen auf das Waldland, 14 Billionen auf Kulturfächen, 4 Billionen auf Steppen und 1 Billion auf Ödland.

So werden jährlich etwa 35 Billionen kg organisches Material, und zwar überwiegend Cellulose erzeugt, und es müßte in rund 80 Jahren der Kohlensäuregehalt des Luftmeeres erschöpft sein, wenn nicht durch höhere und niedere tierische Organismen der Abbau zu Kohlensäure in annähernd demselben Umfang stattfände. Man sieht hieraus, daß Pflanzen- und Tierwelt als Kohlehydrat-Erzeuger und -Verbraucher zu ihrem Fortbestehen sich gegenseitig bedingen.

Darstellung. Im Laboratorium stellt man das Kohlendioxyd am bequemsten im Kippischen Apparat aus Marmor und Salzsäure dar: $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$, oder man erhitzt Magnesit auf 400 bis 500°: $\text{MgCO}_3 = \text{CO}_2 + \text{MgO}$, bzw. Natriumbicarbonat auf 100 bis 200°: $2\text{NaHCO}_3 = \text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$.

Ganz reines Kohlendioxyd erhält man durch Erhitzen eines Gemisches von 1 Tl. Na_2CO_3 mit 3 Tln. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

In der Technik wird, abgesehen von der natürlichen Kohlensäure, der Bedarf gedeckt aus den Gasen der Feuerungen oder aus den Kalköfen, wo der kohlensaure Kalk durch Glühen zerlegt wird: $\text{CaCO}_3 = \text{CaO} + \text{CO}_2$.

Eigenschaften. Kohlendioxyd ist unter gewöhnlichem Druck und bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas, das im sichtbaren Teil des Spektrums keine merkbare Lichtabsorption ausübt. Wohl aber zeigt es in dem unserem Auge unsichtbaren Gebiet des Ultrarots zwei starke Absorptionsbänder, die so ausgeprägt sind, daß schon der geringe Gehalt der Atmosphäre an Kohlendioxyd (etwa 0,03 Proz.) ausreicht, um sie erkennen zu lassen. Für die Erwärmung der Atmosphäre hat diese Eigenschaft eine besondere Bedeutung, weil infolge der Absorption der ultraroten Wärmestrahlen von seiten des Kohlendioxyds je nach dessen Konzentration ein mehr oder weniger großer Teil der Sonnenstrahlen von der Atmosphäre aufgenommen wird. Arrhenius hat von diesem Umstand ausgehend die Klimawechsel der Vorzeit zu erklären versucht.

Bei +31,9° liegt die Grenze, oberhalb deren das Kohlendioxyd durch noch so großen Druck nicht mehr verflüssigt oder verfestigt werden kann. Man nennt dies die kritische Temperatur und den hier zur Verflüssigung eben ausreichenden Druck von 77 Atm. den kritischen Druck.

Bei 0° braucht man 34,3 Atm., bei — 10° 26,0 Atm., bei — 20° 19,3 Atm., bei — 30° 14 Atm., bei — 40° 9,8 Atm., bei — 50° 6,6 Atm. zur Verflüssigung.

Versuche. Öffnet man das Ventil einer mit flüssigem Kohlendioxyd gefüllten, schräg nach unten gerichteten Bombe, so wird flüssiges Kohlendioxyd unter starkem Druck herausgepreßt, kann aber bei dem

geringeren Druck der Umgebung von 1 Atm. nicht bestehen, sondern verdampft zum Teil, und der Rest wird durch den mit dieser Verdampfung verbundenen Wärmeentzug unter den Schmelzpunkt, nämlich bis auf den Siedep. — $78,5^{\circ}$ abgekühlt, so daß er zu einer schneeeigen Masse erstarrt.

Die Sublimationswärme des festen Kohlendioxyds beträgt bei — $78,5^{\circ}$ 142,4 cal. für 1 g. Dieser Kohlendioxydschnee bietet also einen sehr beträchtlichen Kaltevorrat, mit dessen Hilfe man eingetauchte Gefäße abkühlen und den darin befindlichen Stoffen bedeutende Warmemengen entziehen kann. Um aber die Berührung mit den abzukühlenden Gegenständen inniger zu gestalten, als dies der pulverige Kohlendioxydschnee ermöglicht, mischt man ihn mit Ather und erhält so ein Kaltebad von etwa — 80° , in dem man Quecksilber sehr schnell zum Gefrieren bringt, desgleichen Chloroform oder Glycerin.

Preßt man mittels einer gewöhnlichen Handpresse (Aktenpresse) den Kohlendioxydschnee in Holzformen zu kleinen Schalchen, so wird durch die Verkleinerung der Oberfläche die Verdampfung so weit verzögert, daß diese Gebilde stundenlang bei Zimmertemperatur bestehen bleiben. In solchen Schalchen kann man das Gefrierenlassen obiger und ähnlicher Flüssigkeiten sehr schon vorzeigen.

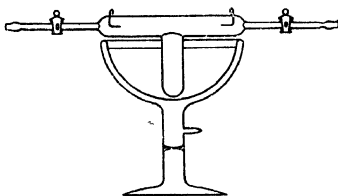
Legt man eine in der Hand erwärmte Messingkugel von etwa 2,5 cm Durchmesser auf solchen gepreßten Schnee, so hört man einen eigenartigen Ton, der von den Lufterschütterungen herrührt, die durch die rhythmische Verdampfung des Kohlendioxyds ausgelöst werden. Wenn nämlich die warme Kugel die Oberfläche des festen Kohlendioxyds berührt, pufft eine gewisse Menge vergastem Kohlendioxyds auf und wirft die Kugel ein wenig in die Höhe, wodurch die Wärmezufuhr und damit die Verdampfung unterbrochen wird. Sobald aber die Kugel wieder herabgefallen ist, findet eine neue Verpuffung statt usw. Ist die Kugel recht warm, so wird der Ton hoher, weil dann die Wiederholungen schneller aufeinander folgen als bei geringerem Temperaturunterschied. Da die Unterlage nicht ganz eben ist, bzw. sich bald etwas aushöhlt, ist der Antrieb des aufpuffenden Gases auf die Kugel nicht genau zentral gerichtet, und deshalb gerät die Kugel bald in auffällige Rotation.

Drückt man die Klinge eines Federmessers auf das gepreßte Kohlendioxyd, so vernimmt man hohe, schrille Töne, weil der elastische Stahl besonders schneller Schwingungen fähig ist.

Wirft man Stückchen von gepreßtem Kohlendioxyd in Wasser, so sinken sie zunächst unter, weil das spezifische Gewicht gegen 1,56 beträgt. Durch die Wärmeübertragung aus dem Wasser auf das feste Kohlendioxyd verdampft dieses aber von außen nach innen zunehmend und überzieht sich mit einer silberglänzenden Gashaut, aus der Blasen von gasförmigem Kohlendioxyd austreten, welche die Kohlendioxydstückchen nach oben reißen, wo sie ihre Gashaut teilweise verlieren und dann wieder herabsinken.

Weil der Siedepunkt des Kohlendioxyds bei — $78,5^{\circ}$, der von flüssiger Luft aber bei ungefähr — 187° liegt, kann man durch Khlung mit

Fig. 66.



Herstellung eines Vakuums
nach E. Erdmann.

flüssiger Luft Kohlendioxydgas so weit kondensieren, daß in einem vorher mit diesem Gas gefüllten Raum der Druck unter 1 mm herabsinkt, wenn man von außen mit flüssiger Luft abkühlt. Fig. 66 (a. v. S.) zeigt diese Verwendungsmöglichkeit, auf die E. Erdmann aufmerksam machte.

Mittels der beiden Hähne läßt man Kohlendioxydgas durch das Rohr strömen, bis die Luft verdrängt ist, schließt dann die Hähne und verbindet die eingeschmolzenen Drahtenden mit einem mittleren Funkeninduktor. Zunächst können bei hoher Spannung nur blitzartige Entladungen durch das Gas treten. Taucht man aber das untere Ansatzrohr in einen mit flüssiger Luft gefüllten Becher, so sammelt sich infolge der Abkühlung das Kohlendioxyd als Schnee im Ansatzrohr an, der Druck im Gasraum zwischen den Elektroden sinkt mehr und mehr, und demgemäß geht die Elektrizität zunehmend leichter mit glänzender, ausgedehnter Lichterscheinung durch das verdünnte Gas, bis schließlich der Druck so weit sinkt, daß das Leitvermögen des Innenraumes wieder abnimmt.

Energie der Bildung von Kohlendioxyd. Das Kohlendioxyd entsteht aus Kohlenstoff beim Verbrennen unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung von 7869 cal. für 1 g Diamant oder 7855 cal. für 1 g Graphit oder 8090 bis 8140 cal. für 1 g amorphe Kohle. Auf 1 g-Atom Kohlenstoff, d. h. auf 12 g Kohlenstoff kommt somit die Wärmeentwicklung von 97 bis 97,6 Cal. für amorphe Kohle.

Man kann somit aus 1 kg amorpher Kohle so viel Wärme gewinnen, als erforderlich ist, um rund 8100 kg Wasser von 19° auf 20° zu erwärmen. Hierauf beruht die außerordentliche Bedeutung des Kohlenstoffs als Heizmaterial und Energiequelle unserer Wärmemaschinen.

Weil manche andere Elemente, wie z. B. Phosphor, Magnesium, Aluminium, Natrium, unter viel auffälligerer Lichterscheinung verbrennen als der Kohlenstoff, ist wiederholt der Gedanke aufgetaucht, diese für besondere Zwecke als noch leistungsfähigere Heizstoffe heranzuziehen. Deshalb ist es wichtig, festzustellen, daß der Kohlenstoff die meisten anderen Brennstoffe an kalorischer Wirkung überbietet.

Es liefern, in abgerundeten Zahlen auf je 1 kg berechnet:

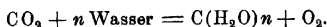
Eisen	1070 Cal.	Aluminium	7 000 Cal.
Zink	1300 „	Kohlenstoff	8 100 „
Natrium	2200 „	Silicium	8 000 „
Phosphor	6000 „	Wasserstoff	34 200 „
Magnesium	6000 „		

Ungefähr gleichwertig mit dem Kohlenstoff ist demnach das Silicium, aber ganz abgesehen von seiner kostspieligen Gewinnung bildet dieses ein nicht flüchtiges, festes Verbrennungsprodukt, das Siliciumdioxyd, SiO_2 , das naturgemäß die weitere Verbrennung hemmen muß.

Sehr bedeutend überlegen ist nach dem Wärmewert der Verbrennung der Wasserstoff; aber dieser ist ein Gas, von dem 1 kg mehr als 10 m³ Raum einnimmt (unter gewöhnlichem Druck), wodurch, ganz abgesehen von den Herstellungskosten für Wasserstoff, andere Vorrichtungen zur Verbrennung nötig sind als bei dem festen, nicht flüchtigen Kohlenstoff.

In handlicher Form bietet sich uns der Wasserstoff verbunden mit dem Kohlenstoff in den Köhlenwasserstoffen der organischen Chemie, z. B. im Petroleum, $C_{12}H_{26}$ bis $C_{18}H_{38}$, mit einem Brennwert von rund 12000 Cal. für 1 kg, im Paraffin, Benzol u. dgl

Da nun bei der Bildung von Kohlendioxyd aus Kohle und Sauerstoff ein so bedeutendes Quantum Energie frei wird, muß nach dem Satz von der Erhaltung der Energie bei der Spaltung des Kohlendioxyds in seine Bestandteile dieselbe Energiemenge wieder aufgeboten werden. Dieser Vorgang spielt sich mit Hilfe der Sonnenstrahlenenergie in den grünen Pflanzenteilen ab nach dem Schema:



Im Laboratorium können wir diese Wirkung nicht erreichen.

Bei sehr hohen Temperaturen zerfällt das Kohlendioxyd, mit der Temperatur zunehmend, in Kohlenoxyd und Sauerstoff, wobei jeder Temperatur bei konstantem Druck ein bestimmtes Gleichgewicht: $2 CO_2 \rightleftharpoons 2 CO + O_2$, zukommt. Bei 1300° sind etwa 0,1 Proz., bei 1500° 0,5 Proz., bei 2000° 7,55 Proz. in diesem Sinne dissoziiert. Im ultravioletten Licht tritt dieser Zerfall schon bei gewöhnlicher Temperatur zu 18 Proz. ein (A. Coehn).

Chemisches Verhalten der Kohlensäure. Daß Kohlendioxyd die Verbrennung und die Atmung nicht unterhalten kann, ist nach seiner Entstehung vorauszusehen. Deshalb ersticken Tiere alsbald in einer kohlendioxydreichen Atmosphäre, und Flammen erloschen darin. Um dies letztere recht sinnfällig zu zeigen, benutzt man die in Fig. 67 abgebildete Zusammenstellung. Leitet man hier Kohlendioxyd langsam zu, so erlischt zunächst das unterste Kerzchen, dann das nachst obere usw., weil das Kohlendioxyd als Gas schwerer ist als die Luft, und zwar im Verhältnis von CO_2 , Molekulargewicht = $12 + 32 = 44$, zu dem durchschnittlichen Molekulargewicht der Luft = 29, also $44:29 = 1,5$ mal schwerer als Luft, und demgemäß zu Boden sinkt.

So prüft man auch mittels hinabgelassener brennender Kerzen Keller und Schächte auf Ansammlung von Kohlensäure aus Gärungen oder Bodenausströmungen, ehe sich Menschen hinabbegeben dürfen.

Ausgiebigen Gebrauch macht man von der flammentötenden Wirkung des Kohlendioxyds in den neuen Löschapparaten „Total“. Diese enthalten in einer kleinen Stahlbombe flüssiges Kohlendioxyd und im Hauptbehälter pulveriges Natriumbicarbonat. Öffnet man das Ventil, so bläst der Kohlen

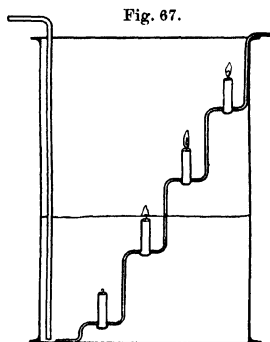


Fig. 67.

Erlöschen von Kerzen in Kohlendioxydgas

dioxyd-Gasstrom das Bicarbonat gegen das brennende Objekt, wodurch dieses unter die Entzündungstemperatur abgekühlt und der zur Verbrennung nötige Luftsauerstoff durch das Kohlendioxyd unter die erforderliche Konzentration herabgedrückt wird (siehe bei Sauerstoff).

Obwohl das Kohlendioxyd infolge seiner hohen Bildungswärme den Sauerstoff sehr fest gebunden enthält, kann man doch die Reduktion zu freier Kohle erzwingen, wenn man das trockene Gas über erhitztes Kalium oder Magnesium in einer Röhre aus schwer schmelzbarem Glase leitet. Beide Metalle wirken von 500° an so stark auf das Kohlendioxyd, daß unter Aufglühen neben Kaliumcarbonat bzw. Magnesiumoxyd schwarze Kohle ausgeschieden wird.

Besonders glänzend gestaltet sich der Versuch, wenn man den Kohlendioxydschnee mit etwa dem gleichen Gewicht Magnesiumfeile auf Asbestpappe mischt und dann von oben ein Stückchen brennenden Magnesiumdrahtes herabfallen läßt. Unter äußerst starker Lichtentwicklung verbrennt dann das Magnesium in dem aus dem festen Kohlendioxyd abdampfenden gasförmigen Kohlendioxyd zu Magnesia, während der Kohlenstoff als schwarzes Pulver zurückbleibt, das mittels Salzsäure von der Magnesia getrennt wird. Dieser Vorgang: $\text{CO}_2 + 2\text{Mg} = \text{C} + 2\text{MgO}$, verläuft unter sehr bedeutender Wärmeentwicklung, was vielleicht auf den ersten Blick hin auffallen mag, weil weiter oben betont wurde, daß für gleiche Gewichte die Verbrennungswärme des Kohlenstoffs der des Magnesiums im Verhältnis von 8,1 zu 6 überlegen ist.

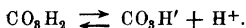
Man darf aber nicht vergessen, daß sich die Stoffe nicht nach gleichen Gewichten, sondern nach ihren Molekulargewichten bzw. Atomgewichten umsetzen. Magnesium hat das Atomgewicht 24,3 und liefert für 24,3 g eine Verbrennungswärme von rund 145 Cal. Es werden also nach obiger Gleichung $2 \times 145 \text{ Cal.} = 290 \text{ Cal.}$ von 48,6 g des verbrennenden Magnesiums erzeugt, während zur Zersetzung von 44 g CO_2 zu 12 g C rund 97 Cal. verbraucht werden. Der Unterschied, nämlich $290 - 97 = 193 \text{ Cal.}$ werden frei, und diese Energiemenge wird als Licht und Wärme fühlbar.

Im Wasser löst sich das Kohlendioxyd bei Normaldruck und 0° zu 1,8 Raumteilen, bei + 15° zu 1,0 Raumteilen auf 1 Raumteil Wasser. Mit steigendem Druck nimmt diese Löslichkeit noch mehr als einfach proportional zu, und solche für Normaldruck übersättigte Lösungen geben beim Entlasten des Druckes einen Teil des Kohlendioxyds unter Aufschäumen wieder ab. Wegen ihrer anregenden und dann schwach anästhesierenden Wirkung finden solche Lösungen als Sauerbrunnen, moussierende Limonaden sowie als Schaumwein bekannte Verwendung. Auch das Bier enthält von der Gärung her reichlich Kohlensäure, nach deren Entweichen das Getränk seinen erfrischenden Geschmack verloren hat: schal geworden ist. Um dies zu verhindern, preßt man Kohlendioxyd aus einer mit flüssiger Kohlensäure gefüllten Stahlflasche in das Faß und treibt durch diesen Druck das Getränk zur Ausschankstelle (Bierpression).

In hygienischer Hinsicht ist noch zu beachten, daß die Kohlensäure deutlich sterilisierende Eigenschaften hat, namentlich gegen die Krankheitserreger von Cholera, Ruhr und Typhus, weshalb in hierdurch gefährdeten Gegenden kohlensäure Wasser statt der natürlichen Wasser in ausgedehntestem Maße getrunken werden.

Eingeatmet wirkt das Kohlendioxyd bei größeren Mengen giftig auf das Atmungszentrum, es erregt Schwindel, Schlaftrigkeit, Bewußtlosigkeit und schließlich Erstickungstod. Ein Gehalt der Luft von mehr als 5 Proz. Kohlendioxyd wirkt schon sehr merklich in diesem Sinne, doch verschwinden die Erscheinungen schnell, sobald frische, kohlendioxydarme Luft zugeführt wird, und zwar aus dem einfachen Grunde, weil der tierische Organismus als normales Stoffwechselprodukt Kohlendioxyd entwickelt (ein erwachsener Mensch gegen 6 g CO_2 in zehn Minuten) und demgemäß auf die rechtzeitige Entfernung dieses Giftes durch die Atmung eingerichtet ist.

Die wasserige Losung des Kohlendioxyds reagiert schwach sauer gegen blaue Lackmuslösung, indem sie diese rotweinfarben (nicht zwiebelrotlich wie eine starke Saure) färbt. Auch die rosa gefärbte, alkalische Losung von Phenolphthalein wird entfärbt, Methylorange dagegen nicht verändert. Als wirksam kann in den Lösungen nicht das Kohlendioxyd selber, sondern nur sein Hydrat CO_2H_2 die Kohlensäure im engeren Sinne des Wortes gelten, da nur diese sauer wirkende Wasserstoffionen ausgeben kann nach dem umkehrbaren Vorgang



Weil nun der Farbumschlag bei Lackmus nur unvollständig ist, bei Methylorange gar nicht eintritt, und weil aus allen kohlensäuren Salzen beim Aufgießen selbst nur mäßig starker Saure, wie Essigsäure, unter Aufbrausen Kohlendioxyd entweicht, nennt man die Kohlensäure gemeinlich eine sehr schwache Saure. Bei näherer Betrachtung der

Struktur der Kohlensäure. $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$ kann dies indessen nicht richtig sein, denn die Ameisensäure von der Struktur $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{C}-\text{OH} \end{array}$ ist eine ziem-

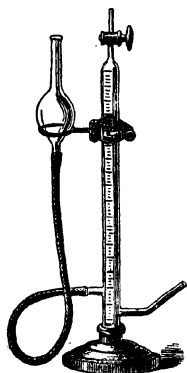
lich starke Saure, und es ist nicht einzusehen, warum der Eintritt einer zweiten Hydroxylgruppe an Stelle des einen Wasserstoffatoms in der Ameisensäure die saure Natur schwächen sollte. Im Gegenteil muß man annehmen, daß die Kohlensäure eine stärkere Saure sei als die Ameisensäure.

Die Aufklärung brachten A. Thiel und R. Strohecker. Sie wiesen nach, daß die Neutralisation einer wässrigen Kohlendioxydlösung durch mit Phenolphthalein gerötetes Alkali meßbare Zeit verbraucht, woraus sie schlossen, daß ein wesentlicher Teil des Kohlendioxyds unverbunden in Wasser gelöst ist und daß dieser Anteil nur langsam nach der Neutralisationsgleichung: $\text{CO}_2 + \text{OH}' \rightarrow \text{CO}_2\text{H}'$ auf die Hydroxylionen des Alkalis wirkt. Genaue Messungen lieferten das überraschende

Ergebnis, daß bei 4° in einer wässerigen Lösung von 0,38 g CO_2 in 1 Liter Wasser nur 0,6 Proz. des CO_2 als hydratisierte Kohlensäure vorliegt, während mehr als 99 Proz. als freies Anhydrid, CO_2 , darin enthalten sind. Berücksichtigt man diese außerordentliche Verminderung der als Säure allein in Betracht kommenden hydratisierten Kohlensäure, CO_2H_2 , so ergibt sich, daß ihre Fähigkeit, Wasserstoffionen nach dem Vorgang $\text{CO}_2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{H}' + \text{H}^+$ auszusenden, also ihre Säurestärke im Sinne der physikalischen Chemie doppelt so groß ist als die der Ameisensäure.

Ihre tatsächlich beobachtete sehr schwache Säurewirkung rührt demnach davon her, daß das Hydrat CO_2H_2 sehr leicht und weitgehend in Kohlendioxyd und Wasser zerfällt, daß also das Gleichgewicht

Fig. 68.



Azotometer.

$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2\text{H}_2$ sehr überwiegend auf der linken Seite der Gleichung liegt. Mit anderen Worten, das Hydrat CO_2H_2 ist sehr unbeständig und verliert sehr leicht Wasser, was nach den sonstigen Erfahrungen der organischen Chemie nicht wundernehmen kann, weil ganz allgemein zwei an dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Hydroxylgruppen unbeständig sind und unter Wasserverlust in das betreffende Anhydrid übergehen.

Die Salze der Kohlensäure nennt man Carbonate, sie werden im einzelnen erst bei den betreffenden Basen behandelt werden, hier sei nur die für den Nachweis charakteristische Reaktion beschrieben.

Leitet man Kohlendioxyd in Kalkwasser oder Barytwasser, so trübt sich die Flüssigkeit von niederfallendem, sehr schwer löslichem kohlen-sauren Kalk oder Baryt: $\text{CO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und etwa vorhandenes Phenolphthalein wird in dem Maße entfärbt, als der Kalk gebunden wird. Auf diese Weise kann man auch zeigen, daß die ausgeatmete Luft viel (4 bis 5 Proz.) Kohlendioxyd enthält. Leitet man längere Zeit einen kräftigen Strom von Kohlendioxyd ein, so geht der kohlen-saure Kalk oder Baryt allmählich wieder in Lösung, weil sich nach der Gleichung $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{CO}_3\text{H})_2$ die leichter löslichen Bicarbonate bilden.

Um das Kohlendioxyd von anderen Gasen, wie Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Kohlenoxyd, zu trennen, läßt man das Gemisch durch Kalilauge oder über Natronkalk (Gemisch von Ätznatron mit Kalk) streichen.

Aus der Volumenverminderung läßt sich dann unmittelbar der Gehalt des Gases an Kohlendioxyd entnehmen, am einfachsten unter Verwendung einer Buntbürette oder einer Hempelpipette mit zugehöriger Bürette (siehe unter Sauerstoff).

Von der Absorption des Kohlendioxyds durch Lauge macht man auch Gebrauch zum Aufsammeln von Gasen, die bei irgend einer Reaktion entstehen. Man verdrängt aus der ganzen Apparatur die Luft durch einen mäßig schnellen Kohlendioxydstrom, der in einem Schiff-schen Azotometer endet (Fig. 68).

Um das Zurücksteigen der 30- bis 50proz. Kalilauge aus dem Azotometer zu verhindern, wird etwas Quecksilber in den gekrümmten Teil des gaszuführenden unteren Rohres gebracht. Sobald das durchgeleitete Gas im Azotometer von der Lauge bis auf winzige Bläschen absorbiert wird, ist die Luft verdrängt, und 'nun laßt man die beabsichtigte Reaktion vor sich gehen. Schließlich treibt man mit dem Kohlendioxydgasstrom alles entwickelte Gas in das Azotometer, wo es sich über der Lauge ansammelt und dann gemessen wird. Natürlich kann man auf diese Weise nur solche Gase bestimmen, die sich selbst nicht in der Lauge auflösen.

Zur Erkennung von kohlen-sauren Salzen bringt man zu diesen eine stärkere Saure, z. B. 10proz. Salzsäure. Hierbei brausen die meisten Carbonate ähnlich auf wie ein Brausepulver, das ja aus einer Mischung von Natriumbicarbonat mit Weinsäure oder Citronensäure besteht, der in der Natur vorkommende Dolomit, $(\text{Ca}, \text{Mg})\text{CO}_3$, aber gibt gleich dem Magnesit, MgCO_3 , nur allmählich Kohlendioxydbläschen ab. Hiervon machen die Geologen Gebrauch zur Unterscheidung des Dolomits vom Kalkstein.

Kohlenstoffmonoxyd, gewöhnlich Kohlenoxyd genannt, CO ,

Schmelzp. — 207° bei 100 mm, Siedep. — 190° , kritische Temperatur — $139,5^\circ$, Gasdichte 0,967 (Luft = 1). 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm 1,251g

Darstellung. So schwer es auch gelingt, das Kohlendioxyd bis zum freien Kohlenstoff zu reduzieren, so bietet die teilweise Reduktion bis zu Kohlenoxyd keine Schwierigkeiten. Beim Überleiten von Kohlendioxyd über glühende Kohlen tritt die umkehrbare Reaktion $\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO} - 38,8 \text{ Cal. ein}$. Damit das Gleichgewicht sich schnell einstellt, müssen Katalysatoren wie die Oxyde von Eisen, Nickel, Kobalt vorhanden sein.

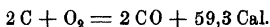
Nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang (thermodynamisches Prinzip) erzeugt jede Änderung eines der Faktoren des Gleichgewichts eine Umwandlung im System nach derjenigen Richtung hin, durch welche der betreffende Faktor eine Änderung im entgegengesetzten Sinne erfährt als in dem der ursprünglichen Änderung. Es wird demnach bei aufgezwungener Steigerung der Temperatur, also bei Erhitzung des Systems, sich das Gleichgewicht nach der Seite hin verschieben, die Wärme verbraucht, und da in unserem Falle die Bildung von Kohlenoxyd Wärme verbraucht, muß bei höherer Temperatur mehr und mehr Kohlenoxyd entstehen. Umgekehrt wird Kohlenoxyd in Gegenwart der genannten Katalysatoren mit sinkender Temperatur fortschreitend in Kohle und Kohlendioxyd zerfallen.

In der Tat fand Boudouard die Zusammensetzung des Gasgemisches bei 550° zu 89,3 Proz. CO₂ und 10,7 Proz. CO, bei 650° zu 61 Proz. CO₂ und 39 Proz. CO, bei 800° zu 7 Proz. CO₂ und 93 Proz. CO.

Diese Bildung von Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd vollzieht sich auch, wenn Sauerstoff oder Luft in einem zur vollständigen Verbrennung nicht genügenden Verhältnis auf glühende Kohlen treffen, wie dies bei schlecht ventilierten Öfen eintritt, besonders dann, wenn man vor dem Erlöschen der Kohlen den Abzug der Gase zum Schornstein hindert. Das giftige Kohlenoxyd gelangt dann in die Atmosphäre der Räume, worauf viele Kohlenoxydvergiftungen zurückzuführen sind.

Generatorgas, Wassergas, Kraftgas.

Absichtlich stellt man ein unter dem Namen Luftgas oder Generatorgas bekanntes Gasgemisch von etwa 26 Proz. CO, 4 Proz. CO₂, 69 Proz. N₂, 0,6 Proz. H₂, 0,2 Proz. CH₄ dar durch Überleiten von Luft über glühenden Koks, wobei nach der Endgleichung:



Wärme erzeugt werden. Zunächst wird auch hier, also bei der unvollständigen Verbrennung der Kohle, neben Kohlenoxyd überwiegend Kohlendioxyd gebildet, das dann in zweiter Reaktion von der überschüssigen Kohle, mit der Temperatur (s. oben) zunehmend, zu Kohlenoxyd reduziert wird.

Die Darstellung von Generatorgas bezweckt die Überführung von Koks in ein für Gasfeuerungen geeignetes Heizgas. Diese Absicht wird noch vollständiger erreicht im Wassergasprozeß.

Tritt nämlich Wasserdampf zu glühenden Kohlen, so wird nach der Reaktion $\text{C} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{H}_2 - 27\text{ Cal.}$ unter Wärmeverbrauch ein Gemisch von zwei brennbaren Gasen, nämlich Kohlenoxyd und Wasserstoff, erzeugt. Technisches Wassergas hat ungefähr folgende Zusammensetzung: 45 Proz. CO, 5 Proz. CO₂, 2 bis 7 Proz. N₂, 45 Proz. H₂, 1 Proz. CH₄ und einen Heizwert von etwa 2600 Cal. für 1 m³, während Generatorgas nur 800 bis 850 Cal. für 1 m³ aufweist.

Weil die Wassergasreaktion Wärme verbraucht, müssen während des Überleitens von Wasserdampf die Kohlen sich abkühlen, und der Prozeß kann nur weitergehen, wenn man die verbrauchte Wärme wieder ersetzt. Dies geschieht in der Weise, daß man durch einen Schacht glühender Kohlen abwechselnd Luft und Wasserdampf hindurchbläst. Der Vorgang des Luftblasens erhitzt die Kohlen bis zur Weißglut und liefert Kohlenoxyd neben Kohlendioxyd; beim Einblasen von Wasserdampf entsteht unter Wärmeaufnahme Wassergas, während sich die Kohlen wieder abkühlen. Entweder fängt man das Luftgas und das Wassergas getrennt auf, oder man vereinigt beide als „Kraftgas“ mit 30 Proz. CO, 5 Proz. CO₂, 50 Proz. N₂, 15 Proz. H₂ und einem Heizwert von 1300 Cal. für 1 m³.

Dieses Kraftgas dient hauptsächlich zum Betrieb von Gasmotoren.

Reines Wassergas dient zur Erzeugung sehr heißer Flammen, während Luftgas als das bei weitem billigste Gas in der Großindustrie für Heizungszwecke gebraucht wird.

Dem Luftgas ähnlich zusammengesetzt und ähnlich verwendbar ist das aus der Gicht des Hochofens abziehende Gichtgas mit etwa 24 Proz. CO, 12 Proz. CO₂, 64 Proz. N₂ und 750 Cal. für 1 m³ (siehe bei Eisen).

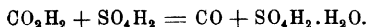
Im Laboratorium kann man Kohlenoxyd durch Reduktion von Kohlendioxyd mit Zinkstaub darstellen. Man bringt zu diesem Zweck an das geschlossene Ende eines schwer schmelzbaren Glasrohres gekornten Magnesit (MgCO₃), dann eine Schicht von Zinkstaub, die mit etwas Asbest aufgelockert ist. Diese wird zunächst mit einem flachen Brenner auf beginnende Rotglut erhitzt und dann mit einem zweiten solchen Brenner der Magnesit so hoch erwärmt, daß der entwickelte Gasstrom die erwünschte Geschwindigkeit erreicht. Das aus dem Magnesit schon unter Rotglut entweichende Kohlendioxyd wird von der glühenden Zinkstaubschicht reduziert nach dem Vorgang $\text{CO}_2 + \text{Zn} = \text{CO} + \text{ZnO}$

Oder man zersetzt gelbes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, mit heißer 70 proz. Schwefelsäure, wobei der Cyanwasserstoff in Kohlenoxyd und Ammoniumsulfat zerfällt $\text{CNH} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + \text{NH}_3$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

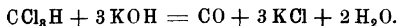
Auch aus Oxalsäure, C₂O₄H₂, wird durch heiße konzentrierte Schwefelsäure Kohlenoxyd neben dem gleichen Volumen Kohlendioxyd entwickelt. Letzteres wird durch Kahlauge absorbiert und so das Kohlenoxyd rein erhalten.

Erhitzt man Calciumoxalat, so entweicht fast reines Kohlenoxyd, während Spuren von Kohle im Calciumcarbonat zurückbleiben: $\text{CaC}_2\text{O}_4 = \text{CaCO}_3 + \text{CO}$.

Sehr bequem erhält man einen leicht regulierbaren Kohlenoxydstrom durch Eintropfen von konzentrierter Ameisensäure in konzentrierte Schwefelsäure von 70 bis 80°. Wie bei der Oxalsäure wirkt auch hier die Schwefelsäure wasserentziehend



Auch aus Chloroform wird durch sehr konzentrierte, erwärmte Kahlauge Kohlenoxyd entwickelt:



Formel und Eigenschaften. Kohlenoxyd ist ein farbloses, fast geruchloses Gas, das sich erst unterhalb — 139,5° (kritische Temperatur; kritischer Druck = 35,5 Atm.) verflüssigen läßt, sich in Wasser nur zu etwa 2 Vol.-Proz. lost und sich den meisten Agenzien gegenüber als eine wenig reaktionsfähige, anscheinend gesättigte Verbindung verhält, obwohl in ihm der Kohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur zweiwertig erscheint, weil er nur ein Sauerstoffatom gebunden hält, das seinerseits, wie aus der Formel des Wassers · H₂O

hervorgeht, zwei unserer Bindungseinheiten, nämlich zwei Wasserstoffatome, zu binden vermag.

Wenn wir demnach die Strukturformel des Kohlenoxyds als $C=O$ schreiben, so setzen wir voraus, daß das, was vom Sauerstoff gegenüber dem Wasserstoff gilt, auch gegenüber dem Kohlenstoff zutrifft, daß sich also das Sauerstoffatom dem Kohlenstoffatom gegenüber ebenso betätigt, wie es sich mit dem Wasserstoff unter Wasserbildung betätigt, daß es in beiden Fällen zwei Bindungseinheiten äußert.

Die Unsicherheit dieser Übertragung von einem Fall zum anderen liegt auf der Hand; man könnte doch auch annehmen, daß der Sauerstoff so wie in manchen anderen Fällen (s. Ozon oder besser noch Dimethylpyron der organischen Chemie) vierwertig gegenüber dem Kohlenstoffatom auftritt, wenn er gezwungen ist, dessen ganzen Bindungswert zu befriedigen. Dann würde man dem Kohlenoxyd die Struktur $C\equiv O$ zuschreiben.

Indes zeigt der Vergleich von Kohlendioxyd, CO_2 , mit Kohlenoxyd, CO , daß der Kohlenstoff in letzterem nicht abgesättigt ist, und es läßt sich erwarten, daß das Kohlenoxyd demgemäß noch anderweitige Bindungen eingehen kann.

So lagert sich Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur an Kupferchlorür an unter Bildung von $CuCl.CO.2H_2O$, wenn man das Gas in salzsaure oder ammoniakalische Kupferchlorürlösung leitet. Hierauf beruht die quantitative Bestimmung dieses Gases mittels der eingetretenen Volumenverminderung in einem Hempelschen oder dem ähnlichen Orsatschen Apparat.

W. Manchot fand, daß Amminoprussidnatrium, $[Fe(CN)_6NH_3]Na_3$, Kohlenoxyd lebhaft aufnimmt, wobei das Ammoniak durch Kohlenoxyd verdrängt wird.

Ganz besonders schnell und vollständig wird das Kohlenoxyd vom roten Blutfarbstoff, dem Hämoglobin, aufgenommen, und zwar ist die Affinität des Kohlenoxyds zum Blute 130 mal so groß als die des Sauerstoffs. Infolgedessen verdrängt das Kohlenoxyd den Sauerstoff, der in den Lungen vom roten Blutfarbstoff aufgenommen werden sollte, aus dem Blut und unterbindet so den im wesentlichen auf einer Oxydation der aufgenommenen Nahrungsstoffe durch den mit dem Blut zirkulierenden Sauerstoff beruhenden Lebensprozeß. Dazu kommt noch eine spezifische Giftwirkung des Kohlenoxyds auf das Nervensystem, so daß 10 ccm pro Kilogramm Körpergewicht (für einen erwachsenen Menschen etwa 600 ccm) tödlich sind. Weil das Kohlenoxyd in den Lungen auf das vollständigste absorbiert und nur sehr langsam wieder aus dem Blut entfernt wird, genügen schon sehr geringe Konzentrationen von etwa 0,05 Proz. Kohlenoxyd in der Atmosphäre, um bei stundenlangem Einatmen tödliche Vergiftungen hervorzurufen; bei 0,3 Proz. Kohlenoxyd genügt hierfür 15 Minuten langes Atmen. Die Wirkung äußert sich anfangs in Kopfschmerzen und Schwindel, weiterhin in Lähmung, dann in Kinnbackenkrampf, und schließlich tritt bei Bewußtlosigkeit

Erstickung ein. Schlecht ventilierte Öfen, Kohleplatteisen, undichte Leuchtgasleitungen (Leuchtgas enthält bis zu 12 Proz. CO) sind die in Laienkreisen noch immer nicht genügend beachteten Ursachen zu Kohlenoxydvergiftungen. Da bei allen unvollständigen Verbrennungen kohlenstoffhaltender Substanzen Kohlenoxyd entsteht, ist dieses auch im Tabakrauch vorhanden, was nach längerem Verweilen in schlecht gelüfteten, mit Tabakrauch erfüllten Räumen sehr unangenehm empfunden wird.

Das beste Mittel gegen Kohlenoxydvergiftung ist reichliche Zufuhr von Sauerstoff, die durch starkes Atmen, allenfalls kunstliches Atmen, in frischer Luft oder bei schweren Vergiftungsfällen in reinem Sauerstoff unter 1,5 bis 2 Atm. Druck erreicht wird.

Totes und lebendes Blut wird durch Kohlenoxydgas hell kirschrot gefärbt, und die darin enthaltene Verbindung von Kohlenoxydhamoglobin zeigt ein ähnliches Absorptionsspektrum wie das Sauerstoffhamoglobin. Gibt man aber ein Reduktionsmittel, wie farbloses Schwefelammonium, Arsenik oder auch Tannin, hinzu, so verändern sich die vom Sauerstoffhamoglobin herrührenden Absorptionsstreifen im Rot gänzlich, während die des Kohlenoxydhamoglobins erhalten bleiben. Auf diese Weise erkennt man das Kohlenoxyd auch noch in geringsten Mengen.

An fein verteilte Metalle, wie Nickel, Eisen, auch Kobalt, lagert sich das Kohlenoxyd an unter Bildung von Metallcarbonylen: $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_4$ bzw. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ und $\text{Co}(\text{CO})_4$ (siehe hierüber bei diesen Metallen). Kaliummetall liefert bei 80° das Hexaoxybenzolkalium, $\text{C}_6(\text{OK})_6$. Chlor verbindet sich im Sonnenlicht und insbesondere im Kontakt mit poröser Kohle mit dem Kohlenoxyd zu Phosgen, COCl_2 , einer farblosen Flüssigkeit vom Siedep. $+8^\circ$, die mit Wasser nach der Gleichung $\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$ zerfällt und beim Einatmen äußerst starke Reizwirkungen (Brustkrämpfe) ausübt.

Mit Schwefel liefert das Kohlenoxyd bei 300° teilweise Kohlenoxysulfid, COS (s. später), außerdem nach der Gleichung $2\text{COS} = \text{CO}_2 + \text{CS}_2$ auch Kohlendioxyd und Schwefelkohlenstoff. Die Überführung von Kohlenoxyd mittels Wasser in Kohlendioxyd und Wasserstoff gelingt nach dem Verfahren von Merz und Weith in Gegenwart von geloschtem Kalk: $\text{CO} + \text{Ca}(\text{OH})_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2$, am besten bei etwa 500° . Um den Zerfall von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in CaO und H_2O zu verhindern, mischt man den Gasen Wasserdampf zu. Eisenpulver beschleunigt diese Umsetzung, mittels deren große Mengen Wasserstoff für die Ammoniak-synthese hergestellt werden.

Schon bei gewöhnlicher Temperatur vollzieht sich diese Oxydation des Kohlenoxyds in Gegenwart von Alkalilaugen und Kupfer: $\text{CO} + 2\text{NaOH} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + \text{H}_2$, wobei der Wasserstoff am Kupfer sich elektromotorisch betätigt. Man kann in galvanischen Elementen vom Typus CO-Kupfer | Lauge | Kupferoxyd-Luft die Energie der Kohlenoxydverbrennung zu drei Funfteln in elektrische Energie überführen (K. A. Hofmann).

Gegen Oxydationsmittel ist das Kohlenoxyd trotz seiner formal ungesättigten Struktur auffallend beständig; doch wird es von wässriger Chromsäure in Gegenwart von Mercurichromat schon bei Zimmertemperatur ziemlich schnell zu Kohlendioxyd oxydiert (K. A. Hofmann und G. Schmitt).

Auch Silberoxyd sowie Permanganatlösung in Gegenwart von etwas Silbersalz wirkt, allerdings langsamer, oxydierend ein. Für Gasmaskenfüllung bewährte sich ein Gemisch von 85 Tln. AgMnO_4 , 15 Tln. CaO . Jodsäure bzw. Jodpentoxyd oxydieren von 150° aufwärts das Kohlenoxyd sehr schnell zu Kohlendioxyd, während sie selbst zu freiem Jod reduziert werden (Gautier).

Am schnellsten wird das Kohlenoxyd nach O. Brünck von einer mit Natriumacetat versetzten verdünnten Palladiumchloridlösung oxydiert, wobei das austretende Palladium als schwarze, feinst verteilte Trübung so deutlich sichtbar wird, daß man diese Reaktion als den besten qualitativen Nachweis von Kohlenoxyd bezeichnen darf.

Die Reduktion des Kohlenoxyds zu Methan gelingt nach Oreford beim Überleiten von Wasserstoff und Kohlenoxyd (s. Wassergas) über fein verteiltes Nickelmetall: $3 \text{H}_2 + \text{CO} = \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, während die sonst üblichen Reduktionsmethoden mit Wasserstoff am Palladium- oder Platinkontakt hier versagen, weil das Kohlenoxyd diese Edelmetallkontakte unwirksam macht, sie vergiftet (Bredig).

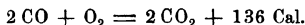
Kaliumhydrid reduziert das Kohlenoxyd teilweise bis zu Kohlenstoff, der andere Teil geht in ameisensaures Kalium über:



Gegen freien Sauerstoff, auch in seinen reaktionsfähigsten Formen, wie Ozon oder Wasserstoffperoxyd, ist das Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur selbst in Gegenwart von sonst typischen Sauerstoffüberträgern sehr beständig. Sogar unter dem in anderen Fällen sehr wirksamen Einfluß der stillen elektrischen Entladung findet nur allmähliche Oxydation zu CO_2 statt. Sonnenlicht hat auf Sauerstoff-Kohlenoxydgemische keine Einwirkung.

Dagegen wird Kohlenoxyd in Gegenwart von Alkalilaugen und metallischem Kupfer durch den Luftsauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell als Alkalicarbonat gebunden (K. A. Hofmann).

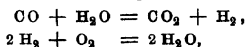
Verbrennung von Kohlenoxyd. Bei höheren Temperaturen verbrennt das Kohlenoxyd an der Luft mit schön blauer Flamme zu Kohlendioxyd, wobei nach der Gleichung:



frei werden. Für 1 g-Mol Kohlenoxyd, das heißt für 28 g, werden demnach 68 Cal. entwickelt. Hierauf beruht, wie weiter oben schon mitgeteilt wurde, die Verwendung von Generatorgas, Hochofengas, zum Teil auch die von Wassergas für Kraft- und Heizzwecke.

Hierbei ist von besonderem Interesse die Rolle des Wassers als Reaktionsvermittler. Die Vereinigung von Kohlenoxyd mit dem molekularen Sauerstoff findet nämlich bei vollkommen trockenen Gasen trotz hoher Temperaturen nicht oder nur mit viel geringerer Geschwindigkeit statt, als wenn geringe Mengen Feuchtigkeit zugegen sind. So fand Dixon, daß eine Flamme von trockenem Kohlenoxyd, die in feuchter Luft brannte, erlosch, als völlig trockene Luft zugeführt wurde. Durch einen elektrischen Funken ließ sich ein solches trockenes Gemenge nur äußerst schwer zur Explosion bringen, und wenn diese eintrat, so zeigte sich die Explosionsgeschwindigkeit in hohem

Maße abhängig von dem spurensweisen Wasserdampfgehalt. Sie betrug 129, 155, 200, 225 m/sec, wenn die Gase durch Wasser von 8, 10, 12, 25^o gestrichen waren und sich so mit Wasserdampf von dem entsprechenden Druck gesättigt hatten. Auch andere wasserstoffhaltige Stoffe, wie H_2S , H_3N , H_4C_2 , HCO_2H , wirken in ähnlichem Sinne günstig wie Wasser; weil sie aber selbst mit dem Sauerstoff unter Wasserbildung sich umsetzen, erscheint es fraglich, ob sie primär und als solche die Rolle von Katalysatoren spielen. Vielleicht erklärt sich die Wirkung des Wassers nach folgenden Umsetzungsreaktionen:



wonach das Wasser die Rolle eines Sauerstoffübertragers spielen würde.

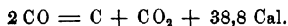
Im ultravioletten Licht wird auch ein trockenes Gemisch von CO und O_2 ebenso schnell wie ein feuchtes teilweise zu CO_2 umgesetzt, d. h. bis zu einem Gleichgewicht: $2\text{CO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO}_2$, das auch von der rechten Seite aus erreicht wird (A. Coehn).

Die Entzündungstemperatur von Kohlenoxyd-Sauerstoffgemischen liegt für hohen Sauerstoffgehalt bei 630 bis 650^o, für hohen Kohlenoxydgehalt bei 700 bis 715^o. Die untere Grenze der Explodierbarkeit liegt bei 12,5 Proz. CO in feuchter Luft, d. h. kohlenoxydärmere Gase können nicht mehr die Anfangszündung ausbreiten.

Die Geschwindigkeit, mit der sich die Flamme fortpflanzt, zeigt bei 70 bis 75 Proz. CO und 80 bis 25 Proz. O_2 ein Maximum mit 91 cm/sec. Während dieses ersten Stadiums der langsamen Verbrennung geschieht die Ausbreitung durch Zündung von noch nicht verbrannten Schichten der Gasmischung infolge direkter Wärmeleitung (siehe bei Knallgas). Wenn aber der Druck genügend angewachsen und damit die Entzündungstemperatur genügend erniedrigt ist, so daß die Verbrennung lediglich durch adiabatische Kompression bewirkt werden kann, dann entsteht die Explosionswelle, die sich etwa so schnell wie die Schallwellen im Gase fortpflanzt. Während bei der langsamen Verbrennung (Verpuffung) Glasrohren dem Druck widerstehen, erhöht die Explosionswelle die Brisanz ganz außerordentlich, so daß auch Metallröhren zerschmettert werden können. Dieser Umstand ist bei der Konstruktion von Explosionsmotoren, wo ja vielfach Kohlenoxyd-Wasserstoffgemische verwendet werden, stets zu beachten. Die Anordnung der Zündung und die Dimensionen der Explosionszylinder müssen so bemessen sein, daß das Gasgemenge schon vollständig verbrannt ist, bevor die Möglichkeit zur Ausbildung der Explosionswelle gegeben ist; denn die Dichtungen und die beweglichen Teile der Maschine würden solchen jähen Stößen nicht lange widerstehen.

Bei Kohlenwasserstoff-Luftgemischen breitet sich die Verbrennung im Motorzylinder mit etwa 10 bis 20 m/sec Geschwindigkeit aus

Zerfall von Kohlenoxyd. Die Zersetzung des Kohlenoxyds nach der Gleichung



ist, wie schon bei der technischen Darstellung von Kohlenoxyd betont wurde, umkehrbar. Um den bei 450^o zu 98 Proz. CO_2 auf 2 Proz. restliches Kohlenoxyd führenden Zerfall zu beschleunigen, ist die Berührung mit Nickel oder Eisen erforderlich. Als Katalysator wirkt aber nach S. Hilpert und Th. Dieckmann nicht das Metall, sondern das betreffende Metallcarbid, indem dieses durch Kohlenoxyd in kohlenreichere

Carbide übergeführt wird, die unter Kohlenabscheidung das normale Carbid zurückbilden, ohne daß eine einfache Oberflächenkatalyse eintritt. Von 950° an wirkt das Kohlenoxyd reduzierend auf das Eisenoxyd ohne Carbidbildung oder Kohleabscheidung, und dies ist der für die Eisengewinnung im Hochofen maßgebende Reduktionsprozeß. Sinkt im Hochofen die Temperatur unter 800° , so kann die Kohleabscheidung aus dem Kohlenoxyd zu dichten Ansammlungen führen, die den Ofen teilweise verstopfen.

Die seit alters schon bekannte Möglichkeit, Schmiedeeisen durch Erhitzen in Kohlepulverumhüllung zu stählen, beruht auf der Übertragung des Kohlenstoffs auf das Eisen unter Vermittlung des Kohlenoxyds nach der vorausbeschriebenen Reaktion.

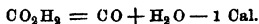
Ameisensäure.

Während das Kohlenoxyd bei gewöhnlicher Temperatur gegen Alkalien indifferent erscheint, wirkt es bei Temperaturen von 120° aufwärts, namentlich unter 3 bis 4 Atm. Überdruck so schnell ein, daß es absorbiert wird fast wie Kohlendioxyd von Laugen. Nach der Gleichung: $\text{NaOH} + \text{CO} = \text{HCO}_2\text{Na}$ entsteht ameisensaures Natron, Natriumformiat genannt. Technisch werden so Natrium- und Calciumformiat in großen Mengen dargestellt und weiterhin auf freie Ameisensäure oder auf Oxalsäure verarbeitet.

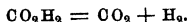
Die Ameisensäure, $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, mit einem direkt an C gebundenen H, ist eine wasserhelle, stechend riechende und sehr stark ätzende Flüssigkeit von der Dichte 1,226 bei $15,3^{\circ}$, dem Siedep. $100,6^{\circ}$ unter 760 mm und dem Schmelzp. $8,43^{\circ}$. Sie dient den Ameisen, insbesondere der roten Waldameise, als Verteidigungsmittel, zu welchem Zwecke sie aus dem Hinterleibsende ausgespritzt wird, sowie zur Hinderung der Fäulnis in den aus pflanzlichem Abfall aufgeführten Nestern. Auch im natürlichen und künstlichen Honig wirkt Ameisensäure (etwa 0,5 Proz.) konservierend. In den Brennhaaren der Nessel ist neuerdings Ameisensäure bestimmt nachgewiesen worden. Die früheren Gewinnungsmethoden, z. B. durch Zersetzung von Oxalsäure mit heißem Glycerin, sind durch die obige technische Darstellungsweise überflüssig geworden. Die Ameisensäure, $\text{H} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, ist heute die billigste Säure aus der großen Gruppe der organischen Carbonsäuren: $\text{R} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Sie wirkt, namentlich in Form ihrer Salze, als sauberes Reduktionsmittel auf Edelmetallverbindungen, reduziert auch beim Erwärmen Quecksilberchlorid zu Quecksilberchlorür. Erwärmt man gefälltes gelbes Quecksilberoxyd mit verdünnter Ameisensäure, so löst sich ersteres zunächst zu Mercuriformiat, das dann zu schwerer löslichem weißen, kristallinem Mercurioformiat und schließlich zu metallischem Quecksilber reduziert wird. Hierbei wird die Ameisensäure zu Kohlendioxyd oxydiert. Im gleichen Sinne wirkt Permanganat in alkalischer Lösung unter Braunsteinausscheidung.

Entzieht man der Ameisensäure Wasser, z. B. durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure, so entsteht reines Kohlenoxyd (siehe oben). Dieser Zerfall nach der Gleichung:

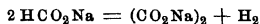


erfolgt auch beim Erhitzen der Ameisensäuredämpfe über 200° , besonders in Berührung mit Tonerde oder Titandioxyd Edelmetalle, wie Ruthenium, Rhodium, Iridium und insbesondere Osmium (Erich Muller), zerlegen nach der Gleichung:



Die Umkehr dieses Zerfalles, also die Reduktion von Kohlensäure durch Wasserstoff zu Ameisensäure, ist Franz Fischer durch kathodische Reduktion an blanken Zinkkathoden sowie Bredig durch Einleiten von Wasserstoff in Bicarbonatlösungen in Gegenwart von Palladium oder Platin gelungen.

Erhitzt man ameisen-saures Natrium unter Zusatz von $\frac{1}{20}$ seines Gewichtes Ätznatron über 250 bis 380° , so wird reiner Wasserstoff entwickelt, und es hinterbleibt nach der Gleichung



Oxalat, das oberhalb 440° mit dem Ätznatron weiterhin in Wasserstoff und Carbonat zerfällt. Ohne Zusatz von freiem Alkali zersetzen sich die Formiate in Kohlendioxyd, Wasserstoff, Kohlenoxyd, Wasser und organische Reduktionsprodukte der Ameisensäure, nämlich Formaldehyd, CH_2O , Methylalkohol, CH_3OH , Aceton, Furfurol und Empyreuma. Ganz besonders das Lithiumformiat und das Zinkformiat geben nach K. A. Hofmann und K. Schumpelt bedeutende Mengen an diesen Produkten

Da, wie oben erwähnt wurde, die Ameisensäure aus Kohlenoxyd und Alkalen oder aus Kohlendioxyd durch Reduktion entsteht, kann man so aus rein anorganischen Ausgangsmaterialien typische Vertreter der organischen Verbindungen gewinnen und im gewissen Sinne den Assimilierungsprozeß der Kohlensäure, wie er in den grünen Pflanzenteilen sich abspielt, durch einen rein chemischen Vorgang im Laboratorium ersetzen.

Oxalsäure.

Die Oxalsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, kristallisiert mit 2 Mol Wasser, von denen sie durch vorsichtiges Sublimieren bei 150° befreit wird. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 189° ; spezifisches Gewicht 1,653. Sie wird jetzt dargestellt durch Erhitzen von ameisen-saurem Natrium (siehe oben) und Zerlegung des Salzes mit stärkeren Säuren. Früher gewann man sie aus dem Sauerklee, Oxalis acetosella, in dem sie als Kaliumtetraoxalat, auch ubersaures Kaliumoxalat oder Kleesalz genannt: $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK} \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, vorkommt. Als vorletztes Oxydationsprodukt von Zucker, Stärke und dergleichen entsteht sie unter der Einwirkung von Salpetersäure oder auch von schmelzendem Atzkali auf Kohlehydrate. Sie dient namentlich als Kleesalz zum Lösen von Eisenhydroxyd (Rostflecken der Wasche) und seinen Verbindungen, wie Berlinerblau (lösliche Tinte), als Ferrokaliumsalz in der Photographie (Oxalatentwickler) sowie zur Herstellung von Beizen für die Färberei.

Ähnlich wie die Ameisensäure ist auch die Oxalsäure spezifisch giftig, vielleicht wegen ihrer nahen Beziehungen zum Kohlenoxyd. Wasserentziehende Mittel sowie rasches Erhitzen bewirken den Zerfall

nach der Gleichung: $C_2O_4H_2 = CO_2 + CO + H_2O$, wobei auch etwas Ameisensäure auftritt. Sie neutralisiert die stärksten Basen und eignet sich deshalb als direkt und bequem wägbare Säure, namentlich in der Form des Kaliumtetroxalats, zur Herstellung einer Normalsäurelösung für die Alkalimetrie.

Das Ammoniumsalz dient als flammentötender Zusatz zum rauchlosen Schießpulver, sowie in Lösung, gemischt mit Quecksilberchlorid, als Edersche Flüssigkeit. Diese scheidet im Lichte eine der absorbierten Lichtmenge entsprechende Menge Quecksilberchlorür aus und wird als chemisches Photometer gebraucht. Hier wirkt die Oxalsäure als Reduktionsmittel, indem sie selbst zu Kohlensäure oxydiert wird. Auch durch Permanganat in verdünnt schwefelsaurer Lösung wird die Oxalsäure, zumal in der Hitze und in Gegenwart von Manganosalzen, glatt zu Kohlensäure oxydiert, während das Permanganat zu Mangansulfat reduziert wird. Dieses letztere beschleunigt katalytisch die Reaktion des Permanganats auf die Oxalsäure, so daß der Vorgang durch die Produkte der Reaktion selbst befördert wird. Man nennt dies Autokatalyse, zu deutsch Selbstbeschleunigung.

Durch Persulfate in saurer Lösung und in Gegenwart von Silbersalzen wird die Oxalsäure gleichfalls sehr schnell oxydiert (quantitative Bestimmung des Wirkungswertes von Persulfaten).

Sehr charakteristisch ist das Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$, das in Wasser auch nach Zusatz von freier Essigsäure unlöslich ist und zur Erkennung sowohl der Oxalsäure als auch der Kalksalze dient. Calciumoxalat pflanzlichen Ursprungs (Flechten) findet sich auf antikem Marmor als schützender Überzug. Silberoxalat, $C_2O_4Ag_2$, explodiert bei raschem Erhitzen ziemlich stark. Mit den Verbindungen der dreiwertigen Edelerden sowie denen des Thoriums erzeugt die Oxalsäure auch in schwach mineralsaurer Lösung sehr schwer lösliche Oxalatniederschläge, so daß man hierdurch die Edelerden von Tonerde, Eisenoxyd, Berylliumoxyd, Zirkonerde usw. trennen kann.

Elektrolytische Reduktion führt die Oxalsäure in Glyoxylsäure, $H(O)C \cdot CO_2H$, und weiterhin in Glykolsäure, $H_2(HO)C \cdot CO_2H$, über, so daß diese typischen Vertreter der organischen Säuren gleichfalls rein anorganisch über die Ameisensäure aus Kohlenoxyd dargestellt werden.

Blausäure.

Die Blausäure oder den Cyanwasserstoff, $C \equiv NH$, kann man als das Imid des Kohlenoxyds auffassen, zumal da sie durch heiße 70 proz. Schwefelsäure in Kohlenoxyd und Ammoniumsulfat gespalten wird nach der Gleichung: $2CNH + 2H_2O + SO_4H_2 = 2CO + SO_4(NH_4)_2$ (siehe unter Kohlenoxyddarstellung).

Farblose, bewegliche, mit rötlichblauer Flamme brennbare Flüssigkeit vom Siedep. $+26,5^\circ$, dem Schmelzp. -15° und dem spez. Gew. 0,7. Sie wird aus ihren Salzen, wie Cyankalium oder Cyannatrium, schon durch verdünnte Säuren, selbst durch Kohlensäure teilweise, ausgetrieben. Ihr Geruch erinnert an bittere Mandeln, erregt aber im Rachen ein charakteristisches, kratzendes Gefühl.

Da sie in hinreichenden Mengen, ungefähr von 0,06 g aufwärts eingeatmet, die Sauerstoffabgabe aus dem Blut auf die lebenswichtigen Organe sofort hemmt und dadurch eine „innere Erstickung“ bewirkt, ist sie eines der am schnellsten tödenden Gifte, von dem man wahrscheinlich schon im Altertum Gebrauch machte. Diese Verwendung wurde begünstigt durch die Verbreitung der Blausäure im Pflanzenreich als ein Glykosid, Amygdalin, das sich in den bitteren Mandeln, den Kernen der Pflaumen, Kirschen und anderer Steinfruchte vorfindet und durch die Fermentwirkung des begleitenden Emulsins die Blausäure frei gibt neben Traubenzucker und Benzaldehyd.

Gleichfalls an Zucker gebunden findet sich Blausäure in den Kirschlorbeerblättern und den Leinsamenkeimlingen sowie besonders in den Samen von *Phaseolus lunatus* (indische Mondbohne), die deshalb nur nach geeigneter Zubereitung als Nahrungsmittel dienen können (L. Lewin)

Als Gift imponiert die Blausäure wegen der blitzschnellen Wirkung, doch liegt die tödliche Menge (im Verhältnis zu manchen Alkaloiden, wie z. B. Hyoscin = 0,005) ziemlich hoch bei 0,08 bis 0,1 g. Auch verschwinden infolge der leichten Zersetzlichkeit der Blausäure die Vergiftungserscheinungen bei geringeren Mengen bald wieder. Man kann bis zu 2 g HCN innerhalb zwölf Stunden vertragen, wenn man z. B. gelbes Blutlaugensalz, $\text{Fe}(\text{CN})_6\text{K}_4$, dem Magen zuführt, dieses entwickelt nämlich mit der nur $\frac{1}{2}$ proz Salzsäure des Magens die Blausäure so langsam, daß diese nach Maßgabe ihrer Entwicklung vom lebenden Organismus wieder zerstört wird. Chronische Vergiftungen durch Blausäure kommen nicht vor.

Das im Vergleich zu Blutlaugensalz schneller zersetzliche Cyankalium dagegen liefert bei normalem Salzsäuregehalt des Magens oder besonders nach dem Genuß saurer Speisen bzw. Getränke sofort so viel Blausäure, daß die Giftwirkung hinter der der freien Blausäure kaum zurückbleibt. (Tödliche Dosis für reines Cyankalium = 0,15 g, für technisches 0,25 bis 0,3 g.) Neuerdings macht man von der Giftwirkung der Blausäure ausgiebigen Gebrauch zum Vertilgen von Lausen und Wanzen sowie von Obstbaumschädlingen verschiedener Art.

Als Schutz- und Gegenmittel wird Natriumthiosulfat empfohlen (als 5proz. Lösung subkutan injiziert bis zu 100 ccm), dieses macht die Blausäure durch Bildung von Rhodaniden (siehe weiter unten bei Rhodan) unwirksam (J. Lang), doch wird es nur in seltenen Fällen möglich sein, dieses Salz rechtzeitig anzuwenden, weil der Tod schon nach wenigen Minuten eintritt. Künstliche Atmung, verbunden mit starken Nervenreizen, wie sie durch Übergießen mit kaltem Wasser herbeigeführt werden können, bieten die wohl meist allein anwendbaren Mittel zur Wiederbelebung.

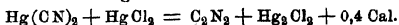
In konzentrierter Form wie in wässriger Lösung ist die Blausäure nur auf Zusatz von kleinen Mengen freier Mineralsäuren beständig, wogegen sie durch vorhandene Spuren von Alkalicyaniden, wie solche aus dem Alkali des Glases entstehen, allmählich zersetzt wird unter Abscheidung dunkler, humusartiger Stoffe.

Die Salze der Blausäure, insbesondere das Cyankalium, finden bei den betreffenden Metallen nähere Beschreibung. Erwähnt sei nur noch, daß der Name Blausäure oder Cyanwasserstoff sowie der des Cyans selbst von dem blauen Niederschlag herrührt, den man aus Ferrocyankaliumlösungen und Ferrisalzen erhält und der als Berlinerblau schon seit mehr als zwei Jahrhunderten bekannt ist. Näheres siehe unter Eisen.

Cyan.

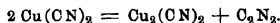
Das Cyan (von κυάνεος stahlblau), $\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$, vom Siedep. $-20,7^\circ$ und dem Schmelzp. $-34,4^\circ$, ist das Nitril der Oxalsäure und entsteht aus Ammoniumoxalat und P_2O_5 infolge Wasserabspaltung. Es wird am einfachsten nach der Gleichung: $2\text{C (Graphit)} + \text{N}_2 = \text{C}_2\text{N}_2$ $-71,5$ Cal. beim Überschlagen des Lichtbogens zwischen Graphitelektroden in Stickstoffatmosphäre gebildet. Ist auch noch Wasserstoff zugegen, so vereinigt sich das Cyan mit diesem fast vollständig zum Cyanwasserstoff. Beide finden sich im Hochofen- oder Leuchtgas.

Zur Darstellung erhitzt man Quecksilbercyanid bzw. Silbercyanid, wobei aber das frei gewordene Cyan sich teilweise zum Paracyan, $(\text{CN})_2$, polymerisiert. Schon bei geringer Erwärmung liefert das Quecksilbercyanid unter Wärmeentwicklung freies Cyan, wenn Quecksilberchlorid zugegen ist. Dann kommt es nach der Gleichung:



nicht zur Bildung von freiem Quecksilber, sondern statt dessen entsteht Quecksilberchlorür.

Auf nassem Wege erhält man Cyan aus Kaliumcyanid, indem man zunächst eine konzentrierte wässrige Lösung von 1 Tl. Cyankalium in eine Lösung von 2 Tln. Kupfervitriol in 4 Tln. Wasser gießt. Die Reaktion findet anfangs unter Erwärmung von selbst statt, muß aber dann durch Wärmezufuhr zu Ende geführt werden:



Aus dem niedergefallenen Kupfercyanür wird nach dem Absitzenlassen oder Abfiltrieren durch Erhitzen mit Eisenchloridlösung der Rest des Cyans frei gemacht. Zur Reinigung des Cyans vom Cyanwasserstoff läßt man das Gas über mit Silbersulfatlösung befeuchtete Watte streichen. An der Luft entzündet, verbrennt das Cyangas mit pfirsichblütenfarbiger Flamme, die von einem bläulichen Saum umgeben ist. Nach Smithells findet die Verbrennung in der inneren, rötlichen Flamme zu Kohlenoxyd, in der äußeren, blauen zu Kohlendioxyd statt. Entzieht man der Verbrennungsluft alle Feuchtigkeit, so brennt die äußere Kohlenoxydflamme nicht mehr weiter, wohl aber die innere Cyanflamme nach dem Vorgang $\text{C}_2\text{N}_2 + \text{O}_2 = 2\text{CO} + \text{N}_2$.

Weil das Cyan aus den Elementen unter Aufnahme von $71,5$ Cal. entsteht und diese Energie samt der Verbrennungsenergie des Kohlenstoffs beim Verbrennen wieder austritt, sind Cyansauerstoffflammen außerordentlich heiß und die Explosionen von Cyangassauerstoffgemischen überaus heftig.

Man erkennt das Cyan an seinem stechenden, zu Tränen reizenden Geruch, an seinem charakteristischen Flammenspektrum sowie an der tief purpurroten Färbung von alkoholisch-alkalischer Pikratlösung, die auf der Bildung von Isopurpursäure beruht.

Die Giftwirkungen des Cyans sind schwächer als die der Blausäure.

Knallsäure.

Die Knallsäure, C:N.OH , ist das Oxim des Kohlenoxyds und damit der Blausäure, dem Imid des Kohlenoxyds, strukturell nahe stehend. Sie ist äußerst zersetzlich und geht schnell in höhermolekulare

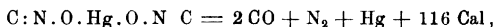
Verbindungen über. Durch wässrige Salzsäure wird sie in Hydroxylaminsalz und Ameisensäure gespalten.

Dargestellt wird das Mercurisalz, das Knallquecksilber, $\text{Hg}(\text{CNO})_2 + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, aus einer Lösung von 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,4), die man noch warm (70°) allmählich und unter Umschütteln in 550 g Alkohol von 98 Proz. gießt. Es tritt eine stürmische Reaktion ein, die man durch Zusatz von kaltem Spiritus mäßigt oder, falls sie ausbleiben sollte, durch ein wenig Natriumnitrit auslost. Nach Beendigung der Reaktion fällt man mit 1 Liter Wasser alles gebildete Knallquecksilber aus. Bleibt die Mischung ruhig, so erhält man an Stelle des Knallquecksilbers nur das Nitrat des Trimercurialdehyds.

L. Wöhler stellt das Knallquecksilber dar durch Eingießen der Lösung von 50 g Quecksilber in 600 g Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 mit einem Zusatz von je 0,6 g Kupfer und Salzsäure (spez. Gew. 1,18) in 600 ccm Alkohol (95 proz.) Nach erfolgter Reaktion und Abscheidung wird das Knallquecksilber durch Auflösen in Cyankalium oder starkem Ammoniakwasser und Wiederausfällen unter Eiskühlung mit Salpetersäure gereinigt. Die Lösung in Pyridin ist ziemlich beständig und durch Wasser fallbar. Silberfulminat wird aus 5 g Silber, gelöst in 155 g Salpetersäure (spez. Gew. 1,3), durch Eingießen in 150 ccm Alkohol (95 proz.) gewonnen.

Das Quecksilbersalz sowie das analoge Silbersalz blitzen beim Entzünden oberhalb 190° auf, daher auch die Bezeichnung Fulminat (latein. fulmen = Blitz). Sind aber diese Salze etwas dichter gepackt, so geht die Anfangszündung sehr schnell in die eigentliche Detonation über, die sich mit mehr als 4000 m/sec fortpflanzt, wenn das Knallquecksilber vorher durch Pressen stark verdichtet war. Durch Stoß und Schlag setzt sofort die Detonation ein.

Dieser Umsatz beruht auf dem Übergang des labilen Stickstoffoxyds in das stabile Kohlenoxyd:



liefert also für 1 kg = 410 Cal. Um den kalorischen Effekt durch weitere Verbrennung des Kohlenoxyds noch zu steigern, mischt man auf 85 Tle. Knallquecksilber noch 15 Tle. Kaliumchlorat bei und rührt mit einer Gummi- oder Leimlösung zu dickem Brei an, den man mittels Pressen aus einem Sieb kornt und dann trocknet. Diese Masse wird unter Pressen mit einem Druck von 250 kg auf 1 cm² in Kupferkapseln eingefüllt, die als Sprengkapseln mit 0,3 bis 3 g Füllung zur Initiierung von Sprengstoffen dienen (siehe unter Sprengstoffen).

Die Fullmasse für Gewehrzündhütchen enthält außer Knallquecksilber und Kaliumchlorat meist noch etwas Schwefelantimon, und zur Erhöhung der Reibungs- bzw. Stoßempfindlichkeit auch etwas Glaspulver.

Das Knallquecksilber hat das spez. Gew. 4,42 und eignet sich deshalb besonders gut, um verhältnismäßig große Mengen in engem Raum unterzubringen (Ladedichte). Seine fast unbegrenzte Beständigkeit bei gewöhnlicher Temperatur ist ein weiterer Vorzug vor vielen anderen Detonierungsmitteln. Eine Probe von dem mit Knallquecksilber nachst

verwandten Silberfulminat erwies sich nach 40jährigem Aufbewahren in einer verschlossenen Flasche vollkommen unverändert, woraus folgt, daß Vorgänge, die bei etwas erhöhter Temperatur mit reißender Schnelligkeit verlaufen, schon bei Zimmertemperatur gänzlich ruhen können. Entdeckt wurde das Knallquecksilber durch Howard im Jahre 1800, für Zündhütchen zuerst verwendet im Jahre 1815 durch J. Egg, einen Londoner Büchsenmacher.

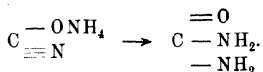
Näher untersucht wurden die Fulminate von J. v. Liebig seit 1824, der an Knallsäure, CNOH , und Cyansäure, CONH , den ersten Fall von Isomerie auffand.

Unter Isomerie versteht man die zumal in der organischen Chemie sehr häufige Erscheinung, daß verschiedene Stoffe dieselbe Zusammensetzung haben: ἰσος gleich und μέρος Teil oder Bestandteil.

Cyansäure.

Cyansäure, OC:NH oder HO.C:N , isomer mit der Knallsäure, entsteht in Form ihres Kaliumsalzes durch Schmelzen von Cyankalium an der Luft oder mittels eines Oxydationsmittels, wie Bleioxyd, Mennige, Kaliumdichromat, sowie in Lösung mittels Permanganat oder Natriumhypochlorit.

Dampft man die nach dem Verhältnis: $2\text{KOCN} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, gemischte wässrige Lösung von Kaliumcyanat und Ammoniumsulfat ein, so lagert sich das durch doppelte Umsetzung zunächst entstandene Ammoniumcyanat zu Harnstoff um:



Diese von Wöhler im Jahre 1828 aufgefundene Synthese des Harnstoffs aus anorganischen Materialien erschütterte zuerst die bis dahin gültige Ansicht, daß die Produkte des lebenden Organismus nur unter dem Antrieb einer besonderen Kraft: der vis vitalis = Lebenskraft, entstünden. Der Harnstoff ist nämlich das normale Abbauprodukt des Eiweißes im höheren tierischen Organismus. Ein erwachsener Mensch sondert täglich bis zu 30 g Harnstoff ab, dessen Ausnutzung als vorzügliches Stickstoffdüngemittel auf den Rieselfeldern der großen Städte bis jetzt leider nur teilweise erreicht wird.

Große Mengen Harnstoff als Düngemittel stellt jetzt die Badische Anilin- und Sodafabrik dar durch Erhitzen von carbaminsaurem Ammonium auf 130 bis 140° unter Druck.

Die freie Cyansäure wird durch trockenes Erhitzen von Harnstoff dargestellt, wobei zunächst die polymere Cyanursäure, $(\text{CONH})_3$, entsteht; sie ist nur unter 0° beständig und bildet eine bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die stark sauer reagiert und sehr stechend nach Eisessig riecht. Bei 0° geht sie schnell in das polymere Cyamelid, eine weiße, porzellanartige Masse, über. In wässriger Lösung zerfällt die Cyansäure in kohlensaures Ammonium.

Carbaminsäure.

Carbaminsäure, Amidoameisensäure, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, entsteht als Ammoniumsalz durch unmittelbare Vereinigung von Kohlendioxyd mit trockenem Ammoniak, $\text{CO}_2 + 2\text{NH}_3 = \text{H}_2\text{N} \cdot \text{CO}_2\text{NH}_4$, und ist deshalb im kauflichen Ammoniumcarbonat vorhanden. Bei 60° zerfällt dieses Salz größtenteils rückwärts in CO_2 und 2NH_3 . Bei längerem Stehen der wässrigen Lösung entsteht unter Wasseraufnahme kohlen-saures Ammonium.

Rhodanwasserstoffsäure.

Schmilzt man das Cyankalium mit Schwefel, oder dampft man die Lösung von Cyankalium bzw. von Blausäure mit gelbem Schwefelammonium zur Wasserbadtrockne ein, so entsteht das betreffende Salz der Rhodanwasserstoffsäure, $\text{CN} \cdot \text{SH}$.

Die freie Säure bildet bei 0° eine weiße Kristallmasse von stark atzender Wirkung und ist in Wasser leicht löslich, geht aber in dieser Lösung bald in Polymerisationsprodukte über.

Das Rhodankalium, $\text{CN} \cdot \text{SK}$, dient als empfindliches Reagens auf Ferrisalze, indem eine intensiv rote Verbindung entsteht, von der auch der Name abgeleitet ist: $\rho\phi\delta\epsilon\sigma\varsigma$ rosenrot. Auf der Bildung des unlöslichen, weißen Silber- oder Cuprorhodanids beruht die maßanalytische Bestimmung von Silber und Kupfer nach Volhard.

Das Quecksilberrhodanid, $(\text{CNS})_2\text{Hg}$, verglimmt angezündet unter starkem Aufschwellen, wobei ein äußerst voluminöser, aus Stickstoff, Kohle und Schwefel bestehender Rückstand, Mellon genannt, hinterbleibt (Pharaoschlange).

Das freie Rhodan, $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2$, erhielten Bjerrum und Kirschner aus AgCNS mittels Brom in Äther als farblose Kristalle vom Schmelzp. $-2,5^\circ$, die sich bei Zimmertemperatur lebhaft zersetzen. Das Rhodan wirkt wie ein Halogen auf Anilin u. dgl. substituierend und steht elektromotorisch zwischen Brom und Jod.

Wie das Chlor, so setzt sich auch das freie Rhodan mit Wasser in ein Gleichgewicht $\text{C}_2\text{N}_2\text{S}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CNSOH} + \text{CNSH}$. Die unterrhodanige Säure, CNSOH , geht schnell in CNSH und rhodanige Säure, CNSO_2H , über und zerfällt dann weiterhin über die Rhodansäure, CNSO_3H , hinweg in Blausäure und Schwefelsäure: $\text{CNSO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{CNH} + \text{SO}_3\text{H}_2$.

Aus angesäuerten Rhodanidlösungen macht salpetrige Säure das Rhodan frei, aber dieses verbindet sich mit dem Stickoxyd zum tiefroten $\text{CNS} \cdot \text{NO}$, was beim Eisen-Rhodan-Nachweis zu beachten ist.

Kohlensuboxyd.

In anderem Verhältnis als im Kohlenoxyd ist der Sauerstoff mit dem Kohlenstoff gebunden in zwei neuerdings entdeckten Kohlensuboxyden:

Carbodicarbonyl oder Dicarbonylkohlenstoff, $\text{OC}=\text{C}=\text{CO}$, Siedep. $+7^\circ$, Schmelzp. -107° , von O. Diels aus Malonester oder Malonsäure, $\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, durch Wasserentziehung mittels Phosphorpentoxyd dargestellt, bildet eine farblose, lichtbrechende, äußerst bewegliche Flüssigkeit

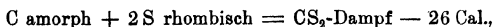
von durchdringendem Geruch, die sich bald zu einem dunkelroten, amorphen Körper, $(C_3O_2)_x$, polymerisiert. Mit Wasser gibt dieses Kohlensuboxyd wieder Malonsäure, mit Ammoniak Malonamid, $H_2NOC-CH_2-CONH_2$.

Das zweite Kohlensuboxyd, $C_{12}O_6$, ist das Anhydrid der Mellithsäure, Benzolhexacarbonsäure, $C_6(CO_2H)_6$; es wurde von H. Meyer und K. Steiner aus dieser Säure durch längeres Erhitzen mit Benzoylchlorid erhalten. Es ist eine kristallinische, in kaltem Wasser unlösliche, sehr beständige Substanz, die stöchiometrisch dadurch bemerkenswert erscheint, daß sie genau 50 Proz. Kohlenstoff und 50 Proz. Sauerstoff enthält.

Schwefelkohlenstoff.

Unter den Verbindungen des Kohlenstoffs mit dem Schwefel bietet der Schwefelkohlenstoff, Kohlendisulfid, CS_2 , das formale Analogon zum Kohlendioxyd. Siedep. $+46,2^\circ$, Schmelzp. -112° .

Wurde 1796 zuerst von Lampadius erhalten, als er Eisenkies, FeS_2 , mit Kohle destillierte. Hier wie bei der gegenwärtigen Darstellungsweise beruht die Entstehung von Schwefelkohlenstoff auf der Einwirkung von Schwefeldampf auf glühende Kohlen:



wobei also eine bedeutende Wärmemenge aufgenommen wird im Gegensatz zur Entstehung des Kohlendioxyds.

In der Technik läßt man Schwefeldampf über Holzkohlen streichen, welche in einer aufrecht stehenden Retorte auf 600 bis 900° erhitzt sind, und kondensiert den entweichenden Schwefelkohlenstoffdampf in Kühlapparaten. Er wird zur Reinigung von Schwefelwasserstoff und organischen Schwefelverbindungen, welche den widerlichen Geruch des Rohproduktes bewirken, mit Kalkmilch, dann mit Brom und Pottaschelösung behandelt. Zuletzt wird über Paraffin oder Pflanzenfetten destilliert. Auch Durchschütteln mit Quecksilber und Quecksilbersulfat ist zur Reinigung brauchbar.

Reiner Schwefelkohlenstoff riecht angenehm aromatisch, wird aber beim Aufbewahren im Lichte, namentlich in Gegenwart von etwas Wasser, wieder übelriechend. Er ist ein starkes Nervengift, das neben einer ausgeprägt anästhesierenden und betäubenden Wirkung seltsame Sinnes-täuschungen und sogar Irresein hervorrufen kann. Solche Personen, die einmal an einer Schwefelkohlenstoffvergiftung gelitten haben, behalten eine spezifische Empfindlichkeit für dieses Gift jahrelang bei.

Wegen seiner Giftigkeit wird der Schwefelkohlenstoff bisweilen noch zum Vertilgen von Pelzmotten und ähnlichen Schädlingen gebraucht, doch ist diese Verwendung wegen der auffallend leichten Entzündbarkeit der Dämpfe sehr gefährlich. Als xanthogensaures Kalium, $C_2H_5 \cdot O \cdot CS \cdot SK$, dient der Schwefelkohlenstoff zur Bekämpfung der Reblaus.

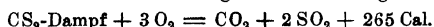
In physikalischer Hinsicht zeichnet sich der Schwefelkohlenstoff durch sein hohes Lichtbrechungsvermögen aus. Von anderen Flüssigkeiten übertreffen ihn hierin nur das Methylenjodid, das α -Bromnaphthalin und das Phenylsenföl. Vermöge dieser hohen Lichtbrechung würde er

ein ideales Material für Prismenfüllung in optischen Instrumenten sein, doch wird diese Anwendung stark beeinträchtigt durch die Temperaturempfindlichkeit und die Zersetzlichkeit im Lichte unter Gelbfärbung.

Die technische Verwendung des Schwefelkohlenstoffs beruht auf seiner Fähigkeit, Jod, Phosphor, Schwefel, Fette, Harze, Campher und namentlich Kautschuk zu lösen.

In Wasser ist der Schwefelkohlenstoff kaum löslich, er mischt sich aber mit Alkohol, Ather, Benzol, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform in allen Verhältnissen.

Da er aus zwei leicht brennbaren Stoffen, Kohle und Schwefel, unter Warmaufnahme (s. oben) entsteht, ist er begreiflicherweise brennbar und entwickelt dabei eine sehr große Wärmemenge:



Gemische von Schwefelkohlenstoffdampf und Luft können deshalb sehr gefährlich explodieren. Die unterste Grenze der Entflammbarkeit liegt bei einem Gehalt von 0,063 g CS₂ in 1 Liter Luft. Bei Überschuß an Schwefelkohlenstoff scheidet sich Schwefel ab.

Im Gemisch mit Stickoxyd (s. dort) brennt er mit äußerst hellem blaulichweißen Licht.

Die Entzündungstemperatur des Schwefelkohlenstoffs an der Luft liegt bei 232°, also um etwa 400° niedriger als bei den sonst gebräuchlichen brennbaren Stoffen. Es genügt schon das Hineinfallen der heißen Asche von einer brennenden Zigarette, um die Dämpfe zu entzünden, desgleichen das Eintauchen eines vorher in der Flamme unterhalb Rotglut erwärmten Glasstabes.

Als endotherme Verbindung (s. oben die negative Bildungswärme aus den Elementen) kann der Schwefelkohlenstoff auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff explosionsartig in Schwefel und Kohle zerfallen, wenn man im Dampf eine Pille Knallquecksilber detonieren läßt, doch pflanzt sich die Explosion nur auf kurze Strecken hin fort.

Mit Lösungen von Alkalien oder Ammoniakwasser verbindet sich der Schwefelkohlenstoff allmählich und gibt gelbrote Salze der Trithiokohlensäure, z. B. CS₃(NH₄)₂, neben kohlensäuren Salzen. Laßt man z. B. Schwefelkohlenstoff unter konzentriertem Ammoniakwasser in einer verschlossenen Flasche einige Tage stehen, so erhält man eine intensiv gelbrote Lösung, die sich als äußerst empfindliches Reagens auf Spuren von Schwermetallverbindungen eignet. Gibt man von der Lösung etwa 20 ccm in 1 Liter und fugt dann einen Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung hinzu, so entsteht eine prächtig bordeauxrote Färbung; ähnlich bei Nickelsalz, während Kobaltsalz olivenbraun färbt. Bleisalz gibt zunächst eine rote Färbung. Es entstehen hierbei die Salze der Trithiokohlensäure meist als Ammoniakate, z. B. CS₃Ni(NH₃)₃, rubinrote Kristalle, C₈S₇Co₂(NH₃)₈, diamantglänzende, schwarze Oktaeder (K. A. Hofmann und F. Wiede).

Aus Ca(SH)₂ oder NaSH und CS₂ an der Luft bzw. in Gegenwart von Schwefel entstehen die bräunlichgelben Perthiocarbonate, z. B. CaCS₄.

Steigende Verwendung findet der Schwefelkohlenstoff zur Herstellung der als eine besondere Form der künstlichen Seide bekannten Viskose. Durchfeuchtet man nämlich Baumwollwatte mit einer 20proz.

Natronlauge, preßt den Überschuß der Lauge lose ab und setzt dann diese Flocken in ein verschlossenes Gefäß über Schwefelkohlenstoff, so entsteht allmählich eine äußerst viskose, d. h. zähflüssige, klebrige Masse, welche die Cellulose der Baumwolle, $(C_6H_{10}O_5)_n$, an das Natronsalz

$= S$

$C — SNa$

$— O —$ Celluloserest, gebunden enthält. Durch Pressen der Masse aus engen Düsen und Einführen der Fäden in verdünnte Säuren wird die Cellulose als glänzender Faden wieder abgeschieden.

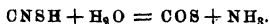
Das Kohlensubdisulfid, Tricarboniumdisulfid C_3S_2 , stellte A. Stock dar, indem er den Lichtbogen in flüssigem Schwefelkohlenstoff zwischen Graphit und einer Metallelektrode (Zink oder Antimon) übergehen ließ und das Produkt schließlich im Vakuum fraktionierte. Leuchtend rote Flüssigkeit vom Schmelzp. $-0,5^{\circ}$, die sehr stechend riecht und sich bald zu schwarzen Produkten polymerisiert. Weil dieses Subdisulfid mit Anilin glatt Thiomalonanilid bildet, ist seine Struktur analog der des Kohlensuboxyds zu $S:C:O:C:S$ aufzufassen. Ihm ähnlich dargestellt wurde der Selen Schwefelkohlenstoff, CS_2Se , eine intensiv gelbe, luftbeständige, stechend zwiebelartig riechende Flüssigkeit vom Siedep. 84° , und der sehr unbeständige Tellurschwefelkohlenstoff, CS_2Te , leuchtend gelbrote Flüssigkeit vom Schmelzp. -54° .

Das Kohlenstoffsulfür, CS , stellten J. Dewar und H. O. Jones dar aus Schwefelkohlenstoffdampf durch stille elektrische Entladungen bei -185° ; weiße Ausscheidung, die sich schon bei -180° unter Detonation und starker Lichtentwicklung zu einem braunen, amorphen Körper polymerisiert, der Ähnlichkeit zeigt mit dem braunen Niederschlag, wie er sich aus Schwefelkohlenstoff im Sonnenlicht besonders in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure ausscheidet. Das farblose bzw. weiße Anfangsprodukt ist auch sonst sehr reaktionsfähig, gibt mit Metalloxyden Sulfide, färbt konzentrierte Schwefelsäure tieforangegeil, dann entweicht unter Schwefelausscheidung ein Gemisch von SO_2 , CO_2 , CO .

Interesse verdient dieses Sulfür durch den Vergleich mit dem formal entsprechenden Kohlenoxyd, weil sich daraus ergibt, daß Schwefel, an Stelle von Sauerstoff tretend, Neigung zu Polymerisationen hervorruft, eine Erscheinung, die uns später bei den Oxyden bzw. Sulfiden der Schwermetalle beschäftigen wird.

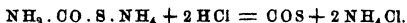
Das Kohlenoxysulfid, COS , vom Siedep. $-50,2^{\circ}$ und dem Schmelzp. $-138,2^{\circ}$, findet sich in den Schwefelwässern von Harkány und Paráđ in Ungarn. Es entsteht beim Durchleiten von Schwefeldampf und Kohlenoxyd durch eine glühende Röhre; durch Erhitzen von SO_2 mit CS_2 ; aus $COCl_2$ und CaS bei 280° .

Darstellung: Aus Rhodankalium oder Rhodanammonium und Schwefelsäure, die mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt ist:



Zur Reinigung leitet man das Gas in alkoholische Kalilauge und zerlegt das ausgeschiedene Kaliumsalz der Äthylthiokohlensäure, $C_2H_5 \cdot OCOSK$, mit verdünnter Salzsäure.

Nach A. Stock und E. Kuss gewinnt man ganz reines Kohlenoxysulfid aus dem käuflichen thiocarbaminsauren Ammonium durch Säuren:



Reines COS ist geruchlos, nimmt aber in Berührung mit Feuchtigkeit Schwefelwasserstoffgeruch an, weil es durch Wasser allmählich zersetzt wird: $COS + H_2O = CO_2 + H_2S$. Alkalilauge lösen das Gas um so langsamer auf, je konzentrierter sie sind, weil nicht das Alkali, sondern das Wasser

zunächst einwirkt unter Bildung von Thiokohlensäure, CSO_2H_2 . Zum Unterschied von CO_2 und SH_2 gibt das Kohlenoxysulfid mit Barytwasser und mit Kupfervitriollösung zunächst keine Fällung. 1 Tl. Wasser löst bei 20° 0,54 Vol.-Tle. COS , Alkohol 8 Tle., Toluol 15 Tle.; gesättigte Kochsalzlösung löst nicht.

Bei höherer Temperatur zerfällt COS teilweise nach: $2 \text{COS} \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{S}_2$, und diese Produkte setzen sich weiterhin um nach: $2 \text{CO} + \text{S}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{CS}_2$.

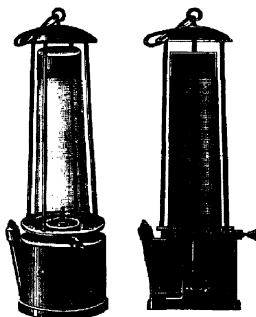
Kohlenwasserstoffe.

Aus der großen Gruppe dieser Verbindungen sollen hier nur diejenigen näher behandelt werden, die aus anorganischen Ausgangsmaterialien direkt zugänglich sind.

Der einfachste Kohlenwasserstoff mit vierwertigem C ist das Methan, CH_4 , vom Siedep. -164° und dem Schmelzp. -184° , kritische Temperatur -82° , kritischer Druck 55 Atm., entsteht bei der Gärung der Cellulose im Schlamm der Flüsse und Sümpfe, daher auch die Benennung Sumpfgas, und ist wohl auch durch diesen Prozeß genetisch mit der Steinkohle verbunden (s. dort Näheres). In manchen Steinkohlenlagern, wie denen des westfälischen Reviers, tritt das Methan als Grubengas dauernd aus der Kohlenmasse hervor, bisweilen aus Spalten in so reichen Strömen (Bläsern), daß es in Leitungen und Gasometern aufgesammelt werden kann. Weil das Methan von 5,3 Proz. aufwärts mit Luft gemischt durch eine Flamme oder einen heißen Funken explosiv verbrennt (schlagende Wetter), dürfen in solchen Gruben offene Lampen nicht gebraucht werden, sondern nur solche, die durch ein Drahtnetz vollkommen abgeschlossen sind. Fig. 69 zeigt eine solche Sicherheitslampe, wie sie zuerst von Davy angegeben wurde und besonders durch Friemann und Wolff in Zwickau dadurch vervollkommen worden ist, daß unterhalb des Drahtnetzes ein 4 cm hoher Zylinder aus dickem Glas eingeschaltet ist, der das Licht des Benzinflämmchens ungehindert nach außen strahlen läßt. Auch ist im Innern, dem oberen Dochtende nahe, eine Reibzündung angebracht, die beim Drehen einer aus dem Boden der Lampe hervortretenden Schraube den Funken eines Cerstahlfeuerzeugs auf das benzingetränkte Dochtende springen läßt. Dadurch kann die Lampe innen angezündet werden, um das Hantieren mit Streichhölzern in der Grube zu vermeiden.

Ist mehr als 1 Proz. Methan in der Grubenluft vorhanden, so zeigt sich über dem Benzinflämmchen eine bläuliche Haube, die durch eine hineinragende Natronsalzperle gelb gefärbt und damit noch deutlicher

Fig. 69.



Davy'sche Sicherheitslampe.

wird. Füllt man die Lampe nicht mit Benzin, sondern mit Spiritus, der 1 Proz. Dichloräthylen, 0,2 Proz. Kupferchlorid und 0,02 Proz. Magnesiumchlorid gelöst enthält, dann wird die Haube intensivst blau gefärbt (K. A. Hofmann).

An dieser Haube erkennt der Grubenarbeiter die Gegenwart von mehr als 1 Proz. Methan rechtzeitig genug, um besondere Vorsichtsmaßregeln veranlassen zu können.

Mit zunehmendem Methangehalt der umgebenden Luft dehnt sich die Haube aus, bis sie das Drahtnetz erreicht hat. Dieses kühlt durch Wärmeleitung die innere Flamme so stark ab, daß das äußere Gasgemisch zunächst nicht entzündet wird. Erst dann, wenn das Drahtnetz glühend geworden ist, schlägt die Flamme durch; doch erlischt infolge des Mangels an zutretendem Sauerstoff die innere Flamme meist vorher schon von selbst, besonders wenn sie kleiner gedreht worden ist.

Fig. 70.



Die Flamme geht nicht durch ein Drahtnetz.

Die meisten brennenden Stoffe erlöschen nämlich in der Luft schon, wenn der Sauerstoffgehalt auf etwa 15 Proz. gesunken ist. Brennt z. B. eine Wachskerze in einem abgeschlossenen Luftraum bis zum freiwilligen Verlöschen, so zeigt das Gas 4 bis 6 Proz. CO_2 und 13 bis 15 Proz. O_2 neben Stickstoff, mithin fast die gleiche Zusammensetzung wie die vom Menschen ausgeatmete Luft (F. C. G. Müller). In einer Luft von weniger als 15 Proz. O_2 sind Gasexplosionen unmöglich.

Die kühlende und damit die Verbrennung unterbrechende Wirkung eines Drahtnetzes läßt sich aus der Fig. 70 entnehmen.

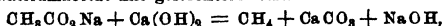
Um das Durchschlagen von explosiven Gasgemischen durch Rohrleitungen zu verhindern, genügt es, an einer Stelle einen Pfropfen aus Drahtnetz oder aus Stahlwolle einzuschalten.

Zu beachten ist noch, daß das Methan im Verhältnis seines Molekulargewichts = 16 zu dem durchschnittlichen Molekulargewicht der Luft = 29 leichter ist als diese, nämlich $29:16 = 1,8$ mal und sich deshalb besonders an den Decken und Kuppen der Gruben anhäuft. Von da gehen die schlagenden Wetter aus, die sich weiterhin über größere Strecken ausbreiten, indem sie den Kohlenstaub aufwirbeln, der dann mit der Luft gemischt die zerstörenden Explosionen bewirkt. Diese kann man verhindern durch Vermengen des Kohlenstaubes mit Gesteinsstaub.

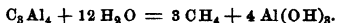
In gewaltigen Mengen entströmt das Methan den Petroleumlagern bei Baku am Kaspischen Meer (heilige Feuer von Surachani) sowie den pennsylvanischen Petroleumgruben. Aus den dortigen Ölbezirken werden mehr als 10 Milliarden Kubikmeter jährlich nach den Verbrauchsstellen geleitet. Auch in Kalusz entströmt Methan einem 900 m tief liegenden Schiefer.

Methan entsteht auch bei der trockenen Destillation der Steinkohlen und ist deshalb im Leuchtgas bis zu 35 Proz. vorhanden, desgleichen im Kokereigas.

Im Laboratorium gewinnt man das Methan durch Glühen von entwässertem Natriumacetat mit gelöschtem Kalk:

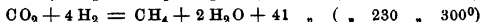


oder man läßt warmes Wasser auf Aluminiumcarbidpulver tropfen.



Diese Reaktion verläuft anfangs träge, wird aber infolge der frei werdenden Wärme allmählich ziemlich stürmisch, weshalb man eben von Anfang an warmes Wasser zutropfen läßt. Weil das Aluminiumcarbid immer kleine Mengen freies Aluminium und meist ziemlich viel Aluminiumnitrid, AlN , enthält, entweichen mit dem Methan auch wechselnde Mengen Wasserstoff und Ammoniak.

Ferner wird CH_4 gebildet aus CO oder CO_2 und H_2 im Kontakt mit fein verteiltem Nickel.



Reine Kohle liefert mit reinem Wasserstoff erst bei 1100° geringe Mengen Methan, ungefähr 1 Proz. (v. Wartenberg). Diese schlechte Ausbeute erklärt sich aus dem weitgehenden Zerfall des Methans bei höheren Temperaturen. Schon bei 980° entsteht mit großer Reaktionsgeschwindigkeit neben freiem Wasserstoff sehr harte Kohle (s. Retortenkohle unter amorpher Kohle). Die Bildungswärme für 1 Mol = 16 g Methan beträgt + 19 Cal.

Von 546° an entzündet sich das Methan an der Luft und verbrennt mit kaum leuchtender Flamme zu Kohlendioxyd und Wasser, wobei 1 Mol = 16 g Methan 212 Cal. entwickelt. 1 m³ Methangas von 15° gibt demnach eine Verbrennungswärme von 9000 Cal.

Das Methan ist deshalb ein sehr wirksames Heiz- und Kraftgas und wird in den Vereinigten Staaten von Nordamerika sehr viel verwendet.

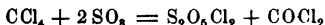
Ozon führt das Methan schon bei gewöhnlicher Temperatur schnell in Formaldehyd und Ameisensäure über. Weil der Formaldehyd nach dem Auffangen in Wasser durch Reduktion einer ammoniakalischen Silbernitratlösung oder durch die rotviolette Färbung einer Lösung von Morphin in konzentrierter Schwefelsäure leicht nachzuweisen ist, kann man auch das Methan auf diese Weise erkennen.

Mit Chlorgas reagiert das Methan leicht explosionsartig heftig unter Bildung von Chlorwasserstoff und freier Kohle. Doch läßt sich eine schrittweise Einwirkung des Chlors erreichen, wenn man dieses als Phosgen, COCl_2 , zur Anwendung bringt. Vielleicht kann man zukünftig auf diesem Wege zu den technisch wichtigen Substitutionsprodukten Chloroform, CCl_3H , und Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , gelangen, die gegenwärtig noch aus Chlorkalk und Alkohol oder Chloralhydrat und Lauge (Chloroform) bzw. aus Schwefelkohlenstoff mittels Chlor in Gegenwart eines Chlorüberträgers, wie Antimonpentachlorid (Tetrachlorkohlenstoff), dargestellt werden.

Der Tetrachlorkohlenstoff, CCl_4 , bildet eine farblose, angenehm riechende, aber als Herzgift wirkende Flüssigkeit vom spez. Gewicht 1,594, die bei -23° kristallinisch erstarrt und bei $+77^\circ$ siedet.

Er löst Fette und viele organische Substanzen, weshalb er als Lösungs- und Fleckenreinigungsmittel Verwendung findet. Vor anderen hierfür dienenden Flüssigkeiten hat er den Vorzug, daß er nicht brennen kann.

Mit rauchender Schwefelsäure liefert CCl_4 das auch aus $\text{CO} + \text{Cl}_2$ am Kohlekontakt darstellbare Phosgen, COCl_2 (Siedep. $8,1^\circ$), neben Pyrosulfurylchlorid:



Das Chloroform, CCl_3H , vom Siedep. $+ 61,5^\circ$ und dem Schmelzp. $- 63^\circ$, dient seit 1848 als vorzügliches Betäubungsmittel.

Das Chlormethyl, CH_3Cl , vom Siedep. $- 24^\circ$ und dem Schmelzp. $- 92^\circ$, eignet sich wegen seines niederen Siedepunktes und seiner beträchtlichen Verdunstungskälte besonders gut zum oberflächlichen, stellenweisen Anästhesieren.

Ferner werden diese gechlorten Methanabkömmlinge vielfach zu wichtigen Synthesen in der organischen Chemie gebraucht. Gegen Wasser sind diese Stoffe auffallend beständig und unterscheiden sich hierdurch von den anderen Chloriden der nichtmetallischen Elemente. Deshalb, weil man in das Methan an Stelle des positiven Wasserstoffs das negative Chlor schrittweise einführen kann, ohne allzu auffällige Änderung des Charakters der Verbindung, hat man nach dem Vorgehen von Dumas die dualistische Theorie von Berzelius, nach der chemische Verbindungen durch elektrische Bindung positiver Stoffe an negative zustande kommen, aufgeben wollen. In der Tat zeigt sich aber diese Gleichgültigkeit gegen den elektrochemischen Charakter der zu bindenden Komponenten nur beim Kohlenstoff, während alle anderen Elemente in ihren Verbindungen den dualistischen, positiv-negativen Charakter der chemischen Bindung deutlich erkennen lassen.

Erwähnung verdient noch der Fluorkohlenstoff, CF_4 , insofern, als er im Gegensatz zu den anderen Kohlehalogeniden nach Moissan aus amorpher Kohle und freiem Fluor unter Feuererscheinung direkt entsteht.

Auch bei der Aluminiumdarstellung (Elektrolyse von Tonerde in Kryolith, $\text{Na}_3\text{F}_6\text{Al}$, an Kohleelektroden) entsteht Fluorkohlenstoff in großen Mengen, ohne bislang technische Verwendung gefunden zu haben.

Bindungsfestigkeit des Kohlenstoffs. Zum Unterschied von den meisten anderen Nichtmetallen und von allen metallischen Elementen hat der Kohlenstoff die Fähigkeit, sich mit sich selbst zu verbinden, in anscheinend unbegrenztem Maße. Sicherlich sind Graphit und amorphe Kohle nicht einfache Gebilde aus voneinander größtenteils unabhängigen Kohlenstoffatomen, sondern sie enthalten diese Atome mittels der chemischen Bindekräfte des Kohlenstoffs aneinandergekettet (siehe unter Diamant, Graphit und Kohle).

Von der Festigkeit dieser Bindungen zeugt die Widerstandsfähigkeit des Graphits gegen hohe Temperaturen (denn erst oberhalb 3600° verdampft dieser), sowie die Trägheit des Kohlenstoffs gegen chemische Einwirkungen bei mittleren Temperaturen.

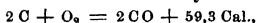
Einen zahlenmäßigen Begriff von der Energie, mit der die Kohlenstoffatome aneinander gebunden sind, gewinnt man aus dem Vergleich der Bildungswärmen von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd.

Wenn amorphe Kohle zu Kohlendioxyd verbrennt, werden rund 97 Cal. für 12 g Kohle entwickelt, während bei der Verbrennung zu Kohlenoxyd aus derselben Menge Kohle nur 29 Cal. frei werden, so daß die Verbrennung von Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd die Differenz $97 - 29 = 68$ Cal. liefert.

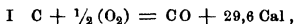
Die Verbindung des ersten Sauerstoffatoms mit dem Kohlenstoff zu CO verläuft also mit viel geringerer Energieentwicklung $= 29$ Cal. als die Verbindung des zweiten Sauerstoffatoms mit dem Kohlenoxyd zu Kohlendioxyd,

CO_2 , = 68 Cal. Da eine teilweise Bindung, Absättigung der Sauerstoffatome untereinander im Kohlendioxyd wegen des Mangels an superoxydartigem Charakter nicht in Frage kommt, muß man annehmen, daß im Kohlendioxyd die Sauerstoffatome ihre gesamte Bindungskraft gegen das Kohlenstoffatom äußern. Für die bei dieser Bindung von den chemischen Kräften geleistete Arbeit gibt nun die Verbrennungswärme ein jedenfalls annähernd richtiges Maß, und wir mußten aus den obigen Zahlen folgern, daß das Kohlenstoffatom bei der erstmaligen Bindung an ein Sauerstoffatom sich weniger energisch betätigt als bei der folgenden Bindung des zweiten Sauerstoffatoms. Offenbar ist diese Folgerung unrichtig, denn ein Atom muß, welcher Art die bindenden chemischen Kräfte auch sein mögen, am meisten Bindungskraft besitzen, solange es noch keine betätigt hat, solange es noch frei ist.

In dem Worte „frei“ liegt nun des Ratsels Lösung. Wir setzten bisher stillschweigend voraus, das Kohlenstoffatom sei frei, bevor es sich mit dem ersten Sauerstoffatom zu Kohlenoxyd vereinigt. Diese Voraussetzung ist angesichts der Zähigkeit und Temperaturbeständigkeit des festen Kohlenstoffs sicher unzulässig, wir müssen vielmehr annehmen, daß ein Kohlenstoffatom, ehe es mit dem ersten Sauerstoffatom als Kohlenoxyd austritt, aus dem Verbands mit den anderen Kohlenstoffatomen losgerissen werden muß. Die hierbei zu leistende Trennungsarbeit vermindert den Wärmeeffekt der Verbrennung des festen Kohlenstoffs zu Kohlenoxyd. Die thermische Gleichung

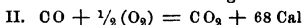


die man abgekürzt auch schreibt:



ist also dahin zu verstehen, daß die Energie der Bindung des Kohlenstoffatoms an ein Atom Sauerstoff pro Grammatomgewicht 29,6 Cal. mehr liefert, als die Trennungsarbeit von festem Kohlenstoff und molekularem Sauerstoff in die Atome C und O verbraucht.

Bei der zweiten Verbrennung des Kohlenstoffs von Kohlenoxyd zum Kohlendioxyd nach der vereinfachten Gleichung.



fällt die zur Lostrennung des Kohlenstoffs in Gleichung I erforderliche Arbeit weg, und darum wird hier viel mehr Wärme frei als bei der ersten teilweisen Verbrennung zu Kohlenoxyd, obwohl die Bindung des zweiten Sauerstoffatoms an das Kohlenstoffatom sicherlich weniger Wärme entwickelt als die des ersten.

Auf Grund neuerer Forschungen beträgt die für die Überführung von 12 g Kohlenstoff in einzelne Atome aus dem Verband des festen Kohlenstoffs erforderliche Energie etwa 170 Cal., woraus die Beständigkeit der festen Kohlenstoffmodifikationen gegen Einflüsse der Temperatur oder chemischer Agenzien verständlich wird.

Höhere Kohlenwasserstoffverbindungen.

Die Frage nach der Molekulargroße des festen, kristallisierten Kohlenstoffs verliert ihren Sinn, wenn wir uns den Bau der Kristallelemente von Diamant oder Graphit vergegenwärtigen (siehe Kapitel III, Bau der Kristalle); denn jedes Atom ist an die umgebenden in regelmäßiger Weise gebunden, und diese gebundene Anordnung setzt sich nach den drei Dimensionen des Raumes ohne Unterbrechung fort, bis an die äußeren Grenzen des Kristalls. Dies gilt auch für den festen amorphen Kohlenstoff, nur mit der Abänderung, daß die Grenzen nicht von Kristallflächen, sondern von den zufälligen Oberflächen der Kohlepartikel gebildet werden.

Die Fähigkeit der Kohlenstoffatome, sich im elementaren Kohlenstoff aneinander zu binden, äußert sich auch nach teilweiser Bindung der Kohlenstoffatome an andere Elemente oder Gruppen und führt zur Bildung von Kohlenstoffketten.

Die einfachsten Vertreter dieser unbegrenzt erscheinenden Körperklasse finden wir in den Homologen des Methans, nämlich dem Äthan, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{H}_3$, dem Propan, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{H}_2)-\text{C}\equiv\text{H}_3$, dem Butan, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{H}_2)-\text{C}(=\text{H}_2)-\text{CH}_3$, Pentan, Hexan, Oktan, Nonan, Dekan usw., von der allgemeinen Zusammensetzung $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

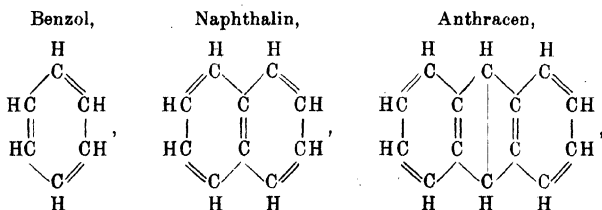
Die Gleichförmigkeit der Zusammensetzung rührt her von der **Vierwertigkeit** des Kohlenstoffatoms, indem dieses nach Bindung von nur drei Wasserstoffatomen noch eine Wertigkeit äußert, die in obigen Fällen die Verkettung zwischen den Kohlenstoffatomen bewirkt.

Die Vertreter dieser Reihe finden sich gemengt im amerikanischen Rohpetroleum, aus dem durch fraktionierte Destillation abgetrennt werden: Gasolin oder Petroläther, Siedep. 40 bis 70°, Benzin 70 bis 120°, Ligroin 120 bis 135°, Putzöl 130 bis 160°, Leuchtpetroleum 160 bis 300°, dann folgen die als Schmieröle dienenden Rückstände.

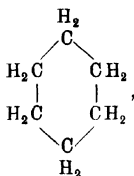
Im Paraffin, dem Destillationsprodukt bituminöser Braunkohlen, finden sich die sehr hochmolekularen Glieder von $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ bis mindestens $\text{C}_{28}\text{H}_{58}$.

Die Benennung Paraffin, die man auch auf diese ganze Klasse von Kohlenwasserstoffen ausdehnt, rührt her von *parum affine*, d. h. zu wenig verwandt = zu wenig verbindungsfähig im chemischen Sinne. In der Tat sind diese Stoffe bei gewöhnlicher Temperatur sehr träge und werden nur durch Chlor oder Brom in bestimmte Reaktion gebracht. Will man z. B. Benzin von dem einer anderen Klasse angehörenden Benzol, C_6H_6 , unterscheiden, so braucht man nur Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 oder konzentrierte Schwefelsäure mit den Proben zu schütteln. Benzin wird gleich den übrigen Paraffinen zunächst nicht angegriffen, wogegen Benzol sehr schnell in das nach bitteren Mandeln riechende Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$, bzw. in die wasserlösliche Benzolsulfonsäure, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3\text{H}$, übergeht. Der Verbrennungswert der Paraffine beträgt durchschnittlich 12 000 Cal. für 1 kg.

Außer diesen offenen Kohlenstoffketten sind auch ringförmige, cyclische, in großer Zahl bekannt, wie im



und anderen, die als wichtige Bestandteile des Steinkohlenteers hohe technische Bedeutung haben. — Wasserstoffreichere cykliche Gebilde, deren einfachster Vertreter das Cyclohexan oder Hexahydrobenzol,



ist, finden sich im russischen Petroleum. Das rumänische Petroleum steht hinsichtlich seiner Zusammensetzung zwischen dem amerikanischen und dem russischen.

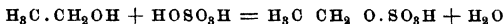
Etwas näher können hier nur zwei Vertreter der ungesättigten Kohlenwasserstoffe besprochen werden, nämlich das Äthylen und das Acetylen.

Das Äthylen, $\text{H}_2=\text{C}=\text{C}=\text{H}_2$, vom Siedepunkt -102° und dem Schmelzpunkt -169° , unterscheidet sich vom Athan, $\text{H}_3-\text{C}-\text{C}-\text{H}_3$, durch das Fehlen von zwei Wasserstoffatomen, wodurch an jedem Kohlenstoffatom je eine Valenz verfügbar wird, die sich wohl teilweise innerhalb des Molekuls gegenseitig absättigen, aber auch nach außen hin sich betätigen können und damit das Verhalten einer ungesättigten Verbindung verursachen.

Äthylen entsteht bei der Zersetzung von Urancarbid mit Wasser oder bei der Einwirkung von Acetylen auf Natriumammonium und wird am besten folgendermaßen dargestellt:

In einem Kolben von 2 bis 3 Liter Inhalt erhitzt man ein Gemenge von 25 g Alkohol und 150 g konzentrierter Schwefelsäure auf 160 bis 170° und läßt nach dem Eintritt der lebhaften Gasentwicklung ein Gemisch von 1 Tl. Alkohol und 2 Tln. Schwefelsäure in dem Maße zutropfen, daß eine regelmäßige Gasentwicklung stattfindet und ein Aufschäumen möglichst vermieden wird. Das Gas wird zur Absorption von Alkohol- und Ätherdämpfen mit konzentrierter Schwefelsäure und zur Befreiung von schwefliger Säure mit Natronlauge gewaschen.

Der Vorgang beruht auf der primären Bildung von Äthylschwefelsäure aus dem Alkohol.



und weiterhin auf dem Zerfall der Äthylschwefelsäure in Äthylen und Schwefelsäure.

Auch Borsäureanhydrid entzieht dem Alkohol schließlich Wasser unter Bildung von Äthylen

Die ungesättigte Natur des Äthylens äußert sich namentlich gegenüber den Halogenen.

Chlor liefert das Äthylenchlorid, $\text{ClH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Cl}$, vom Siedep. 84° , früher Öl der holländischen Chemiker genannt, daher auch die Bezeichnung ölbildendes Gas für Äthylen, und für die ganze Gruppe dieser ungesättigten Kohlenwasserstoffe der Name Olefine. Brom gibt das Äthylenbromid, $\text{BrH}_2\text{C}-\text{CH}_2\text{Br}$, vom Siedep. 181° und dem Schmelzpunkt $+8^\circ$. Auf der Bildung dieser Verbindung beruht die volumetrische Bestimmung des Äthylens neben gesättigten Kohlenwasserstoffen in der technischen Gasanalyse

Auch Mercurisalze lagern nach K. A. Hofmann und J. Sand in wässriger Lösung Äthylen an und liefern dann unter Substitution je nach den besonderen Bedingungen: Äthenquecksilbersalze, $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HgX}$, Äthanolquecksilbersalze, $\text{HOH}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{HgX}$, und Äthylätherquecksilbersalze, $\text{XHg}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{HgX}$, die aber beim Zersetzen mit starker Salzsäure nicht Alkohol bzw. Äther geben, sondern Äthylen und Mercurichlorid zurückbilden.

Mercuriacetatlösungen nehmen das Äthylen schnell auf, so daß man dieses Gas von gesättigten Kohlenwasserstoffen sehr gut trennen und aus der Volumenabnahme den Äthylengehalt bestimmen kann.

Besonders gut eignet sich hierfür eine Lösung von 20 g $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ in 100 ccm 2n- NO_3H , die mit NaNO_3 gesättigt ist. Benzoldämpfe werden hiervon nicht aufgenommen und können nachträglich mit rauchender Schwefelsäure absorbiert werden.

Leuchtgasflamme. Das Äthylen ist zu 4 bis 5 Proz. im Leuchtgas enthalten und erteilt ihm die den Namen rechtfertigende Eigenschaft, mit leuchtender Flamme zu brennen. Die sonstigen wesentlichen Bestandteile des Leuchtgases: 40 bis 50 Proz. H_2 , 30 bis 35 Proz. CH_4 , 8 bis 12 Proz. CO neben den nichtverbrennlichen Beimengungen von 2 bis 3,5 Proz. CO_2 , 4 bis 7 Proz. N_2 , geben keine leuchtende, sondern nur eine bläuliche Flamme, obwohl diese an ihrer heißesten Stelle 1600 bis 1800° erreicht. Es beruht dies darauf, daß gasförmige Stoffe unter gewöhnlichem Druck nur auswählend (selektiv) Licht emittieren können, also nicht Lichtstrahlen von allen Wellenlängen des Spektrums, sondern nur ganz bestimmte, für das betreffende Gas charakteristische Strahlen aussenden (siehe die Spektren der Gase von H_2 , N_2 , He , Ar). Zudem ist auch dieses Aussendungsvermögen der Gase bei der Temperatur einer Flamme recht gering und wird erst durch starke elektrische Erschütterungen, wie in der Hittorfschen Entladungsröhre, oder bei besonders energischen Umsetzungen, wie der Verbrennung von Schwefelkohlenstoff mit Stickoxyd, hinreichend stark, um vom Auge als Leuchten im gebräuchlichen Sinne des Wortes empfunden zu werden.

Dagegen senden die meisten festen glühenden Stoffe überwiegend Lichtstrahlen von allen Wellenlängen des Spektrums aus, bei 600° zunächst die ultraroten Wärmestrahlen und auch schon die sichtbaren roten Strahlen in einer für das Auge wahrnehmbaren Intensität: Rotglut. Mit zunehmender Temperatur gewinnen die gelben Strahlen an Stärke: Kirschrotglut bei etwa 800°, dann Gelbglut bei 1200°, und darüber hinaus erlangen auch die grünen, blauen und violetten Strahlen eine solche Stärke, daß dieses Gemisch auf unser Auge denselben Eindruck macht wie das von einer weißen Fläche reflektierte Tageslicht: Weißglut.

In der Sprache der Physik läßt sich dieses verschiedene Verhalten von Gasen einerseits und festen Stoffen andererseits kurz folgendermaßen ausdrücken: Gase senden bei hoher Temperatur und besonders unter dem Antrieb elektrischer Vorgänge ein diskontinuierliches, aus Linien oder Liniengruppen bestehendes Spektrum aus, feste Stoffe aber zumeist ein kontinuierliches, indem mit zunehmender Temperatur mehr und mehr die Strahlenmischung des Tageslichtes erreicht wird.

Da nun die künstliche Beleuchtung einen Ersatz für das Tageslicht bieten soll, eignen sich hierfür im allgemeinen nicht die Gase, sondern die festen Stoffe.

Um nun eine schwach leuchtende Gasflamme hell und dem Tageslicht möglichst ähnlich leuchtend zu machen, läßt man sie auf feste Stoffe wirken, damit die Hitze der Flamme diese Stoffe zum kontinuierlichen, möglichst weißen Leuchten bringt.

In der alten Leuchtgasflamme spielt der in Form feinsten, aber fester Teilchen schwebende Kohlenstoff die Rolle des festen Stoffes, indem das Athylen zunächst in Methan und Acetylen, $\text{HC}\equiv\text{CH}$, zerfällt, welches letzteres dann freien Kohlenstoff abgibt. Unterbricht man die Verbrennung durch Abkühlen der Flamme an einer kalten Fläche, so wird dieser Kohlenstoff als schwarzer Ruß sichtbar. Auch das Leuchten einer Benzin- oder Petroleumlampe sowie das Leuchten einer Wachs-, Paraffin- oder Stearinkerze und das Leuchten brennenden Holzes beruht auf der Anwesenheit glühender Kohlenteilchen in den durch die Hitze vergasteten und im Luftsauerstoff brennenden Zersetzungsprodukten dieser Materialien.

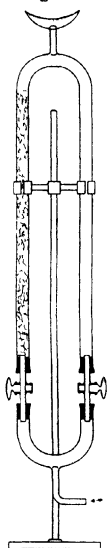
Da zur Gewinnung von athylenreichem, gut leuchtendem Leuchtgas die in Deutschland knappen Gasflammkohlen erforderlich sind, ersetzt man den mangelnden Athylengehalt durch Naphthalin- oder Benzoldämpfe. Dieses Carburieren findet auch auf wassergashaltige Leuchtgasgemische sowie auf Wassergas selbst Anwendung. Man kann diesen Vorgang für Vorlesungszwecke am besten mit beifolgender Anordnung (Fig. 71) vorführen.

Die eine Rohre ist leer, die andere mit Glaswolle, die man mit Benzol befeuchtet hat, locker gefüllt. Zunächst läßt man Wasserstoff oder Wassergas durch die leere Rohre streichen, indem man den linken Hahn unter der Glaswolle verschließt. Aus dem oben angebrachten Specksteinbrenner brennt das Gas mit kaum leuchtender, bläulicher Flamme. Dann öffnet man den linken Hahn, worauf sofort die Flamme durch die mitgeführten Benzoldämpfe hellleuchtend wird.

Viel vollkommener als durch die glühenden Kohlenteilchen wird die Energie einer Gasflamme durch den Auerstrumpf in die auf unser Auge wirkenden Lichtstrahlen umgesetzt (s. in dem Kapitel der seltenen Erden)

Gasbrenner. Im Laboratorium dient das Leuchtgas wegen seiner guten kalorischen Wirkung: 1 m^3 gibt 4800 bis 5200 Cal, als Heizgas. Auf die hierfür gebräuchlichen Brenner (Fig. 72 bis 76 a. f. S.) kann nur in aller Kürze eingegangen werden.

Fig. 71.

Carburieren von
Wasserstoff mittels
Benzol

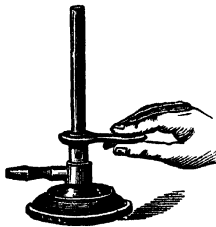
Der Schwalbenschwanz-Schnittbrenner läßt das Gas aus einer schlitzförmigen, in Speckstein geschnittenen Öffnung mit leuchtender, flacher, an den Enden etwas emporgezogener Flamme brennen und steht einem zur Gasbeleuchtung dienlichen gewöhnlichen Brenner am nächsten. Zum Biegen von Glasröhren eignet er sich deshalb, weil er

Fig. 72.



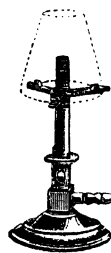
Schwalbenschwanz-Schnittbrenner zum Biegen von Glasröhren.

Fig. 73.



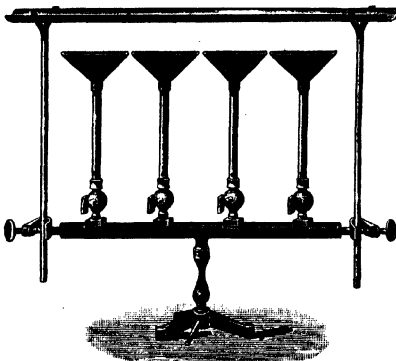
Einfacher Bunsenbrenner.

Fig. 74.



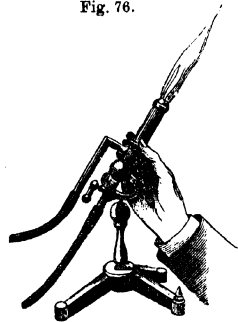
Bunsenbrenner mit Aufsatz aus Eisenblech zum Ruhighalten der Flamme.

Fig. 75.



Reihenschnittbrenner zum Erhitzen von Röhren.

Fig. 76.



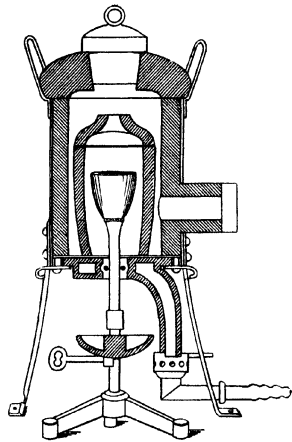
Gebläsebrenner.

diese in genügend langer Strecke gleichmäßig (unter Drehen) erhitzen läßt, so daß eine runde Biegung, nicht eine jäh abgesetzte Knickung zustande kommt.

Der Bunsenbrenner, wie der Mikrobrenner, der Teelabrenner und der Dessaubrenner lassen das Gas aus dem Gestell durch eine enge, runde oder schlitzförmige Öffnung in das Brennerrohr einströmen, an dessen unterem Teil eine verschließbare Öffnung angebracht ist, die

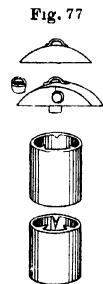
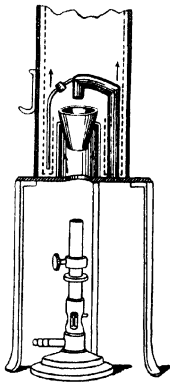
eine beschränkte Luftzufuhr von außen in das Brennerrohr ermöglicht. Sperrt man diese Luftzufuhr ab, so brennt das Gas je nach seinem Gehalt an kohlenstoffreichen Verbindungen mit mehr oder weniger stark leuchtender, etwas flackernder Flamme. Laßt man die Luft Zutreten, so verkleinert sich die Flamme, wird heißer, rauschend und steifer und erscheint bläulich, weil nun durch die beigemengte Luft der Verbrennungsprozeß konzentrierter und die Abscheidung von freiem Kohlenstoff in der Flamme verhindert wird, indem dieser sofort zu Kohlenoxyd und weiterhin zu Kohlendioxyd verbrennt. Um den Luftzutritt noch zu steigern und die Durchmischung von Luft und Gas

Fig 79



Peirotscher Ofen für Temperaturen bis
1200° aus Schmiedeeisen mit Schamotte-
ausfüllung.

Fig. 78.



Hempels Gasofen
für Temperaturen bis 900° mit Einsätzen
aus Schamotte

zu vervollständigen, ist bei dem Teclu- und bei dem Dessauerbrenner die untere Öffnung mehr ringförmig gestaltet und so angebracht, daß die Luft nicht an der Seite, sondern vom Boden der Brennerrohre aus einströmen kann.

In noch reichlicherem Maße wird dem Gas die Luft beigemischt durch Einpressen in den inneren Teil des ausstromenden Gases bei einem Gebläsebrenner.

In allen durch Luftzufuhr entleuchteten Flammen dieser Art finden je nach der Menge der zugemischten Luft zahlreiche kleine Teilexplosionen statt, die das im Vergleich mit der leuchtenden Flamme auffällige Rauschen verursachen. Wird so viel Luft zugemischt, daß deren Sauerstoff annähernd hinreicht, um die Verbrennung zu bewirken, dann pflanzt sich diese in das Innere der Rohre fort, der Brenner

„schlägt zurück“. Bei richtiger Einstellung der Luftzufuhr muß die Flamme den zur Verbrennung nötigen Sauerstoff größtenteils aus der oberen umgebenden Luft entnehmen. Über Gasexplosionen siehe weiter vorn unter Wasserstoff.

Die entwickelte Wärme ist bei gleichem Gasverbrauch dieselbe, wenn die Flamme leuchtend brennt oder wenn sie durch innere Luft- bzw. Sauerstoffzufuhr entleuchtet wird; aber die Temperatur der Flamme ist im letzteren Falle, besonders bei reinem Sauerstoff, höher, weil die Verbrennung auf engeren Raum konzentriert und die Ausstrahlung vermindert wird.

Um den Wärmeverlust durch Strahlung und durch die umgebende Luft zu vermindern, bringt man die zu erhitzenden Tiegel in Gasöfen, deren Bau aus den Fig. 77 bis 79 (s. v. S.) ersichtlich ist.

Beide Öfen führen eine Leuchtgas- oder Wassergasflamme zu dem auf einem Schamotte- oder schmiedeeisernen Gestell angebrachten Tiegel und zwingen die Flamme weiterhin, die den Tiegel umgebende Schamottekapsel zu umspülen, bevor die Verbrennungsprodukte den Ofen verlassen können. Läßt man die heizende Flamme durch verminderte Luftzufuhr leuchtend brennen, so wird der Tiegelinhalt der reduzierenden Wirkung von seiten des Gases ausgesetzt, während eine infolge reichlicher Luftzufuhr rauschend brennende Flamme dem Tiegelinhalt Sauerstoff zukommen läßt. Um diese oxydierende Wirkung noch zu steigern, ist bei dem Hempelofen in der den Tiegel umgebenden Schamottekapsel ein rohrförmiger Kanal angebracht, dessen untere Öffnung infolge des Zuges im Ofen Luft ansaugt, die vorgewärmt an dem oberen Ende des Kanals von oben zum Tiegelinhalt strömt.

Daß nicht nur der Kohlenstoff, sondern auch andere feste Stoffe, in feiner Verteilung in einer Gasflamme schwebend, diese zum Leuchten bringen, kann man zeigen, indem man trockenen Wasserstoff vor dem Eintritt in den Brenner über Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , leitet. Dieses geht in hinreichender Menge mit dem Wasserstoff in die Flamme und scheidet dort feinst verteiltes Chromoxyd ab, das ein helles Leuchten der an sich nur schwach bläulichen Wasserstoffflamme hervorruft.

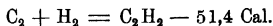
Carbide. Mit vielen metallischen oder metallähnlichen Elementen verbindet sich der Kohlenstoff bei hoher Temperatur zu Carbiden, die zum Teil hervorragende technische Bedeutung besitzen und im einzelnen bei den betreffenden Elementen besprochen werden sollen, weil diese das chemische Verhalten in ganz auffallender Weise bestimmen; doch können die wichtigsten Carbide hier schon kurz erwähnt werden. Die Carbide der Alkali-, Erdalkali- und der Erdmetalle, wie z. B. das Calciumcarbid, CaC_2 , und das Aluminiumcarbid, Al_4C_3 , zerfallen mit Wasser in die Oxyde und die entsprechenden Kohlenwasserstoffverbindungen. Dagegen sind die Carbide von Eisen, Fe_3C , Chrom, Cr_3C_2 , Molybdän, MoC_2 , Wolfram, WC und W_5C , gegen Wasser und auch gegen verdünnte Säuren beständig. Das Siliciumcarbid ist bei nicht zu hohen Temperaturen gegen fast alle Reagenzien widerstandsfähig und fällt

auch äußerlich durch seine enorme Härte auf. Das Eisencarbid spielt eine wichtige Rolle beim Aufbau der kohlehaltigen Eisensorten, zumal des Stahles (Naheres siehe bei den betreffenden Elementen).

Das **Acetylen**, $\text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H}$, vom Siedep. — 84° und dem Schmelzpt. — 81° unter 1,25 Atm., leitet sich formal vom Äthylen, $\text{H}_2=\text{C}=\text{C}=\text{H}_2$, ab durch das Fehlen von zwei Wasserstoffatomen, wodurch an jedem Kohlenstoffatom je eine Bindungseinheit verfügbar wird, die sich teilweise innerhalb des Molekuls absättigen. Man nennt diese innere Absättigung unter den Kohlenstoffatomen eine einfache Bindung beim Athan, $\text{H}_3-\text{C}-\text{C}-\text{H}_3$, eine doppelte beim Äthylen und eine dreifache beim Acetylen, womit man aber nicht etwa den Grad der Bindungsfestigkeit zum Ausdruck bringt, sondern nur die Zahl der durch das Fehlen von Wasserstoff- oder sonstigen einwertigen Atomen für die Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung verfügbaren Wertigkeiten bezeichnet. Es ist keinesfalls anzunehmen, daß diese so verfügbaren Bindungskräfte von einem Kohlenstoffatom zum anderen sich vollkommen absättigen, sondern man hat sehr viele Anzeichen dafür, daß ein erheblicher Teil der Kraftlinien aus dem Molekül heraustritt und dadurch nach außen hin anziehende Wirkungen äußert, die den ungesättigten Charakter solcher Stoffe mit zwei- oder dreifach gebundenem Kohlenstoff ausmachen.

Um den Irrtum zu vermeiden, als handle es sich bei der doppelten oder dreifachen Kohlenstoff-Kohlenstoffbindung um besonders feste Verkettungen, ersetzt A. Werner diese Bezeichnungsweise durch den Ausdruck „Luckenbindung“, wodurch hervorgehoben wird, daß der Zustand zwischen den Kohlenstoffatomen durch den Mangel an anderwertiger Betätigung der Kohlenstoffvalenzen bedingt ist.

Abgesehen von den Darstellungsweisen der organischen Chemie bildet sich Acetylen direkt aus Kohlenstoff und Wasserstoff



in mit steigender Temperatur wachsender Menge, wenn man Wasserstoff auf elektrisch glühende Kohlestäbe strömen oder den Kohlenlichtbogen im Wasserstoffgas übergehen läßt.

Das Acetylen ist der mit Hilfe teilweiser Wasserstoffbindung durch hohe Temperatur vergaste Kohlenstoff, und die zur Loslösung von $\text{C}_2 = 24 \text{ g}$ Kohlenstoff aus der festen Kohle erforderliche Arbeit, vermindert um die bei der Vereinigung mit den zwei Wasserstoffatomen frei werdende Energie, erscheint als negative Bildungswärme von — 51,4 Cal

Entsprechend seiner Beständigkeit bei hohen und sehr hohen Temperaturen entsteht das Acetylen auch beim thermischen Zerfall oder bei unvollkommener Verbrennung sehr vieler organischer Verbindungen und ist deshalb auch im Leuchtgas mit 0,06 Proz. vertreten. Bei unvollständiger Verbrennung von Leuchtgas in einem zurückgeschlagenen Bunsenbrenner bilden sich recht beträchtliche Mengen Acetylen.

Die wichtigste, heute ausschließlich benutzte Darstellungsweise des Acetylens ist die von Wöhler entdeckte Zersetzung des Calciumcarbids mit Wasser.

Dieses Calciumcarbid hat Wöhler durch Glühen von Zinkcalcium im Kohletiegel zuerst erhalten. Gegenwärtig wird das Calciumcarbid (siehe bei Calcium) technisch in größtem Maßstabe aus Kalk und Kohle im elektrischen Ofen dargestellt und in besonderen Generatoren, in denen die Zersetzung dem Gasverbrauch entsprechend geregelt werden kann, mit Wasser zusammengebracht.

Dieses technische Gas ist nicht rein und hat durch Beimengungen von Schwefelwasserstoff und namentlich von Phosphorwasserstoff (aus Calciumsulfid bzw. Calciumphosphid stammend), sowie auch von Ammoniak einen unangenehmen Geruch. Zur Reinigung leitet man das Gas durch angesäuerte Kupfernitratlösung, verdünnte Chromsäure, dann über ein Gemenge von Chlorkalk und Ätzkalk und zuletzt durch Natronlauge.

Das Acetylen gas ist bei Zimmertemperatur ungefähr in dem gleichen Volumen Wasser löslich, wodurch beim Aufbewahren des Acetylens in Gasometern bedeutende Verluste entstehen, namentlich infolge der Diffusion des Gases durch das Sperrwasser hindurch; gesättigte Salzlösungen lösen viel weniger Acetylen auf. Sehr leicht löslich ist das Acetylen in Aceton, welches bei 15° unter gewöhnlichem Druck sein 25faches, bei — 75° sein 2000faches Volumen Acetylen aufnimmt. Da die Löslichkeit des Gases nahezu dem Druck proportional ist, so nimmt 1 Liter Aceton von 15° bei 12 Atm. Druck gegen 300 Liter Acetylen gas auf. Dies ist die beste Art, wie man Acetylen in größeren Mengen für Beleuchtungszwecke aufbewahren kann.

Reines Acetylen riecht nur schwach und nicht unangenehm, ist auch kaum giftig, obwohl es vorübergehende Berausung und sogar Betäubung hervorrufen kann, die aber an frischer Luft schnell verschwinden.

An der Luft läßt es sich von 510° an entzünden und brennt dann mit sehr stark rußender Flamme, die man aber durch geeignete Brenner zur Erzeugung intensiven weißen Lichtes bringen kann. Diese Brenner sind so gebaut, daß zwei Gasstrahlen aus engen Öffnungen mit großer Geschwindigkeit ausströmen und, aufeinander prallend, sich zu einer Fläche ausbreiten. Infolge der Oberflächenvergrößerung kann dann von außen genügend Luftsauerstoff Zutreten, um die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und damit die Ausnutzung der Energie dieses Vorganges zu ermöglichen.

Die Intensität der Acetylen gas flamme ist bei gleichem Gasverbrauch 20mal größer als die der einfachen Leucht gas flamme und 6mal größer als die des Gasglühlichts.

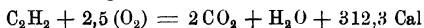
Bei Gemischen von Wasserstoff mit Acetylen steigt zwar die Leuchtkraft mit dem Acetylengehalt, aber die Flamme des zu ungefähr gleichen Raumteilen gemischten Gases ist weißer als die reine Acetylen flamme.

An Strahlen kleinerer Wellenlänge als das Natriumlicht der *D*-Linie ist das Acetylenlicht reicher als die gewöhnliche Gasflamme und ärmer als der Kohlebogen.

Wegen des intensiven weißen Lichtes der Acetylenflamme hat man gleich nach der Auffindung der technischen Darstellungsweise des Calciumcarbids (Bohm 1891) die größten Hoffnungen auf diese Beleuchtungsindustrie gesetzt. Aber die weiter unten zu besprechenden Eigenschaften des Acetylens schließen seine Verwendung hierfür im größeren Maßstabe aus.

Die Intensität der Lichtaussendung beruht auf der außerordentlich hohen Verbrennungswärme des Acetylens und der dadurch bewirkten hohen Temperaturen der ausgeschiedenen Kohleteilchen.

Nach der Gleichung:



gibt 1 cbm Acetylgas von 15° und 760 mm Druck 13 000 Cal., wobei zu der Oxydationswärme des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs noch die Zerfallswärme des endothermen Acetylens hinzukommt. Mit dem Thermoelement gemessen, ist die Temperatur der Acetylenluftflamme zu 1900° gefunden worden, für Acetylen-sauerstoffflammen steigt sie bis 2700°.

Hiervon macht man Gebrauch im Acetylen-sauerstoffgebläse für das autogene Schneiden von Eisen.

Infolge des sehr hohen Energieaustrittes explodieren Gemische von Acetylen und Luft außerordentlich heftig und, was ganz besonders zu beachten ist, noch bei sehr niederem Acetylengehalt. Während für Methanluftgemische die untere Grenze der fortschreitenden inneren Verbrennung bei 5,3 Vol.-Proz. Methan liegt, können bei Acetylen Gemische von 2,8 bis 65 Proz. Acetylen in Luft oder 2,8 bis 93 Proz. Acetylen in Sauerstoff die eingeleitete Zündung noch fortpflanzen¹⁾. Die Explosionen sind natürlich in der Nähe der Mischung von 1 Vol. C_2H_2 auf $5 \times 2,5$ Luft (s. obige Gleichung) oder 1 Vol. C_2H_2 auf 2,5 Vol. Sauerstoff am heftigsten.

Zur Vorführung bringt man in eine aufrecht gestellte, leere Granate (Kaliber 7,5 cm), von der man den Kopf abgeschraubt hat, 5 bis 10 ccm Wasser, füllt mit Sauerstoff und wirft dann ein Stück Calciumcarbid von der Größe einer halben Haselnuß hinein. Nach einigen Sekunden taucht man einen brennenden Span in die Mundung, worauf mit donnerndem Schlag das Acetylen-sauerstoffgemisch explodiert, und zwar oft so heftig, daß die Granate umgeworfen wird, weshalb man sie zweckmäßig an ein Stativ klammert.

Ein Gemisch von festem Acetylen mit flüssigem Sauerstoff, wie man es durch Einleiten von trockenem Acetylgas in flüssige Luft bis zur breiartigen Beschaffenheit erhält, explodiert nach Anschütz ganz außerordentlich heftig in Berührung mit einer Flamme und durfte

¹⁾ Als äußerste Grenzen für die Fortpflanzung der Flamme fand A. G. White bei Äther-Luft 1,7 und 23,3 Proz., bei Alkohol-Luft 4,1 und 19 Proz., bei Aceton-Luft 2,9 und 12,4 Proz.

wohl das weitaus stärkste unter allen bekannten Sprengmitteln sein (siehe unter flüssige Luft-Sprengstoffen).

Zur Vorführung legt man einen mit flüssiger Luft getränkten, etwa hühnereigroßen Flock Baumwolle auf ein etwa 1 cm dickes, hohl liegendes Brett und bläst auf die Oberfläche möglichst gleichmäßig trockenes Acetylen etwa 5 Sekunden lang. Dann entfernt man die Acetylenleitung und zündet mittels eines langen Stockes den Flock an. Unter gewaltiger Detonation wird das Brett durchschlagen.

Aber auch für sich allein kann das Acetylen wegen seiner stark negativen Bildungswärme von $-51,4$ Cal. auf 26 g Acetylen gefährlich explodieren, wobei feste Kohle und gasförmiger Wasserstoff entstehen. Solche Explosionen treten besonders dann ein, wenn das Acetylen, auf vier und mehr Atmosphären komprimiert, durch einen am Gewinde eines stählernen Ventils gerissenen Funken an einer Stelle erhitzt wird, und verbieten somit die Verwendung eiserner Flaschen (Bomben), wie man sie sonst zur Aufbewahrung komprimierter Gase gebraucht, für reines Acetylen; wohl aber läßt sich eine Acetylen-Acetonlösung, in Kieselgur aufgesaugt, solcherweise handhaben.

Die treibende Kraft zu diesem Selbstzerfall des Acetylens liegt in dem Bestreben der Kohlenstoffatome, durch weitestgehende gegenseitige Bindung in festen Kohlenstoff überzugehen. Die bei der thermischen Bildung des Acetylens (siehe weiter oben) von der hohen Temperatur des Flammenbogens (über 3000°) geleistete Verdampfungsarbeit des Kohlenstoffs von etwa 170 Cal. für 12 g Kohlenstoff wird (abzüglich der Bildungswärme des Acetylens aus den freien Kohlenstoffatomen und dem Wasserstoff) bei niederen Temperaturen unter Rückbildung der festen Kohle wieder frei.

Unterhalb $1\frac{1}{4}$ Atm. Druck oder in Form der Lösungen in Aceton läßt sich das Acetylen selbst durch einen Knallquecksilberimpuls nicht mehr zur Explosion bringen.

Bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt sich Acetylen langsam, doch bedarf es hierzu, wie in vielen ähnlichen Fällen, um die molekulare Trägheit niederer Temperaturen zu überwinden, der Reaktionsbeschleunigung von seiten gewisser Katalysatoren. Die meisten Werkmetalle, auch das Eisen und besonders Kupfer, wirken in diesem Sinne, so daß sich in länger gebrauchten Rohrleitungen aus dem Acetylen Kohlenstoff absetzt.

Absichtlich betrieb man diesen Zerfall zur Gewinnung von Wasserstoff für Ballonfüllungen und von Acetylenruß als Schwärzungsmittel.

In Gegenwart von Kupferpulver als Katalysator erfolgt der Zerfall des Acetylens schon bei etwa 800° , wobei eine bräunliche Kohlenstoff-Wasserstoffverbindung, Cupren genannt, entsteht; ohne Katalysator beginnt die schnelle Zersetzung bei 780° .

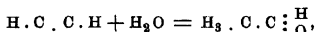
Unterhalb dieser Temperatur neigt das Acetylen zur Bildung von Polymerisationsprodukten, unter denen das Benzol besonders wichtig ist.

Namentlich Richard Meyer hat mit Acetylen allein, sowie in Gegenwart von Ammoniak, Wasser, Schwefelwasserstoff bei Temperaturen von 550 bis 700° einen Acetyleneer dargestellt, aus dem fast alle Bestandteile des Steinkohlenteers abgeschieden werden konnten.

Mit den Halogenen vereinigt sich Acetylen zu Halogeniden der Äthylen- und Äthanreihe, und zwar nimmt die Heftigkeit der Reaktion vom Chlor zum Jod ab. In der Technik chloiert man in Gegenwart von Antimonpentachlorid, das mit dem Acetylen zunächst die kristallisierte Verbindung $C_2H_2 \cdot SbCl_5$ bildet, aus der durch überschüssiges Chlor Acetylentetrachlorid, $CHCl_2-CHCl_2$, durch einfaches Erhitzen aber Dichloräthylen, $CHCl=CHCl$, entsteht. Diese Stoffe sowie die sich davon ableitenden: Trichloräthylen, $CHCl=CCl_2$, und Tetrachloräthylen, $CCl_2=CCl_2$, werden wegen ihrer Unentzündlichkeit und ihres (abgesehen vom Trichloräthylen) neutralen, indifferenten Charakters als Lösungsmittel für Harze und Lacke in steigendem Maße verwendet.

Größere Bedeutung hat die Überführung von Acetylen in Acetaldehyd erlangt, weil man aus diesem durch Oxydation die wertvolle Essigsäure gewinnen kann. Auch läßt sich aus dem Acetaldehyd durch Reduktion der Athylalkohol darstellen.

Die Entstehung von Acetaldehyd aus Acetylen beruht auf der Aufnahme von Wasser



verläuft aber nur in Gegenwart von Quecksilbersalzen in saurer Lösung genügend rasch und vollständig. Leitet man namlich Acetylen durch eine siedende Lösung von 3 Vol. Schwefelsäure und 7 Vol. Wasser unter Zusatz von mehreren Prozenten Quecksilbersulfat, so bildet sich kontinuierlich Acetaldehyd. Das Mercurisulfat wie auch das Mercurinitrat oder das Quecksilberchlorid liefern zunächst in mäßig saurer Lösung mit dem Acetylen weiße Niederschläge von Timmercurialdehyd, z. B. $NO_3Hg(OHg_2)=C-C\overset{H}{=O}$ oder $(ClHg)_2=C-C\overset{H}{=O}$, die durch stärkere Säuren in der Hitze in Mercurisalz und Acetaldehyd gespalten werden (K. A. Hofmann).

Sehr merkwürdig und zum Nachweis des Acetylens vorzüglich geeignet sind die Fällungen, die Acetylen in Silberlösungen oder in alkalischen Mercuri- bzw. Cuprosalzlösungen hervorruft.

Aus salpetersaurer Silbernitratlösung fällt ein weißer Niederschlag von der ungefähren Zusammensetzung $HCl_2Ag \cdot AgNO_3$, aus ammoniakalischer Lösung das gleichfalls weiße, käsige flockige Silberacetylid, $Ag-C\equiv C-Ag$.

Aus ammoniakalischer Kupferchloridlösung oder reiner aus einer Lösung von 1 g Kupfernitrat, 3 g Hydroxylaminsalz, 4 ccm konzentriertem Ammoniak in 50 ccm Wasser (Illosvay) fällt intensiv rotes Cuproacetylid, $Cu-C\equiv C-Cu$, dessen auffallende Färbung hinreicht, um Spuren von Acetylen, wie sie z. B. im Leuchtgas vorhanden sind, mit Sicherheit zu erkennen. Noch empfindlicher wird dieser Nachweis, wenn man durch Zusatz kolloider Stoffe, wie Leim, dafür sorgt, daß das Acetylid nicht ausfällt, sondern kolloid gelöst bleibt. Man kann so noch 0,03 mg Acetylen koloumetrisch bestimmen und damit auch Wasser mittels der Reaktion gegen Calciumcarbid indirekt auf das empfindlichste nachweisen.

Alkalische Quecksilbercyanidlosung wird von Acetylen gefällt als weißes, voluminöses, in trockenem Zustande höchst explosives Mercuriacetylid, C_2Hg .

Auch Palladiumsalze geben analoge Niederschläge, Goldchlorid wird zu metallischem Gold reduziert.

Diese zu den Carbiden gehörigen Verbindungen von Metall und Kohlenstoff haben die Eigentümlichkeit, nach gründlichem Auswaschen mit Wasser, Alkohol, Äther und schließlichem Trocknen durch Reibung oder Erhitzung mehr oder weniger lebhaft zu zerfallen. Das Cuproacetylid verpufft etwas lebhafter als Schießpulver, das Silber- und das Quecksilberacetylid aber explodieren mit größter Heftigkeit.

Bringt man etwa 0,5 g trockenes Acetylsilber auf steifes Papier, z. B. dünnen Karton, hält dieses mit einer Zange horizontal hoch und berührt dann von oben mit einer Flamme, so wird das Papier mit heftigem Knall nach unten durchschlagen. Größere Mengen von Cuproacetylid können selbst metallene Röhren zertrümmern, weshalb Acetylen nicht durch kupferne Leitungen geführt werden darf. Diese Explosionen, zumal die des Silberacetylids, sind insofern theoretisch interessant, als sie den oft, auch von berufener Seite, betonten Satz einschränken, daß Explosionen auf der jähen Ausdehnung bzw. Entwicklung von Gasen beruhen.

Reines, aus ammoniakalischer Silbernitratlösung gefälltes Acetylsilber, Ag_2C_2 , explodiert, an der Luft entzündet, mit lautem Knall und merklicher Deformierung der Unterlage, in einem evakuierten Glaskolben aber ohne Knall und ohne Zertrümmerung des Gefäßes, weil hier kein die Stoßenergie übertragendes Gas vorhanden ist. Das aus salpetersaurer Lösung gefällte Acetylsilber jedoch enthält Silbernitrat und gibt deshalb bei der Explosion Gase ab, die an der Luft oder auch im Vakuum eine beträchtliche Detonationswirkung auf die Umgebung ausüben (J. Eggert und H. Schimank).

Das treibende Moment liegt bei beiden Arten von Silberacetylid in der jähen Energieentwicklung, die bei der Bildung fester Kohle aus den Kohlenstoffdoppelatomen $\text{C}:\text{C}$ auftritt, wie dies weiter oben schon erwähnt wurde.

Silicium,

Zeichen **Si**, von *silex* (lateinisch der Kieselstein),

Atomgewicht 28,3 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4.

Schmelzpunkt 1480° , spezifisches Gewicht 2,34.

Nächst dem Sauerstoff ist das Silicium in größter Menge auf unserer Erdoberfläche vertreten, nämlich mit 25 Proz. der uns zugänglichen Materie, allerdings nicht als elementares Silicium, sondern stets mit Sauerstoff zu Siliciumdioxid gebunden.

Darstellung. Berzelius und nach ihm Deville reduzierten Siliciumfluorid oder Siliciumchlorid mit Kalium bzw. Natrium bei 400 bis 500° .

Am besten eignet sich nach Gattermann und Winkler als Reduktionsmittel das Magnesium. Dieses wirkt auf fein verteiltes Siliciumdioxid, SiO_2 , wie z. B. auf Kieselgur, sehr stürmisch ein, so daß das frei gewordene Silicium verdampft und an der Luft wieder verbrennt; denn die Reduktion verläuft unter starker Wärmeentwicklung: $\text{SiO}_2 + 2\text{Mg} = \text{Si} + 2\text{MgO}$, so daß ein Gemisch aus 1 Tl. gegläuter Kieselgur mit 2 Tln. Magnesiumpulver, mit einem Streichholz angezündet, ziemlich schnell abbrennt mit intensivem weißen Licht, wobei das zunächst gebildete Silicium wieder verbrennt und eine weiße Asche von Magnesiumsilikat hinterbleibt. Weil dabei nur wenig weißer Rauch entsteht, ist diese Mischung für Blitzlicht zum Photographieren in Wohnräumen besonders zu empfehlen.

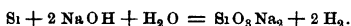
Um die Reaktion zu mäßigen, mischt man zu 60 Tln. Quarzsand und 48 Tln. Magnesiumpulver noch 20 Tle. Magnesiumoxyd hinzu, oder man wählt einen Überschuß an Quarzsand, nämlich 40 Tle. auf 10 Tle. Magnesium. Diese letztere Mischung bringt man in schwer schmelzbare

Reagierrohren und erhitzt diese mit einem Teclubrenner, bis die Reaktion unter Erglühen einsetzt; dann läßt man diese ohne äußere Erhitzung zu Ende gehen.

Durch Lösen des Magnesiumoxyds in verdünnter Salzsäure und Abschlammen des lockeren amorphen Siliciums vom unverbrauchten Quarzsand erhält man das Produkt annähernd rein. An der Luft verbrennt das amorphe Silicium erst bei voller Rotglut lebhaft zu SiO_2 .

Wässrige Lösungen von Säuren, auch rauchende Salpetersäure, greifen zunächst nicht an, wahrscheinlich deshalb, weil das elementare Silicium durch einen Überzug von Siliciumdioxid bedeckt ist, das sich in Säuren außer in Flußsäure nicht löst.

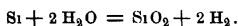
Natronlauge oder Kalilauge wirken in der Wärme lebhaft ein unter Bildung von freiem Wasserstoff und Natriumsilikat



Beim Zusammenschmelzen mit festem Ätznatron erfolgt dieser Umsatz unter Feuererscheinung.

Alkalicarbonat werden beim Schmelzen unter Kohlenoxydentwicklung reduziert.

Wasserdampf reagiert bei heller Rotglut unter Wasserstoffentwicklung



Von Oxydationsmitteln wirken Kalumdichromat und Bleichromat besonders heftig, während geschmolzenes Kalumchlorat und -nitrat erst bei hoher Temperatur angreifen

Kohlendioxid wird bei 800 bis 1000° zu CO reduziert, das dann noch über 1100° unverändert bleibt.

Mit Schwefel verbindet sich Silicium bei 600° unter Feuererscheinung zu weißem amorphen Sulfid, mit Stickstoff erst bei 1000° unter Bildung von Nitrid.

Erhitzt man amorphes Silicium im Chlor- oder Bromdampf auf 450 bis 500°, so entstehen SiCl_4 bzw. SiBr_4 , im Chlorwasserstoffgas entsteht das Siliciumchloroform, SiHCl_3 .

Wenn im Vorausgehenden von amorphem Silicium die Rede war, so bezieht sich diese Benennung nur auf die äußerliche Beschaffenheit. Nach dem röntgenoptischen Verhalten zeigen alle Siliciumpräparate dieselbe, dem Diamanten ähnliche Feinstruktur.

Das kristallisierte Silicium: dunkel eisenschwarze, metallisch glänzende, undurchsichtige reguläre Oktaeder oder Blattchen und Tafeln, welche dem Graphit ähnlich sehen, aber so hart sind, daß sie Glas schneiden (Härte = 7), spez. Gew. 2,34, leitet die Elektrizität so gut wie Graphit und zeigt nach Franz Fischer je nach seinem Gehalt an beigemengtem Oxyd ausgeprägtes thermoelektrisches Verhalten, worauf sich durch Kombinierung zweier entgegengesetzt thermoelektrischer Teile von Silicium eine sehr wirksame Thermosäule aufbauen läßt.

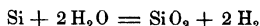
Darstellung. Im Hochofen entsteht Silicium durch Reduktion der kiesel-säurehaltigen Beimengungen; es wird vom Eisen aufgenommen und bildet einen wichtigen Bestandteil des Roheisens und insbesondere des sauresten Gußeisens (siehe unter Eisen). Das Ferrosilicium mit

45 bis 90 Proz. Si wird aus Quarz, Eisenspänen und Koks im elektrischen Ofen dargestellt. Technisch wird kristallines Silicium gewonnen aus Siliciumdioxid und Kohle im elektrischen Ofen, wobei aber ein Überschuß an Kohle zum Siliciumcarbid (siehe dieses) führt. Neuerdings gewinnt man große kompakte Stücke durch Reduktion von Siliciumdioxid mittels Calciumcarbid gleichfalls im elektrischen Ofen.

Im Laboratorium wird schön kristallisiertes Silicium aus dem amorphen Silicium dargestellt durch Lösen in geschmolzenem Aluminium oder Zink und langsames Erkalten der Schmelze. Beim Lösen in Salzsäure bleiben oktaedrische Kristalle von reinem Silicium zurück. Am bequemsten ist die Methode von Kühne und H. Biltz:

Die Mischung von 400 g Aluminiumfeile, 500 g Schwefel und 360 g Quarzsand wird im Schamottetiegel mittels Zündkirsche abgebrannt. Aus der weißglühenden Schmelze von Al_2S_3 kristallisiert beim Erkalten das Silicium und wird danach mit verdünnter Salzsäure isoliert.

Eigenschaften. Die chemischen Reaktionen des kristallisierten Siliciums gleichen denen des amorphen, aber es ist die Reaktionsgeschwindigkeit infolge des dichteren Aggregatzustandes erheblich geringer. Doch wirkt Wasser in Gegenwart von etwas Alkali nach der Gleichung:



genügend rasch, um so für Ballonfüllungen Wasserstoff herzustellen. Dabei ist zu beachten, daß man nach dieser Gleichung aus 28 g Silicium 44,8 Liter Wasserstoffgas (auf 0° und 760 mm reduziert) erhält. Das Alkali wirkt hier auch in sehr geringen Mengen schon reaktionsbeschleunigend, so daß in Glasgefäßen bei längerem Kochen mit anfänglich reinem Wasser dieser Umsatz vor sich geht, indem die kleinen Mengen Alkali, welche aus dem Glas in Form von leicht hydrolysierbarem Natriumsilikat in Lösung gehen, hierfür genügen.

Bei Weißglut wirkt Kohlendioxid auf kristallines Silicium ein unter Bildung von Siliciumdioxid und Carbonsiliciumdioxid (siehe unten bei Siloxiken).

Mit vielen Metallen, wie Ca, Sr, Ba, Mg, Be, Mn, Cu, Fe, Ni, Co, Pt, Cr, Mo, W, Ta, Vd, Sb, Bi, Ce, bildet das Silicium kristallisierte Silicide, von denen metallurgische Bedeutung haben die des Eisens und Kupfers im Roheisen und als absichtlicher Zusatz zum Stahl bzw. zur Siliciumbronze. Calciumsilicid ist bei hohen Temperaturen ein sehr wirksames Reduktionsmittel. Eine Mischung von 4 Tln. technischem Calciumsilicid mit 6 Tln. Salpeter kann durch ein Streichholz gezündet werden und brennt mit äußerst hoher Temperatur ab. Die Bildung von Platinsilicid macht sich unangenehm geltend beim heftigen Glühen von kieselhaltigen Substanzen in Mischung mit Kohle im Platintiegel, indem dieser brüchig wird. Freies Silicium zerstört Platingeräte schon bei Rotglut sofort.

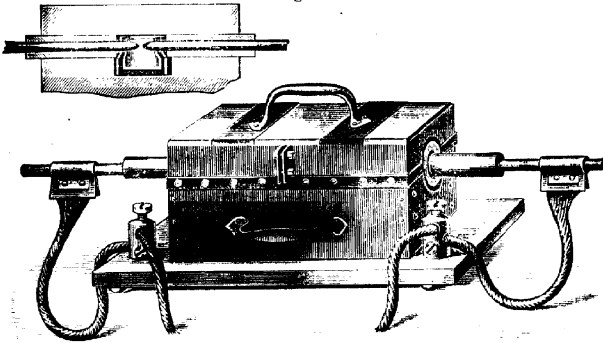
Dagegen zeigen Zn, Al, Sn, Pb, Cd, Au, Ag, Hg zwar bei hoher Temperatur ein gesteigertes Lösungsvermögen für Silicium, scheiden dieses aber beim Abkühlen fast ganz wieder aus.

Siliciumcarbid.

Siliciumcarbid, Carborundum, SiC , vom spez. Gew. 3,12 bei 15° , kristallisiert in hexagonalen Tafeln, die an sich farblos sind, aber meistens durch Beimengungen in der Durchsicht grün bis blau, im auffallenden Licht glänzend blauschwarz, bisweilen mit rötlichem Schimmer, gefärbt erscheinen. Sie sind außerordentlich hart, Härtegrad 9,5, dem Diamanten sehr nahestehend, und ritzen Stahl, auch Korund mit Leichtigkeit, sind aber sehr spröde.

Die Kristallstruktur des SiC entspricht genau dem Diamantgitter (siehe 3. Kapitel, Bau der Kristalle), in welchem aber die Hälfte der C-Atome durch Si-Atome ersetzt ist (A. W. Hull).

Fig. 80.

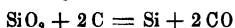


Versuchsschmelzofen mit dreiteiligem Magnesitblock
und wagerechten Kohleelektroden.

Die Darstellung geschieht jetzt fabrikmäßig in großen Mengen nach dem Verfahren von Acheson durch Erhitzen eines Gemenges von Siliciumdioxyd, Koks und Chlornatrium im elektrischen Ofen. Der elektrische Schmelzofen, von dem hier einige einfachere Laboratoriumstypen abgebildet sind (Fig. 80 und 81), beruht auf der Erzeugung des elektrischen Flammenbogens zwischen Kohleelektroden in dem zu erhitzenden Gemisch oder an seiner Oberfläche. Um den hohen Temperaturen von über 3000° widerstehen zu können, müssen die inneren Teile des Ofens aus feuerfesten Stoffen bestehen: Schamotte für den Fall, daß der Bogen die Wände nicht berühren kann, oder besser Kalksteinblöcke bzw. Magnesitblöcke, die noch viel temperaturbeständiger sind als Schamottesteine.

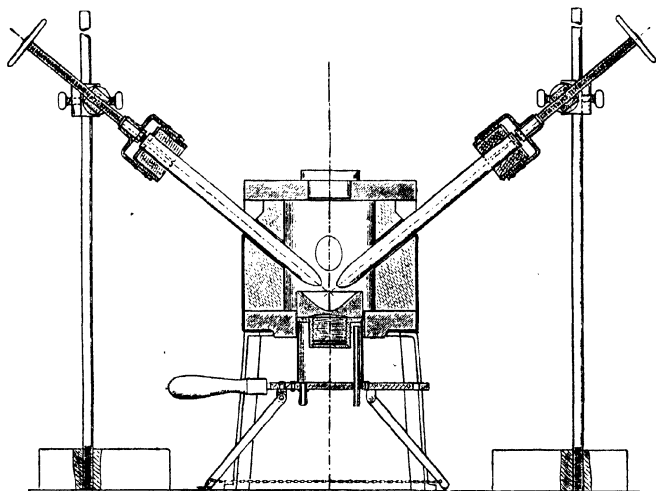
Einen besonderen Ofen zum Erhitzen im Vakuum hat O. Ruff für seine in diesem Lehrbuch wiederholt erwähnten Arbeiten konstruiert.

Die hohen Temperaturen des elektrischen Ofens sind für die Herstellung von Silicium wie auch von Siliciumcarbid erforderlich, weil die Reduktion nach der Gleichung:



sehr viel Energie verbraucht, indem die zur Spaltung von Siliciumdioxid aufzubietende Energie weit größer ist als die Bildungswärme von 2 Mol CO.

Fig. 81.



Universalofen nach Borchers
mit geneigten Kohlelektroden und vierteiligem Schamotteblock.

Die Vereinigung von freiem Silicium mit Kohlenstoff zu Siliciumcarbid findet bei 1200 bis 1400° statt.

Bei sehr hohen Temperaturen, also bei längerer Fortsetzung des Darstellungsprozesses in Gegenwart von viel Kohle, zerfällt das Siliciumcarbid allmählich, indem das Silicium wegdestilliert und Graphit zurückbleibt (siehe unter Achesongraphit bei Graphit). Diese Spaltung wird bei 2200° schon bemerkbar.

Wegen seiner außerordentlichen Härte dient das Siliciumcarbid unter dem Namen Carborundum zur Herstellung von Schleifrädern und Schleifsteinen als Ersatz für Schmirgelpulver, sowie wegen seiner Leitfähigkeit unter dem Namen Silundum zur Herstellung von elektrischen Widerständen und Heizkörpern. Man fertigt daraus Rohre, deren Enden mit den Stromleitungen verbunden werden, und die infolge des Wider-

standes, den sie dem Stromdurchgang bieten, je nach der Stromstarke verschieden hoch erhitzt werden. Die zu erhaltenden Gegenstände liegen innerhalb des Rohres Siliciumumföfen.

Ein Gemisch von Silicium-Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen wird, ähnlich wie das Siliciumcarbid, aus Quarzsand, zerstoßenem Koks und Sägespänen dargestellt und dient unter dem Namen Siloxikon, mit der ungefähren Zusammensetzung $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$, von hellgrau-grüngelber Farbe, zur Herstellung von Schmelztiegeln, die gegen geschmolzenes Eisen, sowie gegen saure und basische Schlacken sehr widerstandsfähig sind. Oberhalb 2500° zerfällt das Siloxikon in Silicium, Siliciumcarbid und Kohlenoxyd.

Gegen chemische Einflüsse ist das Siliciumcarbid äußerst beständig, was besonders auffällt, weil diese Verbindung aus zwei verbrennbaren Elementen besteht. Man kann die Kristalle an der Luft vor dem Gebläse glühen, ohne daß auch nur spurenweise Oxydation eintritt. Auch schmelzendes Chlorat oder Salpeter sind unwirksam. Rauchende Salpetersäure oder Flußsäure wirken nicht ein. Schmelzendes Atzkali bildet bei Luftzutritt allmählich Carbonat und Silikat. Durch Erhitzen mit Bleichromat wird der Kohlenstoff langsam, aber vollständig als CO_2 ausgetrieben (Analyse).

Siliciumdioxyd, Kieselsäure.

Weitaus die wichtigste Siliciumverbindung ist das Siliciumdioxyd, SiO_2 , vom Schmelzpunkt etwa 1710° , dem Erweichungspunkt 1600° und dem spez. Gew. 2,6 bis 2,7 als Quarz, 2,3 als Tridymit und Cristobalit, 2,2 als amorphe Kieselerde.

Als Quarz oder Bergkristall von der Härte 7 findet sich das hexagonal trapezödrisch tetartoedrisch kristallisierte Siliciumdioxyd in größter Menge an und in der Erdoberfläche, denn der Quarz ist ein wesentlicher Bestandteil der kristallinen Urgesteine Gneis, Glimmerschiefer, Granit. Auch frei von anderen Mineralen tritt der Quarz in mächtigen Ausscheidungen aus dem umgebenden Urgestein hervor, z. B. im Pfahl des bayrischen Waldes. Die schönsten Quarzkristalle bis zu 1 m Länge finden sich in Hohlräumen kristalliner Urgesteine am St. Gotthard oder auch solchen jungerer vulkanischer Gesteine.

Farbloser Bergkristall, sowie die gefärbten Varietäten Rauchquarz (nelkenbraun), Amethyst (violett), Citrin (gelb) finden als Halbedelsteine, ersterer auch wegen seiner Durchlässigkeit für ultraviolette Strahlen in der Optik Verwendung. Die Ursache der Färbung des Amethystes ist bis jetzt noch nicht sicher erkannt; es ist möglich, daß sie auf einem geringen Mangan-gehalt beruht, da ein solcher bei den meisten Amethysten nachgewiesen worden ist. Ebenso wie beim Rauchquarz ist die Färbung nicht beständig, sondern verändert sich beim Erwärmen, bis bei 400° Entfärbung eintritt. Beim Erhitzen bis 500° färbt sich dann der Amethystkristall gelb und wird zum künstlichen Citrin. Unter dem Einfluß von Radiumstrahlen erscheint die violette Färbung wieder.

Dichter Quarz, aus ineinander verwachsenen, kleineren Kristallen bestehend, bildet Felsmassen, Quarzitfelsen, und erscheint als Rosenquarz durch organische Beimengungen, vielleicht auch durch einen Titangehalt, rosenrot, als Prasem lauchgrün, als Avanturin mit zahlreichen, kleinen, meist rotbraunen Glimmerschüppchen durchsetzt oder von vielen feinen Rissen, auf denen sich Eisenhydroxyd ausgeschieden hat, durchzogen.

Zu den kryptokristallinen Abarten gehören der helle Chalcedon, der durch Eisenverbindungen blaßrot bis blutrot gefärbte Karneol, der kastanienbraune Sarder, der infolge eines geringen Nickelgehaltes apfelgrüne Chrysopras, der Moosachat oder Mokkastein, ein meist weißlichgrauer, stark durchscheinender Chalcedon, der zahlreiche zu Büscheln und Bündeln vereinigte Nadeln und Fasern einer dunkelgrünen Substanz enthält, die den Eindruck von eingeschlossenem Moos hervorrufen.

Der Achat ist ein Chalcedon, der aus vielen, verschieden gefärbten Lagen aufgebaut ist und meist als Ausfüllungsmaterial von Hohlräumen in Eruptivgesteinen, wie Melaphyren, Porphyren und Basalten, auftritt. Diese Hohlräume und demgemäß auch der sie mehr oder weniger vollkommen ausfüllende Achat besitzen oft kugelige bis mandelförmige Gestalt: Achatmandeln. Die meist lichten, weißlichen, gelblichen, rötlichen, daneben auch bisweilen lebhaft braunen, gelben, roten Farben der einzelnen Lagen oder Schichten lassen sich durch Einlegen des Achats in Farbstofflösungen prächtig und abwechslungsreich färben. Besonders der seit alters geschätzte Onyx, in dem weiße Lagen mit schwarzen wechseln, wird durch Einlegen in Sirup und spätere Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure nachgeahmt.

Außer zu Schmuckgegenständen wird der Achat, besonders in Idar und Oberstein im Fürstentum Birkenfeld, zu Reibschalen und Pistillen, Zapfenlagern für Kompass und dergleichen verarbeitet, wo es neben der Härte auf Zähigkeit des Materials ankommt.

Der Feuerstein ist ein inniges Gemenge von Quarz mit wasserhaltiger Kieselsäure (Opal). Infolge des Wasserverlustes aus dem Opal nehmen die Knollen beim Liegen an der Luft eine weiße Verwitterungsrinde an. Der Feuerstein kommt hauptsächlich in der weißen Schreibkreide der oberen Kreideformation vor, und zwar in kugeligen und knolligen Konkretionen, die wahrscheinlich von den Skeletteilen der Kieselschwämme herrühren. Wegen seiner Härte und Festigkeit, sowie wegen der Eigenart, beim Zerschlagen in Stücke mit scharfkantigem Bruch zu zerfallen, war der Feuerstein viele Jahrtausende lang das Material zur Herstellung von Beilen, Messern und Pfeil- bzw. Lanzen spitzen (Steinzeit). Mit diesen Waffen errang der Mensch in der Urzeit die Herrschaft über die Tierwelt, während ihn das aus Feuerstein und Eisenkies (Pyrit) geschlagene Feuer gegen die Kälte der langen eiszeitlichen Winter schützte. Noch im Anfang des vorigen Jahrhunderts erzeugte die Menschheit ganz allgemein den zündenden Funken durch Schlagen von Feuerstein an Stahl¹⁾.

Unter Opal versteht man wasserhaltige Kieselsäure mit 3 bis 15 Proz. Wasser und der Härte 5,5 bis 6,5. Der edle Opal verdankt sein lebhaftes Farbenspiel der Interferenz des Lichtes an zahlreichen, winzigen, teils mit Luft, teils mit einer sekundären Opalsubstanz ausgefüllten Spalten und Rissen,

¹⁾ Der hierbei auftretende Geruch rührt von den nach Berührung mit der Hand auf dem Feuerstein haftenden Stoffen her.

die das Material regellos durchziehen und als Austrocknungsrisse bei dem Erstarren des Opals aus gallertartiger Kieselsäure zu deuten sind.

Der Feueropal zeigt dagegen eine ausgesprochene Körperfarbe von gelblichbraun bis braunrot.

Der Hydrophan ist ein äußerst poroser und infolgedessen im lufttrockenen Zustande fast undurchsichtiger, trüber Opal, dessen Poren sich unter Wasser vollsaugen, wodurch der Stein durchscheinend wird.

Gemeiner Opal wird als Halbopal, Jaspopal, Milchopal, Holzopal, Kascholong, Kalmuckenopal zu allerhand kleinen Gebrauchs- und Luxusgegenständen verarbeitet

Kieselsinter mit 5 bis 13 Proz. Wasser bildet meist trübe undurchsichtige, bisweilen durchscheinende wachsglänzende Massen, die oftmals als Überkrustung von Pflanzenteilen auftreten, oftmals auch lockere, zerreibliche Formen (Kieseltuff). Wasser löst von 200° an, unter Druck gehalten, Kieselsäure auf, und solche Lösungen treten als heiße Quellen in den Geisern von Island sowie in den mächtigen Sprudeln von Neuseeland zutage, scheiden dort wasserhaltige Kieselsäure ab und bilden so die Kieselsinterablagerungen. Große Massen von Kieselsinter finden sich zusammen mit Opalarten im Yellowstone National Park im nordamerikanischen Staate Wyoming

Infolge der raschen Abkühlung und wohl auch wegen des niederen äußeren Druckes erscheint die Kieselsäure in den Sintern niemals kristallin, sondern stets amorph.

Zur Bildung von Quarzkristallen führt indessen, wie besonders die Versuche von Bruhns gezeigt haben, längeres Erhitzen von Kieselerde in schwach alkalischem Wasser auf 200 bis 300°, und es ist wahrscheinlich, daß die Quarzkristalle der Natur auf diese Weise entstanden sind. Dafür sprechen auch die oft zahlreichen Einschlüsse von Wasser in den Kristallen. Daß hoher Druck bei der Kristallisation herrschte, kann man weiterhin daraus entnehmen, daß manche Einschlüsse aus flüssiger Kohlensäure bestehen.

Kieselgur, auch Infusorienerde genannt, ist gleichfalls amorphe Kieselerde mit 3 bis 12 Proz. Wasser, die aber aus den Kieselpanzern von Diatomeen besteht und deshalb organische Struktur zeigt. Sie stammt aus den zum Teil sehr mächtigen tertiären, diluvialen und alluvialen Ablagerungen, die häufig in Verbindung stehen mit Torf- und Moorbildungen. Die wichtigsten Lagerstätten sind diejenigen der Luneburger Heide, wo ein solches Kieselgurbecken von 3 km Länge und 1 km Breite neben vielen ähnlich großen Fundstellen vorliegt. Häufig enthält sie so große Mengen Diatomeenfett, daß die Roherde, einmal entzündet, von selbst weiterbrennt. Dieses Fettgehalts wegen ist die Infusorienerde in teuren Zeiten des Mittelalters, so namentlich während des Dreißigjährigen Krieges, als Nahrungsmittel, nämlich als teilweiser Ersatz für Mehl zum Brotbacken, verwendet worden.

Von besonderer Bedeutung ist ihre Aufnahmefähigkeit für Flüssigkeiten, ihre Leichtigkeit und hohe Porosität. Sie absorbiert ungefähr das Fünffache ihres Eigengewichts an Flüssigkeiten, wie Brom (Bromum solidificatum), Nitroglycerin (Gurdynamit), wobei sich die hohlen Diatomeenpanzer mit der Flüssigkeit anfüllen. Im lufthaltigen Zustande bieten diese Gehäuse vorzüglichen Schutz gegen Warmestromungen sowie gegen Schallschwingungen. Die Kieselgur wird deshalb vielfach zur Umkleidung von Dampfföhren, zum Ausfüllen der Zwischenwände

feuersicherer Geldschränke, als schalldämpfende Fußbodeneinlage und dergleichen mehr gebraucht. Ferner dient sie als Verpackungsmaterial für Säureballons sowie als Filtriermaterial. Meist verwendet man die durch Glühen (Calcinieren) von den organischen Beimengungen befreite Kieselgur, die infolge eines Gehalts an Eisenoxyd öfters eine rötliche Farbe zeigt.

Verwandt ist der Tripel oder Polierschiefer vom Tripelberg in Böhmen. Er dient zum Polieren von Metallen, Stein und ähnlichen Materialien.

In höheren Pflanzen, namentlich den Halmen der Gräser und Körnerpflanzen, im Schilfrohr und -blatt, im Bambusrohr, im spanischen Rohr, wie auch in den niedriger stehenden Schachtelhalmen, findet sich Kieselerde als Festigungsmittel, desgleichen als esterartige Verbindung in den Vogelfedern. So enthält z. B. die Asche aus den Fahnen der großen Schwungfedern von Ringeltauben bis zu 77 Proz. SiO_2 .

Quarzglas, geschmolzenes Siliciumdioxid.

Erhitzt man Quarz im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen, so erweicht er bei 1600° und wird bei etwa 1710° vollkommen flüssig. So werden von Heraeus in Hanau und von Siebert & Kühn in Kassel allerhand Geräte, wie Schalen, Tiegel, Destillierkolben, Reagierzylinder, dargestellt, die gegen Säuren, mit Ausnahme von hochoerhitzter Phosphorsäure und Borsäure, außerordentlich beständig sind und zudem jähe Temperaturwechsel vertragen, ohne zu springen. Diese Eigentümlichkeit beruht auf der im Vergleich zu Glas oder Porzellan äußerst geringen Ausdehnungsfähigkeit der glasigen Kieselerde bei Temperatursteigerung, indem diese nur den 18. Teil des linearen Ausdehnungskoeffizienten von weichem Glas beträgt. Infolgedessen sind auch bei sehr jähen Temperaturänderungen die inneren Spannungen zu schwach, um das Gefüge sprengen zu können. Man kann einen solchen Tiegel rotglühend in Wasser tauchen oder mit Wasser gefüllt direkt über eine Gebläseflamme halten, ohne daß er springt. Wegen der hohen Durchlässigkeit für ultraviolette Lichtstrahlen dienen Röhren aus Kieselglas für die Umhüllungen des Quecksilberlichtbogens in der Quecksilberlampe von Heraeus.

Weil das Klarschmelzen des Quarzes und das darauffolgende Blasen die Herstellungskosten erhöht, begnügt man sich häufig mit einer nur teilweisen Schmelzung, Frittung, der zu formenden Masse. Diese unter dem Namen Quarzglas gehenden Gegenstände sind nicht durchsichtig, sondern nur durchscheinend mit weißen, schön seidenartig glänzenden, faserigen Teilen.

Die Bezeichnungen Quarzglas bzw. Quarzglas sind nicht streng wissenschaftlich, weil der Quarz oberhalb 870° seine kristallographisch wohldefinierte Struktur verliert und beim Erkalten nicht wieder annimmt, was man an dem Mangel an Doppelbrechung leicht erkennt.

In der Hitze bestandige Formen des SiO_2 sind der auch in vulkanischen Gesteinen vorkommende Tridymit und der oberhalb 1470° auftretende Cristobalit vom ungefährem Schmelzpt. 1710° .

Wegen seiner beträchtlichen Widerstandsfähigkeit gegen hohe Temperatur und saure Schmelzen dient Quarzsand zur Herstellung feuerfester Steine (Silikasteine: 94 Proz. SiO_2 , 2 Proz. Al_2O_3 , 1 Proz. Fe_2O_3 , 2 Proz. CaO und 1 Proz. Alkali).

Chemisches Verhalten des Siliciumdioxids. Im Gegensatz zum einfach molekularen Kohlendioxyd ist das Siliciumdioxyd ein hochmolekulares Gebilde. Wenn wir trotzdem die Formel SiO_2 schreiben, so soll diese nicht eigentlich das Molekulargewicht, sondern nur die stochiometrische Zusammensetzung ausdrücken. Entsprechend dem jedenfalls sehr komplizierten Aufbau ist das Kieseldioxyd zum Unterschied von Kohlendioxyd sehr schwer schmelzbar, kaum flüchtig und gegen chemische Agenzien sehr träge.

Von Säuren löst nur die Flußsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu SiF_6H_2 . Metaphosphorsäure verbindet sich zu Kieselphosphat, $\text{SiO}_2 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$, erst oberhalb 400° . Alkalische Laugen lösen die kristallisierte Kieselsäure auch beim Kochen nur äußerst langsam, wogegen die amorphe Kieselsäure bei Wasserbadtemperatur ziemlich schnell gelöst wird, wobei salzähnliche Verbindungen: Alkalisilikate, entstehen können.

Die Silikate sind Verbindungen des Siliciumdioxids mit basischen Oxyden, wobei jenes die Rolle eines Säureanhydrids spielt. Als zum Teil sehr wesentliche Bestandteile unserer Erdrinde, wie Feldspat, $\text{Si}_2\text{O}_3\text{Al}(\text{K}, \text{Na})$ (Orthoklas) und $\text{Si}_2\text{O}_3\text{AlNa} \cdot \text{Si}_2\text{O}_3\text{Al}_2\text{Ca}$ (Oligoklas), Glimmer, $(\text{SiO}_4)_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{Mg}, \text{Fe})_2(\text{K}, \text{H})_2$ (Biotit) bzw. $(\text{SiO}_4)_3\text{Al}_3(\text{K}, \text{Na})\text{H}_2$ (Muskovit), Augit, die ähnlich zusammengesetzte Hornblende, Olivin, $\text{SiO}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2$, Granat, $(\text{SiO}_4)_3(\text{Al}, \text{Fe})_2(\text{CaFe})_3$, finden die Silikate ausführliche Behandlung in der Mineralogie.

Durch Schmelzen von Siliciumdioxyd mit Soda oder Pottasche entstehen die Wassergläser, z. B. Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, die, ebenso wie Glas und Porzellan, bei den betreffenden basenbildenden Metallen besonders besprochen werden sollen.

Erhitzt man Wasserglas längere Zeit unter Druck mit dem fünf- bis zehnfachen Gewicht Wasser, so entstehen dickflüssige Lösungen, die keine bestimmten Salze enthalten, weil das Wasser das ursprüngliche Salz weitgehend gespalten, hydrolysiert hat. Man kann annehmen, daß in diesen Lösungen sehr wasserreiche Kieselsäure von der Lauge in einer Art von Scheinlösung, kolloiden Lösung, gehalten wird, indem diese wasserigen Gebilde durch Adsorption von Hydroxylionen die Fähigkeit erlangen, trotz ihrer hochmolekularen Beschaffenheit sich im Wasser zu verteilen.

Die Wasserglaslösungen stellen einen mineralischen Leim vor und finden zum Kitten von Glas- oder Porzellanbruchstücken, zum Haltbarmachen von Eiern sowie namentlich als Seifenersatz ausgedehnte Verwendung. Das Alkali verseift die den Schmutz verklebenden, fettigen

Stoffe, das Kieselkolloid bettet die so erweichten Teile ein und nimmt sie von der Oberfläche fort. In der Stereochromie dient die Wasserglaslösung wegen des aus ihr sich absetzenden Kieselhäutchens zum Befestigen der Farben auf Stein oder Mauerwerk.

Kolloide und Kristalloide.

Mit Recht schied Graham (1862) die löslichen Stoffe in diese beiden Gruppen; denn schon bei oberflächlicher Betrachtung zeigen sich die wesentlichen Unterschiede. Während die Lösungen der Kristalloide, wie etwa Kochsalz oder Rohrzucker, physikalisch dem Lösungsmittel, z. B. dem Wasser, selbst gleichen und beim Eindunsten der gelöste Stoff sich in Form fester Kristalle vom Lösungsmittel scharf trennt, zeigen kolloide Lösungen, z. B. solche von Leim, Gummi, Eiweiß, Seife, gegenüber dem Wasser auffällig veränderte Eigenschaften, z. B. dickflüssige, zähe Beschaffenheit beim Ausgießen, Schaumbildung beim Schütteln, öfters auch Opaleszenz oder die als Tyndalleffekt bekannte Trübung bei seitlicher Belichtung. Beim Eindunsten findet keine Trennung in gesättigte Lösung und Kristalle statt, die Flüssigkeit wird als Ganzes zäher, und zuletzt hinterbleibt das Kolloid als hornartiger oder glasiger Rückstand. Da am Leim (auf Griechisch κόλλα) dieses Verhalten allgemein bekannt ist, wählte Graham die Bezeichnung kolloid, d. h. leimartig. Allerdings kann in manchen Fällen das gelöste Kolloid: Sol genannt, sich von der Flüssigkeit scheiden, wie z. B. das Eiweiß beim Gerinnen oder die Seife beim Aussalzen, aber diese Fällungen sind zunächst stets amorph, wenn auch bisweilen sich der Übergang in Kristalle allmählich vollzieht, z. B. bei einigen Eiweißarten.

Tiefer in das Wesen des Unterschiedes beider Gruppen können wir mit Hilfe der schon in der Einleitung und beim Wasser gekennzeichneten physikalischen Methoden eindringen. Während Kristalloide den Gefrierpunkt der Lösung herabdrücken und den Siedepunkt erhöhen, indem sie osmotischen Druck erzeugen und infolgedessen auch merklich schnell diffundieren, zeigen die Lösungen von Kolloiden diese Wirkungen in kaum nachweisbarem Grade. In diesem Sinne kann man auch zwischen echten Lösungen (Kristalloide) und Scheinlösungen (Kolloide) unterscheiden. Für letztere gilt auch die Bezeichnung Sol, von solutio = Lösung. Berechnet man aus den Änderungen, die das Wasser in seinen physikalischen Werten (Gefrierpunkt, Dampfdruck usw.) durch den gelösten Stoff erfährt, dessen Molekulargewicht, so findet man für Kristalloide Zahlen, die mit den chemischen Molekülen übereinstimmen oder noch kleiner sind als diese (Dissoziation, s. S. 66: osmotischer Druck und Molekulargröße), während für Kolloide Molekulargewichte von 2000 bis 100 000 folgen.

Der Aufteilungsgrad (Dispersitätsgrad) der Kristalloide in Lösungen ist demnach von höherer Ordnung als der von Kolloiden. Die Größen-

ordnung der chemischen Moleküle, wie sie die Kristalloide bilden, liegt zwischen 10^{-8} bis 10^{-7} cm, die der Kolloide zwischen 10^{-6} bis 10^{-4} cm Durchmesser ¹⁾.

Gegen Teilchen von dieser Größe sind gewöhnliche Papierfilter meist durchlässig, sofern nicht Adsorption stattfindet, weil die Porenweite größer ist als 10^{-5} cm Durchmesser. Verklebt man aber diese Poren durch Kolloidium (Ultrafilter) oder durch Amyloid (gehartete Filter), so kann man die Kolloide auf dem Filter zurückhalten, während das Wasser und die Kristalloide durchlaufen. Eine Membran aus Ferrocyankupfer auf porosem Ton läßt aber auch die Kristalloide vom Wasser scheiden (siehe unter osmotischem Druck bei Wasser als Lösungsmittel).

Bei einer Dispersität der Materie von 10^{-4} cm an ist die Oberfläche im Verhältnis zum Gewicht der Teilchen schon so bedeutend entwickelt, daß die vom Lösungsmittel ausgehenden Restaffinitäten (siehe bei Wasser als Lösungsmittel) zumindest ein langer wahrendes Schweben in der Flüssigkeit, entgegen der sedimentierenden Wirkung der Schwerkraft, bewirken können und so Suspensionen zustande kommen.

Ein Würfel von 1 cm Seitenlänge hat eine Oberfläche von 6 cm^2 , teilt man ihn aber so lange, daß die Seitenlänge der einzelnen Teilchen 10^{-3} cm beträgt, so bieten diese insgesamt eine Oberfläche von 6000 cm^2 , bei weiterer Teilung bis zu 10^{-6} cm wird die Gesamtoberfläche = 600 m^2 ; bei 10^{-7} cm Seitenlänge = 6000 m^2 usw.

Mit der Oberflächenentfaltung der Materie wächst ihre adsorbierende Kraft ähnlich, wie wir dies bei poröser Kohle schon erörtert haben, zumal gegen elektrisch geladene Teilchen, wie sie als Ionen auch im reinen Wasser vorhanden sind. Hier zeigt sich nun eine ziemlich scharfe Sonderung der Suspensoide bzw. Kolloide, indem die eine Gruppe, wie z. B. die meisten Hydroxyde der Metalle, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Zn}(\text{OH})_2$, $\text{Zr}(\text{OH})_4$, positive Ionen, zumal das Wasserstoffion, adsorbieren, während andere, wie z. B. die kolloiden Elemente Pt, Au, Ag, Hg, Se, S, sowie die Sulfide und die Kieselsäure negative Ionen, insbesondere das Hydroxylion aufnehmen. Infolgedessen wandern solche Kolloide im elektrischen Feld jeweils an die entgegengesetzt geladene Elektrode, wenn auch weit langsamer als die Ionen selbst, weil die Dimensionen der Kolloide viel größer und die auf der Masseneinheit sitzenden Ladungen weit geringer sind als bei den Ionen.

Die elektrische Ladung infolge von Ionenadsorption erhöht nun die Beständigkeit der schwebenden Teilchen, indem sie das Zusammenhaften zu größeren, leichter ausfallenden Aggregaten durch elektrostatische Abstoßung hindert und indem sie auf das als Dielektrikum fungierende Wasser bindend wirkt.

Neutralisiert man diese Ladungen z. B. an der entgegengesetzten Elektrode oder durch Zugabe von geeigneten Ionen entgegengesetzten Vorzeichens, wie besonders von Säuren (H^+ -Ion) oder Alkalien (OH^- -Ion),

¹⁾ Unter dem Ultramikroskop von Zsigmondy und Siedentopf kann man Goldteilchen von $5 \cdot 10^{-6}$ cm Durchmesser noch an den Beugungserscheinungen wahrnehmen.

oder durch Zusammenbringen zweier entgegengesetzter Kolloide, wie z. B. Zirkonhydroxyd und Goldkolloid, so werden die Kolloide zunächst ausgeflockt (W. Biltz), sofern sie nicht imstande sind auch die entgegengesetzten Ionen zu adsorbieren (amphotere Kolloide), wie die meisten Metallhydroxyde. Wenn der Dispersitätsgrad im Verein mit adsorbierter Ladung den Zustand der Scheinlösung bedingt, ohne daß die Teilchen hierzu Wasser in ihren inneren Bestand aufnehmen müssen, so spricht man von Suspensionskolloiden oder Suspensoiden. Diese sedimentieren zum Unterschied von den bloßen Suspensionen nicht freiwillig, sind aber gegen Elektrolytzusätze nach dem Vorausgehenden meist sehr empfindlich. Typische Vertreter hierfür sind die Kolloide von S, Se, Te, C sowie von Au, Ag, Hg.

Meist viel beständiger sind die Scheinlösungen solcher Stoffe, die vermöge ihrer chemischen Natur die Moleküle des Wassers selbst in ihre Struktur aufnehmen, denn hierdurch werden diese Gebilde naturgemäß dem Wasser in dem Maße ähnlicher, je mehr sich dieses an ihrer Konstitution beteiligt, und mit zunehmender Annäherung an die physikalischen Konstanten des Wassers, zumal an die Oberflächenspannung, schwinden die zur Absonderung treibenden Kräfte.

Solche Hydratkolloide, vielfach auch Emulsionskolloide oder Emulsoide genannt, bedürfen jedenfalls in weit geringerem Grade als die Suspensioide der Ionenadsorption, um gelöst zu bleiben, und sind deshalb viel weniger empfindlich gegen Elektrolytzusätze. Sie können auch noch bei Teilchengrößen von mehr als 10^{-4} cm in der Lösung verharren, wie z. B. das Glykogen, dessen Moleküle (sofern man diesen Ausdruck hier noch gebrauchen will) größer als 140 000 Wasserstoffeinheiten gefunden wurden.

Gegen Temperaturerhöhung oder gegen das Gefrieren sind aber die Hydratkolloide meist unbeständig, weil hierdurch Wasser aus ihrem Bestand genommen wird und damit die Trennung der Oberflächen von gelöstem Stoff und Flüssigkeit sich einstellt.

Bleibt der Wasseraustritt in mäßigen Grenzen, so kann die Abscheidung einen Mischcharakter zwischen festem und flüssigem Aggregatzustand zeigen, ein Gel (von Gelatine abgeleitet) bilden, das meist durchsichtig oder durchscheinend auftritt und eine im Vergleich zu festen Stoffen nur geringe Formbeständigkeit besitzt.

Vertreter dieser Klasse sowohl im Sol- als auch im Gelzustande sind zumal die im Pflanzen- und Tierkörper wichtigsten Bestandteile, wie die Eiweißarten, die Stärke, die leimgebenden Stoffe, Gummi, ferner die weder ausgeprägt sauren noch alkalischen Hydroxyde der Metalle und insbesondere die Kieselsäure, die wir sogleich näher kennenlernen werden.

Hinsichtlich der Fähigkeit, aus der abgeschiedenen Form durch Zugabe von Wasser wieder in Lösung zu gehen oder ungelöst zu bleiben, unterscheidet man noch reversible (umkehrbare) und nicht reversible Kolloide. Bei manchen Hydratkolloiden erfolgt der Übergang vom Gel

zum Sol ganz allmählich unter Quellung, wie man dies an vielen Pflanzenschleimen beobachten kann

Zwar kommt dem Wasser nicht nur zur Bildung von echten Lösungen, sondern auch von Schein-(kolloiden)Lösungen eine vor anderen Flüssigkeiten ausgezeichnete Fähigkeit zu, doch können auch andere flüssige und feste Stoffe (z. B. Glas) bisweilen an seine Stelle treten. Insbesondere sind hier die Alkohole, Ather, Ester, Ketone, Phenole zu erwähnen, sämtlich gleich dem Wasser sauerstoffhaltige Verbindungen, so daß es scheint, als sei der Sauerstoff besonders wirksam für das Lösungsvermögen von Flüssigkeiten und festen Stoffen gegenüber der großen Mehrzahl lösbarer Körper.

Zum näheren Studium der Kolloide muß auf die Werke von Wo. Ostwald, Zsigmondy, Bechhold und Lottermoser verwiesen werden.

Wasserhaltiges Siliciumdioxyd.

Setzt man zur Wasserglaslösung eine verdünnte Säure oder leitet man Kohlendioxyd ein, so wird das Alkali gebunden, und das Kieselkolloid geht aus der Lösung (Sol) in das durchscheinend gallertartige Gel über. Dieses stellt kein bestimmtes chemisches Individuum vor, weshalb auch bestimmte Formeln, wie $\text{Si}(\text{OH})_4$, nicht statthaft sind, sondern enthält zunächst mehr als 95 Proz. Wasser adsorbiert, das beim Trocknen ganz allmählich ohne sprungweise Änderung des Dampfdruckes austritt. Nach wiederholtem Abdampfen auf dem Wasserbad hinterbleibt ein weißes, sandiges, abfiltrierbares Pulver von immer noch wasserhaltiger Kieselerde, die sich beim Kochen mit Alkalien, auch schon mit Sodalösung, auflöst.

Mit anderen Salzen, wie z. B. denen der Schwermetalle, gibt die Wasserglaslösung gemischte Fällungen von Kieselgel und den meist gleichfalls gelatinösen Metallhydroxyden, indem das Alkali der Wasserglaslösung durch die Säure des betreffenden Salzes neutralisiert wird.

Derartige gemischte Ausscheidungen nehmen wunderliche Gestalten an, wenn man in einen Glaszylinder zu Wasserglaslösungen vom spez Gew 1,3 bis 1,35 Kriställchen von Kupfer-, Eisen-, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Zink- oder Urannitrat (alle zweckmäßig im Gemenge mit Ammoniumnitrat) bringt. Diese fallen zunächst zu Boden, dann wachsen aus ihnen schlauch- bis haarförmige, oft gabelig verästelte Austreibungen hervor, die sich immer weiter nach oben ausdehnen und einer unterseeischen Vegetation oft tauschend ähnlich sehen. Der dieses Wachstum treibende Vorgang ist folgender: Zunächst bildet sich, wie sonst bei der eben besprochenen Fällung, um den Kristall herum eine Zelle aus Kiesel- und Metallhydroxydgel. Die hierin eingeschlossene Nitratlösung zieht durch die Zellwand Wasser an, kann aber selbst durch das Gel nur in beschränktem Maße nach außen diffundieren. Infolgedessen wächst der Druck innerhalb der Zelle, und die Wände werden ausgedehnt. Der Unterschied des osmotischen Druckes innerhalb der Zelle gegen den äußeren ist die treibende Kraft dieses pflanzenähnlichen Wachstums. Daß diese Ausdehnung vorzugsweise in einer Richtung nach oben hin erfolgt, hat seinen Grund in der Ansammlung einer Luft- und Kohlensäureblase (die Wasserglaslösung enthält stets Alkalicarbonat) im oberen Ende der Zelle.

Exsikkatorendeckeln ausspannt, die so gebildeten beiden Kammern nur je halb mit der zu dialysierenden Flüssigkeit bzw. dem Wasser füllt und das Ganze um eine parallel zum Durchmesser in der Membranebene liegende Achse langsam rotieren läßt.

Die Gele der Kieselsäure können durch Salzsäure wie auch durch geringe Mengen von Alkali langsam wieder in Hydrosol umgewandelt (peptisiert) werden, und zwar genügt 1 Tl. Natriumhydroxyd in 10 000 Tln. Wasser, um 200 Tle. amorphe Kieselsäure (in trockenem Zustande gerechnet) bei 100° in 60 Minuten zu verflüssigen. Durch Dialyse läßt sich dieses Alkali größtenteils wieder entfernen, ohne das Hydrosol zu fällen.

Sowohl künstliches Kieselsäuregel als auch die in der Natur vorkommende wasserhaltige Kieselsäure zeigen unter dem Mikroskop eine waben- und zellenförmige Struktur, besonders deutlich in gewissen Stadien des Austrocknens. Das in den Zellenhöhlräumen enthaltene Wasser ist schwach, das in der Zellensubstanz enthaltene aber stärker gebunden, weshalb das erstere auch schon bei relativ höherer Konzentration des Wasserdampfes der Umgebung abgegeben werden kann als das letztere. Wird das Gel entwässert, so tritt der Umschlagspunkt ein, sobald an Stelle des aus den Zellenhöhlräumen verdampfenden Wassers Luft getreten ist. Dies macht sich an einer weißen Trübung des Gels kenntlich. Gibt man dann Wasser zu, so entweicht die Luft wieder; aber wenn man das Gel höheren Dampfdrücken aussetzt, so wird nicht dieselbe Menge Wasser wieder aufgenommen, die bei der Entwässerung diesem Dampfdruck entsprach, vielmehr bleibt das Gel gegenüber seinem früheren Wassergehalt bei einem bestimmten Dampfdruck stets im Rückstand; es tritt die Erscheinung der Hysteresis auf, das Absorptionsvermögen hat abgenommen infolge der Schrumpfung der Zellwände. Durch die oben angegebene Wirkung verdünnter Alkalilösungen wird aber diese Einschrumpfung der Zellwände allmählich wieder behoben, die Quellung schreitet fort, bis schließlich so viel Wasser aufgenommen ist, daß der Unterschied des wasserhaltigen Gebildes gegen das umgebende Wasser nur sehr gering ist. Dann verschwindet der Oberflächenunterschied, die Oberflächenabgrenzung gegenüber dem Wasser tritt ganz zurück, und der Stoff verteilt sich, mischt sich mit dem Wasser.

In derselben Weise haben wir uns den Übergang vom Sol zum Gel bzw. vom Gel zum Sol auch bei anderen wasserreichen Kolloiden vorzustellen, und es fragt sich nur noch, ob diese Fähigkeit, Kolloide zu bilden, mit der chemischen Natur der Grundsubstanz zusammenhängt und wie wir uns die Beteiligung des Siliciumdioxys näher vorzustellen haben.

Es wurde gleich anfangs beim Siliciumdioxid mitgeteilt, daß dieses im Gegensatz zum Kohlendioxid nicht einfache Moleküle bildet, sondern nur als hochpolymeres Gebilde $(\text{SiO}_2)_n$ beständig ist. Die neuere Strukturerecherche des Quarzes mit Hilfe der von Laueschen Röntgenstrahlenbilder beweist die Richtigkeit dieser Annahme.

Wie nun die Einzelteile des polymeren Siliciumdioxys, die wir mit dem Ausdruck Monosiliciumdioxid benennen wollen, sich mit großer Kraft zum Polysiliciumdioxid aneinanderlagern, so können sie dies auch gegenüber den Wassermolekülen, weil in beiden Fällen der Sauerstoff die Verketten bewirkt. Bei der Entstehung von Kieselol oder Kieselgel sind für diese Wasseranlagerung die Bedingungen gegeben, indem aus den verhältnismäßig einfachen Molekülen des Wasserglases oder aus dem sicher einfachen molekularen Siliciumchlorid, SiCl_4 , bei der Hydrolyse die Wassermoleküle in großer Menge sich dem zuerst auftretenden Monosiliciumdioxid bieten und dessen Polymerisation zu Polysiliciumdioxid wehren. Verdunstet das Wasser, so rücken die Teilchen des Monosiliciumdioxys näher aneinander und bilden

Exsikkatorendeckeln ausspannt, die so gebildeten beiden Kammern nur je halb mit der zu dialysierenden Flüssigkeit bzw. dem Wasser füllt und das Ganze um eine parallel zum Durchmesser in der Membranebene liegende Achse langsam rotieren läßt.

Die Gele der Kieselsäure können durch Salzsäure wie auch durch geringe Mengen von Alkali langsam wieder in Hydrosol umgewandelt (peptisiert) werden, und zwar genügt 1 Tl. Natriumhydroxyd in 10 000 Tln. Wasser, um 200 Tle. amorphe Kieselsäure (in trockenem Zustande gerechnet) bei 100° in 60 Minuten zu verflüssigen. Durch Dialyse läßt sich dieses Alkali größtenteils wieder entfernen, ohne das Hydrosol zu fallen.

Sowohl kunstliches Kieselsäuregel als auch die in der Natur vorkommende wasserhaltige Kieselsäure zeigen unter dem Mikroskop eine waben- und zellenförmige Struktur, besonders deutlich in gewissen Stadien des Austrocknens. Das in den Zellenhöhlräumen enthaltene Wasser ist schwach, das in der Zellensubstanz enthaltene aber starker gebunden, weshalb das erstere auch schon bei relativ höherer Konzentration des Wasserdampfes der Umgebung abgegeben werden kann als das letztere. Wird das Gel entwässert, so tritt der Umschlagspunkt ein, sobald an Stelle des aus den Zellenhöhlräumen verdampfenden Wassers Luft getreten ist. Dies macht sich an einer weißen Trübung des Gels kenntlich. Gibt man dann Wasser zu, so entweicht die Luft wieder, aber wenn man das Gel höheren Dampfdrücken aussetzt, so wird nicht dieselbe Menge Wasser wieder aufgenommen, die bei der Entwässerung diesem Dampfdruck entsprach, vielmehr bleibt das Gel gegenüber seinem früheren Wassergehalt bei einem bestimmten Dampfdruck stets im Rückstand, es tritt die Erscheinung der Hysteresis auf, das Absorptionsvermögen hat abgenommen infolge der Schrumpfung der Zellwände. Durch die oben angegebene Wirkung verdünnter Alkalilösungen wird aber diese Einschrumpfung der Zellwände allmählich wieder behoben, die Quellung schreitet fort, bis schließlich so viel Wasser aufgenommen ist, daß der Unterschied des wasserhaltigen Gebildes gegen das umgebende Wasser nur sehr gering ist. Dann verschwindet der Oberflächenunterschied, die Oberflächenabgrenzung gegenüber dem Wasser tritt ganz zurück, und der Stoff verteilt sich, mischt sich mit dem Wasser.

In derselben Weise haben wir uns den Übergang vom Sol zum Gel bzw. vom Gel zum Sol auch bei anderen wasserreichen Kolloiden vorzustellen, und es fragt sich nur noch, ob diese Fähigkeit, Kolloide zu bilden, mit der chemischen Natur der Grundsubstanz zusammenhängt und wie wir uns die Beteiligung des Siliciumdioxids nahe vorzustellen haben.

Es wurde gleich anfangs beim Siliciumdioxid mitgeteilt, daß dieses im Gegensatz zum Kohlendioxid nicht einfache Moleküle bildet, sondern nur als hochpolymeres Gebilde $(\text{SiO}_2)_n$ beständig ist. Die neuere Strukturereforschung des Quarzes mit Hilfe der von Laueschen Röntgenstrahlenbilder beweist die Richtigkeit dieser Annahme.

Wie nun die Einzelteile des polymeren Siliciumdioxids, die wir mit dem Ausdruck Monosiliciumdioxid benennen wollen, sich mit großer Kraft zum Polysiliciumdioxid aneinanderlagern, so können sie dies auch gegenüber den Wassermolekülen, weil in beiden Fällen der Sauerstoff die Verkettung bewirkt. Bei der Entstehung von Kieselsohl oder Kieselgel sind für diese Wasseranlagerung die Bedingungen gegeben, indem aus den verhältnismäßig einfachen Molekülen des Wasserglases oder aus dem sicher einfachen molekularen Siliciumchlorid, SiCl_4 , bei der Hydrolyse die Wassermoleküle in großer Menge sich dem zuerst auftretenden Monosiliciumdioxid bieten und dessen Polymerisation zu Polysiliciumdioxid wehren. Verdunstet das Wasser, so rücken die Teilchen des Monosiliciumdioxids nahe aneinander und bilden

endlich über die verschiedenen Opalarten hinweg den Quarz. Da in diesem der Zusammenhalt sehr fest ist, findet eine rückläufige Vereinigung mit dem Wasser nicht ohne weiteres statt, sondern es bedarf hierzu der Wirkung von verdünnten Alkalilösungen oder der zersetzenden Kraft höherer Temperaturen von 200° und mehr, in Gegenwart von Wasser.

Praktische Bedeutung hat die gelatinöse Kieselsäure als Boden für Bakterienkulturen, sowie insbesondere als Träger der Elektrolytflüssigkeit in den sogenannten Trockenelementen.

Getrocknete Kieselsäuregele sind infolge ihrer wabenförmigen Struktur sehr porös und können für 1 g eine innere Oberfläche von etwa 450 m^2 haben. Deshalb dienen sie neuerdings als vorzügliche Adsorptionsmittel für Dämpfe, Gase, gelöste Stoffe usw. Unter den Namen Silit, Osmosil und Silica Gel finden sich solche Präparate im Handel. Zur Darstellung des letzteren mischt man molekulare Mengen von Natriumsilikatlösung und verdünnter Schwefelsäure, worauf sich nach einigen Stunden eine Gallerte (Gel) bildet, die ausgewaschen und dann durch Erhitzen getrocknet wird. Hiermit kann man z. B. aus armen Röstgasen mit nur 1 bis 4 Vol.-Proz. SO_2 dieses nahezu vollständig adsorbieren und durch Abtreiben des adsorbierten Gases bei höherer Temperatur fast reines SO_2 freimachen.

Siliciumdisulfid, SiS_2 , wird durch Zusammenschmelzen von amorphem Silicium mit der dreifachen Menge Schwefel im Hessischen Tiegel bei Rotglut erhalten. Zur Reinigung sublimiert man das Rohprodukt bei vermindertem Druck: farblose, seidenglänzende Nadeln, die sich an feuchter Luft in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zersetzen. Verbrennt beim Erhitzen an der Luft langsam zu SiO_2 und SO_2 .

Siliciumnitride entstehen beim Erhitzen von Silicium in Stickstoff auf Weißglut, besonders in Gegenwart von Kohle oder Cyangas, wobei zuerst ein kohlenstoffhaltiges Produkt, $\text{Si}_2\text{C}_2\text{N}$, entsteht, das dann allmählich in ein weißes Nitrid, vermutlich Si_3N_4 , übergeht. Wasser spaltet dieses Nitrid langsam in Kieselsäure und Ammoniak.

Siliciumstickstoffhydrid, $\text{Si}(\text{N})\text{H}$, erhielten O. Ruff und Geisel aus Siliciumchloroform und Ammoniak. Wird durch Wasser unter Wasserstoffentwicklung in Ammoniak und Kieselsäure zersetzt.

Siliciumtetrachlorid, SiCl_4 ,

Siedepunkt $+ 56,9^{\circ}$ und Schmelzpunkt $- 69^{\circ}$, spezifisches Gewicht 1,52 bei 0° .

Zur Darstellung glühte man früher ein Gemenge von Kieselerde mit Kohle im Chlorstrom, wobei die vereinte Wirkung von Kohle und Chlor die Zersetzung des Siliciumdioxids schon bei Rotglut erreichen läßt. Gegenwärtig geht man vom freien Silicium oder nach G. Martin vom technischen 50proz. Ferrosilicium aus. Dieses liefert im Chlorstrom bei 180 bis 200° aus 50 kg eine Ausbeute an SiCl_4 von 54 kg, an Si_2Cl_6 von 3 kg, an Si_3Cl_8 von 200 g.

Atomgewicht des Siliciums. Vom Siliciumtetrachlorid, Siedep. $56,9^{\circ}$, wiegt 1 Liter Dampf bei 0° und 760 mm Druck 7,7154 g. Da 1 Liter Wasserstoff unter denselben Bedingungen 0,08985 g wiegt, ist der

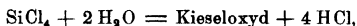
Dampf des Siliciumchlorids $7,7154 \cdot 0,09 = 85,7$ mal so schwer wie das gleiche Volumen Wasserstoff.

Hieraus folgt (siehe die nähere Ableitung unter Ammoniak) das Molekulargewicht des Siliciumchlorids zu $2 \times 85,7 = 171,4$.

Aus der Analyse finden wir, daß auf die einem Gewichtsteil Wasserstoff entsprechende Menge Chlor (nämlich 35,5 g) gebunden sind 7,075 Gewichtsteile Silicium; dies ist also das Äquivalentgewicht des Siliciums.

Vergleichen wir nun die Summe von $35,5 + 7,075 = 42,575$ mit dem oben ermittelten Molekulargewicht 171,4, so finden wir, daß dieses recht genau viermal so groß ist. Es sind demnach im Siliciumchloridmolekul nicht 35,5 Tle. Chlor (einem Atom Chlor entsprechend) auf 7,075 Tle. Silicium gebunden, sondern $4 \times 35,5$ Tle. Chlor (entsprechend 4 At. Chlor) auf $4 \times 7,075 = 28,3$ Tle. Silicium gebunden. Diese Menge Silicium läßt sich nun erfahrungsgemäß nicht mehr weiter teilen, denn auch bei erhöhter Temperatur liefert dieses Siliciumchlorid keine einfacheren Moleküle; das Molekulargewicht von rund = 171 bleibt trotz erhöhter Temperatur und damit gebotener Dissoziationsmöglichkeit erhalten. Da 4 At. Chlor im Siliciumchloridmolekul vorhanden sind, kann die Unteilbarkeit des Molekuls nicht vom Chlor herrühren, sondern nur von der Unteilbarkeit der Menge = 28,3 Silicium. Dieses unteilbare Quantum ist demgemäß das Atomgewicht des Siliciums, und die Formel für das Chlorid ist $\text{Si} \equiv \text{Cl}_4$ mit vierwertigem Silicium.

Für Kieselsäure läßt sich das Molekulargewicht und auch die Formel nicht direkt ermitteln, aber wir können vom Siliciumchlorid einen Schluß auf das Siliciumdioxid ziehen, indem wir die Umsetzung mit Wasser berücksichtigen. Diese verläuft nach schließlichem Eindampfen und Glühen gemäß der Gleichung:



worin sowohl die Menge des verbrauchten Siliciumchlorids und Wassers, als auch die Menge des entstandenen Chlorwasserstoffs direkt bestimmbar ist. Da erwiesenermaßen bei diesem Umsatz ohne Wasserstoff- oder Sauerstoff- bzw. Chlorentwicklung aus $2 \text{H}_2\text{O}$ -Molekülen 4 HCl entstehen, müssen die zwei Sauerstoffatome aus den $2 \text{H}_2\text{O}$ -Molekülen am Silicium gebunden worden sein, und für das anfangs fragliche Kieseloxyd folgt die Formel SiO_2 , wobei aber nicht dessen Molekulargewicht, sondern nur seine Zusammensetzung wirklich bestimmt wurde (s. weiter oben bei Quarz).

Wenn wir für festes Siliciumdioxid SiO_2 schreiben, so bringen wir damit nicht das physikalische Molekulargewicht, sondern nur die analytisch ermittelte Zusammensetzung zum Ausdruck, was für die rechnerische Ableitung seiner Umsetzungen vollkommen genügt. Einer solchen einfachen Schreibweise bedient man sich auch sonst bei festen Stoffen.

Die Einwirkung von Siliciumtetrachlorid auf Wasser ist sehr heftig und führt bei äußerer Kühlung zunächst zu gallertartiger Kieselsäure. Laßt man aber das Wasser als Dampf bei heller Rotglut Zutreten, so

entsteht kristallisiertes Siliciumdioxyd, das sich mit etwa anwesenden Oxyden zu gut kristallisierten Silikaten vereinigt.

Außer der eben erwähnten Fähigkeit, sich energisch mit Wasser umzusetzen, wirkt das Siliciumchlorid auch auf andere Sauerstoffverbindungen ein. So wird Essigsäure in Acetylchlorid, Nitrit in Nitrosylchlorid, SO_3 in Pyrosulfurylchlorid, P_2O_5 in Phosphoroxylchlorid übergeführt.

Mit Schwefelwasserstoff entstehen SiCl_3S , SiCl_3SH , mit Ammoniak das sehr beständige, feste $\text{Si}(\text{NH}_3)_2\text{NH}$.

Alkalimetalle wirken bei gewöhnlicher Temperatur und auch bei 2000° nicht ein. Bei Rotglut erfolgt heftige Reaktion, wobei amorphes Silicium entsteht.

Das Disiliciumhexachlorid, Si_2Cl_6 , Darstellung siehe weiter oben, zerfällt gegen 1000° nahezu vollständig in Silicium und Siliciumtetrachlorid. Mit Wasser entsteht die sogenannte Silicooxalsäure, $\text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2$, die aber keine Salze liefert, sondern in wässrigen Alkalilösungen unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure übergeht. Auch beim Erhitzen des vakuumtrockenen Pulvers erfolgt diese Spaltung unter Funkensprühen und Verpuffung. Noch empfindlicher ist die aus dem Trisiliciumoktochlorid, Si_3Cl_8 , und Wasserdampf in der Kälte entstehende Silicomesoxalsäure, $\text{Si}_3\text{O}_6\text{H}_4$, die schon bei Berührung mit einem feuchten Tuch unter Funkensprühen im selben Sinne zerfällt.

Dieses Verhalten zeigt deutlich, daß die für den Kohlenstoff so charakteristische Fähigkeit, kettenförmige Gebilde, in denen eine fast unbegrenzte Zahl von Kohlenstoffatomen aneinander gebunden ist, zu geben, beim Silicium nur zwangsweise und nur in sehr beschränktem Maße sich äußert (s. auch weiter unten bei Siliciumwasserstoff).

Das Siliciumchloroform, SiHCl_3 , spez. Gew. 1,35, Siedep. $31,8^\circ$, Schmelzp. -134° , wird dargestellt durch Erhitzen von Silicium im trockenen Chlorwasserstoffstrom bei Temperaturen unterhalb der Glühhitze. Am besten eignet sich hierfür das nach Gattermann aus Magnesium und Siliciumdioxyd erhaltene Produkt, wenn man mittels Salzsäure das Magnesiumoxyd entfernt hat.

Auch durch Überleiten von Salzsäuregas über Ferrosilicium oder über Kupfersilicid entsteht das Siliciumchloroform, und zwar bis zu 80 Proz. neben dem Tetrachlorid.

Bei starker Glut spaltet sich das Siliciumchloroform nach der Wechselgleichung: $4\text{SiHCl}_3 \rightleftharpoons 3\text{SiCl}_4 + 2\text{H}_2 + \text{Si}$, verbrennt an der Luft schon nach Berührung mit einem heißen Glasstab mit grünlicher Flamme zu SiO_2 und HCl neben Cl_2 , raucht an feuchter Luft stark und bildet mit eiskaltem Wasser das Dioxodisiloxan, $[\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O}$, einen weißen, voluminösen Körper, der oberhalb 800° in Siliciumdioxyd, Wasser, braunes Silicium und Siliciumwasserstoff zerfällt. An der Luft erhitzt, verglimmt es mit phosphoreszierendem Licht, im Sauerstoffstrom verbrennt es mit glänzender Lichterscheinung. Wässrige Laugen entwickeln Wasserstoff. Mit absolutem Alkohol gibt das Siliciumchloroform einen Ester: $\text{SiH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$.

Mit trockenem NH_3 entsteht das feste, farblose $[\text{SiH}(\text{NH})]_2\text{NH}$, das bei 150° in das nicht flüchtige SiHN und NH_3 zerfällt und mit HCl das SiHCl_3 zurückbildet (A. Stock).

Gegen Metalle, selbst gegen Natrium, ist das Siliciumchloroform auffallend beständig.

Siliciumfluorid, SiF_4 ,

Sublimationspunkt -90° bei 760 mm Druck, Siedepunkt -75° bei 941 mm Druck, Schmelzpunkt -77° bei 2 Atmosphären Druck.

Zur Darstellung erhitzt man Quarzpulver mit Fluorcalcium und Schwefelsäure: $\text{SiO}_2 + 2\text{H}_2\text{F}_2 = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ist hierbei Quarzpulver im Überschuß vorhanden, so entsteht quantitativ SiF_4 , dessen Menge

man aus der über Quecksilber im Fluorometer abgelesenen Volumenzunahme des Gases erfährt. Hieraus schließt man dann auf die Menge des vorhanden gewesenen Fluors zurück. Fluorbestimmung in Mineralien, Knochen, Zahnschmelz.

Sehr reines SiF_4 wird aus Bariumsiliciumfluorid durch Erhitzen erhalten.

Zur Trennung von Fluorwasserstoff leitet man das Gas durch eine auf Rotglut erhitzte, mit Glaswolle gefüllte Rohre, verflüssigt den Rest der Flußsäure bei -60° und läßt das Fluorid durch Kühlung mit flüssiger Luft erstarren. Glas wird nicht angegriffen, gebrannter Kalk absorbiert es unter Feuererscheinung, wobei ein Gemenge von Kieselsäure und Fluorcalcium entsteht. Wahrscheinlich sind die Flußspatlager auf diesem Wege gebildet worden. Natrium und Kalium verbrennen leicht in dem Gase zu Fluoriden unter Abscheidung von amorphem Silicium.

Mit Wasser entsteht unter Wärmeentwicklung gallertige Kieselsäure und Flußsäure, die sich aber dann mit dem Fluorid zu Kieselflußsäure verbindet: $3\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 2\text{SiF}_6\text{H}_2$.

Da Siliciumfluorid bei metallurgischen Prozessen, sofern Flußspat oder Kryolith Verwendung finden, vielfach entsteht, ist dieser Vorgang zugleich die technische Darstellungsweise von Kieselflußsäure.

Kieselflußsäure.

Die Siliciumfluorwasserstoffsäure, Kieselflußsäure, SiF_6H_2 , entsteht immer bei der Einwirkung wasseriger Flußsäure auf Kieselsäure, während Silikate die entsprechenden Salze der Kieselflußsäure geben.

Die wasserfreie Verbindung ist nicht bekannt; beim Verdampfen tritt jedenfalls sehr weitgehender Zerfall in SiF_4 und H_2F_2 ein (E. Baur). Die wasserige Lösung enthält keine merklichen Mengen freier Flußsäure, und die Auflösung von Kieselsäure erfolgt quantitativ nach der Gleichung $\text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{F}_2 = \text{SiF}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$.

Aus verdünnten Lösungen entstehen beim Eindampfen konzentriertere, doch geht von etwa 13,3 Proz. an mehr Siliciumfluorid als Flußsäure flüchtig, so daß sich die zurückbleibende Lösung an Flußsäure anreichert und deshalb Glasätzt. Verdünnte wasserige Lösungen können bei gewöhnlicher Temperatur in Glasgefäßen aufbewahrt werden, erst nach langer Zeit wird etwas Alkali und Kalk gelöst.

Nach ihrem elektrischen Leitvermögen ist die Kieselflußsäure eine starke Säure; von den Salzen sind das Cäsium-, Rubidium-, Kalium-, Natrium- und Bariumsalz schwer löslich, weshalb man vielfach die Kieselflußsäure dazu gebraucht, um z. B. Überchlorsäure oder Wasserstoffperoxyd aus dem Kaliumperchlorat bzw. dem Bariumperoxyd frei zu machen. Sehr leicht werden die Fluorsilikate durch Alkalien oder Alkalicarbonate, auch durch Ammoniak, zersetzt, wobei neben gallertiger Kieselsäure die Fluoride entstehen. Beim Glühen zerfallen die Fluorsilikate unter Verdampfung von Siliciumfluorid, beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure entweichen Siliciumfluorid und Fluß-

säure, während Sulfate hinterbleiben. Hierauf beruht die Überführung von Silikaten in Sulfate zwecks Analyse.

An der Fällung von Kaliumchloridlösung mit Kieselflußsäure beobachtet man unter der Flüssigkeit ein sehr eigentümliches, opalisierendes Farbenspiel von Gelb nach Blau.

Löslichkeit einiger Salze: BaSiF_6 , 1 Tl. löst sich in 3802 Tln. kalten, in 3731 Tln. Wasser von $17,5^\circ$, in 1175 Tln. kochenden Wassers; K_2SiF_6 , 1 Tl. löst sich in 833 Tln. Wasser bei $17,5^\circ$, in 104 Tln. bei 100° ; Na_2SiF_6 , 1 Tl. löst sich in 153 Tln. Wasser bei $17,5^\circ$, in 40,66 Tln. bei 100° .

Die Kieselflußsäure, wie auch ihre Salze, wirkt schon in sehr geringen Mengen gährungshemmend und dient zum Konservieren von Dextrin, sowie unter dem Namen Montanin als Antiseptikum gegen Pilzwucherungen an Tapeten und Hölzern von Wohnräumen. Zum Vertilgen von Schaben, Mäusen usw. dient Kieselfluornatrium.

Siliciumfluoroform, SiHF_3 , vom Siedep. — 80° und dem Schmelzp. — 110° , wurde von Ruff und Albert aus Siliciumchloroform und Zinn- oder Titanfluorid erhalten. Zerfällt beim Erhitzen in Wasserstoff, Siliciumfluorid und Silicium. Es ist brennbar und bildet mit Luft ein explosives Gemenge, das unter starker Detonation mit bläulicher Flamme zu SiO_2 verbrennt. Wasser zersetzt in Kieselsäure, Flußsäure und Wasserstoff.

Verbindungen von Silicium mit Wasserstoff.

Auf die Beschreibung der Bromide und Jodide des Siliciums kann hier verzichtet werden, weil sie zur Charakteristik dieses Elementes wenig beitragen. Dagegen sind die Siliciumwasserstoffverbindungen, die neuerdings A. Stock genau untersucht hat, sehr interessant, weil sie bei formaler Analogie mit den Kohlenwasserstoffen die Eigenart des Siliciums, die Bindung an Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zu erwirken, besonders augenfällig zeigen.

Brennt man nach Stock ein Gemisch von 1 Tl. Siliciumdioxid (am besten mit einem Gehalt von 0,5 Proz. Alkali) mit 2 Tln. Magnesiumpulver in einem eisernen Tiegel, der außen mit Wasser gekühlt ist, durch Entzündung mit Magnesiumdraht ab, so entsteht unter heller Feuererscheinung intensiv blaues, kristallines Magnesiumsilicid von komplizierter Zusammensetzung. Wirft man dieses in verdünnte Salzsäure, so wird ein Gemisch von Siliciumwasserstoffen entwickelt, die an der Luft sofort Feuer fangen und mit knatterndem Geräusch verbrennen.

Die Gleichung $\text{Mg}_2\text{Si} + 4\text{HCl} = 2\text{MgCl}_2 + \text{SiH}_4$ drückt den Reaktionsverlauf nur sehr unvollkommen aus, da, wie erwähnt, nicht SiH_4 allein, sondern ein Gemisch von Siliciumwasserstoffen mit freiem Wasserstoff entsteht und als Hauptprodukt die Silicooxalsäure als ungelöste, weiße Substanz hinterbleibt.

Beim Zersetzen mit warmer Salzsäure betragen die Ausbeuten aus 84 g Magnesiumsilicid:

1,37 g SiH_4 , von Stock Monosilan genannt;
 1,03 g Si_2H_6 , Disilan;
 0,58 g Si_3H_8 , Trisilan;
 0,32 g Si_4H_{10} , Tetrasilan;
 0,24 g $\text{Si}_5\text{H}_{12} + \text{Si}_6\text{H}_{14}$, Penta- und Hexasilan.

Die Ausbeuten sinken also mit steigendem Molekulargewicht der Verbindungen. Noch deutlicher kommt dies zum Ausdruck, wenn man der Berechnung nicht die Gewichte, sondern die Moleküllzahlen zugrunde legt. Es entstehen dann auf

1 Mol SiH_4	0,15 Mol Si_2H_6
0,39 „ Si_2H_6	0,06 „ Si_4H_{10}

Trennung und Reinigung Das bei der Einwirkung von Magnesiumsilicid auf warme Salzsäure entstehende Gemisch von Wasserstoff und Siliciumwasserstoffen („Bohgas“) wird mit flüssiger Luft abgekühlt. Hierbei kondensieren sich alle Siliciumwasserstoffe bis auf Spuren SiH_4 , während der Wasserstoff entweicht. Das Kondensat wird alsdann der fraktionierten Destillation im Hochvakuum in einem allseitig geschlossenen Apparat unterworfen.

Einzelne Glieder

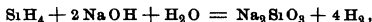
SiH_4 , Monosilan. Darstellung Das rohe Gemisch der Siliciumwasserstoffe wird im Hochvakuum auf -125° erwärmt. Hierbei destilliert in wenigen Minuten reines SiH_4 ab. Aus 100 g Magnesiumsilicid entstehen rund 1100 ccm = 1,6 g SiH_4 . Monosilan ist ein farbloses Gas von schwachem, charakteristisch dumpfem Geruch; in konzentriertem Zustande riecht es widerlich und erzeugt Kopfschmerzen. Bei Zimmertemperatur ist es sehr beständig, erst bei Rotglut zerfällt es in Silicium und Wasserstoff, ebenso bei längerer Einwirkung des elektrischen Funkens.

Kleine Mengen entzünden sich an der Luft meist nicht von selbst, größere Mengen, auch ganz reines SiH_4 , dagegen häufig mit lautem Knall unter Abscheidung brauner Flocken.

Bei tiefer Temperatur und stark verdünntem Sauerstoff wird zuerst H_2 abgespalten und polymeres Prosiloxan, $[\text{SiH}_2(\text{O})]$, dann das Dioxodisiloxan, $[\text{SiH}(\text{O})]_2\text{O}$, gebildet.

Mit Wasser zersetzt sich Monosilan bei Zimmertemperatur langsam nach der Gleichung: $\text{SiH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SiO}_2 + 4\text{H}_2$. Es liefert dabei also das Vierfache seines ursprünglichen Volumens an reinem Wasserstoff.

Mit Laugen reagiert SiH_4 nach der allgemeinen Gleichung



und zwar um so schneller, je konzentrierter sie sind. Auch hierbei bildet es das Vierfache seines Volumens Wasserstoff. Mit trockenem Atznatron entstehen nicht sofort Silikat und Wasserstoff, sondern zunächst Zwischenprodukte, die mit Wasser Wasserstoff entwickeln. Vielleicht liegen in diesen Salze von Unterkieselsäuren, z. B. H_3SiOH vor, analog den Salzen der Unterborsäure, H_3BOH .

Mit trockenem Ammoniak, konzentrierter Schwefelsäure und organischen Flüssigkeiten reagiert SiH_4 im allgemeinen nicht, ist in diesen auch fast unlöslich. Durch vorsichtige Einwirkung von Brom entstehen zunächst Monobromsilan, SiH_3Br , vom Siedep. $+1,9^\circ$, und Dibrommonosilan, SiH_2Br_2 , die sich an der Luft sofort entzünden und mit wenig Wasser das ätherartige Disiloxan, $\text{SiH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{SiH}_3$, vom Siedep. -15° , bzw. das dem Formaldehyd entsprechende, sich schnell polymerisierende Prosiloxan, SiH_2O , geben.

Leichter zugänglich ist diese merkwürdige Verbindung aus dem Dichlorsilan, SiH_2Cl_2 (Schmelzp. -122° , Siedep. $+8,5^\circ$), und sehr verdünntem Wasserdampf nach: $\text{SiH}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SiH}_2\text{O} + 2\text{HCl}$. Das Dichlorsilan erhält A. Stock neben dem Monochlorsilan aus SiH_4 und HCl in Gegenwart von Aluminiumchlorid.

Alle Polymerisationsstufen des Prosiloxans werden durch alkalische Laugen unter Wasserstoffentwicklung in Silikate übergeführt, z. B. $\text{SiH}_2\text{O} + 2\text{NaOH} = \text{SiO}_3\text{Na}_2 + 2\text{H}_2$.

Aus SiH_3Cl und NH_3 entsteht $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ als selbstentzündliche, im übrigen beständige Flüssigkeit (Schmelzp. -106° , Siedep. 52°), die durch Wasser in SiO_2 , NH_3 und H_2 gespalten wird. SiH_3NH_2 und $(\text{SiH}_3)_2\text{NH}$ ließen sich nicht fassen. Letzteres zerfällt zu SiH_4 und SiH_2NH , das auch aus SiH_3Cl und NH_3 entsteht und sich zu kieselensäureähnlichem, unlöslichem $(\text{SiH}_2\text{NH})_x$ polymerisiert.

Si_2H_6 , Disilan. Dichte als Gas: 1 ccm (0° , 760 mm) wiegt 2,85 mg. Dichte bei $21^\circ = 31,7$. Mol.-Gew. 63,8. Dichte als Flüssigkeit bei $-25^\circ = 0,686$. Schmelzp. $-132,5^\circ$. Siedep. bei 760 mm -15° .

Das Disilan wie auch die folgenden Glieder, Trisilan, Si_3H_8 , und Tetrasilan, Si_4H_{10} , zerfallen schon im Tageslicht, verpuffen an der Luft augenblicklich und werden gleich dem Monosilan durch Wasser, schneller durch Alkalilaugen vollkommen zu Kieselsäure und Wasserstoff gespalten.

Si_5H_{12} und Si_6H_{14} , Pentasilan und Hexasilan, sind in dem nach Abtrennung aller niedrigeren Siliciumwasserstoffe bleibenden geringen Rest flüssiger Verbindungen enthalten. Pentasilan hat bei 0° etwa die Tension 1,5 mm, Hexasilan bei Zimmertemperatur etwa 1 mm. Sie zerfallen noch viel schneller als die vorausgehenden in die einfacheren Hydride und in ungesättigte, polymere Hydride, die als nicht flüchtige, gelbe, amorphe Stoffe hinterbleiben.

Vergleicht man diese Siliciumwasserstoffverbindungen mit den Kohlenwasserstoffen Methan, CH_4 , Äthan, C_2H_6 , Propan, C_3H_8 , Butan, C_4H_{10} , Pentan, C_5H_{12} , so fällt zwar die formale Übereinstimmung auf, doch beruht diese nur auf der Vierwertigkeit der beiden Elemente Si und C, und auf der Fähigkeit dieser Atome, Ketten zu bilden.

Während diese Fähigkeit beim Kohlenstoff anscheinend unbegrenzt ist, läßt sie bei den Siliciumwasserstoffen schon sehr merklich nach, sobald auch nur zwei Siliciumatome aneinander gebunden sind, wie dies mit der Zahl der Siliciumatome schnell sinkenden Ausbeuten und die zunehmende Zersetzlichkeit bei verhältnismäßig niederen Temperaturen erweisen.

Auch sonst zeigt sich die Zähigkeit der Kohlenstoffbindungen bei dem Silicium nicht; denn während der Kohlenstoff den Wasserstoff so festhält, daß die Kohlenwasserstoffe auch bei hoher Gliederzahl und selbst bei dem Vorhandensein mehrfacher Lückenbindungen (vgl. Äthylen und Acetylen) erst von 500° an aufwärts an der Luft verbrennen, entflammen die Siliciumwasserstoffe von Monosilan an schon bei gewöhnlicher Temperatur, und selbst der im Wasser gebundene Sauerstoff wird vom Silicium dem Wasserstoff gegenüber so weit bevorzugt, daß das Wasser zersetzt wird. Die hier treibende Kraft ist die ganz überwiegend ausgeprägte Affinität des Siliciums zum Sauerstoff. Das feste starre Siliciumdioxid, die Kieselerde, ist das Endziel, auf welches alle Verbindungen des Siliciums (selbst die Fluorsilikate zerfallen mit Laugen) mit größter Entschiedenheit hinstreben, so daß sie daraus nur unter Aufgebot an anderweitiger Energie durch die Kunst des Chemikers zu meist nur vorübergehendem Dasein hervorgerufen werden können.

Die Polymerisationsfähigkeit steigt bei den Monosilanoxyden mit der Sauerstoffaufnahme und erreicht ihren Höhepunkt bei der Kieselsäure. Auch das Imid $\text{SiH}_2(\text{NH})$ ist in niederer Molekularform unbeständig!

Wie sehr das Silicium negative Liganden bevorzugt, zeigt außer der Reaktionsfähigkeit der Silane gegen Sauerstoff oder Wasser auch die Bildung von Mono- oder Dichlorsilan aus SiH_4 und HCl , sowie der Übergang von $(\text{SiH}_3)_3\text{N}$ in SiH_3Cl oder von SiH_2NH in SiH_2Cl_2 mittels Chlorwasserstoff.

Eine tiefere Analogie zwischen Silicium und Kohlenstoff besteht demnach nicht, und mit Recht sagt Stock, daß keine Aussicht besteht, eine der Kohlenstoffchemie ähnliche Siliciumchemie zu schaffen, wenn es auch gelingt, in den organischen Siliciumverbindungen dieses Element mehrfach an Stelle des Kohlenstoffs einzuführen.

Sehr merkwürdige Siliciumverbindungen sind auch die Produkte der Einwirkung von Salzsäure auf Calciumsilicid, CaSi_2 , die von Wöhler entdeckt und Silicon bzw. Leucon genannt werden. H. Kautsky hat an Stelle dieser Gemische aus CaSi_2 mit überschüssiger sehr verdünnter alkoholischer Salzsäure das weiße, unlösliche, selbstentzündliche Oxydisilun oder Siloxen, $(\text{Si}_2\text{H}_2\text{O})_3$, und aus diesem durch Brom unter Schwefelkohlenstoff das gelbe, kaum lösliche Silicalbromid, $(\text{Si}_2\text{OH})\text{Br}$, dargestellt. Letzteres wird durch Wasser zu dem dunkelroten Silicalhydroxyd, $(\text{Si}_2\text{OH})\text{OH}$, hydrolysiert, das sich als Base erweist und mannigfaltige Salze, wie z. B. auch ein dunkelbraun violettes Sulfit, bildet. Durch Oxydationsmittel wie NO_2H werden diese Stoffe sehr energisch oxydiert, unter alkalischem Wasser wird H_2 entwickelt, und Silikat geht in Lösung.

Das Silicalhydroxyd zeigt sehr starke Chemilumineszenz (siehe bei Phosphor) bei allen Oxydationsvorgängen und leuchtet unter Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen usw., sowie bei tiefen Temperaturen nach Belichtung (Phosphoreszenz).

Germanium, Zeichen Ge,

Atomgewicht 72,5 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4,

Schmelzpunkt in Wasserstoffatmosphäre 958° , während in Luft das mit Oxyd gesättigte Metall bei 916° schmilzt (W. Biltz), spezifisches Gewicht 5,47 bei 20° .

Die Entdeckung dieses Elements von Clemens Winkler bietet ein interessantes Beispiel für den Erfolg zuverlässiger analytischer Arbeit.

Ein auf der Grube Himmelsfürst bei Freiberg in Sachsen gefundenes Mineral wurde von dem Mineralogen Weisbach im Jahre 1885 als neue Spezies erkannt und wegen seines Silbergehalts mit dem Namen Argyrodit belegt.

Clemens Winkler fand bei mehrfach wiederholten Analysen einen Fehlbetrag von 6 bis 7 Proz., wodurch er zur Vermutung gelangte, daß neben Schwefel und Silber ein unbekanntes, der normalen Analyse entgangenes Element vorhanden sein müsse. Nach längerem Suchen gelang es ihm 1886, das Germanium als neues Element zu isolieren, das sich nach seinen Eigenschaften bald als das von Mendelejeff vorhergesagte Eka-silicium erwies.

Mendelejeff hatte auf die Existenz eines solchen Elements auf Grund des von ihm aufgestellten periodischen Systems (siehe allgemeiner

Teil über Metalle) geschlossen und die wesentlichsten Eigenschaften desselben vorhergesagt.

Zur Abscheidung von Germanium bringt man ein Gemenge von 3 Tln. Argyrodit ($4 \text{ Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$), 6 Tln. KNO_3 , 3 Tln. K_2CO_3 allmählich in einen zur Rotglut erhitzten Hessischen Tiegel und erhält dann den Inhalt noch einige Zeit bei heller Rotglut. Nach dem Erkalten trennt man die Schmelze vom metallischen Silber, löst in heißem Wasser und dampft das Filtrat mit Schwefelsäure ab, bis die Salpetersäure vertrieben ist. Hierbei fällt der größte Teil des Germaniums als GeO_2 aus, den Rest schlägt man mittels Schwefelwasserstoff als Sulfid nieder, das, an der Luft geröstet, mit dem Oxyd vereint wird. Aus diesem stellt man das fast unlösliche Fluorosalz, GeF_6K_2 , dar, das nach Trennung von der Mutterlauge mit Ätzkali und Schwefel geschmolzen wird, dann löst man mit gelbem Schwefelammonium und fällt hieraus mit Schwefelsäure das Germanium als Sulfid. Dieses wird mit Schwefelsäure abgeraucht und durch Glühen in reines Dioxyd übergeführt. Das Dioxyd läßt sich durch Glühen mit Kohle oder im Wasserstoffstrom zum Metall reduzieren und dieses durch Schmelzen unter Borax in kompakter Form gewinnen.

Neuerdings wurde bei Tsumeb in Südwestafrika ein sulfidisches Kupfererz mit 6,2 Proz. Germanium gefunden und von Pufahl „Germanit“ genannt.

Als Ausgangsmaterial können auch die Destillationsrückstände der Zinkgewinnung aus Zinkblenden von Missouri und Wisconsin dienen, obgleich letztere nur etwa 0,01 Proz. Germanium enthalten. Man destilliert mit Salzsäure im Chlorstrom und fällt das Destillat mit Schwefelwasserstoff. Aus dem Germaniumsulfid wird durch Rösten das Oxyd und hieraus das gut kristallisierbare GeF_6K_2 dargestellt (L. M. Dennis).

Das Metall, aus dem Oxyd durch Glühen im H_2 -Strom erhalten, ist sehr spröde, grauweiß, kristallisiert regulär, löst sich nicht in Salzsäure, wohl aber in Königswasser. Salpetersäure, desgleichen heiße konzentrierte Schwefelsäure oxydieren zu GeO_2 .

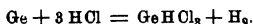
Dieses Dioxyd, GeO_2 , geht leicht in den kolloiden Zustand über, indem es mit Wasser eine beim Erhitzen aufklarende Emulsion gibt, die deutlich sauer reagiert und sich sowohl mit Alkalien als auch mit Säuren verbindet. Es steht somit zwischen Siliciumdioxyd und Zinnidioxyd. Durch Kohlensäure wird aus der alkalischen Lösung das Hydroxyd ausgeschieden.

Germaniumdisulfid, GeS_2 , fällt aus der wässrigen Lösung des Oxyds durch Schwefelwasserstoff als weißes, weiches Pulver, aber nur unvollständig, weil es in Wasser beträchtlich löslich ist. Alkalien sowie Schwefelammonium bilden Sulfosalze, die nur durch großen Überschuß an starken Säuren vollständig zersetzt werden unter Fällung des Sulfids.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrom entsteht das Germaniumsulfür, GeS , in dünnen Tafeln, welche im auffallenden Licht grauschwarze Farbe und metallischen Glanz zeigen und im durchfallenden Licht lebhaft rot durchscheinen. Die Bildung dieses Sulfids als kristalliner Anflug beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff-Wasserstoffstrom gestattet den Nachweis von Germanium in Mineralien.

Germaniumchlorid, GeCl_4 , vom Siedep. $+86^\circ$ und dem spez. Gew. 1,887 bei 18° , entsteht aus dem Metall oder dem Sulfid im Chlorstrom wie auch beim Erhitzen mit Quecksilberchlorid, wenn jede Spur Wasser ausgeschlossen wird. Sinkt in Wasser zu Boden und wird dann langsam hydrolysiert.

Germaniumchloroform, GeHCl_3 , vom Siedep. ungefähr $+72^\circ$, wird erhalten durch Überleiten von HCl -Gas über schwach erhitztes pulverförmiges Metall. Unter Erglühen entweicht Wasserstoff:



Farblose Flüssigkeit, die sich an der Luft milchig trübt infolge der Bildung von Oxychlorid und durch Wasser in gelbes $\text{Ge}(\text{OH})_3$ übergeht. Dieses wird durch Behandlung mit Ätznatron nach Hantzsch rostrot gefärbt, indem vielleicht eine Germaniumameisensäure entsteht.

Auch GeBr_4 , farblose Oktaeder vom Siedep. 186° und GeJ_4 , rotes Pulver vom Schmelzp. 144° , wurden dargestellt.

Germaniumfluorid, GeF_4 , ist nur als Hydrat, $\text{GeF}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, farblose, hygroskopische Kristalle, und in Form von Salzen der komplexen Saure GeF_6H_2 genauer bekannt. Das Kaliumsalz, GeF_6K_2 , erhält man durch Lösen von 2 Tln. GeO_2 in 12 Tln. 20proz. Flußsaure und Zufügen von 3 Tln. KCl in konzentrierter Lösung. Die zunächst dicke, gallertige Ausscheidung wird durch Umrühren wieder flüssig und geht in ein dichtes Kristallmehl über. farblose, hexagonale Platten, die sich in Wasser bei 18° 1 180° , bei 100° 1 : 36 lösen

Weniger gut untersucht sind die Verbindungen des zweiwertigen Germaniums, abgesehen von dem oben schon erwähnten Sulfur, GeCl_2 , aus dem Sulfur und Chlorwasserstoffgas, farblose Flüssigkeit, welche an der Luft stark raucht, indem Oxychlorid entsteht, das Korkverschlüsse intensiv rot färbt. Die salzsaure Lösung wirkt stark reduzierend, $\text{Ge}(\text{OH})_2$ entsteht aus dem Chlorur mit Laugen; hieraus durch Erhitzen im CO_2 -Strom das grauschwarze Oxydul

Germaniumwasserstoff, wohl GeH_4 , entsteht nach Voegelen aus Zink und verdünnter Schwefelsäure nach Zusatz von Germaniumchloridlösung im Apparat von Marsh, ähnlich wie sich Arsen- oder Antimonwasserstoff bilden. Der entweichende Wasserstoff brennt mit bläulicher Flamme, die auf einem kalten Porzellandeckel metallisch glänzende Flecke hervorruft. Diese sind im durchfallenden Licht rot, im auffallenden grün gefärbt

In erhitztem Glasrohr bildet sich ein Germaniumspiegel, der zum Unterschied vom Arsenspiegel nicht flüchtig ist und zunächst sehr schöne Irisfarben zeigt, bei zunehmender Dicke kupferfarbig und schließlich metallisch glänzend wird (F. Paneth).

Reinen Germaniumwasserstoff hat R. Schenck aus einer Germanium-Magnesiumlegierung mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt und durch Kühlung mit flüssiger Luft in farblosen Kristallen erhalten, Schmelzp. -165° , Siedep. -126° .

Wie man aus dieser kurzen Schilderung des Germaniums ersehen kann, steht das Germanium als Glied der Kohlenstoff- und Siliciumgruppe auf dem Übergang vom Nichtmetall zum Metall, während bei den nach der Größe der Atomgewichte auf das Germanium folgenden Elementen Zinn und Blei der metallische Charakter zunehmend so weit überwiegt, daß ihre Besprechung erst im zweiten Teil dieses Buches folgen kann.

Einem anderen Zweig dieser Gruppe (siehe unter periodischem System der Elemente) gehören die Elemente Titan, Zirkonium, Cerium, Thorium an. Die beiden letzteren gehören aber nach ihrem analytischen Verhalten wie auch nach ihrem Vorkommen in das Gebiet der seltenen oder Edelerden und sollen mit diesen zusammen geschildert werden. Dagegen zeigt das Titan so mannigfache Beziehungen zum Silicium, daß seine Beschreibung sich an dieser Stelle empfiehlt. Auch das Zirkon mag hier besprochen werden, da sein Oxyd dem Siliciumdioxid verwandt ist, obwohl ihm die Eigenschaft der Nichtmetalloxyde, mit Basen Salze zu bilden, fehlt.

Titan, Zeichen **Ti**, Atomgewicht 48,1, Wertigkeit 4, 3 und 2,

Schmelzpunkt 1800 bis 1850°, spezifisches Gewicht bei 17° = 4,5.

Vorkommen. Das Titan ist als Dioxyd, TiO_2 , in den kristallographisch verschiedenen Formen des Rutil, Brookits, Anatas und Edisonsits in kristallinem Urgestein, namentlich in Glimmerschiefern wie auch in Phylliten und Tonschiefern, verbreitet. Besonders häufig finden sich Rutilkristalle in Verwachsungen mit Quarz vor.

Basalt enthält nachweisbare Mengen Titandioxyd; Titanit, SiTiO_6Ca , findet sich in Syeniten, der Perowskit, TiO_3Ca , in metamorphischen Kalken und Kalkeinlagerungen im Chloritschiefer.

Zusammen mit den seltenen Erdsäuren Niobsäure und Tantsäure findet sich Titandioxyd im Euxenit, dem Yttrotantalit, dem Samarskit und Äschynit, die auch wegen ihres Gehaltes an seltenen Erden bemerkenswert sind.

Besonders verbreitet ist das Titan in eisenhaltigen Erzen, zumal im Titaneisen, $(\text{FeTi})_2\text{O}_3$, weshalb sich titanhaltige Verbindungen, wie das Stickstoffcyanitan, Ti_6CN_4 , in kupferroten, glänzenden Würfeln öfters in Hochofensauen vorfinden und viele technische Eisensorten Titan enthalten.

Im Durchschnitt enthält die Silikathülle unserer Erde 1,1 Proz. TiO_2 , während die viel bekanntere Phosphorsäure nur mit 0,3 Proz. vertreten ist. Titan gehört mithin keineswegs zu den seltenen Elementen.

Die Darstellung von reinem Titanmetall bot längere Zeit Schwierigkeiten, weil die Reduktion mittels Kohle bei heller Glut nur stickstoffhaltige Produkte liefert und im elektrischen Ofen nur Carbide erzielt werden. Mittels Magnesium oder Aluminium erhält man nur Legierungen. Die Reduktion des Chlorids im Wasserstoffstrom wie auch die Schmelzelektrolyse von Titandioxyd in Calciumchlorid (Borchers) führen nur zu pulverigem Metall, das von Oxyden oder Stickstoffverbindungen nur schwer zu befreien ist.

Neuestens gelang die Darstellung des reinen Metalls durch Erhitzen von 500 Tln. TiCl_4 mit 245 Tln. Natrium in einer Eisenbombe. Die bei Rotglut einsetzende Reaktion entwickelt so viel Wärme, daß das Metall größtenteils schmilzt. Solches Metall gleicht dem Stahl, ist in der Kälte hart und spröde, aber bei Rotglut schmiedbar.

Die hauptsächlichste Verwendung findet das Titan seit einigen Jahren in der Stahlindustrie zur Herstellung eines Titanstahls, der sich besonders widerstandsfähig gegen Stöße und Schläge erweisen soll und deshalb in erster Linie zu Eisenbahnradern verarbeitet wird. Auch sucht man die Fähigkeit des Titans, mit dem Luftstickstoff Nitrid zu bilden, und die Zersetzung des letzteren mit Wasserdampf zu Oxyd und Ammoniak technisch zur Ammoniakdarstellung auszunutzen.

Titandioxyd, TiO_2 , als Rutil und Anatas tetragonal, als Brookit und Edisonsit rhombisch kristallisiert, in amorphem Zustande weißes, bei 1560° schmelzendes Pulver, erscheint infolge von Beimengungen an niederen Oxyden oder Nitriden meist gefärbt. Wird durch Glühen im Wasserstoffstrom zu Ti_2O_3 reduziert. Dieses färbt die Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme amethyst.

In der Keramik, namentlich in der Porzellanmalerei, dient das Dioxyd zur Erzielung eines gelben Farbentons, und deshalb wird es auch bei der Herstellung künstlicher Zähne angewendet. Hierher gehört auch seine

Benutzung zu Glasurzwecken, zur Erzeugung des sogenannten Bunzlauer Brauns und zur Erzielung der Ausscheidung von Titandioxydkristallen in den Kristallglasuren. Als Titansulfat, Titanoxalat usw. wird dieses Oxyd in der Farbenindustrie verwendet, weil viele organische Oxysäuren, wie Salicylsäure, Chromotropsäure, durch gelöste Titansalze intensiv rot gefärbt werden und das wasserhaltige Titanoxyd gute Beizeigenschaften hat, zumal für saure Farbstoffe.

Mit nur teilweiser Berechtigung nennt man das Dioxyd Titansäureanhydrid. Denn beim Schmelzen mit Alkalicarbonaten entstehen nur lockere Verbindungen, die mit Wasser so weitgehend zerfallen, daß alles Titandioxyd in wasserhaltiger Form zuruckbleibt.

Besser ausgeprägt ist eine allerdings auch nur mäßige Basennatur dieses Oxyds.

Raucht man nämlich Titandioxyd mit Schwefelsäure fast zur Trockne ab, so entsteht ein Titanylsulfat, TiOSO_4 , das sich in kaltem Wasser auflöst. Nach Zusatz von überschüssiger 10proz. Essigsäure fällt bei mehrstündigem Kochen alles Titan als Metatitansäure, TiO_3H_3 , aus. Dies ist die Methode, wie man Titan wenigstens annähernd befriedigend quantitativ bestimmt, und wie man für präparative Zwecke ein hinreichend reines Material gewinnt.

Die wässrige Lösung von Titanylsulfat ist das beste Reagens auf Wasserstoffperoxyd, wie umgekehrt Wasserstoffperoxyd ein gutes Mittel zur Erkennung wässriger Titanlösungen abgibt. Die rotgelbe bis gelbe Färbung ist noch bei weniger als 0,01 Proz. Titan deutlich, sie beruht auf der Bildung des Peroxyds, TiO_3 . aqua, das ein starkes Oxydationsmittel ist und mit Alkalien wie auch mit Säuren kristallisierte Salze bildet.

In konzentrierter wässriger Oxalsäure löst sich wasserhaltige Titansäure zu einer grunlichgelben Flüssigkeit, die zu einem Sirup eindunstet, mit Alkalioxalaten aber kristallisierbare Salze, wie $\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4\text{K})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, liefert. Besonders charakteristisch ist die tiefrote Verbindung der Titansäure mit der Chromotropsäure (1.8 Dioxy-, 3.6 Naphthalindisulfonsäure), die wohl noch die geringsten Mengen gelöster Titansäure erkennen läßt (K. A. Hofmann). Auch mit anderen aromatischen Oxysäuren, wie z. B. mit Salicylsäure, entstehen braunrot bis gelb gefärbte Verbindungen (O. Hauser).

Titanchlorid, TiCl_4 , aus Titandioxyd und Kohle im Chlorstrom oder aus Titandioxyd und Tetrachlorkohlenstoff-, auch Chloroformdampf bei Glühhitze, sowie aus freiem Titan und HCl -Gas oberhalb 800° dargestellt, ist eine intensiv stechend riechende, wasserhelle Flüssigkeit vom Siedep. $186,4^\circ$ und dem Schmelzp. -25° , die an feuchter Luft raucht, mit Wasser unter starker Wärmeentwicklung weitgehend hydrolytisch gespalten wird, aber mit starker Salzsäure die intensiv gelbe Säure TiCl_6H_2 bildet. Die Chlorotitansäure liefert mit Ammoniak und organischen Basen kristallinische Salze, wie $\text{TiCl}_6(\text{NH}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Rosenheim).

Auch mit wasserfreiem Ammoniak verbindet sich das Titanchlorid, z. B. zu $\text{TiCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, desgleichen mit den Chloriden des Phosphors, des Schwefels, ferner mit Äthern, Ketonen, Estern usw.

Titanfluorid, TiF_4 , am einfachsten nach Ruff und Plato aus TiCl_4 und wasserfreier Flußsäure dargestellt, ist ein weißes, lockeres Pulver vom Siedep. 284° , das mit Wasser unter Zischen das Hydrat $\text{TiF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und insbesondere mit Flußsäure die Fluorotitansäure, TiF_6H_2 , bildet. Diese stellt man am besten aus wasserhaltiger Titansäure, wie sie nach dem Schmelzen von Rutil mit Alkalicarbonaten und Ausziehen mit Wasser und Essigsäure hinterbleibt, durch Lösen in Flußsäure dar, und gewinnt aus ihr das sehr gut kristallisierende Kalumsalz, TiF_6K_2 , in stark glänzenden Blättchen, von denen sich 1 Tl. löst bei 0° in 177 Tln. Wasser, bei 10° in 110 Tln., bei 20° in 78 Tln. Wasser.

Titandisulfid, TiS_2 , aus dem Tetrachlorid und trockenem Schwefelwasserstoff in der Glühhitze dargestellt, bildet metallglänzende Schuppen oder pyritähnliche Kristalle, die gegen Wasser auffallend beständig sind.

Titancarbid, TiC , von Moissan im elektrischen Ofen mittels eines Stromes von 1000 Amp. bei 70 Volt Spannung aus einem Gemisch von 180 Tln. TiO_2 und 70 Tln. Kohlenstoff dargestellt, ähnelt dem elementaren Titan, ist aber in Salzsäure nicht löslich und wird von Wasserdampf auch bei 700^0 nicht zersetzt. Es löst bei hoher Temperatur Kohlenstoff auf und scheidet diesen Überschuss beim Erkalten als Graphit wieder ab.

Kohlenstoffstickstofftitan, Ti_2CN_4 , entsteht immer da, wo titanhaltige Substanzen in Gegenwart von Kohle und Stickstoff geglüht werden. Es bildet sich deshalb auch in Hochöfen bei der Verhüttung titanhaltiger Eisenerze, sowie beim Schmelzen von Ferrocyankalium mit Titansäure als kupferrote Würfel oder Oktaeder von großer Härte, die beim Glühen in Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoff, Ammoniak und Blausäure zum Dioxyd oxydiert werden.

Titannitrid, TiN , von Ruff und Eisner aus Titanchloridammoniak durch Erhitzen im Ammoniakstrom auf höhere Temperatur dargestellt, ist schön bronzefarben; entsteht in mehr oder weniger reinem Zustande bei allen Reduktionen, die Titan liefern, wenn der Luftstickstoff nicht auf das sorgfältigste ausgeschlossen wird. Aus der Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure und Flußsäure und darauffolgender Titration mit Permanganat wurde einwandfrei nachgewiesen, daß hier dreiwertiges Titan vorliegt. Durch diese Bildung charakteristischer niederer Oxydationsstufen unterscheidet sich das Titan von dem sonst ähnlichen Seltium sehr auffällig.

Das Titandioxyd selbst färbt sich nach O. Ruff im Kohlerohrstandsofen schon bei 1000^0 und liefert bei 1500^0 unter Reduktion ein blaues Oxyd: $2 TiO_2 \cdot 3 TiO_2$ von Bronzeblau.

Leitet man über TiO_2 bei Weißglut ein Gemisch von Wasserstoff und $TiCl_4$, so entsteht reines Ti_2O_3 , das mit dem Eisenglanz, Fe_2O_3 , isomorph ist.

Die Reduktion von $TiCl_4$ mittels H_2 führt nach Friedrich Meyer zunächst zum $TiCl_3$, das sich unterhalb 400^0 mit $TiCl_4$ zu $TiCl_2$ vereinigt, bei höherer Temperatur aber mit HCl wieder zu $TiCl_4$ und H_2 umsetzen kann. Zur Darstellung des dunkelvioletten, kristallinen $TiCl_3$ wird $TiCl_4$ durch H_2 , Mg oder Al bei höchstens 400^0 reduziert und das $TiCl_3$ im Vakuum bei 425^0 sublimiert. Erhöht man die Temperatur schnell auf 450^0 , so zerfällt das $TiCl_3$ in $TiCl_4$ und schwarzes $TiCl_2$ (O. Ruff).

Mit Wasser bildet das Trichlorid ein grünes und ein violettes Hydrat.

In wässriger Lösung wird sowohl das Titanchlorid als auch das Titansulfat durch elektrolytische Reduktion, wie auch durch Zink und Säure zu violetten Lösungen des dreiwertigen Titans reduziert. Nach Förster sind bei vollständiger Reduktion diese Lösungen durchsichtig, rein violett gefärbt, aber schon kleine Mengen der nicht reduzierten Dioxydverbindungen bewirken undurchsichtige, tintenartige, schwarzviolette Färbung.

Diese Lösungen wirken als gute Reduktionsmittel, z. B. auf aromatische Nitroverbindungen, die glatt zu Aminen, wie Anilin, reduziert werden (Knecht). Gold-, Silber-, Quecksilbersalze werden zu den Metallen reduziert, Cuprisalze in salzsaurer Lösung zu Kupferchlorür, in schwefelsaurer Lösung aber bis zu Kupfermetall.

Zur Reaktion auf Gold eignet sich eine Titanchloridlösung fast so gut wie eine Stannochloridlösung. Noch in einer Verdünnung von 1 Tl. $AuCl_3$ auf 2000 000 Tle. Wasser wird die violette, dem Goldpurpur analoge Adsorption von kolloidem Gold zu Titansäure sichtbar.

Gibt man zu einer Lösung des violetten Titanosulfats einige Tropfen Kupfervitriollösung, so scheidet sich bald leuchtend rotes Kupfermetall in feinsten Verteilung in der Flüssigkeit aus.

An der Luft oxydieren sich die sauren Titanosalzlosungen langsam zu Titandioxydverbindungen, während das durch Alkalien gefällte dunkelbraune Hydroxyd sich so energisch oxydiert, daß es Wasser zersetzen kann. Auch schweflige Säure und selenige Säure werden durch Titantrichloridlösung zu den Elementen reduziert.

Charakteristisch für das dreiwertige Titan ist ferner die intensiv prachtvolle Violettfärbung, die auftritt, wenn heiße Lösungen von Alkalicitraten mit Titantrichlorid- oder Sulfatlösung versetzt werden.

Zirkonium,

Zeichen **Zr**, Atomgewicht 90,6 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4,

Schmelzpunkt 1530°. Spezifisches Gewicht 6,4 bei 18°.

Vorkommen. Als Mineral Zirkon, ZrSiO_4 , findet sich dieses Element ziemlich verbreitet, zumal im Zirkonsyenit Norwegens, in Pegmatiten des Gneises von Nordkarolhna und mehreren anderen Eruptivgesteinen. Durch Verwitterung solcher Gesteine gelangt der Zirkon zusammen mit Spinell und Saphir, oft auch mit Monazit, in die gold- oder diamantführenden Seifen; das sind durch Wasserströme gebildete Ansammlungen spezifisch schwerer Gesteinstrummer.

Zirkon kristallisiert tetragonal, hat die Härte 7,5, das spez. Gew. 4,5 bis 4,8 und ist oftters, namentlich in Ceylon, so rein anzutreffen, daß er als Edelstein verwendet wird. Die gelblichroten Zirkone nennt man Hyazinth, die heller gefarbenen Jargon.

Als verwitterter Zirkon findet sich der Malakon, aus dem wohl schließlich die großen Mengen fast reiner Zirkonerde stammen, die man 1906 bei Pozos de Caldas (bei Minas Geraes in Brasilien) gefunden hat, und die mit einem Gehalte von 82 bis 97 Proz. ZrO_2 das wichtigste Ausgangsmaterial für Zirkonpräparate geworden sind.

Die Reduktion des Oxyds ZrO_2 gelingt mit Hilfe von Magnesium, Aluminium oder Kohle im elektrischen Lichtbogen nur unvollständig, oder sie liefert ein carbidhaltiges, unreines Material.

Zum amorphen Metall von fast 96 Proz. führt nach L. Weiss und Neumann die Einwirkung von Natrium (20 bis 22 g) auf Kaliumzirkoniumfluorid (80 g) unter einer Deckschicht von Chlorkalium in Eisenzylindern bei hoher Temperatur. Nach Reinigung mit Wasser und Salzsäure wird das dunkle Pulver zu Stiften gepreßt, und diese werden in einem Vakuumofen in stark verdünntem Wasserstoff durch den Lichtbogen tropfenweise abgeschmolzen.

Blankes Zirkonium sieht wie Stahl aus mit einer dem Gußeisen ähnlichen Bruchfläche, es ist spröde, luftbeständig, läßt sich leicht schleifen und polieren, Härte 7 bis 8, wird von Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure auch in der Wärme nur wenig angegriffen, dagegen lösen Königswasser oder Flußsäure leicht auf. Sauerstoff wirkt erst bei Weißglut oxydierend, während das pulverige Metall schon unterhalb Rotglut verbrennt. Chlorgas bildet bei dunkler Rotglut ZrCl_4 , desgleichen Chlorwasserstoffgas, schmelzendes Ätzkali oxydiert unter Wasserstoffentwicklung.

Mit Wasserstoff verbindet sich das pulverige Metall bei Rotglut zu dem samt-schwarzen Hydrid ZrH_2 , mit Stickstoff bei 1000° zu dem gelblichen Nitrid Zr_3N_2 .

Aus dem Reduktionsprodukt von ZrO_2 mit überschüssigem Magnesium entwickelt Salzsäure ein selbstentzündliches Gemenge von H_2 mit Zirkonwasserstoff, das mit fahlgrüner Flamme verbrennt und einen Beschlag von ZrO_2 gibt (R. Schwarz).

Das Zirkonumdioxyd, ZrO_2 , ist das einzige mit Sicherheit nachgewiesene Oxyd. Es wird aus dem Zirkon, ZrSiO_4 , dargestellt durch Schmelzen des feingepulverten Minerals¹⁾ mit der vierfachen Menge Soda im Graphitiegel bei möglichst hoher Temperatur. Nach dem Auswaschen des Silikats wird die Roherde ebenso wie die neuerdings viel verwendete natürliche Zirkonerde durch Schmelzen mit Natriumbisulfat oder durch Abrauchen mit Schwefelsäure von einem anfänglichen Wassergehalt = 50 Proz. in Sulfat übergeführt, dieses in der 20 fachen Menge Wasser gelöst und hieraus bei 39 bis 40° das kristallisierte basische Sulfat $4 \text{ZrO}_2 \cdot 3 \text{SO}_3 \cdot 15 \text{H}_2\text{O}$ größtenteils gefällt.

Zur vollständigen Trennung vom Titan, das hartnäckig den Zirkonpräparaten anhaftet, wird aus der Sulfatlösung durch Kochen mit überschüssiger 10proz. Essigsäure das Titan als Metatitansäure gefällt, das mit Kalilauge oder Ammoniak gefällte Zirkonhydroxyd in starker Salzsäure gelöst und durch Einengen als sehr gut kristallisierendes $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ in Form von seidenartig glänzenden Prismen oder Nadeln abgeschieden. Zur Trennung vom Eisen kocht man die Lösung des Sulfats oder Oxychlorids mit Natriumthiosulfat, wodurch das Zirkon als Hydroxyd gefällt wird.

Überschüssige Oxalsäure fällt Zirkonsalze nicht, zum Unterschied von den eigentlichen seltenen Erden. Alkalicarbonate, namentlich Ammoniumcarbonat, lösen die anfangs entstehende Fällung von basischem Carbonat zu Zirkonalkalicarbonaten wieder auf. Natriumphosphat, desgleichen Natriumsubphosphat fallen auch stark salzsaure Zirkonsalzlösungen vollständig.

Zum besonderen Nachweis von Zirkonium dient die orangerote Färbung von Curcumapapier durch Chloridlösung, nachdem man etwa vorhandenes Ferri- oder Titanchlorid vorher mit Zink reduziert hat.

Eine interessante Beobachtung, aus welcher der Unterschied zwischen Adsorptions- und chemischer Bindung sehr deutlich erhellt, teilte E. Wedekind mit. Setzt man nämlich zu Zirkonhydroxyd die blaue Säure des Kongorotfarbstoffs, so entsteht zunächst nur eine blaue Adsorptionsverbindung. Erwärmt man dann, so geht diese in die rote, salzartige chemische Verbindung über.

Verwendung findet das Zirkondioxyd, meist Zirkonerde genannt, zunächst wegen des außerordentlich hohen Schmelzpunktes (etwa 2500°) zur Herstellung von Schmelztiegeln und anderen feuerfesten chemischen Gerätschaften. Solche werden von der Allgemeinen Elektrizitätsgesellschaft in Berlin gefertigt, indem die gereinigte Zirkonerde mit gallertigem Zirkonhydroxyd und Stärkekleister vermischt, in Formen gepreßt und nach dem Austrocknen im elektrischen Ofen bei 2300° hartgebrannt wird. Auch Heraeus in Hanau und andere Firmen stellen mit zunehmender Vervollkommenung solche Geräte dar, die gegenüber den sonst üblichen aus Magnesia gefertigten den Vorzug haben, daß sie gegen Temperaturschwankungen und chemische Einflüsse widerstandsfähiger und auch mechanisch haltbarer sind²⁾.

Als Zusatz zum Quarzglas in Mengen von 2,5 Proz. erhöht Zirkonerde die Härte und chemische Widerstandsfähigkeit sowie den Erweichungspunkt.

Reine Zirkonerde strahlt, auf sehr hohe Temperaturen erhitzt, ein blendend weißes Licht aus. Man bringt hierfür Zirkonerde in Form von

¹⁾ So harte Mineralien wie der Zirkon werden am besten dadurch zerkleinert, daß man die Stücke glühend macht und so in Wasser wirft.

²⁾ Das bei ungefähr 3000° geschmolzene Zirkondioxyd ist nach dem Erkalten weiß, viel fester als Quarzglas, gegen Temperaturschwankungen unempfindlich und fast so hart wie Korund, spez. Gew. = 5,89.

Stiften oder Plattchen, die in einem kleinen Platinteller eingelassen sind, in die Spitze einer kleinen Knallgasflamme

Weiterhin ist die Zirkonerde ein vorzügliches Trübungsmittel für Email da sie dieser eine hohe Beständigkeit gegen kochende Säuren und Reduktionsmittel verleiht und sie unempfindlich gegen Abschrecken mit kaltem Wasser macht. Aus diesen Gründen ist sie geeigneter als das sonst hauptsächlich verwendete Zinnoxid.

Entsprechend dem ziemlich hohen spez. Gew. von etwa 5,7 absorbiert die Zirkonerde Röntgenstrahlen und wird deshalb zur Herstellung eines für diese Strahlen undurchlässigen Magen- und Darmwandbelages benutzt für innere Röntgendiagnosen, wobei ihre physiologisch indifferente Natur besonders günstig ist (Kontrastin genannte Präparate der Polyphosphgesellschaft München).

Während schmelzende Alkalicarbonat die gegluhte Zirkonerde kaum angreifen, liefern schmelzende Ätzalkalien Zirkonate, wie Li_2ZrO_3 , die aber durch Wasser vollständig hydrolysiert werden unter Hinterlassung eines in Salzsäure löslichen Zirkonhydroxyds.

Wenn hiernächst die Zirkonerde nur noch ganz entfernt an die Kieselerde erinnert, so kommt diese Verwandtschaft viel deutlicher zum Ausdruck bei den Salzen der Fluorozirkonsäure, ZrF_6H_3 .

Das Kaliumfluorozirkonat, ZrF_6K_2 , wird leicht aus Zirkonerde und wässriger saurer Kaliumfluoridlösung erhalten. Es kristallisiert in rhombischen Prismen. 100 Tle. Wasser lösen bei 20° 0,78 Tle., bei 15° 1,41 Tle. bei 19° 1,70 Tle., bei 100° 25 Tle. — Bei großem Überschuß an Kaliumfluorid erscheinen auch reguläre Oktaeder von ZrF_7K_3 .

An das Zirkonium schließt sich nach Vorkommen und Eigenschaften auf das engste an das **Hafnium** (von Hafniae = Kopenhagen). G. v. Hevesy und D. Coster fanden dieses Element in fast allen Zirkonmineralien mit Hilfe des Röntgenspektrums und konnten die Trennung einstweilen so weit führen, daß neben dem Bogenspektrum auch das Atomgewicht (zu 178 bis 180) annähernd bekannt ist. Die hohe wissenschaftliche Bedeutung dieser Entdeckung kann erst im 5. Kapitel erörtert werden. Obwohl das Hafnium im periodischen System zwischen Zirkonium und Thorium steht, ist es doch im analytischen Verhalten der ersteren so ähnlich, daß nur durch oft wiederholte Operationen eine allmähliche Trennung möglich ist. So ist z. B. HfF_6K_2 etwas leichter löslich als ZrF_6K_2 ; umgekehrt ist HfOCl_2 schwerer löslich als ZrOCl_2 . Das Hafniumhydroxyd ist basischer als das Zirkonhydroxyd und demgemäß durch Ammoniak oder Natriumthiosulfat schwerer fällbar; auch ist das Hafniumsulfat bis 500° beständig, während Zirkonsulfat vor 400° an zerfällt.

Bor, Zeichen **B**, Atomgewicht 10,82 nach O. Hönigschmid und L. Birckenbach, oder 10,806 nach A. Stock und E. Kuss ($O = 16$)
Wertigkeit 3 und 4,
spezifisches Gewicht 1,73 bei 18° .

Vorkommen. Das Bor findet sich als Borsäure gebunden in einigen Silikaten, wie Turmalin, Axinit, Danburit und Datolith, aus denen in vulkanischen Gegenden durch überhitzte Wasserdämpfe Borsäure freigemacht und mit dem Wasserdampf an die Erdoberfläche gebracht wird.

So kommt kristallisierte Borsäure, meist mit Schwefel gemengt, als Sassolin vor im Krater der liparischen Insel Volcano und in den Lagunen der Maremmen von Toskana, wie besonders bei Sasso in der Nähe von Siena. Zwischen Volterra und Massa Marittima liegt ein Landstrich von etwa 20 qkm Fläche, in dem an vielen Punkten Wasserdämpfe dem Boden entströmen (Soffionen), die sich in den Lagunen zu einer Flüssigkeit verdichten, die 0,1 Proz. Borsäure neben Schwefelverbindungen und Ammoniak enthält. Das Wasser des Sees bei Monte Rotondo zeigt einen Gehalt von 0,2 Proz. Borsäure. Durch künstliche Bohrungen hat man die Austrittsstellen der Dämpfe erweitert und neuerdings in besonderen Anlagen die 180 bis 190° heißen Dämpfe in großen Becken zur Verdampfung der borsäurehaltigen Lösungen ausgenutzt.

Außerdem ist Borsäure im Meerwasser bis zu 0,2 g auf 1 m³ enthalten und scheidet sich daraus ab zusammen mit den anderen Salzen als Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10 \text{H}_2\text{O}$, Koleanit, $\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_{11} + 5 \text{H}_2\text{O}$, Boronatrocalcit, $\text{CaNaB}_5\text{O}_9 + 6 \text{H}_2\text{O}$, Boracit, $\text{Mg}_7\text{Cl}_2\text{B}_{10}\text{O}_{30}$.

Diese Salze, insbesondere der Boracit, finden sich in den Staßfurter Kainitlagern, bei Ascotan in Peru, in den Kalikobergen von San Bernardino, im Deathdale der Gebiete von Oregon und Kalifornien.

Aus den hochgelegenen Seen des inneren Tibet gelangten schon vor Jahrhunderten beträchtliche Mengen Borax unter dem Namen Tinkal in den Handel; im Jahre 1910 stammten von dorthier 320 t Borax, aus Peru 2350 t Boronatrocalcit, aus den westlichen Vereinigten Staaten von Nordamerika 38 426 t Borax und Koleanit, aus den norddeutschen Salzlagern 167 t Boracit und aus Italien 2500 t Borsäure.

Sehr geringe Mengen Borsäure finden sich in den Obst- und Beerenfrüchten, zumal im kalifornischen Wein, sowie im Hopfen und ganz untergeordnet auch im tierischen Körper.

Darstellung von Bor. Durch Erhitzen von 3 Tln. Borsäureanhydrid, B_2O_3 , mit 1 Tl. Magnesiumpulver im Hessischen Tiegel wird unter starker Wärmeentwicklung amorphes Bor erhalten, das nach dem Auswaschen mit Salzsäure, dann Wasser, als graubraunes Pulver zurückbleibt, aber nur 96 bis 98 Proz. Bor enthält. Ein ähnliches Produkt liefert die Umsetzung von 31 Tln. Kaliumborfluorid, BF_4K , mit 32 Tln. Kaliummetall in einem Eisenzylinder bei Rotglut. Reinstes amorphes Bor hat man neuerdings durch Reduktion von Borchlorid, BCl_3 , mit Wasserstoff im Hochspannungslichtbogen oder durch Dissoziation von BBr_3 im Flammenbogen zwischen Kupferelektroden (Friedrich Meyer), wie auch aus BCl_3 mit Natriumdampf dargestellt.

Dieses braune bis schwarze amorphe Bor ist weich, färbt stark ab, geht bei langem Behandeln mit Wasser teilweise in braunrote kolloide Lösung, entzündet sich an der Luft bei 700° und verbrennt im Sauerstoff mit glänzendem Licht und grüner Flamme. Mit Ohlor entsteht oberhalb 400° das Trichlorid, mit Brom von 700° an das Tribromid. Stickstoff wird bei 1200° zu Borstickstoff, BN, gebunden. Wasserdampf wird bei Rotglut zerlegt, auch Kohlenoxyd und Siliciumdixyd werden bei hoher Temperatur reduziert. Starke Salpetersäure oxydiert unter Feuererscheinung.

Von geschmolzenem Aluminium wird Bor gelöst und beim Erkalten kristallisiert abgeschieden. Hierzu umgibt man in einem Graphittiegel eine Stange aus Aluminiummetall mit festgedrücktem amorphen Bor, stellt den

Tiegel in einen größeren, füllt den Zwischenraum mit Kohlepulver und glüht 1 bis 2 Stunden bei etwa 1500°. Nach dem Erkalten lost man das Aluminium in Salzsäure, worauf das bräunliche, sogenannte quadratische Bor, $B_{44}Al_3C_2$, in vierseitigen quadratischen Pyramiden von metallischem Glanz hinterbleibt.

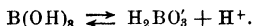
Nach Kuhne und H. Biltz löst man ein mit Magnesiumband entzundetes Gemenge von 50 Tln. B_2O_3 , 75 Tln. Schwefel und 100 Tln. Aluminiumgrieß im Schamottetiegel abbrennen, zersetzt das Schwefelaluminium durch Wasser und löst aus dem Rückstande mit Salzsäure, später mit Flußsäure, das Aluminium heraus.

Dieses schwarze Bor (AlB_{12}) bildet rhombische, stark glänzende Kristalle, die nur in ganz dünnen Schichten das Licht dunkelrot durchscheinen lassen.

Die überwiegend aus Bor bestehenden Produkte werden beim Glühen an der Luft nicht oxydiert, aber bei höherer Temperatur von Salpetersäure, Chlor, Bisulfat, Phosphorsäure oder Alkalihydroxyden angegriffen. Wegen ihrer, dem Diamant nahestehenden Härte dienen sie, in Kupfer eingebettet, zu Schleifwerkzeugen.

Borsäure, $B(OH)_3$.

Aus der Borsäure des Handels, z. B. aus dem Sassolin oder aus der mit Salzsäure gefallten Boraxlösung, erhält man durch Umkristallisieren in Wasser weiße, schuppige, schwach perlglänzende, durchscheinende, biegsame, fettig anzufühlende sechseckige Blätter des monosymmetrischen Systems von der Zusammensetzung $B(OH)_3$, die sich in 100 Tln. Wasser lösen bei 0° zu 1,95, bei 20° zu 4,0, bei 80° zu 17, bei 102° zu 29 Tln. Mit Wasserdämpfen ist diese Säure, wie schon beim natürlichen Vorkommen erwähnt wurde, in beträchtlichem Maße flüchtig. Die wässrige Lösung hat einen ganz schwach sauerlichen Geschmack, färbt Lackmus in kaltgesättigter Flüssigkeit weinrot, in heißgesättigter ziebelrot und ordnet sich nach der elektrischen Leitfähigkeit hinsichtlich der Säurestärke zwischen Schwefelwasserstoff und Blausäure ein. Wahrscheinlich erfolgt die sehr geringfügige elektrolytische Dissoziation nach dem Schema:



Diese sehr schwach saure Natur der Borsäure wird außerordentlich verstärkt durch Zusatz von Glycerin, wobei eine ziemlich starke einbasische Glycerinborsäure entsteht, die man mit Alkalilaugen und Phenolphthalein als Indikator titrieren kann (Jorgensen). Macht man z. B. eine wässrige Borsäure- und daneben eine wässrige Glycerinlösung mit Natronlauge deutlich alkalisch, so daß beide Flüssigkeiten durch Phenolphthalein gerötet werden, und mischt dann diese Lösungen, so verschwindet die Rotfärbung sofort, und man muß eine ziemlich beträchtliche Menge Natronlauge, nämlich auf 1 Mol Borsäure 1 Äquivalent Lauge, zusetzen, damit die Rötung wieder erscheint. Nach A. Grün enthält die Glycerinborsäure auf 1 Mol Borsäure 2 Mol Glycerin gebunden. Außer Glycerin vermögen auch andere mehrfach hydroxylierte organische Stoffe die Stärke der Borsäure zu erhöhen, z. B. Mannit, Gallussäure, 1, 2-Dioxynaphthalin usw.

Auch mit reduziertem Indigo (Indigoweiß) verbindet sich die Borsäure zu einem Anlagerungs- oder esterartigen Produkt. Mit Äthyl- oder Methylalkohol entstehen, besonders in Gegenwart von etwas Schwefelsäure oder Salpetersäure, flüchtige Borsäureester, z. B. $B(OCH_3)_3$ oder $B(OC_2H_5)_3$, die

mit grün gesäumter Flamme brennen. Hierauf beruht ein Nachweis der Borsäure. Besonders charakteristisch ist die braunrote, nach dem Trocknen orangefarbene Färbung von Curcumapapier durch salzsaure Borsäurelösung. Bringt man das so gefärbte Papier mit Ammoniak in Berührung, so tritt eine intensiv schwarzblaue Farbe auf. Diese Reaktion beruht auf der Verbindung der Borsäure mit dem Farbstoff der Curcuma.

Da die Borsäure bei Ausschluss von Wasserdämpfen kaum flüchtig ist, vermag sie in der Hitze auch die stärksten Säuren auszutreiben. So zersetzt sie bei Rotglut Chlornatrium unter Bildung von Metaborat, BO_2Na , und Verflüchtigung von Chlorwasserstoff oder Chlor (letzteres in Gegenwart von Luft), worauf die Anwendung von Borsäure zu Glasierzwecken teilweise beruht.

Bei 107° entsteht aus der Orthoborsäure die Metaborsäure, BO_2H , und hieraus bei 140° die Pyro- oder Tetraborsäure, $\text{B}_4\text{O}_7\text{H}_2$. Von dieser letzteren leiten sich zumeist die aus wässrigen Lösungen erhaltenen borsäuren Salze, die Borate ab, wie besonders der Borax, $\text{B}_4\text{O}_7\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$. Beim Erhitzen mit Phosphorsäure geht die Borsäure in das glühbeständige Borylphosphat, PO_4B , über (Mylus).

Neuerdings hat A. Rosenheim nachgewiesen, daß außer dem Borax auch noch die Salze $\text{B}_2\text{O}_4\text{Na}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{B}_{10}\text{O}_{16}\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ existieren. Das letztere bildet mit den Oxyden von Mn, Cr, Co, Cu komplexe Salze.

Nach teilweiser Entwässerung, z. B. im Vakuum der Wasserstrahlpumpe bei 100° , zeigt Borsäure starke Phosphoreszenz, d. h. sie leuchtet nach Belichtung (am besten mit Quecksilberdampflicht) mehrere Minuten lang fort. Hierfür sind Spuren organischer Beimengungen, am besten solche von zyklischer Struktur, erforderlich, und man kann so durch verschiedenartige Zusätze das Leuchten weitgehend beeinflussen (E. Tiede).

Verwendung. Borsäure und Borax wirken schwach desinfizierend, ohne ätzende Eigenschaften, und werden deshalb in der Medizin als 3 proz. Lösungen bei katarrhalischen Erkrankungen der Augen und des Rachens, ferner als Borwatte sowie als Streupulver gegen die Fäulnis von Fußschweiß angewendet. Auch zum Konservieren von Fleisch dient Borsäure, was besonders für die Ernährung der Arbeiter in den nahrungsmittelarmen Salpeterlagern von Chile, sowie in den Gold- und Diamantfeldern von Alaska und Südafrika von Bedeutung ist. Dabei ist aber zu beachten, daß die Borsäure zwar die übelriechende Fäulnis hintanhält, nicht aber die Entwicklung der das Fleischgift (Wurstgift) erzeugenden Bakterien.

Im Schmelzfluß geht die Borsäure in das Anhydrid, B_2O_3 , über, eine durchsichtige, farblose, sehr harte amorphe Masse (glasige Borsäure), die als Entwässerungsmittel dient, hauptsächlich aber, wie der Borax selbst, wegen der Fähigkeit, Metalloxyde zu lösen, als Lötmittel und bei Hüttenprozessen, z. B. beim Kupferschmelzen in Südamerika, sowie als Gußstahl-Schweißpulver (8 Tle. Borax, 1 Tl. Salmiak, 1 Tl. Blutlaugensalz, 5 Tle. Kolophonium) verwendet wird.

In der Glasfabrikation ersetzt Borsäure zum Teil die Kieselsäure und erhöht den Glanz des Glases (Strass) sowie die Beständigkeit gegen Temperaturwechsel (Gasglühlichtzylinder, Jenaer Geräteglas) und hindert das Entglasen. Auch zum Glasieren von Steingut- und Fayencewaren

sowie zum Emaillieren eiserner Gebrauchsgegenstände setzt man Borax den entsprechenden, meist durch Zinndioxyd getrübten Glasflüssen zu, wobei noch die schönen Färbungen, die Borax und die borsäurehaltigen Gläser durch Kupferoxyd, Kobaltoxyd, Uranoxyd usw. erlangen, zur Geltung kommen. Im Laboratorium benutzt man die Boraxperle zur Erkennung solcher farbender Metalloxyde.

Auch in der Gerberei dient Borax zum Vorbereiten der Haute; in der Weißwarenappretur und bei der Verfertigung von Dochten für Stearin- und Paraffinkerzen wird Borsäure gebraucht, um die Stoffe zu steifen.

Neuerdings werden erhebliche Mengen von sogenannten Perboraten als Wasch- und Desinfektionsmittel dargestellt, indem man auf Borsäure oder Borate Alkaliperoxyde, wie Natriumperoxyd, Na_2O_2 , oder Wasserstoffperoxyd wirken läßt. Auch bei der Elektrolyse sodahaltiger Natriumboratlosung entsteht mittels des zunächst an der Anode gebildeten Percarbonats das Natriumperborat, $\text{BO}_2\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz ist eine additionelle Verbindung von H_2O_2 mit BO_2Na und enthält keine Persäure (siehe Überschwefelsäure); denn es scheidet aus KJ-Lösung kein Jod ab, sondern gibt nur reinen Sauerstoff infolge der Katalyse des H_2O_2 . Bei 120° hinterbleibt neben BO_2Na ein Oxoborat, $\text{NaO(O)B} \dots \text{O} - \text{O} \cdot \text{B(O)ONa}$, das mit Wasser sturmisch O_2 entwickelt. Das sogenannte Natriumperborat ist wenig löslich, so daß auch aus verdünnten H_2O_2 -Lösungen der größte Teil als kristallisiertes Salz abgeschieden wird (Fritz Foerster) und damit in eine für den Handel geeignete Form gelangt.

Verbindungen von Bor mit den Halogenen und anderen Nichtmetallen.

Bortrichlorid, BCl_3 , entsteht aus Bor und Chlorgas bei Rotglut, desgleichen aus Bor und Chlorwasserstoffgas, sowie bei der Einwirkung von Chlor auf ein glühendes Gemenge von Borsäureanhydrid und Kohle als farblose, leicht bewegliche, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom Siedep. $+12,4^\circ$ (753 mm) und dem spez Gew 1,43 bei $+4^\circ$. Aus der Dampfdichte ergibt sich das Mol.-Gew 117,5, hieraus die Formel BCl_3 und weiterhin unter Berücksichtigung des Äquivalentgewichts von $\text{Bo} = 3,63$ das Atomgewicht des Bors.

Mit Wasser spaltet sich das Trichlorid schnell in Salzsäure und Borsäure unter starker Wärmeentwicklung (79 Cal. für 1 Mol.). Das analoge Tribromid, BBr_3 , siedet bei $+90^\circ$ (730 mm).

Borfluorid, BF_3 , erhält man durch Zusammenschmelzen von Borsäureanhydrid mit Calciumfluorid oder bequemer aus BF_4K und SO_4H_2 als farbloses Gas, das erst bei -110° sich verflüssigen läßt. Wasser zersetzt in Borfluorwasserstoffsäure, BF_4H , und Borsäure.

BF_4H entsteht auch direkt aus Borsäure und Flußsäure und ist gegen Wasser beständig. Sie ist eine starke Säure, deren Salze meist sehr leicht löslich sind. Nur das Kaliumsalz, BF_4K , fällt aus wässriger Lösung als gallertiger Niederschlag, der, aus Wasser umkristallisiert, glänzende Kristalle bildet.

Borsulfid, B_2S_3 , aus Bor und Schwefeldampf oder aus Borsäure und Schwefelkohlenstoff bei höherer Temperatur dargestellt, bildet seidenglanzende, farblose Kriställchen, die mit Wasser sofort in Borsäure und Schwefelwasserstoff zerfallen.

Borstickstoff, BN, bildet sich unter den verschiedensten Bedingungen, so beim Weißglühen von amorphem Bor im Stickstoff, in Ammoniak oder irgendwie stickstoffhaltigen Gasen, desgleichen beim Glühen von Borax mit Salmiak, Ferrocyankalium, Cyankalium, Harnstoff. Von Borsäureanhydrid und Zuckerkohle wird Stickstoff schon bei 1800°, sehr schnell bei 1500° zu Borstickstoff gebunden (A. Stähler). Am reinsten erhält man den Borstickstoff aus Bortrichlorid und trockenem Ammoniak beim Durchleiten durch eine glühende Röhre (Martius) oder aus Borbromid mit flüssigem Ammoniak, wobei zunächst Boramid, $B(NH_2)_3$, dann Borimid, $B_2(NH)_3$, und bei 750° BN entsteht (Stock).

Der Borstickstoff ist ein weißes, amorphes, talkähnlich sich anführendes Pulver, das beim Erhitzen in Luft, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefelwasserstoff unverändert bleibt, in Berührung mit einer Flamme aber hellgrün leuchtet, weil die Wasserdämpfe (sowie auch flüssiges Wasser bei 200°) die Spaltung in Borsäure und Ammoniak bewirken. Beim Schmelzen mit Kaliumcarbonat entstehen Kaliumborat und -cyanat. Kristalliner Borstickstoff zeigt nach Bestrahlung mit natürlichem oder mit Bogenlicht, sowie mit Röntgen-, Kathoden-, Radiumstrahlen langanhaltende Phosphoreszenz (E. Tiede).

Borcarbid, B_2C_3 , wurde von Mühkhäuser durch elektrisches Schmelzen von Borsäureanhydrid und Kohle als graphitähnliche, schwarze Masse erhalten. B_6O wurde von Moissan auf demselben Wege sowie durch Auflösen von Bor und Kohlenstoff in Eisen, Silber oder Kupfer im elektrischen Ofen dargestellt als schwarze, glänzende Kristalle, die gegen Ohlor, Sauerstoff, Säuren äußerst beständig und so hart sind, daß sie Diamanten polieren können.

Borwasserstoffverbindungen und Hypoborate.

Reduziert man Bortrioxyd mit überschüssigem Magnesium, so entsteht ein Magnesiumborid, aus dem A. Stock eine Reihe von Hydriden isolierte, die nicht, wie die bisherigen Verbindungen, dreiwertiges, sondern vierwertiges Bor enthalten und sich demgemäß formal den Silicium- und den Kohlenwasserstoffen anschließen.

Rein gewonnen wurden: B_3H_8 , Schmelzp. — 165°, Siedep. 92,5°; entsteht beim langsamen Zerfall des B_4H_{10} . B_4H_{10} , Schmelzp. — 120°, Siedep. 18°, Bestandteil des „Rohgases“; Ausbeute: etwa 100 ccm Gas aus 100 g „Bor-Magnesium“; zerfällt schon bei Zimmertemperatur und mäßigem Erwärmen, wobei sich H_2 und andere Hydride bilden. B_5H_9 , flüssig, Schmelzp. — 47°, 0°-Tension 64 mm; beim Erwärmen von B_4H_{10} auf 100°; kleine Mengen auch im „Rohgas“. B_6H_{10} , flüssig, Schmelzp. — 65°, 0°-Tension 7 mm; im „Rohgas“. $B_{10}H_{14}$, eigentümlich stechend riechende, leicht sublimierbare, in Alkohol, Benzol usw. lösliche Kristalle; Schmelzp. 99,5°; beim Erwärmen von B_3H_8 oder B_4H_{10} entstehend; auch im „Rohgas“.

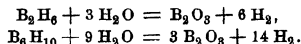
Diese fünf Hydride sind farblos, nicht selbstentzündlich, riechen unerträglich widerlich und verursachen schon in kleinsten Mengen eingeatmet Kopfschmerzen und Übelkeit. Außerdem ließ sich die Existenz noch vieler anderer fester Borhydride nachweisen, welche durch Farb- und Löslichkeitsunterschiede zu charakterisieren waren. Die wasserstoffärmsten von ihnen ähneln dem braunen elementaren Bor.

Bei gewöhnlicher Temperatur sind B_3H_8 und B_5H_9 recht beständig. B_6H_{10} geht langsam unter Abspaltung von Wasserstoff in feste kristallinische, farblose und gelbe Hydride über. Bei weitem am zersetzlichsten ist B_4H_{10} . In der Kälte zerfällt es hauptsächlich in Wasserstoff, B_3H_8 und B_5H_9 , in der Wärme in Wasserstoff, B_5H_9 , B_6H_{10} - und borähnliche Hydride. Primär erfolgt offenbar die Bildung der borreicheren Hydride und des Wasserstoffs. Verläuft die Reaktion langsam, bei gewöhnlicher oder mäßig erhöhter Tem-

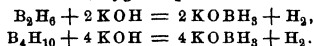
peratur, so reduziert der naszierende Wasserstoff einen großen Teil des noch unveränderten B_4H_{10} zu B_2H_6 . Die Reduktionswirkung des beim Selbsterfall von B_4H_{10} entstehenden Wasserstoffs ist sehr stark: Z. B. wird Si_2H_6 , welches man dem B_4H_{10} beimengt, ganz zu SiH_4 reduziert.

Die Borhydride geben eine Fülle merkwürdiger Umsetzungen. Alle folgenden Reaktionen vollziehen sich schon bei gewöhnlicher Temperatur.

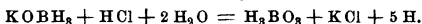
Wasser hydrolysiert die H-reichen Hydride — B_2H_6 augenblicklich, B_4H_{10} ziemlich rasch, B_5H_9 und B_6H_{10} nur langsam — zu Boisäure und Wasserstoff, z B:



Alkalilauge führt zu eigentümlichen „Hypoboraten“. So bildet sich aus B_2H_6 oder B_4H_{10} und starker Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung quantitativ ein kristallinisches, hygroskopisches Salz $KOBH_3$.



Das Salz zerfällt beim Erhitzen, wobei unter anderem metallisches Kalium auftritt. Die wässrige Lösung besitzt charakteristisch starkes Reduktionsvermögen, fällt z. B. aus Kupfersalzlösung Kupferwasserstoff, aus Nickelsalzlösung schwarzes Ni_3B . Die dem Salz zugrunde liegende Säure ist unbeständig, beim Ansäuern der Lösung entstehen sofort Boisäure und Wasserstoff:



B_5H_9 und B_6H_{10} werden von Laugen zunächst ohne Wasserstoffentwicklung aufgenommen. Ansäuern der Lösungen führt wiederum zu Boisäure und Wasserstoff, die Reaktion verläuft aber nur langsam und braucht mehrere Tage, um vollständig zu werden. Hier entstehen vorübergehend haltbarere „Unterboisäuren“.

Sonderbar verläuft die Chlorierung und Bromierung der Hydride. Die Halogene wirken auf B_2H_6 , B_4H_{10} und $B_{10}H_{14}$ ausschließlich H-substituierend. B_2H_6Br läßt sich als unbeständiges Gas (Siedep. etwa 10°) isolieren. $B_2H_4Br_2$, $B_2H_3Br_3$ usw. sind nicht existenzfähig, sondern verwandeln sich, wo sie zunächst wohl entstehen, schnell einerseits in BBr_3 , andererseits in B_2H_5Br und weiter in B_2H_6 . Auch anfangs einheitliches B_2H_5Br enthält nach kurzem Stehen BBr_3 und B_2H_6 . Bei den Chloriden liegen die Verhältnisse ähnlich; B_2H_5Cl ist ebenfalls höchst unbeständig. Bemerkenswert ist, daß sich die der organischen Chemie fremde Halogenierung mittels Halogenwasserstoffs und Halogenaluminiums wie bei den Siliciumhydriden auch bei den Borhydriden (B_2H_6) anwenden läßt.

Natrium-Amalgam bewirkt eigentümliche Kondensationen, so verwandelt es B_2H_6 , B_4H_{10} und B_5H_9 restlos in nichtflüchtige Stoffe.

Wie die Zusammensetzung der Borane, des Hypoborats und namentlich auch die Existenz des Monobromids, B_2H_5Br , lehrt, wirkt das Bor gegen den elektropositiven Wasserstoff als vierwertiges Element, doch reicht diese Affinität nicht aus, um ein einfaches Tetrahydrid, BH_4 , zu ermöglichen. Daß aber das Bor über die bisher angenommenen drei Valenzen hinaus noch weitere Affinität äußern kann, beweist die Selbstentzündlichkeit der bekannten Bortrialkyle BR_3 , wobei sich zunächst Sauerstoff anlagern muß.

In der Empfindlichkeit gegen Temperatursteigerungen sowie gegen Sauerstoff und Wasser schließen sich die Borane an die Silane an, obwohl das Bor gegen Sauerstoff und Halogene nicht wie das Silicium vierwertig, sondern dreiwertig ist.

Dritter Teil.

Metalle.

Überblicken wir die im vorausgehenden Teil beschriebenen Nichtmetalle, so fällt uns die Vielseitigkeit der Erscheinungen dieser Gruppe von Elementen auf. So bieten die gasförmigen Elemente Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff gegenüber dem Schwefel, dem Phosphor, dem Kohlenstoff, dem Silicium und den Halogenen, abgesehen von den chemischen Eigenschaften, rein äußerlich so verschiedenartige Merkmale, und auch die bei gewöhnlicher Temperatur festen oder flüssigen nichtmetallischen Elemente unterscheiden sich so auffällig voneinander, daß wir zunächst kein gemeinsames Kriterium dieser Grundstoffe herausfinden. Dazu kommt noch die Fähigkeit mancher Nichtmetalle, in allotropen Modifikationen aufzutreten, die untereinander äußerlich so verschieden sein können, daß sie nur auf Grund chemischer Umsetzungen als Erscheinungsformen desselben Elementes zu erkennen sind. Man vergleiche z. B. Diamant, Graphit und amorphe Kohle, farblosen und dunkelroten Phosphor miteinander, um die Vielseitigkeit im Habitus der Nichtmetalle sich zu vergegenwärtigen.

Dagegen bieten die Metalle ein auffallend eintöniges, gleichförmiges äußeres Gepräge, und der metallische Zustand ist vom nichtmetallischen, abgesehen von einigen wenigen Zwischenformen, scharf abgesondert. Diese Abgrenzung zeigt sich besonders charakteristisch darin, daß zwar die Metalle untereinander sich sehr häufig zu homogenen Mischungen, Legierungen vereinigen, nicht aber mit den nichtmetallischen Stoffen. Wir kennen für kein Metall ein nichtmetallisches Lösungsmittel, das Metalle ohne offensichtliche chemische Einwirkung zu lösen vermag und aus dem das Metall durch einfache Kristallisation wieder zu gewinnen ist, und ebensowenig sind aus einer metallischen und einer nichtmetallischen Substanz gebildete isomorphe Gemenge bekannt. Geht z. B. das nichtmetallische, amorphe, rote Selen in das kristalline, metallische, schwarze Selen über, so geht damit die Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff verloren; dasselbe gilt für gelbes, nichtmetallisches Arsen gegenüber dem grauen Metall.

Als wichtiges physikalisches Kriterium des metallischen Zustandes ist die elektrische Leitfähigkeit allbekannt. Die Metalle sind Leiter erster Klasse, d. h. sie leiten den elektrischen Strom ohne gleichzeitigen Transport von Materie, während die Lösungen nichtmetallischer Verbindungen oder von Verbindungen der Metalle mit den Nichtmetallen Leiter zweiter Klasse sein können, die den Stromübergang in dem Maße vermitteln, als sie selbst dadurch zersetzt, elektrolysiert werden. Demgemäß steigt die Leitfähigkeit von Leitern zweiter Klasse mit der Temperatur bedeutend an, während die metallische Leitfähigkeit umgekehrt mit sinkender Temperatur wächst und bei den tiefsten Temperaturen in der Nähe des absoluten Nullpunktes, wo die elektrolytische Leitung fast aufhört, ganz enorm hohe Werte annimmt. So leitet z. B. das Blei unter Kühlung mit siedendem Helium den Strom, ohne meßbaren Widerstand zu bieten (siehe bei Helium).

Mit der metallischen Leitung steht im engsten Zusammenhang die Undurchsichtigkeit der Metalle, die bekanntlich nur in allerdünnsten Schichten das Licht teilweise durchscheinen lassen (siehe bei Gold). Selbst gegen die außerordentlich schnellen elektrischen Schwingungen, die wir als Licht wahrnehmen, sind die Metalle noch so vollkommene Leiter, daß die elektrischen Quanten weggeführt werden, ohne den zur Fortpflanzung des Schwingungszustandes erforderlichen elastischen Widerstand zu finden. Auch der für die Metalle in kristallisierten oder wenigstens kompakter Form charakteristische Glanz hängt mit der Undurchsichtigkeit und der metallischen Leitfähigkeit zusammen.

Verdampft man ein Metall, so verschwinden die im vorausgehenden gegebenen Kennzeichen des metallischen Zustandes; Metaldämpfe mischen sich ohne weiteres mit anderen Gasen, zeigen keine metallische Leitfähigkeit mehr und sind auch oft gefärbt, doch stets durchsichtig.

Die metallischen Formen sind demnach an den festen und an den flüssigen Aggregatzustand gebunden.

Für die meisten Metalle im festen Zustande gilt die Regel von Dulong und Petit, wonach das Produkt aus spezifischer Wärme und Atomgewicht gleich ist der Konstanten 6,4:

$$\text{Spez. Wärme} \times \text{Atomgewicht} = 6,4.$$

So ist z. B. bei Zimmertemperatur die spezifische Wärme von Silber zu 0,057, von Blei zu 0,031, von Gold zu 0,0324, von Nickel zu 0,11, von Magnesium zu 0,25 gefunden worden, woraus sich die Atomgewichte zu 112, 207, 197, 58, 26 ergeben, die mit den aus chemischen Umsetzungen abgeleiteten Atomgewichten 107,9 für Silber, 207,2 für Blei, 197,2 für Gold, 58,7 für Nickel, 24,8 für Magnesium so nahe übereinstimmen, daß hierin ein äußerst wertvolles Hilfsmittel geboten ist, um aus dem auf rein analytischem Wege genauestens zu bestimmenden Äquivalentgewicht das Atomgewicht zu erschließen. Denn die Elemente verbinden sich untereinander atomweise, d. h. ein, zwei, drei oder auch mehr Atome eines Elementes verbinden sich mit einer ganz bestimmten Anzahl von Atomen eines anderen Elementes (siehe Gesetz der konstanten und der vielfachen Proportionen), so daß die an

ein einwertiges Atom gebundene Menge eines Elementes, nämlich das Äquivalentgewicht, in einfachem Zahlenverhältnis zum Atomgewicht stehen muß. Letzteres ist das ein-, zwei-, drei- oder sonst ganzzahlige Vielfache zum Äquivalentgewicht. Dieses wurde z. B. für Silber aus der Zusammensetzung des Chlorsilbers zu 107,9 gefunden. Das Atomgewicht des Silbers kann zunächst irgend ein ganzzahliges Multiplum hiervon sein. Der Vergleich mit dem nach Dulong und Petit mit nur annähernder Genauigkeit ermittelten Atomgewicht 112 zeigt, daß nur der einfache und nicht ein vielfacher Wert des Äquivalentgewichtes als Atomgewicht zu setzen ist. Beim Gold ergibt sich aus der Analyse des Chlorids das Äquivalentgewicht zu 65,73; um dem Atomgewicht nach Dulong und Petit = 197 möglichst nahe zu kommen, bleibt von ganzen Zahlen als Faktor nur 3 übrig, und das genaue auf das Äquivalentgewicht basierte Atomgewicht ist demnach $3 \times 65,73 = 197,2$.

Auf diese Weise hat man für die meisten Metalle die Atomgewichte bestimmt, und es ist von besonderem Vorteil, daß gerade diejenigen Metalle, welche keine leichter flüchtigen Verbindungen bilden, aus deren Dampfdichte man Molekulargewicht und Atomgewicht ableiten könnte, bei gewöhnlicher Temperatur am genauesten der Regel von Dulong und Petit folgen.

Bei Beryllium dagegen, dessen spezifische Wärme bei $+15^{\circ}$ 0,4 beträgt, würde man aus dieser Regel ein Atomgewicht von ungefähr 16 finden, während die Dampfdichte des Berylliumchlorids zum Atomgewicht 9,1 führte, welcher Wert auch mit der Stellung des Berylliums zu den anderen Elementen (siehe periodisches System) in Einklang zu bringen ist.

Wenn die Gültigkeit der Regel von Dulong und Petit bei Metallen mit kleinerem Atomgewicht unsicher wird, so versagt sie bei den Nichtmetallen bei gewöhnlicher Temperatur meist vollkommen, insbesondere bei Bor, Kohlenstoff, Silicium. Diese Elemente zeigen viel zu kleine spezifische Wärmen, doch hat H. F. Weber 1875 nachgewiesen, daß hier die spezifische Wärme mit der Temperatur stark zunimmt und sich dem von der Dulong-Petitschen Regel geforderten Werte nähert.

Nach den neuesten Untersuchungen von W. Nernst existiert für jedes Element ein Gebiet, in dem die Dulong-Petitsche Regel streng gilt; aber jedes Element hört auf, der Regel zu gehorchen, wenn man seine spezifische Wärme bei hinreichend tiefer Temperatur mißt. Die spezifische Wärme ist eine Funktion der absoluten Temperatur und nimmt mit sinkender Temperatur ab, und zwar so, daß man schließlich in ein Temperaturgebiet gelangt, wo es wegen der nur noch verschwindend kleinen spezifischen Wärme der Stoffe nicht mehr gelingt, ihre Temperatur noch weiter zu erniedrigen: es ist unmöglich, den absoluten Nullpunkt tatsächlich zu erreichen (Wärmethorem von Nernst).

Wesen des metallischen Zustandes. Wie man aus dem gleichartigen Verhalten der Gase gegen Änderungen des Druckes und der Temperatur auf eine gleichartige Struktur geschlossen hat, die in der Hypothese von Avogadro (siehe unter Sauerstoff und Wasserstoff) den besten Ausdruck fand, so können wir auch die gemeinsamen Eigentümlichkeiten des metallischen Zustandes auf den übereinstimmenden gleichförmigen Bau dieser chemisch sonst so verschiedenen Elemente zurückführen.

Fassen wir zunächst die Regel von Dulong und Petit in eine verständlichere Form, indem wir sie so ausdrücken: Die Atomwärme von im festen Aggregatzustande befindlichen Metallen ist annähernd gleich groß und beträgt stets 6,4, so ergibt sich, daß die Atome der verschiedenen Metalle den gleichen Grad gegenseitiger Unabhängigkeit voneinander besitzen, damit jedes Atom ungestört von den umgebenden Atomen lediglich seiner eigenen Masse entsprechend von der zugeführten Wärmeenergie beeinflusst werden kann. Die Wärme besteht in einem Bewegungszustande der Moleküle und Atome, und der Temperaturgrad ist proportional der Energie dieser Bewegungen $= k \frac{m}{2} v^2$, wo k die betreffende Konstante, m die Masse und v die Geschwindigkeit der Bewegung bedeutet.

Die Atomwärme ist danach die Energiemenge, die man einem Atom zuführen muß, damit seine Bewegungsenergie den einem Temperaturgrade entsprechenden Zuwachs erfährt. Waren die Atome in den verschiedenen Metallen verschieden gebunden, so konnte dieser Betrag nicht derselbe sein und mithin die Regel von Dulong und Petit nicht gelten.

Worin der gleiche Grad gegenseitiger Unabhängigkeit der Metallatome besteht, ergibt sich aus den Molekulargewichtsbestimmungen, die Ramsay, Tammann, Heycock und Neville mit Hilfe der Gefrierpunktserniedrigung von metallischen Lösungen ausgeführt haben. Sie fanden, daß Zinn sich rein abscheidet aus Legierungen mit Natrium, Aluminium, Indium, Kupfer, Zink, Silber, Cadmium, Gold, Quecksilber, Thallium, Blei, Wismut und daß das Molekulargewicht dieser Metalle in den flüssigen Schmelzen so groß ist wie das Atomgewicht, daß also die Moleküle aus einzelnen Atomen bestehen.

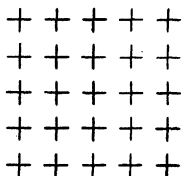
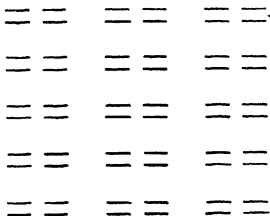
Natrium scheidet sich rein ab aus Schmelzen, welche Gold, Thallium, Quecksilber und Blei enthalten, und diese Metalle sind in dem Natrium in Form einzelner Atome gelöst. Auch Wismut scheidet sich aus den Legierungen mit den meisten Metallen rein aus, und man darf für Blei, Thallium, Quecksilber, Zinn, Palladium, Platin, Gold, Cadmium, Natrium, Silber die Bildung einatomiger Moleküle in diesem Lösungsmittel folgern.

In geschmolzenem Cadmium sind als einatomige Moleküle gelöst Antimon, Platin, Wismut, Zinn, Natrium, Blei, Thallium, desgleichen in geschmolzenem Blei die Metalle Gold, Palladium, Silber, Platin, Kupfer, oder in geschmolzenem Thallium auch Gold, Silber, Platin, und endlich in geschmolzenem Zink die Metalle Zinn, Wismut, Thallium, Blei, Antimon, Magnesium.

Diese Zusammenstellung läßt im Verein mit dem Nachweis, daß Quecksilber, Cadmium, Zink und Wismut auch im Dampfzustande einatomige Moleküle bilden, mit Sicherheit erkennen, daß die Metalle zum Unterschied von den Nichtmetallen eine einatomige Struktur besitzen, aus der sich die Unabhängigkeit der einzelnen Atome bei Steigerung der Temperatur im Sinne der Regel von Dulong und Petit verstehen läßt.

Dagegen bestehen die Moleküle der Nichtmetalle mit Ausnahme von Diamant und metallischem Silicium sowie der später zu besprechenden Edelgase aus 2, 4, 6 oder 8 At., wie wir dies bei den Elementen Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Phosphor, Arsen, Schwefel, Selen schon bemerkt haben, und es läßt sich der Unterschied zwischen dem metallischen und dem nichtmetallischen Zustande schematisch durch Fig. 83 veranschaulichen.

Fig. 83.

Einatomige Struktur eines
Metalles.Struktur eines Nichtmetalles mit vieratomigen
Molekülen.

Elektroaffinität der Metalle. Bei der elektrolytischen Dissoziation in wässrigen Lösungen, wie wir sie schon bei den Säuren (siehe Salpetersäure) und bei den Basen (siehe Ammoniak) kennenlernten, tritt an Stelle der chemischen Bindung eine elektrische Ladung, was wir durch Zufügung von + bzw. ' kennzeichneten, z. B. $\text{NO}_3\text{H} \rightleftharpoons \text{NO}_3' + \text{H}^+$, und die Produkte dieser Dissoziation, die Ionen, enthalten am positiven Ion eine gleich große positive Ladung wie am negativen Ion eine negative. Schon hier zeigte sich eine spezifische Affinität der Säurereste oder der Halogenatome zur negativen Elektrizität und der basischen Teile, wie Ammonium, NH_4 , zur positiven Elektrizität. Die Metalle bilden ausnahmslos nur positiv geladene Ionen, sofern sie nicht mit Sauerstoff oder Halogen zu komplexen Ionen vereinigt sind, und man muß deshalb den Metallen eine ausgeprägte Affinität zur positiven Elektrizität zusprechen.

Schon Berzelius hat das verschiedene Verhalten materieller Gebilde gegen die Elektrizität verschiedenen Vorzeichens in seiner vollen Bedeutung erkannt und darauf seine dualistische Theorie der Bindungen begründet. Er teilte die Atome und Atomgruppen in elektropositive und elektronegative, je nachdem sie bei der Elektrolyse am negativen oder positiven Pol der Voltaschen Säule abgeschieden werden, und nahm an, daß das Wesen der chemischen Bindung rein elektrischer Natur sei, derart, daß die positive Ladung des einen Teiles die negative Ladung des anderen Teiles anziehe und so den Zusammenhang der entgegengesetzt polaren Bestandteile im Molekül bewirke.

Gegen diese dualistische Auffassung des Bindungszustandes wurde aber besonders von Dumas geltend gemacht, daß man in den Kohlenwasserstoffen, z. B. im Methan, CH_4 , den elektropositiven Wasser-

stoff schrittweise durch das elektronegative Chlor ersetzen kann, wonach es scheint, als sei das Kohlenstoffatom gleichgültig gegen den elektrochemischen Charakter der zu bindenden Elemente. Dies ist aber nicht streng richtig; denn die mit Halogen substituierten Kohlenstoffverbindungen zeigen zwar im Vergleich mit den sonstigen Halogeniden eine auffallende Tragheit gegenüber hydrolysierenden Einflüssen, sind aber doch in ihren Bindungen weit reaktionsfähiger als ein Kohlenwasserstoff.

Jedenfalls kann man bei einer großen Zahl chemischer Verbindungen, zumal bei den Sauren, Basen und Salzen, annehmen, daß die bindenden Kräfte entweder selbst elektrischer Natur sind oder wenigstens durch elektrische Ladungen ersetzt werden können

Wir nehmen im folgenden an (siehe auch unter Ionentheorie beim Wasser), daß in den heteropolaren Verbindungen, wie echten Sauren, Basen und Salzen, elektrische Ladungen den Zusammenhang der elektrisch dissoziierbaren Teile bewirken, so daß z. B. auch im festen Natriumchlorid elektrische Ladungen vorhanden sind $\text{Na}^+ \text{Cl}^-$, und daß das Wasser als Dielektrikum von besonders großer Wirksamkeit (Dielektrizitätskonstante, siehe bei Wasser) die elektrostatische Anziehung zwischen den Atomen so weit vermindert, daß hierdurch die entgegengesetzt geladenen Atome die Bewegungsfreiheit der Ionen erlangen. Es wird sich zeigen, daß diese einfache Annahme eine klarere Übersicht und ein tieferes Verständnis der Tatsachen ermöglicht als die bisher übliche Voraussetzung einer besonderen, dem Wesen nach durchaus unverständlichen chemischen Bindung. Diese mag man als Incognitum vorläufig beibehalten bei den homopolaren Verbindungen, wie den Gasmolekülen O_2 , H_2 , N_2 , S_8 und besonders den Kohlenwasserstoffen, an denen eine elektrolytische Dissoziationsmöglichkeit bisher nicht nachgewiesen werden konnte. Näheres hierüber siehe im 5. Kapitel. Der Bau der Atome und das Wesen der Materie.

Über die Struktur der Elektrizität hat sich nach dem Vorgange von Faraday und Helmholtz neuerdings besonders durch Drude eine Auffassung geltend gemacht, die man der Lehre von den chemischen Atomen an die Seite stellen kann.

Das erste Faradaysche Gesetz lautet: durch denselben elektrischen Strom werden bei verschiedenen Elektrolyten in derselben Zeit gleich viel Valenzen gelöst; oder die durch denselben Strom abgeschiedenen Mengen verschiedener Ionen verhalten sich wie deren Äquivalentgewichte. Um nun 1 g Äquivalent irgend eines Stoffes abzuschneiden, bedarf es stets derselben Elektrizitätsmenge von 96 500 Coulomb, die man deshalb auch die Valenzladung nennt. (Um sich einen Begriff von dieser gewaltigen, auf geringen Stoffmengen konzentrierten Elektrizitätsmenge zu machen, bedenke man, daß ein Blitzschlag, der auf eine Strecke von etwa 300 m aus der Wolke zur Erde fährt, höchstens 270 Coulomb, meist nur gegen 150 Coulomb befördert.)

Demnach besitzen die Quanten freier Elektrizität, welche die Ionen aufzunehmen imstande sind, eine ebenso unveränderliche Größe, wie

wir es von den Atomen der chemischen Elemente annehmen, und wir können der Elektrizität selber eine atomistische Struktur zuschreiben, also die Existenz positiver und negativer Elementarteilchen voraussetzen, die wir Elektronen nennen.

Die negativen Elektronen kennen wir frei von wägbarer Materie in den von Hittorf entdeckten Kathodenstrahlen, die mit großer Geschwindigkeit im elektrischen Kraftfeld sich bewegen und durch den Aufprall an den Glaswänden diese zu grünem Leuchten erregen und die nach außen tretenden Röntgenstrahlen auslösen. Stellt man in die Bahn dieser frei bewegten Elektronen ein Stück künstlichen Rubin, so leuchtet dieser mit prachtvoll rotem Licht, das Mineral Kuntzit mit goldgelbem Licht, kristallisiertes Schwefelzink, je nach der Natur seiner Beimengungen, mit orange, grünem oder blauem Licht, und die Vorführung dieser prächtigen Erscheinungen sowie der Ablenkbarkeit der Kathodenstrahlen im Magnetfelde bildet eines der schönsten Kapitel der Experimentalphysik.

Bei Entladungspotentialen von 3000 bis 14 000 Volt erreicht die Geschwindigkeit der negativen Elektronen 0,81 bis $0,68 \times 10^{10}$ cm/sec, d. h. $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{4}$ der Lichtgeschwindigkeit. Die β -Strahlen einiger radioaktiven Stoffe bestehen aus freien, fortgeschleuderten, negativen Elektronen von maximal $2,95 \times 10^{10}$ cm/sec, also nahezu voller Lichtgeschwindigkeit ($= 3 \times 10^{10}$ cm/sec) und minimal von $0,99 \times 10^{10}$ cm/sec.

Weil die negativen Elektronen durch elektrostatische Kräfte in den Kathodenstrahlen oder durch inneratomistische Vorgänge in den radioaktiven Stoffen fortgeschleudert werden und sich dann im Vakuum mit konstanter Geschwindigkeit bewegen, muß man ihnen eine gewisse Trägheit und damit eine Masse zuschreiben. Letztere beträgt ungefähr $\frac{1}{2000}$ von der Masse eines Wasserstoffatoms. Die Trägheit der Elektronen und demnach ihre Masse wächst mit der Geschwindigkeit und beruht wahrscheinlich nur auf einer elektromagnetischen Beeinflussung von seiten der Umgebung. Die Masse der negativen Elektronen ist demnach energetischer Natur.

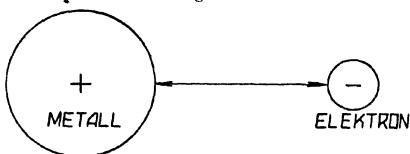
Die Existenz freier positiver Elektronen hat man bis jetzt nicht nachweisen können; denn auch die früher in diesem Sinne gedeuteten Kanalstrahlen enthalten die positiven Ladungen stets an materielle Teilchen der betreffenden Gasreste gebunden. Nach der im Schlußkapitel (Bau der Atome und Wesen der Materie) gegebenen Theorie von Rutherford bilden die Atome der positiven Elektrizität den Grundbestandteil der Materie, aus dem durch Hinzutritt von negativen Elektronen, die in gesetzmäßigen Bahnen um den positiven Kern kreisen, die Atome unserer Elemente hervorgehen. Im Wasserstoffatom besteht der Kern nur aus einem positiven Quantum, um welches ein negatives Elektron kreist.

Mit Hilfe dieser Vorstellungen vom Wesen der Elektrizität kann man den weiter oben dargelegten Unterschied zwischen dem metallischen und dem nichtmetallischen Zustand anschaulich und einheitlich überblicken.

Die Leitfähigkeit der Metalle beruht danach auf der Anwesenheit beweglicher negativer Elektronen, und wenn man auf diese Lösung von Elektronen im Metall die Lehrsätze der kinetischen Gastheorie anwendet und die Folgerung zieht, daß die lebendige Kraft der Elektronen sich mit derjenigen der Moleküle in Ausgleich setzt, so ergibt sich der Zusammenhang von Wärme- und Elektrizitätsleitung der Metalle in befriedigender Weise (Drude).

Nach der im Verhältnis zur elektrolytischen Leitfähigkeit meist außerordentlich hohen Fähigkeit der Metalle, den Strom zu leiten, muß die Anzahl der Elektronen in den Metallen sehr groß sein und demgemäß auch die elektrostatische Wechselwirkung zu hohen inneren Anziehungskräften und starker Verdichtung führen. Hierauf beruht wahrscheinlich das hohe spezifische Gewicht vieler Metalle und die eigenartige Zähfestigkeit ihres Gefuges.

Fig. 84.



Steigt die Konzentration der negativen Elektronen im metallischen Leiter sehr hoch, so können diese als Kathodenstrahlen herausgeschleudert werden. Auch durch Belichtung, zumal mit violettem und ultravioletttem Licht, kann teilweiser Austritt negativer Elektronen bewirkt werden, besonders aus der Oberfläche von Kalium und Natrium (Hallwachseffekt und die lichtelektrische Kaliumzelle von Elster und Geitel). Wie F. Haber gezeigt hat, findet beim Austritt der flüssigen Legierung dieser Metalle in eine Phosgenatmosphäre infolge der energischen chemischen Reaktion teilweise Losreißung von freien negativen Elektronen aus dem Metall statt.

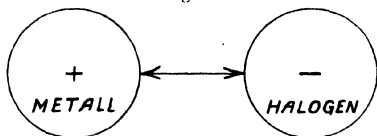
Allen Metallatomen ist (jedoch bei den verschiedenen Metallen in sehr verschiedenem Maße) die Fähigkeit eigen, negative Elektronen abzugeben und dadurch in einen positiv geladenen Rest, das Metallion, überzugehen nach dem Schema Fig. 84.

Am leichtesten und vollständigsten tritt diese Verschiebung ein bei den Alkalimetallen, dann folgen die Metalle der Erdalkalien, der seltenen Erden, die Schwermetalle und zuletzt die Edelmetalle. Dabei bestimmt die Zahl der abgebbaren Elektronen und die damit gleiche Zahl der freien positiven Ladungen auf dem Metallion die Wertigkeit. So sind die Alkalimetalle einwertig, weil ihre Atome nur je ein negatives Elektron austreten lassen und dafür nur eine positive Ladung annehmen, während die Erdalkalimetalle zwei negative Elektronen abgeben und selbst als zweifach positiv geladene Ionen zurückbleiben.

Wegen der Anziehung entgegengesetzter elektrischer Ladungen müssen aber die negativen Elektronen vom positiven Metallion wieder angezogen werden, und es kann eine bleibende Lostrennung nur erfolgen, wenn die Elektronen anderweitig gebunden werden. Zu dieser Bindung negativer Elektronen sind die Nichtmetalle, voran die Halogene und der Sauerstoff befähigt. Man nennt deshalb die Metalle positiv elektroaffin und die Nichtmetalle negativ elektroaffin, obwohl letztere vielfach auch als positiv geladene Bestandteile von Verbindungen auftreten können, wie z. B. Halogen oder Stickstoff in den Halogen- oder Stickstoffoxyden.

Kommt nun ein Metall mit einem geeigneten Nichtmetall, z. B. mit einem Halogen, in Berührung, so bemächtigt sich dieses des vom Metall abgegebenen negativen Elektrons, wonach das negativ geladene Halogenatom und das positiv geladene Metallatom in elektrischer Bindung aneinander

Fig. 85.



haften nach dem Schema der Fig. 85. Näheres über diesen Vorgang wird im 5. Kapitel gebracht werden.

Je leichter das Metallatom das negative Elektron austreten läßt und je fester dieses vom Halogenatom

gebunden wird, um so besser sind diese positiv bzw. negativ geladenen Teile befähigt, selbständig aufzutreten und in einem Medium von hoher Dielektrizitätskonstante, wie besonders im Wasser, als voneinander getrennte Ionen zu wandern (siehe unter Wasser als Lösungsmittel). Man darf aber nicht vergessen (wie dies von den Gegnern der Ionenlehre geschah), daß nicht freie Metall- bzw. Halogenatome als Ionen vorhanden sind, sondern daß diese elektrische Ladungen tragen, die an Stelle der chemischen Bindung getreten sind. Um die Bindung der elektrischen Ladungen von den Ionen zu lösen und damit die Atome freizumachen, bedarf es stets einer gewissen Arbeitsleistung, die bei der Elektrolyse in der anzulegenden Spannung gegeben ist.

Einteilung der Metalle, Spannungsreihe, Atomvolumen. Nach dem Grade der chemischen Verbindungsfähigkeit teilte man früher die Metalle in edle und unedle ein. Zu den ersteren zählten Gold, Silber, Platin, Iridium, Palladium und Rhodium, zu den letzteren alle übrigen Metalle. Diese Einteilungsweise hat aber, abgesehen von ihrem geringen praktischen Nutzen, keinen wissenschaftlichen Wert, da die chemischen Eigenschaften der Metalle von einem Element zum anderen abgestuft sind und somit eine einigermaßen bestimmte Grenze zwischen den edlen und den unedlen Metallen nicht existiert. Dies geht am deutlichsten aus der Spannungsreihe der Metalle hervor, die man erhält aus den in Volt angegebenen Spannungsunterschieden der Metalle gegenüber dem an platinisiertem Platin okkludierten Wasserstoff in geeigneten Elektrolytlösungen.

Taucht man nämlich ein Stück blankes Metall, z. B. Zink, in Wasser oder in die wässrige Lösung von Salzen, Säuren bzw. Alkalien, so äußert das Metall ein ihm charakteristisches Lösungsbestreben, eine Lösungstension; doch können zum Unterschiede von anderen Stoffen Metalle nicht als neutrale Atome in Lösung gehen, sondern nur in Form positiv geladener Metallionen, während das zurückbleibende Stück negative Ladung annimmt. Dieses Auftreten elektrischer Ladungen bei der Lösung von Metallen hängt auf das engste zusammen mit der schon weiter oben besprochenen Elektroaffinität dieser Elemente und ist danach ohne weiteres verständlich.

Wenn nun die wässrige Flüssigkeit im Anfang keine Ionen des betreffenden Metalles enthält, dann wird, getrieben von der Lösungstension des Metalles, eine Anzahl Ionen in Lösung gehen und dadurch die wässrige Flüssigkeit eine positive Ladung erlangen gegenüber der negativen Ladung des noch nicht gelösten Stückes. Diese elektrischen Ladungen liefern aber eine Kraft, die einerseits dem weiteren Übertritt von Metallionen entgegenwirkt und andererseits die schon in der Lösung befindlichen Metallionen aus der Lösung heraus in das Metall zurückzutreiben sucht.

Neben dieser elektrostatischen Anziehung wirkt auch der osmotische Druck der in der Lösung befindlichen Metallionen der Auflösung entgegen, und Gleichgewicht tritt ein, wenn die Summe der beiden Kräfte, des osmotischen Druckes p und der elektrostatischen Anziehung e , gleich der Lösungstension L geworden ist, d. h. wenn $e + p = L$ ist. Bringt man das Metall in eine Lösung, welche bereits so viel von dem Metallsalz enthält, daß der osmotische Druck p der Metallionen größer als L ist, so scheiden sich, vom osmotischen Druck getrieben, positive Metallionen auf dem Metall ab, und das Metall wird positiv geladen, während die Lösung negativ geladen zurückbleibt. Auch hier wirkt die elektrostatische Anziehung der Trennung der beiden Elektrizitäten entgegen, und es tritt Gleichgewicht ein, wenn $p = e + L$ bzw. $e = p - L$ geworden ist. Dieses Verhalten zeigen die edleren Metalle wie Kupfer, Quecksilber, Silber, Gold gegen die Lösungen ihrer Salze, soweit diese erheblich in Ionen gespalten sind und damit der osmotische Druck der Ionen größer ist als der Lösungsdruck. Wird die Konzentration der Metallionen sehr stark vermindert, z. B. durch Zusatz von Cyankalium, wodurch die Ionen komplex gebunden werden, so sinkt der osmotische Druck der Metallionen so weit herab, daß auch bei edleren Metallen p kleiner als L wird und das Metall (z. B. Kupfer, Silber) gleich dem Zink negative Ladung gegenüber der nun positiven Lösung annimmt.

Deshalb kann die Anordnung der Metalle nach der Größe ihrer Spannung gegen eine Lösung nur unter der Voraussetzung einen Zweck haben, daß die Konzentration der Metallionen in der Lösung wenigstens der Größenordnung nach vergleichbar ist.

Bei Metallen von großer Lösungstension erlangen die elektrostatischen Ladungen der eingetauchten Metallteile einen so hohen Betrag,

daß hierdurch andere positive Ionen, welche in der Lösung enthalten sind, aus dieser zum Metall getrieben werden, d. h. das Metall scheidet andere elektropositive Stoffe aus der Lösung ab. So fällt z. B. Zink aus Lösungen von Zinn-, Blei-, Kupfer-, Silbersulfat bzw. -nitrat diese Metalle aus infolge seiner größeren Lösungstension. In sauren Lösungen findet sich, wie wir bei Besprechung von Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure sahen, das positive Wasserstoffion in hohen Konzentrationen, und es wird deshalb dieses Ion aus sauren Lösungen verdrängt bzw. Wasserstoffgas entwickelt werden, wenn das eingetauchte Metall genügend hohe Lösungstension besitzt, wie dies beim Zink, auch beim Eisen, Nickel, Kobalt, Zinn der Fall ist. Im reinen oder besonders im alkalisch gemachten Wasser ist die Konzentration der Wasserstoffionen äußerst gering, nämlich höchstens 1 g Wasserstoffion in 10 Millionen Liter, und deshalb können nur Metalle von äußerst großem Lösungsbestreben wie die Alkali-, die Erdalkalimetalle und einige Erdmetalle das Wasser sichtbar unter Wasserstoffentwicklung zersetzen.

Sättigt man ein mit fein verteiltem Platin überzogenes Platinblech (siehe bei Knallgas) mit Wasserstoffgas, so löst sich dieses im Platin auf und erlangt darin einen metallischen Zustand, es wird der Wasserstoff metallisiert, so daß er seinerseits wie ein Metall mit positiver Ladung als Wasserstoffion in die Lösung einzutreten trachtet, während das Platinblech negative Ladung annimmt. Eine solche Wasserstoffelektrode nimmt man in der Elektrochemie meist als Vergleichselektrode, und man bestimmt den Spannungsunterschied des betreffenden Metalles gegenüber der Wasserstoffelektrode als Maßstab für das Lösungsbestreben.

Da aber die in der Lösung befindlichen Ionen eines Metalles, desgleichen die des Wasserstoffs auf den Lösungsvorgang zurückwirken, wie wir vorhin sahen, so ist die Spannung und damit die elektromotorische Kraft eines Metalles oder die des metallisierten Wasserstoffs abhängig von der Konzentration der in der Lösung befindlichen positiven Ionen.

Die von Nernst aufgestellte und eingehend begründete Formel

$$E = \frac{RT}{n \cdot F} \log \text{naturalis} \frac{L}{p}$$

drückt diese Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft E von dem osmotischen Druck der Ionen p , der Wertigkeit n , der absoluten Temperatur T , der Konstanten R und der Ladung eines Gramm-Äquivalents $F = 96\,500$ Coulomb aus. L ist der elektrolytische Lösungsdruck des Elektrodenmaterials. Die Begründung und die Verwendbarkeit dieser Formel bildet einen wesentlichen Teil der modernen Elektrochemie, und es sei diesbezüglich besonders auf das Werk von F. Förster, Elektrochemie wässriger Lösungen, verwiesen.

In der folgenden Tabelle¹⁾ sind die Spannungen einiger Metalle gegen die angegebenen Lösungen für 18° zusammengestellt, wobei die

¹⁾ Die in der Spannungsreihe über dem Magnesium stehenden, noch stärker elektroaffinen Metalle wie Na, K, Ca sind hier nicht aufgenommen, weil ihre Spannung nicht genau meßbar ist.

Spannung der Wasserstoff-Platinelektrode in 2 n-Schwefelsäure als Null gesetzt ist.

Mg/1 n-MgSO ₄	— 1,72 V	Pb/1 n-Pb(NO ₃) ₂	— 0,148 V
Mn/1 n-MnSO ₄	— 1,089	H ₂ /2 n-SO ₄ H ₂	± 0
Zn/1 n-ZnSO ₄	— 0,796	Bi/0,65 n-Bi ₂ (SiF ₆) ₃	+ 0,295
Cd/1 n-CdSO ₄	— 0,426	Cu/1 n-CuSO ₄	+ 0,807
Fe/1 n-FeSO ₄	— 0,46	Ag/0,5 n-AgNO ₃	+ 0,775
Ni/1 n-NiSO ₄	— 0,26	Au/n-AuCl ₃	< + 1,1
Sn/1 n-SnSO ₄	— 0,19	Pt/n-PtCl ₄ H ₂	< + 0,9

Diese Reihenfolge entspricht dem Logarithmus der Lösungstension der Metalle, und weil diese abhängt von der Fähigkeit des Metalles, positive elektrische Ladungen aufzunehmen, entspricht sie, wenigstens der Reihenfolge nach, auch der weiter vorn schon erwähnten Elektroaffinität.

Wir werden im folgenden noch öfters auf diese Tabelle zurückkommen, da sie den zahlenmäßigen Ausdruck enthält für die Fähigkeit der Metalle, aus Lösungen einander zu verdrängen. So scheidet jedes Metall die ihm in der Spannungsreihe folgenden aus vergleichbaren Salzlosungen, d. h. solchen von wenigstens annähernd gleichem Ionenzustande, wie z. B. den Salzen mit Sauerstoffsäuren, in freiem Zustande ab und wird umgekehrt von den in der Reihe vorausgehenden Metallen seinerseits gefällt.

Allgemein bietet diese Tabelle einen Anhalt zur Beurteilung der Energie, die das betreffende Metall bei chemischen Umsetzungen mit wässrigen Lösungen betätigt.

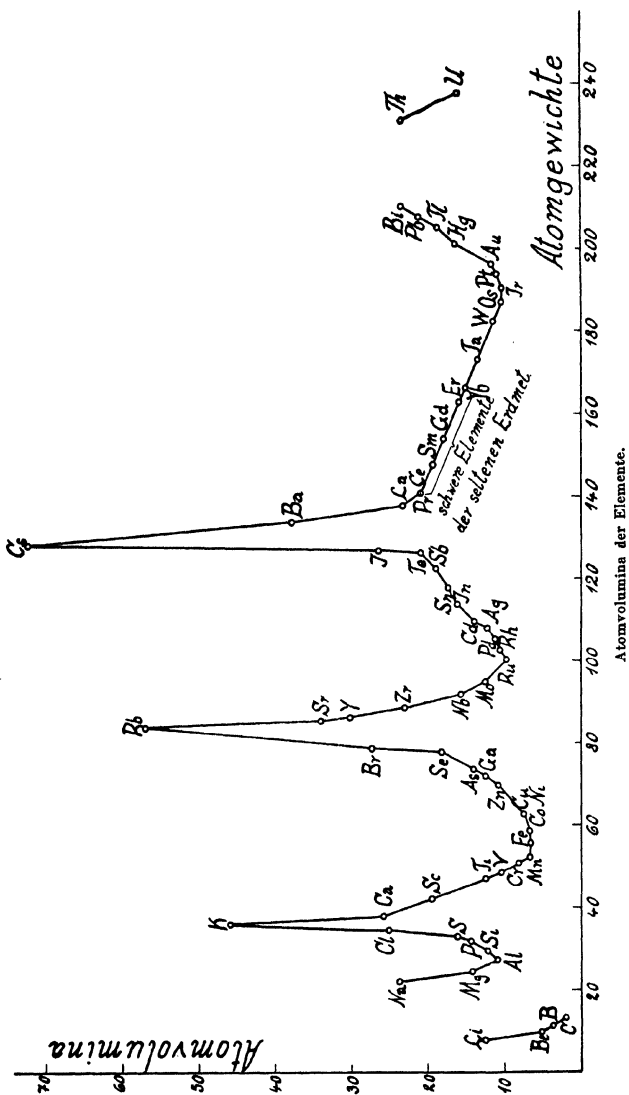
Einteilung der Metalle nach dem spezifischen Gewicht. Das spezifische Gewicht der Metalle steht in einer bemerkenswerten Beziehung zu der obigen Spannungsreihe, indem das Leichtmetall Magnesium an der Spitze steht, dann vom Mangan an die Schwermetalle folgen, mit spezifischen Gewichten von meist 7 bis 13, und die schwersten Metalle, Gold spez. Gew. = 19,3, Platin spez. Gew. = 21,5, den Schluß bilden.

In näherem Zusammenhang als das spezifische Gewicht selbst steht das Atomvolumen zu den chemischen Eigenschaften der Elemente und insbesondere der Metalle.

Unter Atomvolumen versteht man den Quotienten aus Atomgewicht und spezifischem Gewicht, also den Ausdruck $\frac{\text{Atomgewicht}}{\text{spezifisches Gewicht}}$ oder, noch besser ausgedrückt, das Volumen in Kubikzentimetern, welches von einem Gramm-Atomgewicht des Elements im festen Aggregatzustande eingenommen wird.

In der umstehenden, von L. Meyer 1870 herrührenden Kurvenzeichnung (Fig. 86) sind die Atomgewichte der Elemente in den Abszissen, die Atomvolumina in den Ordinaten aufgetragen. An den Spitzen stehen mit größtem Atomvolumen die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium,

Fig. 86.



Rubidium, Cäsium, deren Atomvolumina auch in dieser Reihenfolge zunehmen. Wie wir sehen werden, sind diese Metalle die am stärksten elektroaffinen, die Wasser, auch Eis, sturmisch unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und als Hydroxyde wie auch als Salze in wässriger Lösung sehr weitgehend elektrolytisch dissoziierbar sind.

Die auf den absteigenden Linien sich zunächst anschließenden Metalle der alkalischen Erden Magnesium, Calcium, Strontium, Barium zeigen gleichfalls in dieser Reihenfolge zunehmende bedeutende, aber gegenüber den Alkalimetallen merklich verminderte Elektroaffinität und damit chemische Energie. An den niedersten Stellen liegen die trageren Elemente, und mit zunehmendem Atomgewicht erreichen diese in der letzten ausgeprägten Senkung bei Iridium, Platin, Gold den Charakter der Edelmetalle. Auf ansteigenden Ästen finden wir Chlor, Brom, Jod als besonders energische Nichtmetalle.

Dieser Einfluß des Atomvolumens auf die chemischen Eigenschaften der Elemente wird im 5. Kapitel näher erörtert werden.

Das mit zunehmendem Atomgewicht periodisch wiederkehrende Steigen und Fallen der Atomvolumina läßt einen Zusammenhang zwischen diesen Werten und damit auch einen Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten erkennen, wie es in dem folgenden Abschnitt erörtert wird.

Das periodische System der Elemente.

1. Geschichte. Bereits im Jahre 1829 fand Dobereiner, daß in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmende Elemente annähernd gleiche Unterschiede ihrer Atomgewichte ¹⁾ zeigen. Er stellte diese zu Gruppen, Triaden, zusammen, z. B.

Element	Atomgewicht	Unterschied
Lithium	7,0	{ 16,0 16,1
Natrium	23,0	
Kalium	39,1	
Calcium	40,1	{ 47,5 49,8
Strontium . . .	87,6	
Barium	137,4	
Schwefel	32,1	{ 47,1 48,3
Selen	79,2	
Tellur	127,5	
Chlor	35,5	{ 44,4 47,0
Brom	79,9	
Jod	126,9	

¹⁾ Hier sind die abgerundeten neuen Atomgewichte eingesetzt

Außerdem finden sich aber auch gewisse, chemisch ähnliche Elemente, deren Atomgewichte nur geringe Unterschiede aufweisen, z. B.:

Element	Atomgewicht	Unterschied
Eisen	55,84	{ 3,16 0,8
Kobalt	59,0	
Nickel	58,7	
Ruthenium	101,7	{ 1,2 3,8
Rhodium	102,9	
Palladium	106,7	
Osmium	190,9	{ 2,2 2,1
Iridium	193,1	
Platin	195,2	

Diese Beziehungen legten die Annahme nahe, daß ein innerer Zusammenhang zwischen den Eigenschaften der Elemente und ihren Atomgewichten besteht.

Daß dieser Zusammenhang periodischer Art sei, indem bei Anordnung der Elemente nach der Größe der Atomgewichte bestimmte Eigenschaften in gewissen Absätzen wiederkehren, zeigte Newlands in seinem Gesetz der Oktaven (1865). Bald darauf (1869) gelang Lothar Meyer und Mendelejeff die folgende, auch in Einzelheiten befriedigende Einreihung der Elemente in das periodische System.

2. Die periodische Anordnung der Elemente. Ordnet man die Elemente, mit Ausnahme von Wasserstoff, nach steigendem Atomgewicht in einer Reihe an, so beobachtet man eine gesetzmäßige Veränderung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften, die jedoch an einer Stelle plötzlich abbricht. Die Eigenschaften des nächsten Elementes gleichen dann wieder denen des Ausgangselementes der Reihe. Dies wiederholt sich im ganzen fünfmal, so daß man die Gesamtzahl der Elemente in sechs Reihen anordnen kann.

Reihe 1.	He	Li	Be	B	C	N	O	F	—	—	—
" 2.	Ne	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	—	—	—
" 3.	Ar	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co
		—	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	—	—
" 4.	Kr	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd
		—	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J	—	—
" 5.	X	Cs	Ba	La	Ce	Ta	W	—	Os	Ir	Pt
		—	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—	—	—
" 6.	—	—	Ra	—	Th	—	U	—	—	—	—

Die Übersicht zeigt, daß zwei kurze Reihen von je acht Elementen und vier lange Reihen von je 18 Elementen (eingerechnet einige noch unentdeckte, aber zu erwartende) vorhanden sind. Die vier langen Reihen zerfallen wiederum deutlich in zwei Teile, eine größere Hauptreihe und eine kleinere Nebenreihe. In der hier gegebenen Anordnung

stehen die in ihrem chemischen Verhalten übereinstimmenden Elemente untereinander, doch kommen ihre Ähnlichkeiten erst dann vollkommen zum Ausdruck, wenn man dem Zerfall der langen Reihen in ihre beiden Teile Rechnung trägt, wie dies in vorstehender Tabelle geschehen ist.

Die untereinanderstehenden Elemente sind hier zu Gruppen zusammengefaßt, und zwar zerfällt jede Vertikalspalte, entsprechend der Gliederung der langen Reihen, in eine Haupt- und eine Neben- oder Untergruppe; für gewöhnlich werden die hier innerhalb der Gruppen links angeordneten Elemente als die der Hauptgruppe, die rechts angeordneten als die der Nebengruppe bezeichnet.

3. Die im periodischen System zum Ausdruck kommenden Gesetzmäßigkeiten. Die Wertigkeit der Elemente gegen Halogene, Wasserstoff und Sauerstoff.

Die Wertigkeit der Elemente ändert sich gesetzmäßig im Verlaufe der Horizontalreihen, sie bleibt im allgemeinen unverändert innerhalb einer Vertikalreihe oder Gruppe.

Die Elemente der ersten Vertikalreihe = nullten Gruppe, die Edelgase, sind nullwertig, d. h. sie haben keinerlei Neigung, sich mit anderen Elementen zu vereinigen, sie sind chemisch völlig indifferent; die der zweiten Vertikalreihe = ersten Gruppe sind gegen Halogene, Wasserstoff und Sauerstoff einwertig, wie aus den bekannten Verbindungstypen LiCl , LiH , Li_2O hervorgeht. Zu bemerken ist jedoch, daß Kupfer gegen Sauerstoff und Halogene ein- und zweiwertig, Gold ein- und dreiwertig auftreten kann.

Die Elemente der zweiten Gruppe sind ausgesprochen zweiwertig, nur das Quecksilber tritt gegen Sauerstoff und Halogen scheinbar einwertig auf, doch sprechen mancherlei Gründe dafür, daß auch in den Mercurverbindungen zweiwertiges Quecksilber vorliegt, entsprechend der Formulierung $\text{Hg}(\text{Hg})\text{Cl}_2$, wofür insbesondere der vielfach glatte Zerfall in Mercurverbindungen und metallisches Quecksilber spricht. In der dritten Gruppe befinden sich überwiegend dreiwertige Elemente. Der neuerdings entdeckte Borwasserstoff B_2H_6 zwingt nicht unbedingt zur Annahme von vierwertigem Bor, sondern ist vielleicht als $\text{H}_3\text{B} \dots \text{BH}_3$, entsprechend $(\text{H}_3\text{C})_3\text{B} \dots \text{N}(\text{H}_3)_3$, als Nebenvalenzverbindung zu deuten. Wohl aber lassen die beiden Chloride des Indiums, InCl , InCl_2 , sowie das Thallochlorid, TlCl , keinen Zweifel, daß einige Elemente der dritten Gruppe auch anders als dreiwertig auftreten können.

Die Elemente der vierten Gruppe, besonders Kohlenstoff und Silicium, treten meist vierwertig auf, doch existieren auch Verbindungen, die sich zweifellos von dem zwei- und dreiwertigen Zustande ableiten, wie Stanno- und Plumbosalze bzw. das Titantrichlorid und die Ceroverbindungen.

In der fünften Gruppe findet eine deutliche Scheidung der Wertigkeit gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff statt. Gegen jenen treten die Elemente ausgesprochen dreiwertig, gegen diesen dagegen fünfwertig auf, wie aus den Verbindungen NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 und N_2O_5 ,

P_2O_5 , As_2O_5 , Sb_2O_5 , V_2O_5 , Nb_2O_5 , Ta_2O_5 deutlich hervorgeht. Halogenen gegenüber sind bisweilen beide Wertigkeitsstufen beständig, z. B. in PCl_3 , PCl_5 , $SbCl_3$, $SbCl_5$.

Die Scheidung der Wertigkeit setzt sich in der sechsten Gruppe in demselben Sinne fort. Gegen Wasserstoff sind die Elemente zweiwertig, gegen Sauerstoff sechswertig, gemäß den Typen: SH_2 , SeH_2 , TeH_2 und SO_3 , SeO_3 , TeO_3 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 , UO_3 . Die Wertigkeit gegen Halogen ist sehr schwankend. Man kennt z. B. die Verbindungen: $MoCl_2$, $MoCl_3$, $MoCl_4$, $MoCl_5$, WCl_3 , WCl_4 , WCl_5 , WCl_6 . Bemerkenswert für den Beweis der Sechswertigkeit des Schwefels ist das Schwefelhexafluorid, SF_6 .

Die Elemente der siebenten Gruppe sind gegen Wasserstoff einwertig, gegen Sauerstoff maximal siebenwertig, wie aus folgenden Verbindungen hervorgeht: FH , ClH , BrH , JH , Cl_2O_7 , J_2O_7 , Mn_2O_7 .

Die Elemente der achten Gruppe bilden mit Wasserstoff wohl Legierungen und Adsorptionsverbindungen, aber keine Hydride im chemischen Sinne, man kann sie als nullwertig gegen Wasserstoff bezeichnen. Dagegen entfalten sie dem Sauerstoff gegenüber die höchste überhaupt bekannte Wertigkeit = 8, wie aus den Tetroxyden OsO_4 und RuO_4 hervorgeht.

Eine sehr merkwürdige Gesetzmäßigkeit ergibt sich, wenn man von der vierten Gruppe an nach rechts die Wertigkeit für Wasserstoff und Sauerstoff addiert. Es ist diese Summe von der vierten bis einschließlich der achten Gruppe konstant = 8. Bei dem Kohlenstoff ist die Wertigkeit sowohl gegen Wasserstoff als auch gegen Sauerstoff gleich vier, und hierauf zumeist beruht die große Bedeutung der Valenzlehre für die organische Chemie, während sie für die anorganische Chemie wegen der Verschiedenheit beider Wertigkeiten nur beschränkten Wert besitzt.

Auch die Fähigkeit, leicht flüchtige Hydride zu bilden, hängt von der Stellung der Elemente im periodischen System in bekannter Weise ab, indem alle Elemente der 4., 5., 6., 7. Gruppe, soweit sie nicht der betreffenden Hauptgruppe angehören, bei Zimmertemperatur gasförmige Wasserstoffverbindungen geben, wie dies die folgende Übersicht zeigt.

4.	5	6.	7. Gruppe
C (H_4)	N (H_3)	O (H_2)	F (H)
Si	P	S	Cl
Ge	As	Se	Br
Sn	Sb	Te	J
Pb	Bi	Po	—

Für Sn, Pb, Bi, Po wurde die Bildung solcher Hydride kürzlich von F. Paneth nachgewiesen, bei den anderen Elementen ist sie längst bekannt. Alle diese Elemente stehen 1 bis 4 Stellen im System vor einem Edelgas, was im Zusammenhang mit der Valenztheorie von Kossel (siehe am Schluß dieses Buches das 5. Kapitel, Bau der Atome) Bedeutung gewinnen wird.

Nur bei dem Bor, das dem Kohlenstoff am nächsten steht, greift die besprochene Fähigkeit auch nach der dritten Gruppe über. Die Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle gehören zu einem anderen Typus, indem in

ihnen der Wasserstoff nach Art eines Halogens als elektronegativer Bestandteil wirkt (siehe bei Lithiumhydrid).

Die Schmelzpunkte der Elemente ändern sich innerhalb der Gruppen meist in bestimmter Richtung, wie die folgenden angenäherten Werte in absoluter Zählung (d. h. von -273° an gerechnet) zeigen:

Li 453,	Na 371,	K 336,	Rb 312	Cs 301;
Be 1551,	Mg 924,	Zn 692,	Od 595	Hg 234.

Das regelmäßige Ansteigen und Abfallen der Atomvolumina der Elemente ist schon vorhin bei der Besprechung über das Wesen des metallischen Zustandes nachgewiesen und graphisch dargestellt worden.

Außer den angeführten Gesetzmäßigkeiten ergeben sich aus dem periodischen System noch manche andere, z. B. ist die Kompressibilität der festen Elemente eine deutlich periodische Funktion des Atomgewichtes, und zwar ist sie um so größer, je größer das Atomvolumen ist. Auch die Kristallform analog zusammengesetzter Verbindungen steht im Zusammenhange mit den Vertikalreihen, endlich auch die Bildungswärme der Oxyde und Chloride, sowie die Refraktionsäquivalente.

4. Die praktische Bedeutung des periodischen Systems und seine Mängel. Der Hauptwert des periodischen Systems liegt ohne Zweifel in der Möglichkeit, bei weitem die meisten Elemente, die wichtigen ausnahmslos, nach ihrem chemischen und physikalischen Verhalten zu ordnen, wie dies auch in der Reihenfolge, nach der in diesem Buche die Elemente behandelt werden, zum Ausdruck kommt. Auch verdankt man ihm außerdem eine Anzahl bedeutender Einzelentdeckungen, geleitet von Analogieschlüssen, die sich aus dieser Zusammenstellung der Elemente ergeben.

Von besonderer Wichtigkeit sind die noch vorhandenen Lücken im periodischen System, die nicht nur die Existenz unbekannter Elemente vermuten lassen, sondern auch eine Vorherbestimmung der physikalischen und chemischen Eigenschaften ihrer selbst und ihrer Verbindungen oft bis in die Einzelheiten ermöglichen.

So hatte bereits Mendelejeff die Existenz eines Homologen des Siliciums, von ihm Ekasilicium genannt, vorhergesagt, das in der Tat später von Clemens Winkler entdeckt und Germanium genannt wurde. Die Übereinstimmung der gefundenen und der vorausgesagten Eigenschaften war verblüffend. Ebenso fand die Vorhersage der Elemente Ekabor und Ekaaluminium in der Entdeckung des Scandiums und Galliums eine glänzende Bestätigung.

Das neuerdings von G. v. Hevesy und Coster aufgefundene Hafnium erweist sich als Homologes vom Zirkonium mit entsprechendem Atomgewicht. Unbekannt sind noch die Elemente Ekamangan, Dvimangan, Ekajod, Ekacäsium mit den mutmaßlichen Atomgewichten 100, 190, 214, 220.

Unbefriedigend ist das periodische System in der vorliegenden Form zunächst deshalb, weil viele von den Elementen der seltenen Erden darin nicht untergebracht werden können; denn außer Scandium, Yttrium, Lanthan gibt es noch Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium, Cassopeium, die ihren Eigenschaften nach ohne weiteres nur in

die dritte oder vierte Gruppe gehören, während ihre Atomgewichte ihnen davon weiter abliegende Plätze anweisen mußten.

Zudem zeigt Tellur, obwohl es als Homologes von Selen nach seinen Eigenschaften gelten muß, ein höheres Atomgewicht als das darauffolgende Jod der siebenten Gruppe. Desgleichen steht Argon als Edelgas vor dem Kalium, obwohl es seinem Atomgewicht nach hinter diesem bei Calcium Platz finden mußte.

Im Widerspruch mit dem periodischen System der Elemente stehen die später zu besprechenden Radioelemente, nicht allein wegen ihrer großen Zahl, sondern vielmehr noch deshalb, weil sich dort die Erscheinung zeigt, daß Elemente von analytisch-chemisch völlig gleichen Eigenschaften verschiedene Atomgewichte besitzen. An derselben Stelle, wo man Blei einreicht, mußte man sieben Radioelemente unterbringen, bei Polonium deren sechs usw.

Die zahlenmäßigen Beziehungen zwischen den Atomgewichten sind ziemlich unvollkommen, doch hat schon Rydberg hervorgehoben, daß die meisten Atomgewichte merklich genau einfache Multiple von 4 sind, z. B. in abgerundeten Werten $O = 12$, $Ne = 20$, $Mg = 24$, $Si = 28$, $S = 32$. Die anderen Atomgewichte entsprechen annähernd den Zahlenreihen $4n + 3$, wie z. B. $Li = 7$, $F = 19$, $Na = 23$ oder $4n + 2$ und $4n + 1$, doch lassen diese Beziehungen ebensowenig eine allgemeine Gesetzmäßigkeit erkennen wie die eingangs erwähnten Triaden von Dobereiner.

Nach dem neuesten Stand der Wissenschaft liegt der Grund für die Unvollkommenheiten des periodischen Systems jeglicher Anordnung darin, daß die Atomgewichte nicht primäre, ursprüngliche Konstanten sind, sondern durch eine andere Fundamentalgröße ersetzt werden müssen, wie dies am Schluß des Buches in dem besonderen 5. Kapitel „Der Bau der Atome und das Wesen der Materie“ gezeigt werden soll.

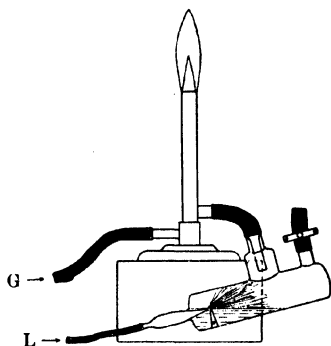
I. Gruppe:

Alkalimetalle, Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium.

Diese Elemente besitzen ein niedriges spezifisches Gewicht von 0,6 bis 1,88, maximale Atomvolumina und im Zusammenhang hiermit große Elektroaffinität und chemische Energie. Sie zersetzen Wasser in lebhafter bis sturmischer Reaktion unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Hydroxyden, die stärkste alkalische Wirkungen zeigen, d. h. auch bei sehr großer Verdünnung noch Curcuma und roten Lackmus sowie die sonstigen Indikatoren (siehe bei Ammoniak) verändern, pflanzliche und tierische Gewebe ätzen, Fette verseifen und mit starken Säuren neutrale Salze bilden. Die elektrolytische Dissoziation dieser Hydroxyde, wie auch der Salze, erreicht die höchsten bekannten Werte,

und darum gelten diese Stoffe als typische Repräsentanten der Alkalien und der Salze überhaupt. Die Alkalimetalle sind durchaus einwertige

Fig. 87.



Beckmannscher Zerstäuber zur
Flammenfärbung.

Elemente, d. h. 1 Atom Alkalimetall ersetzt nur ein Wasserstoffatom im Wasser oder in Säuren.

Die Verbindungen der Alkalimetalle färben eine Spiritus- oder Gasflamme sehr stark und geben charakteristische, aus verhältnismäßig wenigen Linien bestehende Spektren.

Um in der Gasflamme eines Bunsenbrenners die Färbung durch Alkali- oder Erdalkalisalze sowie durch Kupfer-, Gallium-, Indium-, Thallium-, Bleiverbindungen hervorzurufen, bringt man diese Stoffe an einem Platindraht oder an einem Magnesiastäbchen (siehe bei Magnesia) in den unteren äußeren Teil der

Flamme, oder man sprüht die betreffende Lösung mit Hilfe eines Beckmannschen Zerstäubers in den zutretenden Leuchtgasstrom durch Druckluft, wie aus der Fig. 87 ersichtlich ist. Dies bietet den Vorteil, daß man die Flamme längere Zeit hindurch beobachten kann, ohne wiederholt neue Substanz zuführen zu müssen.

Durch *L* tritt die Druckluft, durch *G* das Leuchtgas ein.

Kalium, Zeichen **K**, Atomgewicht 39,10 ($O = 16$),
Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt $62,5^{\circ}$, Siedepunkt $757,5^{\circ}$ (unter 760 mm), 90° im Vakuum des Kathodenlichtes, spezifisches Gewicht 0,8621 bei 20° , Atomvolumen 45,4.

Geschichtliches. Schon bei den alten arabischen Alchemisten um das Jahr 900 findet sich das Wort Alkali vom arabischen al Kalja, womit man die aus der Asche von See- und Strandpflanzen ausgelaugte Soda (Na_2CO_3) bezeichnete. Der gleiche Name wurde aber auch für das in der Asche von Landpflanzen vorkommende kohlensaure Kalium (K_2CO_3) gebraucht. Beide Alkalien hielt man für identisch und unterschied sie von dem kohlensauren Ammoniak oder dem flüchtigen Alkali als fixes Alkali oder Laugensalz. Schon im alten Ägypten wußte man die fixen Alkalien durch gelöschten Kalk ätzend, kaustisch (vom griechischen Wort *kalain*, brennen, ätzen) zu machen und unterschied hiervon die weniger ätzenden Laugensalze als milde Alkalien. Black wies dann 1756 nach, daß die milden Alkalien Verbindungen der ätzenden mit fixer Luft (Kohlensäure) sind, und Duhamel fand die Unterschiede zwischen dem

in den Landpflanzen vorkommenden Alkali von dem des Steinsalzes. Dieses nannte man fortan Alkali minerale, jenes Alkali vegetabile. Marggraf lehrte 1758 die genauere Untersuchung der beiden auf Grund der Flammenfärbung. Klaproth fuhrte 1796 die heute gultigen Bezeichnungen Kali und Natron ein, wonach dann die 1807 von Davy abgeschiedenen Metalle genannt wurden.

Vorkommen. Ursprunglich waren die Alkalien wahrscheinlich nur in Form von Silikaten, wie besonders von Kali- und Natronfeldspat, an Kieselsäure und Tonerde gebunden; erst durch die Verwitterung wurden diese Stoffe frei, und sie wanderten als leicht lösliche Verbindungen mit dem Wasser von den felsigen Gebirgen dem Meere zu. Das Kalium wurde unterwegs von den Landpflanzen größeren Teiles gebunden, während das Natrium sich als Natriumchlorid im Meere ansammelte. So kommt es, daß Natrium und Kalium, obwohl sie beide gleichermaßen zu etwa 2,2 Proz. auf unserer Erdoberfläche vertreten sind, im Meerwasser in sehr verschiedener Konzentration enthalten sind.

Das Wasser der Nordsee und der großen Ozeane fuhrte gegen 3 bis 3,5 Proz. Salze gelöst, und hiervon enthalten 100 Tle. 78 Proz. Natriumchlorid, 2 Proz. Kaliumchlorid, 9 Proz. Magnesiumchlorid, 6,5 Proz. Magnesiumsulfat, 4 Proz. Calciumsulfat

Im Mittelmeer ist infolge der stärkeren Bestrahlung und Wasserverdunstung der Salzgehalt etwas höher, nämlich 3,3 bis 3,8 Proz., im Roten Meer noch höher, bis zu 4,5 Proz., doch bleibt das Verhältnis von Natrium zu Kalium ziemlich dasselbe wie in den Ozeanen.

Die Ostsee enthält nur 0,7 bis 2 Proz. Salz, und hiervon auf 100 Tle. 84,70 Proz. Natriumchlorid, 9,78 Proz. Magnesiumchlorid, 4,96 Proz. Magnesiumsulfat, 0,13 Proz. Calciumsulfat, 0,4 Proz. Calciumcarbonat. Im Toten Meere sind 22 bis 23 Proz. Salze enthalten.

Durch Abschnürung und darauffolgende Eindunstung vorzeitlicher Meeresteile bildeten sich die Salzlager, in denen naturgemäß das Natriumchlorid, Steinsalz, an Menge die anderen Salze bedeutend überwiegt. Weil aber die Kaliumsalze, zumal das Kaliumchlorid, leichter löslich sind als das Natriumchlorid, sammelten sich die Kaliumsalze in der bis zuletzt noch flüssig gebliebenen Mutterlauge über dem auskristallisierten Steinsalz an und bildeten beim völligen Eintrocknen die oberste Schicht dieser Lager. Später wurden durch die eindringenden Regen- und Flußwasser zunächst die oben aufliegenden Kalisalze zuerst wieder weggelöst, und deshalb enthalten die heute noch bestehenden Salzlager meist keine oder nur sehr geringe Mengen von Kaliummineralien. Einige wenige Lagerstätten wurden durch aufliegende Tonschichten vor dem Wasser geschützt und behielten ihre ursprüngliche Beschaffenheit fast unverändert bei.

Solche Salzlager mit reichem Kaliumgehalt finden sich außer bei Kalusz in Galizien und bei Mulhausen im Elsaß in besonders guter Erhaltung und großer Ausdehnung in der norddeutschen Tiefebene bei Staßfurt, Leopoldshall, Braunschweig, Hannover, in Anhalt, der Provinz Sachsen und auch stellenweise in Thüringen.

Das gegen 900 m mächtige Salzgestein von Staßfurt stammt aus dem permischen Zechsteinmeer, das später vom Weltmeer abgeschlossen wurde, oder doch nur zeitweise, vielleicht durch eine Barre, damit in Verbindung treten konnte. Nimmt man an, daß jenes Meer einen ähnlichen Salzgehalt hatte wie der heutige Ozean, so ergibt sich, daß bei der geographischen Ausdehnung dieser Wassermassen annähernd eine Billion Kubikmeter Seesalz im deutschen Zechsteinmeer gelöst war. Die durchschnittliche Tiefe hat aber wohl kaum mehr als 50 bis 100 m betragen und so ist es zunächst unverständlich, wie an einzelnen Stellen sich Salzmassen von fast 900 m Mächtigkeit anhäufen konnten. Wahrscheinlich bildeten sich allmählich an tieferen Stellen Salzsümpfe, in denen aus der Umgebung das Salz sich ansammelte, so daß nicht der ganze ehemalige Meeresboden zu einem Lager eindunstete, wie ja auch die einzelnen Salzlager heute an örtlich ziemlich weit auseinander liegenden Stellen zu finden sind. Im Salz- und Anhydritgestein (Anhydrit ist wasserfreies Calciumsulfat) von Staßfurt kann man deutliche „Jahresringe“, d. h. periodische Anordnung der Bestandteile, nachweisen, und daraus berechnet man eine Dauer von 10 000 Jahren für die Bildung dieses Salzlagers. Als schützende Decke liegt der vom Wind herbeigetrugene Salton obenauf.

Die Kalisalze bilden über dem Steinsalz eine nur wenige Meter mächtige Schicht, die man abräumen mußte, um zu dem früher allein gesuchten Kochsalz zu gelangen.

Hierher stammt die Benennung „Abraumsalze“. Gegenwärtig spielen die Kaliumverbindungen in der Industrie und namentlich als Düngesalze in der Landwirtschaft eine so große Rolle, daß man vielfach nur ihretwillen abbaut und das Steinsalz wieder zur Ausfüllung der Lücken in das Lager zurückschafft. Man sollte ihrer Bedeutung entsprechend die Kaliumminerale jetzt als „Edelsalze“ bezeichnen.

Als wichtigste deutsche Kaliumminerale kommen in Betracht: der Sylvit, KCl , der Carnallit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der Kainit, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, der Schönit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der Syngenit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der Polyhalit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Durch die Arbeiten von van't Hoff ist die Kristallisation dieser und der mannigfachen sonst noch in den Staßfurter Lagern gefundenen Salze auf bestimmte Bedingungen der Temperatur und der Konzentration der einzelnen Bestandteile zurückgeführt worden.

Die seit 1861 betriebene Förderung der Kalisalze hat in den beiden letzten Jahrzehnten einen großen Aufschwung genommen, weil die Nachfrage von seiten der Landwirtschaft stetig wächst. Während man früher als wichtigstes Kaliumsalz das Kaliumcarbonat, die Pottasche, durch Auslaugen der Holzasche gewann und somit dem Boden entzog, führt man gegenwärtig Kaliumsalze, insbesondere den Kainit und Schönit, dem Ackerboden als wichtige Düngemittel zu, sowohl für den Anbau von Kartoffeln und Getreide, als auch, und zwar besonders wesentlich, für die Kultur der Zuckerrüben.

Auf K_2O berechnet betrug die Gesamtkaliproduktion:

1880	68 600 t	im Werte von 18 Millionen Mark,
1890	122 300 t	„ „ „ 27 „ „
1900	303 600 t	„ „ „ 56 „ „
1905	483 300 t	„ „ „ 82 „ „

Hiervon wurden 1880 von der Landwirtschaft verbraucht . .	43 Proz.
von der Industrie	57 „
dagegen wurden 1905 von der Landwirtschaft verbraucht . .	84 „
von der Industrie	16 „

Der verhältnismaßige Rückgang des Verbrauches von seitens der chemischen Industrie ist auf die Einführung der Schießbaumwolle als rauchloses Pulver an Stelle des alten Salpeterschwarzpulvers zurückzuführen (siehe Darstellung von Kalisalpeter aus Natronsalpeter mittels Kaliumchlorid).

Seit einigen Jahren ist auch im südlichen Elsaß, in der Gegend von Mulhausen, eine Reihe von Kaliwerken errichtet worden, deren Bedeutung aber gegenüber den norddeutschen Werken zurücktritt.

Deutschland ist an Steinsalz und Kalisalzen weitaus das reichste Land der Erde und kann den Weltbedarf auf unabsehbare Zeiten hinaus decken. Je mehr und je länger der Boden in den Kulturstaaten bewirtschaftet wird, um so dringlicher wird der Bedarf an Kalisalzen zu Düngezwecken

Als Kalidünger wird zurzeit auch staubfein gepulvertes Phonolitgestein mit 3 bis 4 Proz. Kaliumgehalt verwendet.

Neuerdings hat man in den Vereinigten Staaten von Nordamerika alle verfügbaren Quellen ausgenutzt, um Kalisalze zu gewinnen. So wurden im Jahre 1918 an Reinkali in Doppelzentnern (dz) dargestellt aus natürlichen Solen 392 000 dz, aus Rubenmelasse, Seetang, Holzasche 80 000 dz. Besonderes Interesse verdient auch die Verwertung des Staubes aus den Zement- und Hochofen, die gegen 50 000 dz ergeben haben durften. Hierbei kommt die relativ beträchtliche Flüchtigkeit der Kaliumverbindungen zu statten, indem man z. B. der Hochofenbeschickung Natriumchlorid beifügt, wodurch Kaliumchlorid vorzugsweise verdampft wird.

Metallisches Kalium kommt in ultramikroskopischen Teilchen im blauen Sylvin, wohl als feste Lösung stellenweise eingemischt in den sonst farblosen Sylvin, KCl, vor, ähnlich wie sich auch da und dort, im blauen Steinsalz, feinst verteiltes Natrium findet.

Wie in der Natur der zur Abspaltung von Kalium oder Natrium und damit zur Bildung der blauen Salze aus den Chloriden erforderliche sehr bedeutende Energieaufwand gedeckt werden konnte, ist gegenwärtig noch nicht endgültig festgestellt, doch steht diese Erscheinung sicher im Zusammenhang mit dem Auftreten von freiem Wasserstoff und Helium in den Carnallit- und Sylvinlagern. Nach E. Erdmann enthält das einem Stollen des Leopoldshaller Salzwerkes entstromende Gas 83,6 Proz. Wasserstoff, 4,4 Proz. Methan und 12 Proz. Rest, in dem neben beträchtlichen Mengen Helium auch Neon gefunden wurde. Auf das ursprüngliche Gas wird der Gehalt an Edelgasen zu mindestens 0,17 Proz. berechnet, so daß bei einer Ausströmungsgeschwindigkeit von 3 Litern pro Minute in den $4\frac{1}{2}$ Jahren, seitdem diese Erscheinung beobachtet wurde, mehr als 12 m^3 Helium und Neon ausgetreten sind. Da nun Helium bei einigen radioaktiven Umwandlungen entwickelt wird, liegt es nahe anzunehmen, daß dieses sowie der Wasserstoff und das metallische Kalium im blauen Sylvin durch die Einwirkung radioaktiver Vorgänge entstanden sind.

Als radioaktive Substanz, der diese Wirkungen zugeschrieben werden können, kommt das Kalium selbst in Betracht, da alle Kaliumverbindungen, auch die aus Urgesteinen abgeschiedenen, ebenso wie die Kaliumminerale der norddeutschen Salzlager β -Strahlen (freie negative Elektronen) aussenden,

und zwar in einer Stärke, die dem Kaliumgehalt direkt proportional ist. Wenn auch die Radioaktivität der Kaliumsalze nur $\frac{1}{1000}$ von der des Urans beträgt, so erscheint es bei den ungeheuren Mengen angehäufter Kaliummineralien und bei der nach etwa 50 Millionen Jahre zu schätzenden Zeit, seit der diese Lager bestehen, wohl möglich, daß die β -Strahlen aus dem Kalium die erwähnten Veränderungen hervorgebracht haben.

Darstellung. Zur Darstellung von metallischem Kalium hat man früher Kaliumcarbonat mit Kohle in eisernen Retorten bei heller Glut reduziert: $K_2CO_3 + 2C = 2K + 3CO$, und die Kaliumdämpfe in Petroleum kondensiert. Als Übelstand ergab sich aber die schwer zu vermeidende Bildung von Kohlenoxydkalium, $C_6O_6K_6$ (Kaliumsalz des Hexaoxybenzols), wenn die Abkühlung der Dämpfe nicht sehr rasch erfolgte. Diese gelbliche, höchst merkwürdige Verbindung geht an feuchter Luft in sehr explosive Produkte über und ist in größeren Mengen kaum gefahrlos zu handhaben. Deshalb stellte man später das Kalium dar durch Elektrolyse von geschmolzenem Ätzkali, KOH, oder Cyankalium, KCN, ferner durch Reduktion von Ätzkali oder Schwefelkalium mit Aluminium, Magnesium, auch mit Eisen, sowie durch Umsetzung von Calciumcarbid mit Kaliumfluorid; doch hat die Gewinnung von Kalium im Vergleich mit der Gewinnung von Natrium nur untergeordnete Bedeutung, weil das Kalium teurer ist als das Natrium und seine größere Reaktionsenergie die technische Verwendung zu gefährlich macht.

Will man für besondere Zwecke das Kalium in feinste Verteilung bringen, so schmilzt man das käufliche Metall unter reinem Paraffin bei 100° , steigert die Temperatur auf 150 bis 180° und gießt dann die Schmelze in siedendes Toluol. Beim Umschütteln nimmt das Metall äußerst feine Zerteilung an, die auch beim Abkühlen erhalten bleibt. Solches Kaliumpulver reduziert die Toluollösungen von Phosphortrichlorid, Arsen-, Antimon-, Wismut-, Zinn-, Bor-, Titanchlorid zu den freien Elementen (A. Vournasos).

Alkalimetalle lagern sich ganz allgemein an Doppelbindungen verschiedener Art wie C:C, C:O, C:N, N:N unter Bildung charakteristisch gefärbter Additionsprodukte an (W. Schlenk).

Eigenschaften. Das Kalium ist ein weiches, mit dem Fingernagel zerteilbares, silberweißes Metall von hohem Glanz, der aber nur in völlig trockener Wasserstoffatmosphäre erhalten bleibt. An feuchter Luft bedeckt sich die glänzende Schnittfläche sofort mit einer trüben Schicht von Kaliumhydroxyd. Unter Petroleum aufbewahrt, bildet sich ein dunkler Überzug, unter ganz reinem flüssigen Paraffin bleiben die Stücke ziemlich blank.

Der Dampf ist in der Nähe des Siedepunktes ($757,5^\circ$) grünlich gefärbt, bei heller Rotglut violett, indem nach dem Kirchhoffschen Satz bei tieferer Temperatur die Strahlen absorbiert werden, die bei hoher ausgesendet werden. (Umkehr des Spektrums, siehe bei Natrium.)

Die spezifische Wärme wurde bei niedriger Temperatur zu 0,1662 gefunden, woraus nach der Regel von Dulong und Petit das ungefähre Atomgewicht $6,4 : 0,1662 = 38,5$ folgt. Da nach der Analyse von

Kaliumchlorat und von Kaliumchlorid das Äquivalentgewicht des Kaliums = 39,10 ist, haben wir diese Zahl und nicht etwa ein Vielfaches davon als Atomgewicht anzunehmen. Auf Wasser wirkt das Metall nach der Gleichung: $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2 + 93 \text{ Cal.}$ (bei Gegenwart von viel Wasser) so heftig ein, daß sich der Wasserstoff entzündet und, durch die Kaliumdämpfe gefärbt, mit rothvioletter Flamme verbrennt. Alle Kaliumverbindungen färben eine Wasserstoff- oder sonstige Gasflamme rothviolett, und aus dem Spektrum kann man die Gegenwart von Kalium auch bei 100 000 facher Verdünnung mit anderen Stoffen noch erkennen (siehe die Spektraltafel der Alkalimetalle).

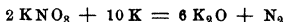
Mit trockenem Wasserstoff von 1,5 Atmosphären Druck verbindet sich das Kalium oberhalb 800° zu dem in farblosen Nadeln kristallisierenden Kaliumhydrid, KH , das bei Rotglut wieder in die Komponenten zerfällt, an der Luft alsbald Feuer fängt, Kohlendioxyd bei gewöhnlicher Temperatur zu Ameisensaurem Kalium bindet: $KH + CO_2 = HCO_2K$, und mit Schwefeldioxyd Hyposulfit liefert. $2KH + 2SO_2 = S_2O_4K_2 + H_2$.

Wegen seiner außerordentlichen Fähigkeit, den Sauerstoff oder auch die Halogene zu binden, ist das Kalium ein sehr energisches Reduktionsmittel; doch wird es hierin von Magnesium und Aluminium noch übertroffen, die zudem den Vorteil leichter Handhabung bieten.

An der Luft verbrennt das Kalium zunächst zum Tetroxyd, K_2O_4 , das man am besten darstellt durch Auftragen kleinerer Stücke von metallischem Kalium auf eine schräg geneigte Rinne aus Aluminiumblech, die von unten mit einem Teclubrenner so stark erhitzt wird, daß das Kalium Feuer fängt und dann dem durch die Warmebewegung der Luft von unten zugesaugten Luftstrom entgegenläuft. Unter glänzender Feuererscheinung bildet sich eine unten abfließende Schmelze von Tetroxyd, die nach dem Erkalten zu einer bräunlich orangegelben, kristallisierten Masse erstarrt. Auf Kupfer-, Silber-, Eisen-, Platin-, Goldblech abgebrannt, überträgt das brennende Kalium den Sauerstoff auf diese Metalle und führt sie in die höchsten Oxyde über (K. A. Hofmann). Die Struktur dieses Tetroxyds wird von W. Traube durch die Formel $(K-O-O-K) O_2$ ausgedrückt (siehe auch bei Ozon). Verdünnte Säuren spalten das Tetroxyd in Kaliumsalz, Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd, mit Wasser wird stürmisch freier Sauerstoff entwickelt, während Atzkali, KOH , in Lösung geht.

Trifft das Tetroxyd mit metallischem Kalium zusammen oder verbrennt dieses unter vermindertem Luftzutritt, so entsteht das normale Kaliumoxyd, K_2O .

Dieses stellt die Badische Anilin- und Sodafabrik aus Kalisalpeter dar durch Erhitzen mit metallischem Kalium bei Luftzutritt



als sehr unbeständige, farblose Masse, die bei gewöhnlicher Temperatur den Sauerstoff der Luft unter Bildung von Peroxyd aufnimmt und mit Wasser in heftiger Reaktion Kaliumhydroxyd bildet $K_2O + H_2O = 2KOH$

Kaliumhydroxyd, KOH ,

auch Atzkali, Kalihydrat, Kalium causticum, Lapis causticus genannt, ist die technisch wichtigste Kaliumverbindung.

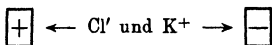
Zur Darstellung hat man früher die durch Auslaugen von Holzasche bereitete Pottaschelösung (K_2CO_3) mit geloschem Kalk [$Ca(OH)_2$]

kaustifiziert: $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = 2KOH + CaCO_3$, und die Lauge meist ohne weiteres zur Herstellung von Seife verwendet, indem man sie auf Fette wirken ließ und die gelöste Kaliseife (stearin- und palmitinsaures Kalium) mittels Kochsalz in feste Natronseife überführte.

Auch heute noch stellt man beträchtliche Mengen Ätzkali nach diesem Verfahren dar, wobei man aber das kohlensaure Kalium aus Kaliumchlorid, Magnesia und Kohlendioxyd nach dem weiter unten zu besprechenden Prozeß von Engel gewinnt.

Gegenwärtig steht die Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen zur Gewinnung von Ätzkali dem alten Verfahren an wirtschaftlicher Bedeutung weit voran.

Elektrolysiert man eine wässrige Kaliumchloridlösung im Hofmannschen Apparat mit Kohleelektroden, so tritt nach dem Schema:



das Chlorion an die Anode und wird dort zu freiem Chlor entladen, das als Cl_2 -Molekül sich zunächst im Wasser löst und nach erfolgter Sättigung des Wassers als Gas entweicht. Das an der Kathode entladene Kaliumion wirkt als freies Kalium sofort auf das Wasser und bildet neben freiem Wasserstoff Ätzkali, KOH , das sich in der Kathodenflüssigkeit anreichert, durch Einengen, wobei das Kaliumchlorid zuerst auskristallisiert, weiter konzentriert und schließlich in fester Form gewonnen wird. Als wertvolle Nebenprodukte erhält man dabei Chlor und Wasserstoff.

Der technischen Durchführung dieses im Prinzip höchst einfachen Verfahrens stehen aber verschiedene Schwierigkeiten entgegen, die erst in neuester Zeit behoben werden konnten. Zunächst erfordert diese Elektrolyse einen sehr hohen Aufwand an elektrischer Energie; denn wie schon öfters erwähnt wurde, braucht man zur Abscheidung eines Gramm-Äquivalents unabänderlich 96 500 Coulomb, wenn alle Verluste vermieden werden. Bei den Alkalien stellt sich die Ausbeute infolge ihres niederen Äquivalentgewichtes dem Gewicht nach geringer als bei den meisten Schwermetallen. Z. B. scheidet dieses elektrische Quantum 107,9 g Silber oder 197,2 g Gold, aber nur 39,1 g Kalium oder 23,0 g Natrium ab.

Zudem brauchen die Alkaliverbindungen wegen ihrer sehr großen Bildungsenergie eine beträchtlich höhere Zersetzungsspannung als die meisten anderen Metallsalze. Für die Chlorkaliumelektrolyse sind 3,5 bis 4 Volt Spannung erforderlich. Da 1 Amp. in 1 Sekunde 1 Coulomb befördert, sind für 39,1 g Kalium

nötig: $\frac{96\,500}{60 \times 60}$ Amperestunden bei 3,5 Volt Spannung, und da 1 Wattstunde gleich ist 1 Amperestunde bei 1 Volt Spannung, braucht man für 39,1 g Kalium = 56,1 g KOH rund 94 Wattstunden oder, wenn man die unvermeidlichen Verluste an Stromenergie berücksichtigt, für 1 kg Ätzkali mindestens 2000 Wattstunden = 2 Kilowattstunden.

Deshalb konnte man an die Einführung des Elektrolysiervfahrens für die Ätzkali-, für die Chlor- und für die Wasserstoffgewinnung erst herangehen, als durch die Dynamomaschine die Stromerzeugung im großen zu billigen Preisen ermöglicht wurde.

Die chemischen Werke Griesheim Elektron führten 1890 dieses Verfahren in Bitterfeld ein mit Hilfe der dortigen äußerst billigen, durch Tagebau zu gewinnenden Braunkohlen, welche die Kosten für 1 Kilowattstunde damals auf etwa 1 $\frac{1}{2}$ stellen ließen. .

Als Material für die Anode können nur Stoffe verwendet werden, die von Chlor nicht angegriffen werden, wie Iridium oder Iridiumplatinlegierungen in Form von Drahtnetzen. Retortenkohle und Graphit widerstehen zwar dem Chlorgas, nicht aber dem an der Anode gleichfalls auftretenden Sauerstoff. Dieser stammt aus dem Ätzkali, das sich mit steigender Konzentration zunehmend an der Stromleitung beteiligt gemäß seiner Ionenspaltung: $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}^-$

Dem anodisch entwickelten Sauerstoff und dem Chlor widersteht der Achesongraphit, sowie der bei 1500 bis 1600° geschmolzene Magnetit, Fe_3O_4 , der von den Griesheimer Werken in Form von Platten und zylindrischen Stäben gegossen wird, aber einen ziemlich hohen Leitungswiderstand bietet.

Als sehr wesentliche Bedingung für die Erzielung einer guten Stromausbeute muß verhindert werden, daß die im Kathodenraum entstehende Lauge durch Diffusion an die Anode gelangt, weil sie dort mit dem Chlor zu Chlorid und Hypochlorit, weiterhin auch zu Chlorat umgesetzt wird.

Diese Trennung des Kathodenproduktes vom anodisch entwickelten Chlor erreicht man durch folgende Verfahren. 1. Diaphragmenverfahren. Man schaltet als trennende Schicht eine Wand aus Zement und Kochsalz ein, die unter Auflösung des letzteren genügend porös wird, um die Ionen durchtreten zu lassen und mithin den Stromdurchgang zu gestatten, aber die Diffusion von Lauge und Chlorwasser verhindert, oder man überschichtet die durchlocherte Eisenkathode mit einem Schlick aus Asbest und Gips oder Schwerspat, der als Diaphragma wirkt, während die Lauge aus den Kathodenöffnungen abfließt. In der heute sehr gebräuchlichen Billiterzelle liegt diese Kathode horizontal über dem Boden einer flachen Wanne und über ihr parallel die aus kunstlichen Graphitplatten bestehende Anode. Zwischen beiden befindet sich der Schlick und die Salzlösung. 2. Glockenverfahren, wobei die spezifisch schwere Lauge unter einem glockenartigen Gefäß nach unten sinkt und sich so aus der Elektrolytflüssigkeit absondert. 3. Quecksilberverfahren. Hier dient Quecksilber als Kathode und nimmt das Natrium oder Kalium als Amalgam auf, das dann, durch Schaukelbewegung des Elektrolysiertroges aus dem Anodenraum fortgenommen und in einem besonderen Raume als positiver Pol gegen eine Hilfskathode geschaltet, an Wasser das Metall als Ätzalkali abgibt. Danach flutet das Quecksilber wieder in den Anodenraum zurück, wird dort als Kathode von neuem mit dem Alkalimetall gesättigt usw.

Um diese letzteren in ihren Einzelheiten hier nicht näher zu besprechenden Verfahren dem Prinzip nach kennenzulernen, bedient man sich zweckmäßig der folgenden Versuchsanordnungen:

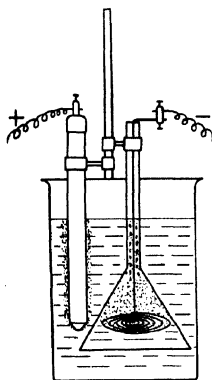
1. Fig. 88 (a. f. S.) Die Anode besteht aus einem Magnetit- oder Achesongraphitstab, die Kathode aus einem spiralförmig aufgewickelten starken Platindraht. Als Elektrolyt dient eine 20- bis 30proz. Kaliumchloridlösung. Von Zeit zu Zeit nimmt man mit einer Pipette Proben der Flüssigkeit unter dem Trichter aus dem Kathodenraum fort und überzeugt sich von der Zunahme des Alkaligehaltes.

2. Fig. 89. Elektrolyt und Anode sind die gleichen wie vorhin; als Kathode dient am Boden des Gefäßes Quecksilber, dem die negative Elektrizität durch einen mittels Glasrohr isolierten Eisendraht zugeführt wird. Als Stromquelle gebraucht man in beiden Fällen vier hinterein-

ander geschaltete transportable Akkumulatoren. Nach 10 bis 20 Minuten enthält das Quecksilber genügend Kalium, um nach dem Herausnehmen an reines Wasser beträchtliche Mengen Ätzkali abzugeben.

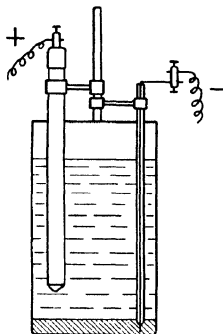
Das Quecksilber spielt hierbei die Rolle eines Lösungsmittels für Kalium oder Natrium und schützt diese vor der augenblicklichen Wirkung des Wassers, indem diese Amalgame das Alkalimetall nur langsam in das Wasser austreten lassen, wo dann die normale Reaktion: $2K + 2H_2O = 2KOH + H_2$ erfolgt.

Fig. 88.



Glockenverfahren
zur Alkalidarstellung.

Fig. 89.



Quecksilberverfahren
zur Alkalidarstellung.

Die im Vergleich mit den freien Metallen Kalium und Natrium erhöhte Widerstandsfähigkeit ihrer Amalgame gegenüber dem Wasser erklärt sich aus der ziemlich beträchtlichen Energieabnahme, mit der die Amalgambildung verbunden ist. Taucht man in schwach erwärmtes, völlig trockenes Quecksilber ein an einem Eisendraht aufgespießtes Stück Kalium oder Natrium, so erfolgt unter Zischen und Dampfentwicklung die Vereinigung. Die Wärmeentwicklung ist so erheblich, daß die Alkalimetalle Feuer fangen, wenn sie nicht sofort unter die Oberfläche des Quecksilbers gedrückt werden.

Schon bei einem Gehalt von 1,5 Proz. Natrium oder Kalium wird das Quecksilber dickflüssig, bei 3 Proz. ist das Amalgam fest, und es kristallisieren dann Verbindungen aus, wie $HgNa_3$ oder auch Hg_2Na . Wegen der gemäßigten Umsetzung mit dem Wasser oder mit Alkoholen sind diese Amalgame wertvolle Reduktionsmittel, die man in der organischen Chemie vielfach zu ausgiebigen Anlagerungen von Wasserstoff (Hydrierungen) gebraucht.

Die in der Technik durch Elektrolyse gewonnene Lauge läßt beim Konzentrieren auf 50 Proz. KOH den größten Teil des beigemengten Chlorids auskristallisieren. Weiterhin kristallisiert das Ätzkali als Dihydrat $KOH \cdot 2H_2O$ und als Monohydrat, schließlich bei 85 Proz. KOH scheidet sich wasserfreies KOH ab.

Durch Umkristallisieren des Dihydrats aus Wasser oder durch Lösen des rohen Ätzkalis in Alkohol (*Kalium causticum alcohole depuratum*) gewinnt man das gereinigte Alkali, das in einem eisernen oder silbernen Ruhrkessel im Vakuum bei 260° wasserfrei wird. Das Stangenatzkali des Handels enthält außer etwas Chlorid meist 20 Proz. Wasser.

Kalilauge greift Glas und Tongerate, namentlich in der Wärme, unter Auflösung der Kieselsäure stark an. In Formen aus Bronze kann man das Ätzkali zu Stangen gießen. Auch Kupfer widersteht der Einwirkung gut, noch besser Silber und am besten Gold. Platingefäße werden von schmelzendem Ätzkali zerstört. Nickel- oder Eisentiegel sind bei Luftabschluß gegen diese Schmelze ziemlich beständig.

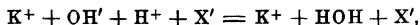
Kaliumhydroxyd ist eine weiße, kristalline Substanz vom spez. Gew. 2,044, die wasserfrei bei dunkler Rotglut, in Gegenwart von 20 Proz. Wasser schon bei 200° schmilzt, an feuchter Luft zerfließt und sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung lost, bei + 15° bis zu 52 Proz. KOH. Auch Äthyl- und besonders Methylalkohol lösen bedeutende Mengen auf (alkoholische Kalilauge).

Aus dem spezifischen Gewicht kann man den Prozentgehalt wasseriger Kalilauge an Hand der folgenden Tabelle entnehmen:

Prozente KOH . . .	1	5	10	15	20	25
d_{4}^{15} . . .	1,0083	1,0452	1,092	1,1396	1,1884	1,2387
Prozente KOH . . .	30	35	40	45	50	
d_{4}^{15} . . .	1,2905	1,3440	1,3991	1,4558	1,5143	

Die wasserige Lösung des Kaliumhydroxyds stellt den Typus einer starken Base dar. In der Tat ist sie von den leichter zugänglichen Substanzen diejenige, welche in wasseriger Lösung bei entsprechender Konzentration die meisten Hydroxylionen OH' enthält. Das Maximum der OH'-Konzentration liegt, nach der spezifischen Leitfähigkeit gemessen, bei 6,7 Mol KOH im Liter, also bei einer 37,5proz. Kalilauge. Bei höheren Konzentrationen übertrifft der Rückgang der Dissoziation $\text{KOH} \rightleftharpoons \text{K}^+ + \text{OH}'$ die Zunahme des Gesamtgehaltes, so daß der Gehalt an Hydroxylionen wieder abnimmt. Diese 37,5proz. Kalilauge enthält 2,3 Mol OH' = 39,1 g in 1 Liter.

Mit Säuren vereinigt sich das Kaliumhydroxyd unter Wasserabspaltung zu Salzen, wobei die Wärmeentwicklung so beträchtlich ist, daß mit starken Säuren, z. B. beim Auftropfen von konzentrierter Schwefelsäure auf gepulvertes Ätzkali, Explosion erfolgt. In stark verdünnten Lösungen spielt sich die Salzbildung in der Weise ab, daß nur die Hydroxylionen mit den Wasserstoffionen sich zu Wasser vereinigen, während die Metallionen und Säureionen nach wie vor als solche getrennt bleiben:



wo X den Rest der Salzsäure, Salpetersäure oder sonst einer starken Säure bedeutet. In derselben Weise wie Kalilauge werden auch die

verdünnten Lösungen anderer starker Basen von starken Säuren lediglich unter Wasserbildung aus OH^- und H^+ neutralisiert, woraus es sich erklärt, daß die Wärmeentwicklung hierbei stets annähernd dieselbe, nämlich 13,70 Cal. für 1 g-Äquivalent, d. h. für die 1 g Wasserstoff entsprechende Menge, ist (siehe auch unter Ammoniak, Salpetersäure, Salzsäure und Phosphorsäure).

Um den Gehalt einer Lösung an Alkalien oder anderen Basen zu bestimmen, mißt man die Menge einer Säure von bekanntem Gehalt in Kubikzentimetern, die erforderlich ist, um die alkalische Färbung eines zugesetzten Indikators, wie Phenolphthalein, Lackmus, Rosolsäure, Cochenille, zum Verschwinden bzw. zum Umschlag zu bringen, und umgekehrt ermittelt man den Gehalt einer Säurelösung aus dem Verbrauch an verdünnter Kalilauge bis zum Auftreten der alkalischen Reaktion.

Zu diesen Messungen dienen kalibrierte Büretten, Pipetten, Meßkolben und Meßzylinder.

Dieselben Geräte braucht man auch zur Bestimmung oxydierend oder reduzierend wirkender Stoffe in der Jodometrie (siehe unter Jod) und ganz allgemein in der Maßanalyse, worunter man die Gehaltsbestimmung von Stoffen aus dem Verbrauch einer damit reagierenden Lösung versteht.

Um aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter des Reagens ohne besondere Umrechnung die Menge der gesuchten Substanz zu erfahren, verwendet man in der Maßanalyse sogenannte Normal- oder $\frac{1}{10}$ -Normallösungen, kurz mit n oder n_{10} bezeichnet. Eine Normallösung enthält in 1 Liter das Äquivalentgewicht der wirksamen Substanz in Gramm, d. h. die Menge, die sich mit 1 g Wasserstoff umsetzt. Eine Normalsäure enthält demnach in 1 Liter 1 g reaktionsfähigen Wasserstoff, z. B. eine Normalsalzsäure 36,5 g Chlorwasserstoff, eine Normalschwefelsäure $\frac{1}{2} \text{SO}_4\text{H}_2 = 49,03$ g Schwefelsäure, eine Normalkalilauge 56,1 g Ätzkali, eine Normalbarytlösung $\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{OH})_2 = 85,7$ g Ätzbaryt. $\frac{1}{10}$ -Normallösungen enthalten $\frac{1}{10}$ dieser Mengen in 1 Liter.

Aus sehr vielen Salzen macht die Kalilauge wegen ihrer äußerst starken Basizität die anderen Basen frei; so treibt sie Ammoniak aus seinen Salzen aus, fällt Kupferhydroxyd, Eisenhydroxydul aus dem Vitriol usw.

In der Technik dient die Kalilauge zur Verseifung der Fette (Ester der Fettsäuren mit Glycerin) und liefert dabei die Kalisalze der Stearin- und Palmitinsäure, die als weiche Seife oder Schmierseife bekannt sind, zum Unterschied von den festen Natronseifen.

Mit schmelzendem Ätzkali oder Ätznatron ersetzt man in der Teerfarbentechnik die Sulfogruppen gegen Hydroxyl und stellt so aus Naphthalinsulfonsäuren die Naphthole, aus Anthrachinonsulfonsäure das Alizarin dar usw.

Wegen der sehr stark ätzenden Wirkungen hat man früher Stangenätzkali in der Medizin bei der Behandlung von Wunden und Geschwüren

gebraucht. Es ist darauf aufmerksam zu machen, daß Atzkali alle tierischen Gewebe zerstört, aus Holz die inkrustierenden Stoffe (Lignin) lost und bei längerer Einwirkung auch die Cellulose angreift. Auf die vielseitigen sonstigen Verwendungen von Atzkali wird an den entsprechenden Stellen noch hingewiesen werden.

Von den Salzen des Kaliums wie allgemein von den Salzen der Metalle sollen hier nur die für das betreffende Metall besonders charakteristischen oder die wegen des natürlichen Vorkommens wichtigen besprochen werden. In allen anderen Fällen ist unter den betreffenden Säuren nachzusehen.

Das Kaliumchlorid, KCl , ist als Sylvin schon erwähnt worden. Da die vorhandenen Mengen dieses Minerals den technischen Bedarf an Kaliumchlorid bei weitem nicht decken, stellt man aus dem massenhaft vorhandenen Carnallit, $KCl \cdot MgCl_2 + 6H_2O$, das Kaliumchlorid dar, indem man das Mineral mit wenig Wasser auf höhere Temperaturen erhitzt, wobei weitgehende Spaltung erfolgt, so daß das Kaliumchlorid teilweise schon in der Hitze, größtenteils während des Abkühlens auskristallisiert.

Mit den an Magnesiumchlorid reichen Endlaugen geht etwas Kaliumchlorid verloren, daneben auch das stets vorhandene Rubidiumchlorid. Über die Gewinnung von Brom aus diesen Endlaugen siehe unter Brom.

Das Kaliumchlorid bildet farblose Würfel vom Schmelzp. 773° , Siedep. 1416° . Die Dampfdichte wurde von Nernst bei 2000° entsprechend KCl gefunden.

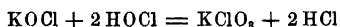
Die heiß gesättigte wässrige Lösung siedet bei $109,6^\circ$ und enthält auf 100 Tle. Wasser 59,3 Tle., die bei 0° gesättigte 28,5 Tle. Salz.

Der Geschmack von Kaliumchlorid ist salzig, aber dabei etwas brennend. Zum Unterschied von Natriumchlorid oder Kochsalz wirkt das Kaliumchlorid wie alle löslichen Kalisalze in größeren Mengen auf Pflanzenfresser, z. B. Kaninchen, nicht auf Menschen deutlich giftig. Kleinere Mengen von Kalisalzen, wie sie durch pflanzliche Nahrungsmittel zugeführt werden, sind für den tierischen Organismus unentbehrlich. Wo immer Gewebsneubildung oder Gewebszerfall eintritt, werden Kalisalze gebunden bzw. abgegeben (Salkowski).

Kaliumchlorat, $KClO_3$,

chlorsaures Kalium, Kalium chloricum der Pharmakopoe,

entsteht, wie schon beim Chlor ausführlich besprochen wurde, beim Sättigen von Kalilauge mit Chlor in der Wärme oder bei der Elektrolyse von Kaliumchloridlösungen, wenn durch Umrühren das kathodisch gebildete Atzkali mit dem anodisch frei gemachten Chlor gemischt wird. In der Kälte entsteht zunächst Hypochlorit, $KOCl$, das dann mit unterchloriger Säure in der Wärme nach



sich zu Chlorat umsetzt (siehe unterchlorige Säure und Chlorsäure). Auch durch Umsetzung von Kaliumchlorid mit dem beim Einleiten von Chlor in heiße Kalkmilch gebildeten Calciumchlorat wird das Kaliumchlorat erhalten. Die jährliche Produktion in Deutschland betrug 1914 ungefähr 18000 t. Die Weltproduktion ist für 1913 zu 26000 t einzusetzen.

Das Kaliumchlorat bildet farblose, stark glänzende monokline Kristallblättchen¹⁾ vom spez. Gew. 2,344 bei 17° und dem Schmelzpunkt 357°. 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 3,3 g, bei 10° 5 g, bei 20° 7,1 g, bei 30° 10,1 g, bei 80° 39,6 g, bei 100° 56 g, bei 104,4°, dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, 69,2 g Kaliumchlorat. Wegen dieser mit der Temperatur stark ansteigenden Löslichkeit läßt sich das Salz aus Wasser sehr gut umkristallisieren und in einem Zustande der Reinheit gewinnen, wie wenige andere Stoffe. Deshalb eignet sich das Kaliumchlorat als Grundlage der genauesten Atomgewichtsbestimmungen nach dem von Stas eingeführten Verfahren. Erhitzt man nämlich das Kaliumchlorat über 550°, so geht aller Sauerstoff fort, und es hinterbleibt Chlorkalium: $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + 3\text{O}$.

Durch Wägen des Gewichtsverlustes und des zurückbleibenden Chlorids erfährt man das Gewichtsverhältnis von $3\text{O} = 3 \times 16\text{ g}$ Sauerstoff zu 1 g-Mol Kaliumchlorid und damit das Gewicht $\text{K} + \text{Cl} = 74,555$. Fällt man nachher das Kaliumchlorid mit Silbernitrat, so findet man, daß aus 74,555 g Kaliumchlorid hervorgehen 143,338 g Chlorsilber, und da man dieses aus 107,88 g Silber aufbauen kann, sind im g-Mol Chlorsilber enthalten 143,338 — 107,88 = 35,458 g Chlor, und mithin ist diese Zahl das genaue Atomgewicht des Chlors. Zieht man dieses ab vom g-Molgewicht des Kaliumchlorids = 74,555 — 35,458, so folgt das Atomgewicht des Kaliums zu 39,097 (A. Stähler). Wegen dieser einfachen und mit größter Genauigkeit durchführbaren Ableitung der Atomgewichte vieler Elemente aus dem Atomgewicht des Sauerstoffs hat man für dieses die runde Zahl 16 statt der unter der Annahme $\text{H} = 1$ sich ergebenden Zahl 15,879 als Basis der Atomgewichte festgesetzt (siehe Atomgewichte unter Wasserstoff). Natürlich setzt diese Art der Atomgewichtsbestimmungen die Kenntnis der Molekularformeln der betreffenden Verbindungen voraus.

Der Zerfall von Kaliumchlorat nach: $2\text{KClO}_3 = 2\text{KCl} + 3\text{O}_2$ entwickelt 19,6 Cal. und ist als exotherme Reaktion leicht katalysierbar. Man kann durch Beimischen von $\frac{1}{10}$ des Gewichts an Braunstein (MnO_2) oder Kobaltioxyd, Co_2O_3 , Vanadinpentoxyd, Wolframsäure schon bei 150° glatten Zerfall des Chlorats bewirken, ohne daß sich hierbei der Katalysator bleibend verändert. Entsprechend dem früher über Katalyse bei Knallgas, Wasserstoffperoxyd, Schwefeltrioxyd Mitgeteilten leistet der Katalysator selbst keine chemische Arbeit, sondern seine Gegenwart genügt, um durch Oberflächenwirkung die im molekularen Bau des Chlorats begründete Hemmung zu beseitigen und dadurch das Energiegefälle im Sinne der exothermen Zersetzung auszulösen. Damit erniedrigt er die Temperatur des Zerfalls um mehr als 300°.

¹⁾ Enthält die Lösung teerige Stoffe, so kristallisiert das KClO_3 in faserigen, seidenartigen Nadeln, die wegen der flizigen Anhäufung für Sprengstoffmischungen sich besonders eignen (E. R. Wolcott).

Im strengen Sinne des Wortes ist das Kaliumchlorat nicht labil, denn bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es unbegrenzt lange Zeit bestehen; es wird erst bei höherer Temperatur, zumal in Gegenwart des Katalysators, labil. Solche Systeme, die ein begrenztes Beständigkeitsgebiet besitzen, außerhalb dessen sie labil sind und demgemäß unter Energieentwicklung sich umlagern, nennt man nach W. Ostwald metastabil. Die umgekehrte Reaktion, Bildung von Chlorat aus Chlorid und Sauerstoff, tritt nicht ein, weil sie einen Energieverbrauch erfordert, der in diesem Falle aus der Wärme nicht gedeckt werden kann, weil die Wärme als molekulare Bewegungsform nicht die Synthese, sondern zunächst die Spaltung komplizierterer Moleküle in einfachere bewirkt.

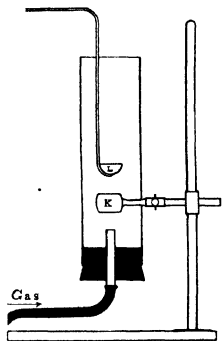
Infolge des unter Energieentwicklung vor sich gehenden Zerfalls in Chlorid und Sauerstoff wirkt das Kaliumchlorat bei höherer Temperatur als äußerst heftiges Oxydationsmittel.

Gibt man zu schmelzendem Chlorat im Reagenzglas kleine Stücke Schwefel oder Kohle, so verbrennen diese mit intensivster Lichtentwicklung. Genügt die Menge der brennbaren Substanz nicht, um allen Sauerstoff des Chlorats zu verbrauchen, so wird infolge der hohen Temperatur der überschüssige Sauerstoff frei und kann zu anderweitigen Oxydationen dienen. Hierauf beruht die Verwendung von Gemischen aus Kaliumchlorat mit einigen Prozenten Harz, Magnesiumpulver usw. in Patronenform zur Sauerstoffentwicklung für Intensivglühlicht, Geblase, auch für Atmungszwecke in abgeschlossenen Räumen. Berührt man eine solche Sauerstoff-Chloratpatrone mit einem glühenden Span, so erfolgt ruhige, allmähliche Zersetzung unter Sauerstoffabgabe.

Die Umkehrbarkeit der Verbrennung z. B. von Kaliumchlorat in Leuchtgas oder Wasserstoff läßt sich mittels der Anordnung Fig 90 vorführen. Ein Auerbrenner-Glaszylinder wird durch die Klammer *K* gehalten und von dem Leuchtgas durchströmt. Das im Löffel *L* befindliche Chlorat [KClO_3 , $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ oder $\text{Sr}(\text{ClO}_3)_2$] wird bis zur kraftigen Sauerstoffentwicklung erhitzt und durch das oben herausbrennende Gas hineingesenkt. So brennt dann der Sauerstoff aus dem Chlorat im Leuchtgas mit einer Flamme, die durch das entstehende Chlorid gefärbt ist.

Die größten Mengen Kaliumchlorat verbraucht die Zündholzindustrie, indem die Zündmasse der gegenwärtig fast ausschließlich gebrauchten Sicherheitszündholzchen aus chlorsaurem Kali und Schwefelantimon oder Schwefel hergestellt wird. Diese entzündet sich beim Reiben an der mit rotem Phosphor bedeckten Fläche, weil das Chlorat in Berührung mit rotem Phosphor schon auf geringe mechanische Einwirkung von Reibung, Stoß und Schlag explosionsartig heftig reagiert.

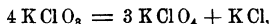
Fig. 90.

Verbrennung von Kaliumchlorat
in Leuchtgas

Die fertige Mischung aus 4 Tln. Kaliumchlorat, 1 Tl. rotem Phosphor und etwas Leim oder Gummi detoniert unter dem Hammer mit lautem Knall; sie diente früher als Armstrongsche Mischung zur Füllung von Schlagröhrchen für Geschütze, gegenwärtig bildet sie den Inhalt der Zündblättchen.

Auch beim Reiben von chlorsaurem Kalium mit Schwefel in einer Porzellanschale erfolgen lebhaftere Teilexplosionen, wie überhaupt Mischungen aus Chloraten und verbrennbaren Stoffen wegen ihrer Reibungsempfindlichkeit gefährlich sind. Über die Verwendung von Chloraten zu Schieß- und Sprengungszwecken wird in einem besonderen Kapitel berichtet werden. Bezüglich der Reaktionen des Chlorats in wässerigen Lösungen, der medizinischen Verwendung, der Zersetzung durch Säuren und der Aktivierung von Chloratlösungen durch Osmiumtetroxyd siehe unter Chlorsäure.

Das **Kaliumperchlorat**, KClO_4 , überchlorsaure Kalium, entsteht aus dem Chlorat beim Erhitzen auf 480° bis 510° unter geringer Sauerstoffentwicklung, hauptsächlich nach der Gleichung:



sofern kein Katalysator zugegen ist.

Schon geringe Mengen Alkali oder Schwermetalloxyde schädigen die Ausbeute, weil sie den Zerfall des Perchlorats auch bei noch überschüssigem Chlorat begünstigen. Deshalb eignen sich Gefäße aus Quarz oder Jenaer Glas besonders gut (E. Blau und R. Weingard).

Ist nach mehrstündigem Erhitzen auf 490° die anfangs dünnflüssige Schmelze zähe und trüb geworden, so bricht man die Erhitzung ab und kristallisiert das Salz aus Wasser um: rhombische, farblose Säulen vom spez. Gew. 2,524 bei 11° , die wahrscheinlich erst bei 610° schmelzen, aber schon oberhalb 500° Sauerstoff entwickeln und schließlich vollständig zerfallen nach: $\text{KClO}_4 = \text{KCl} + 2\text{O}_2$. Demgemäß verbrennen Schwefel, Kohle usw. im geschmolzenen Perchlorat ähnlich lebhaft wie im Chlorat.

Die Löslichkeit in 100 Tln. Wasser beträgt bei 0° 0,71, bei 25° 1,96, bei 50° 5,34, bei 100° 18,7 Tle. Perchlorat. Wegen dieser geringen Löslichkeit eignet sich das Perchlorat zur Erkennung von Kalium in Salzmischungen, indem man 20 proz. käufliche Überchlorsäure (siehe dort) zugebt. In Alkohol ist das Kaliumperchlorat zum Unterschied vom Natriumperchlorat nicht löslich. Hierauf beruht die quantitative Trennung dieser Alkalien. Die früher übliche Trennungsmethode mittels Platinchlorid wird gegenwärtig kaum mehr angewendet, weil dieses durch organische Stoffe leicht zu Metall reduziert wird und damit das Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6 , verunreinigt, zumal da die Trennung von Kalium und Natrium hauptsächlich zur Bestimmung des Düngewertes im Ackerboden gebraucht wird.

Das Kaliumperchlorat bildet rhombische Kristalle, die bei 299° in eine reguläre Form übergehen; auch die mit KClO_4 isomorphen Perchlorate von Rb , Cs , Tl , Ag , NH_4 wandeln sich in der Hitze aus der rhombischen Form in die reguläre um (D. Vorländer).

Seltenerweise finden sich nicht unerhebliche Mengen (bis zu 1 Proz.) von Perchloraten im rohen Chilesalpeter, aus dem sie durch Umkristallisieren entfernt werden müssen, weil Perchlorate spezifische Gifte für die Wurzelhaare der Pflanzen sind.

Neuerdings gebraucht man größere Mengen Kaliumperchlorat in der Sprengtechnik und zieht Mischungen dieses Salzes mit Paraffin, Harz oder Teer den kaliumchlorathaltigen Sätzen vor, weil Perchlorate gegen Stoß und Reibung weniger empfindlich sind als Chlorate (siehe das Verhalten von Überchlorsäure) und doch infolge ihres hohen, leicht abgebbaren Sauerstoffgehaltes intensive, jähe Verbrennungen bewirken können. Für diese Zwecke wird das Kaliumperchlorat durch fortgesetzte Elektrolyse des Chlorats dargestellt.

Kaliumbromid, KBr , gewinnt man aus dem technischen Bromseifen durch Umsetzen mit Kaliumcarbonatlosung und Kristallisieren in farblosen Würfeln vom spez. Gew. 2,76 bei 15° und dem Schmelzp. 728° , Siedep. 1380° , die sich bei 20° zu 65 Tln. auf 100 Tle. Wasser auflösen. Dient in der Medizin als nervenberuhigendes Mittel und in der Photographie zur Erzeugung der lichtempfindlichen Bromsilbergelatineschicht.

Kaliumjodid, KJ , wird analog aus Eisenjodurjodid und Kalilauge dargestellt oder aus Kupferjodur, Cu_2J_2 , indem man dieses mit Schwefelwasserstoffwasser zerlegt und die wässrige Jodwasserstoffsäure mit Kaliumcarbonat neutralisiert. Reguläre Würfel vom spez. Gew. 3,07 und dem Schmelzp. 680° , Siedep. 1330° , die sich bei 20° zu 144 Tln. auf 100 Tle. Wasser lösen. Auch absoluter Alkohol lost beträchtliche Mengen, nämlich 1,8 g auf 100 g Alkohol von $20,5^\circ$. Dient in der Medizin als wirksames Jodpräparat, namentlich bei kretischen Erkrankungen.

Die wässrigen Lösungen nehmen Jod auf unter Bildung lockerer Verbindungen, wie $\text{KJ} \cdot \text{J}_2$, die als Jodjodkaliumlösungen in der Jodometrie gebraucht werden (siehe bei Jod). Vom Rubidium- und Cäsiumjodid können bis zu 4 At. Jod aufgenommen werden, und man hat aus der Zusammensetzung solcher kristallisierbarer Stoffe, wie CsJ_5 , RbJ_5 oder auch KJCl_4 , auf eine höhere Wertigkeit der Alkalimetalle schließen wollen. Es läßt sich aber zeigen, daß der an sich lockere Zusammenhalt dieser Moleküle nicht sowohl durch das Alkalimetall als vielmehr durch das Halogen selbst bewirkt wird. Z. B. zerfällt das Salz KJCl_4 in Berührung mit Äther glatt in Kaliumchlorid, KCl , und Jodtrichlorid, JCl_3 , und in ähnlicher Weise wirkt fortgesetzte Behandlung mit für das Halogen indifferenten Lösungsmitteln auf diese von Wells und Wheeler ausführlich untersuchten Polyhalogenide zersetzend, ohne daß sich ein Anzeichen dafür finden läßt, daß das Alkaliatom selbst mehr als ein Halogenatom bindet. Über Jodat und Hypojodit siehe bei Jod.

Kaliumcyanid, KCN , Cyankalium, entsteht beim Erhitzen aller stickstoffhaltigen organischen Substanzen mit metallischem Kalium, in sehr guter Ausbeute z. B. aus Harnsäure und einem Stückchen Kalium im Reagenzrohr bei 500° in lebhafter Reaktion. Erwärmt man danach die wässrige Lösung des Rückstandes mit etwas Eisenvitriol in alkalischer Flüssigkeit, so entsteht Ferrocyankalium, FeCy_6K_4 , das danach mit Eisenchlorid und Salzsäure Berlinerblau bildet. Hierauf beruht ein einfacher Nachweis von Stickstoff in kohlenstoffreicheren organischen Substanzen.

Technisch gewinnt man heute noch beträchtliche Mengen Cyankalium durch Glühen stickstoffhaltiger tierischer und pflanzlicher Abfälle mit Kaliumcarbonat unter Luftabschluß, Überführung des gelosten Salzes in

Ferrocyankalium und Schmelzen des letzteren für sich oder in Gegenwart von Kaliumcarbonat und Kohle. Dabei zerfällt das Ferrocyankalium in Eisen, Kohle, Stickstoff und Cyankalium, das man durch Abfiltrieren der Schmelze auf porösen Tonfiltern oder durch Lösen in Alkohol von dem Rückstand trennt. Hat man Kaliumcarbonat zugesetzt, so ist zwar die Ausbeute an Cyankalium besser als ohne diesen Zusatz, aber diese Präparate, Liebig's Cyankalium genannt, enthalten 20 bis 30 Proz. cyansaures Kalium, KCNO . Neuerdings schmilzt man das Ferrocyankalium mit Natriummetall und gewinnt so sehr hochprozentiges Cyanid, das neben Cyankalium auch Cyannatrium enthält. Als Ausgangsmaterial für Ferrocyankalium und Cyankalium dient auch die Gasreinigungsmasse (Lamingsche Masse), ein Gemisch von Eisenvitriol mit gelöschtem Kalk, in welchem sich die Cyanide und Rhodanide des rohen Leuchtgases ansammeln.

In neuester Zeit wird Cyankalium dargestellt durch Überleiten von Ammoniakgas oder auch, allerdings mit weniger günstiger Ausbeute, von Stickstoff über Gemenge von Ätzkali oder kohlensaurem Kali und Kohle bei hoher Temperatur, vorteilhaft unter Zusatz von Eisen als Katalysator, doch hat das elegante Verfahren der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zur Gewinnung von Cyannatrium aus Natrium, Kohle und Ammoniak (siehe bei Natriumamid) das Cyankalium teilweise verdrängt, weil das Cyannatrium, NaCN , bei höherem Gehalt an Cyan und billigerem Preis alle technisch wichtigen Reaktionen des Cyankaliums wiedergibt.

Cyankalium kristallisiert aus Alkohol in farblosen Würfeln vom spez. Gew. 1,52; die Bildungswärme aus den Elementen beträgt 32,5 Cal. für 1 g-Mol. Im Handel findet man das Cyankalium meist in Stangen gegossen, die sich in Wasser sehr leicht lösen. Die Lösung reagiert infolge hydrolytischer Spaltung stark alkalisch und riecht nach Blausäure. Beim Eindampfen erfolgt weitgehende Zersetzung in Ammoniak und ameisensaures Kalium. Kaliumpermanganat oxydiert zu cyansaurem Kalium, KCNO . Da selbst schwache Säuren, wie Kohlensäure, die Blausäure frei machen, wirkt das Cyankalium bei normalem Säuregehalt des Magens ähnlich giftig wie Blausäure selbst (siehe unter Blausäure).

Im Laboratorium gebraucht man das Cyankalium vielfach als vorzügliches Reduktionsmittel zur Abscheidung von Metallen aus ihren Oxyden im Schmelzfluß, z. B. von Wismut, Antimon, Blei usw. Erhitzt man Arsenik oder Schwefelarsen oder irgend ein Arsenmineral mit Cyankaliumpulver im Reagenzrohr, so bildet sich ein sehr schöner Spiegel von braunem glänzenden Arsen an den kälteren Stellen des Glases. Doch hat man hierbei zu beachten, daß kräftigere Oxydationsmittel, wie Nitrate, Chlorate und ganz besonders Nitrite, das Cyankalium wegen seiner geringen Bildungswärme so rapid oxydieren, daß heftigste Explosionen erfolgen. Deshalb verdünnt man solche Schmelzen meist mit dem doppelten Gewicht trockener Soda.

Große Mengen Cyankalium oder neuerdings Cyannatrium werden zum Auslaugen von Gold aus den Amalgamationsrückständen verwendet, wobei sich unter Mitwirkung von Luftsauerstoff oder Brom lösliches

Goldcyanürcyankalium, $\text{Au}(\text{CN})_2\text{K}$, bildet. Dieses sowie das analoge Silbersalz und eine ähnliche Nickelverbindung dienen zum galvanischen Vergolden, Versilbern oder Vernickeln. Auch in der Photographie gebraucht man Cyankalium als Lösungsmittel für das nicht reduzierte Jodsilber der Kollodium-Emulsionsplatten nach dem Entwickeln.

Beim Schmelzen mit Schwefel geht das Cyankalium über in das Rhodankalium, KCNS , das als vorzügliches Reagens auf Ferrisalze dient.

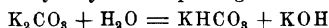
Das **Kaliumcarbonat**, K_2CO_3 , sekundäres Carbonat, wurde, wie oben erwähnt, früher aus der Holzasche durch Auslaugen gewonnen und deshalb Pottasche genannt; Fichtenholz liefert dabei 0,45, Buchen- und Eichenholz 1,5 Proz. Kaliumcarbonat. Als illyrische Pottasche kam solches Material bis vor 50 Jahren in den Handel. In 100 Tln Asche liefert die Steineiche 7,4 Proz., die Ulme 6,5 Proz., die Kastanie 7,2 Proz. K_2O in Form von Kaliumcarbonat. Gegenwärtig stellt man auf ähnlichem Wege noch Pottasche dar aus dem Glührückstand der Schlempe von vergorener Rubenmelasse und des mit Wasser aus roher Schafwolle ausgezogenen Wollschweißes, der bis zu 50 Gew.-Proz. der Rohwolle beträgt und aus seifenartigen Kaliumverbindungen (Lanolin z. B.) besteht.

In den Staßfurter Werken wird nach dem Verfahren von Engel Chlorkalium, Kaliumsulfat oder Carnallit, in Wasser gelöst, mit Magnesia oder Magnesiumcarbonat und Kohlensäure unter beständigem Umrühren zersetzt. Die Saure wird an das Magnesium gebunden und bleibt als Chlormagnesium oder Magnesiumsulfat in Lösung, während das kristallisierte Doppelsalz $\text{KHMg}(\text{CO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ ausfällt. Dieses wird durch trockenes Erhitzen oder in Gegenwart von Wasser bei 120° in Kohlendioxyd, Kaliumcarbonat und Magnesiumcarbonat gespalten, wieweil letzteres beim nachfolgenden Auslaugen mit Wasser zuruckbleibt.

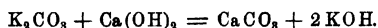
Auch durch Gluhen von Kaliumsulfat mit Kohle und kohlensaurem Kalk wird Kaliumcarbonat dargestellt (Leblanc-Prozeß, siehe bei Soda).

Das feste Kaliumcarbonat bildet eine weiße, kristalline Masse vom spez. Gew. 2,29, die bei 896° schmilzt, sich in Wasser sehr leicht auflöst, nämlich bei 0° zu 105, bei 25° 114, bei 50° 121, bei 100° 156, bei 130° 196 Tln. auf 100 Tle. Wasser. Die konzentrierte wässrige Lösung ist ölig dickflüssig und wurde von den älteren Chemikern als Weinsteinol (*Oleum tartari*) bezeichnet, weil sie durch Gluhen von Weinstein ($\text{HO}_2\text{C}.\text{CHOH}.\text{CHOH}.\text{CO}_2\text{K}$) und Zerfließenlassen des Rückstandes an feuchter Luft gewonnen wurde.

Infolge starker hydrolytischer Spaltung nach



reagieren die wässrigen Lösungen alkalisch, aber natürlich schwächer als reine Atzkalklösungen; daher früher die Bezeichnung mildes Alkali gegenüber dem ätzenden kaustischen Alkali. Letzteres wird, abgesehen von der elektrolytischen Gewinnung, auch heute noch wie früher durch Schütteln von kohlensaurem Kali mit verdünnter Kalkmilch dargestellt:

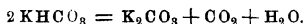


Außer zur gegenwärtig nur noch beschränkten Herstellung von Ätzkali (siehe das Elektrolytverfahren) dient kohlen-saures Kalium namentlich zur Bereitung von Kaliwasserglas durch Schmelzen mit Quarzsand: $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{SiO}_2 = \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{CO}_2$. Näheres hierüber siehe bei Kieselsäure.

Das primäre Kaliumcarbonat, Kaliumhydrocarbonat, KHCO_3 , kristallisiert aus der mit Kohlensäure gesättigten Carbonatlösung in monoklinen, nicht zerfließlichen Säulen, die sich bei 20° zu 33 Tln. auf 100 Tle. Wasser lösen, in konzentrierter, kalter Lösung gegen Phenolphthalein annähernd neutral reagieren, beim Verdünnen aber, namentlich nach längerem Stehenlassen infolge von merklicher Hydrolyse:



deutlich alkalische Reaktion annehmen. Beim Kochen der Lösung entsteht unter Kohlensäureverlust das normale Carbonat K_2CO_3 . Das trockene Hydrocarbonat hat schon bei 100° einen Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds von 65 mm, bei 127° von 198 mm Quecksilber im Sinne des Zerfalls



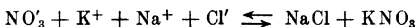
Von den oxalsauren Salzen des Kaliums: neutrales oder sekundäres Oxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{K}_2$, saures oder primäres Oxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{HK}$, und übersaures Salz oder Tetraoxalat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$. $\text{C}_2\text{O}_4\text{KH}$, ist das letztere wichtig wegen seines Vorkommens im Sauerklee und im Sauerampfer, aus dem man früher die Oxalsäure (siehe unter Kohlenstoff) darstellte, und wegen seiner Verwendung unter dem Namen Sauerkleesalz zur Beseitigung von Rostflecken, Tintenflecken als Lösungsmittel für Eisenoxyd und seine Verbindungen. Das Kaliumtetraoxalat eignet sich wegen seines gut ausgeprägten, dreibasischen Säurecharakters als Ursubstanz für die maßanalytische Alkali- und Säurebestimmung sowie wegen seiner Reduktionswirkung gegen Kaliumpermanganat zur Einstellung dieses Oxydationsmittels und bietet vor der freien Oxalsäure den Vorteil, daß es infolge seiner Schwerlöslichkeit aus Wasser völlig rein kristallisiert als Dihydrat, $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2 \cdot \text{C}_2\text{O}_4\text{KH} + 2\text{H}_2\text{O}$, das an der Luft kaum verwittert und somit leicht von bestimmter Zusammensetzung abwägbar ist.

Der Weinstein, tartarus, cremor tartari, $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6\text{KH}$, ist das saure, primäre Salz der Rechtsweinsäure, kommt in der Natur vornehmlich in den Weintrauben vor und wird bei der Gärung durch den sich bildenden Alkohol auf den Treestern und in den Fässern als Weinstein ausgefällt. Wegen seiner Schwerlöslichkeit: bei 0° 0,32 Tle., bei 10° 0,40 Tle., bei 20° 0,57 Tle. auf 100 Tle. Wasser, dient er zur Abscheidung und zum Nachweis des Kaliums in seinen sonstigen Salzen. Auch in der Medizin und in der Färberei wird Weinstein verwendet. Die früheren Chemiker gebrauchten den Weinstein als Ausgangsmaterial zur Gewinnung von Kaliumverbindungen, insbesondere von Kaliumcarbonat.

Kaliumnitrat, Kalisalpeter, KNO_3 , kommt in der Natur, zumal in Ägypten, Ostindien, Tibet nach der Regenzeit als Auswitterung in trockenen Gegenden vor, wo z. B. in Höhlen stickstoffhaltige organische Stoffe, wie Exkremente von Vögeln und Fledermäusen, auf kalihaltigem Boden in Gegenwart von Luft und salpeterbildenden Bakterien verwesen. Als Kehrsalpeter oder Chinasalz kam dieses mechanisch vom Boden oder Felsen abgegratzte Felsensalz (= Salpeter) in den Handel und wurde durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigt. Zur Zeit der französischen Revolutionskriege ahmte man die natürliche Entstehung des Salpeters

in den Salpeterplantagen nach, indem man Bauschutt, Kalksteine, Holz- asche, auch verwitterten Feldspat mit Reisig zu lockeren Haufen auf- schichtete und von Zeit zu Zeit mit Mistjauche, Harn oder Blut übergieß. Bei warmer Witterung war nach vier bis sechs Monaten genügend Kalk- und Kalisalpeter entstanden, der mit Wasser ausgelaugt und dann mit Pottaschelösung umgesetzt, gebrochen wurde. Hierbei fiel der Kalk als kohlensaurer Kalk nieder, und aus dem Filtrat kristallisierte nach dem Einengen das Kalumnitrat aus.

Später gewann man den Salpeter in der noch heute üblichen Weise aus dem Natronsalpeter (Chilesalpeter) durch Umsetzung mit Kalum- chlorid in heiß gesättigter wässriger Lösung (Konversionssalpeter) Hierbei scheidet sich in der Hitze ein Teil des durch doppelte Umsetzung aus den Ionen



gebildeten Natriumchlorids aus und wird abgeschöpft, während das Kalumnitrat in der Hitze viel leichter löslich ist als in der Kälte und darum erst beim Erkalten auskristallisiert.

Bei 0° lösen sich 13,3 Tle. Kalisalpeter, bei 10° 20,9 Tle., bei 20° 31,6 Tle., bei 30° 45,9 Tle., bei 100° 246 Tle. in 100 Tln. Wasser

Das Kalumnitrat kristallisiert bei niederen Temperaturen in großen rhombischen Prismen, die viel Mutterlauge einschließen. Deshalb wird der zur Schießpulverbereitung bestimmte Salpeter durch Eindampfen und Abkühlen unter Umrühren als Mehlsalpeter abgeschieden. Das spezifische Gewicht beträgt 2,11 bei 16°, der Schmelzpunkt liegt bei 337°, ein Gemisch von 55 Tln. KNO_3 mit 45 Tln. NaNO_3 hat als Eutektikum den niedrigsten Schmelzpunkt von 218°.

Bei beginnender Rotglut verliert der Salpeter Sauerstoff und geht zunächst in Nitrit, KNO_2 , über $2\text{KNO}_3 = 2\text{KNO}_2 + \text{O}_2$, besonders leicht in Gegenwart oxydierbarer Substanzen, wie schwammförmigen Bleies, das den Sauerstoff zur Bildung von Bleioxyd und Mennige ver- braucht. Bei starkerer Glut zerfällt auch das Nitrit in Sauerstoff, Stickstoff und Kalumoxyd

Zwar erfolgt die Sauerstoffentwicklung aus dem Salpeter zum Unter- schied vom Kalumchlorat nur unter Warmeverbrauch und deshalb weit weniger energisch als bei diesem, doch brennen in stark erhitzten Salpeter hineingeworfene Stückchen von Schwefel, Kohle oder ein Holz- span mit großer Wärmeentwicklung und heller Lichtausstrahlung, äh- nlich, aber weniger lebhaft als im Chlorat.

Auf dem stellenweise salpeterreichen Boden von Indien und dem inneren China hat man schon vor langer Zeit ähnliche Beobachtungen machen müssen, wenn brennendes Holz in Berührung mit dem aus- gewitterten Salpeter kam. Hieraus entwickelte sich dann die Kenntnis von den mittels Chinasalz (= Salpeter) dargestellten Brandmischungen, die schließlich im Schießpulver die Vollendung erreichten. Näheres hier- über siehe unter Schieß- und Sprengstoffen.

Als Schnellfluß dient eine Mischung von 9 Tln. Salpeter, 2 Tln. Schwefel mit 1 Tl. Lindenholzsägespänen, die nach dem Entzünden mit so intensiver Hitze abbrennt, daß darin Silber- oder Kupfermünzen schmelzen.

Sehr merkwürdig ist das Verhalten des schon von Glauber (1661) aus 8 Tln. Salpeter, 1,5 Tln. Schwefel und 1 Tl. Pottasche gemischten Knallpulvers. Berührt man dieses direkt mit einer Flamme, so brennt es nur höchst unvollständig und gefahrlos ab, weil das Kaliumcarbonat zunächst nur als Verdünnungsmittel wirkt. Schmilzt man aber die Mischung auf einem eisernen Löffel über einem starken Bunsenbrenner, so erfolgt nach einiger Zeit heftige Explosion mit lautem dröhnenden Knall, und der Löffel wird durch die Gewalt des Stoßes nach unten abgebogen. Diese auffällige Veränderung der Mischung beim Schmelzen beruht auf der Einwirkung des Schwefels gegen das Kaliumcarbonat, wodurch zunächst die als Schwefelleber früher viel gebrauchte Mischung von Kaliumpolysulfiden, K_2S_x , mit Kaliumthiosulfat entsteht. Indem die Kaliumpolysulfide unter weiterer Thiosulfatbildung den Salpeter zu Nitrit reduzieren, entsteht eine Schmelze aus Nitrit und Thiosulfat. Nun sind die Nitrite (siehe unter salpetriger Säure) wegen ihrer im Vergleich zu den Nitraten erheblich geringeren Bildungswärme besonders befähigt, bei hohen Temperaturen äußerst jäh oxydierend zu wirken, und indem hier das Nitrit plötzlich seinen Sauerstoff an das Thiosulfat abgibt und dieses zu Sulfat oxydiert, erfolgt die Explosion (A. Angeli).

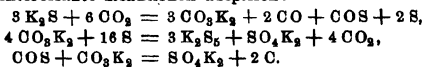
Noch viel heftiger und deshalb äußerst gefährlich ist die Explosion von Gemischen aus Nitrit und im Vergleich zum Thiosulfat leichter verbrennbaren Substanzen, wie Cyankalium oder Rhodankalium.

Kaliumsulfid, K_2S , entsteht aus den Elementen unter Feuererscheinung beim schwachen Erwärmen sowie beim Eintragen von Schwefel in die Lösung von Kalium in flüssigem Ammoniak. Zur Darstellung reduziert man Kaliumsulfat mit Kohle oder Wasserstoff bei Rotglut. Das reinste Sulfid ist farblos, meist aber erscheint es durch einen Gehalt an Polysulfid gelblich oder durch Schwefeleisen grünlich gefärbt. Aus der wässrigen Lösung, die man auch durch halbseitige Sättigung von Kalilauge mit Schwefelwasserstoff gewinnt, kristallisiert bei niedriger Temperatur meist das Hydrat $K_2S + 5H_2O$ aus. Die Lösung reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung zu $KOH + KSH$ stark alkalisch. Durch Sättigen mit Schwefelwasserstoff entsteht das Kaliumhydrosulfid, KSH , durch Auflösen von Schwefel gelangt man je nach den Konzentrationen und der Temperatur zu den Polysulfiden K_2S_3 , K_2S_4 , K_2S_5 bis K_2S_7 , von denen das Tetrasulfid, K_2S_4 , verhältnismäßig beständig ist.

Die aus Kaliumcarbonat und überschüssigem Schwefel bei 250° bereitete Schwefelleber, hepar sulfuris, ist ein Gemisch von Pentasulfid, K_2S_5 , mit Kaliumthiosulfat, $K_2S_2O_3$, und gibt beim Ansäuern der Lösung mit verdünnten Säuren feinst verteilten Schwefel in Form der medizinisch verwendeten Schwefelmilch, lac sulfuris (siehe unter Schwefelwasserstoff).

Völlig rein dargestellt wurden die Monosulfide Me_2S der Alkalimetalle neuerdings von N. D. Costeanu und E. Rengade aus den Metallen und Schwefeldampf bei Luftabschluß. Die Reaktion erfolgt unter Feuererscheinung, bei Na, K, Rb, Cs mit fast derselben Wärmeentwicklung (für $Na_2S = 89,7 \text{ Cal.}$). Solange das Metall überschüssig ist, löst sich das betreffende Sulfid darin auf und hinterbleibt beim Verdampfen des Metalls in kubischen, farblosen Kristallen, die bei 600° sich rot färben unter teilweiser Spaltung in Polysulfid und Metallampf.

An der Luft brennen sie nach Berührung mit einem glühenden Glasstab wie Zunder ab. CO_2 wird von 220° an sehr lebhaft aufgenommen, wobei sich folgende interessante Reaktionen abspielen:



In Wasser lösen sich diese Monosulfide sehr leicht unter starker Wärmerentwicklung, mit CS_2 entstehen die roten Sulfocarbonate.

Das sekundäre Kaliumsulfat, K_2SO_4 , ist vornehmlich für die Gewinnung von Alaun, Kaliumcarbonat und als Düngemittel wichtig. Billiger als aus Kaliumchlorid und Schwefelsäure stellt man das Salz aus den Kaliummineralien Kainit, Polyhalit und zumal aus Schonit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4$, durch Umsetzen mit Kaliumchlorid dar.

Kaliumsulfat bildet rhombische Kristalle von hexagonalem Habitus, Schmelzp. 1067° . Es lost sich bei 0° zu 7,4 Tln., bei 20° zu 11,1 Tln., bei 100° zu 24 Tln. auf 100 Tle. Wasser.

Das primäre Kaliumsulfat, Kaliumhydrosulfat, KHSO_4 , entsteht aus dem vorausgehenden mit dem gleichmolekularen Gewicht Schwefelsäure sowie aus 1 Mol KCl und 1 Mol SO_4H_2 bei gewöhnlicher Temperatur. Es dient wegen seiner Fähigkeit, bei hoher Temperatur Schwefelsäure abzugeben, als Aufschließungsmittel für schwer zersetzbare Mineralien, insbesondere Titanate, Niobate und Tantalate der seltenen Erden. Im Vakuum bei 340° geht das Salz über in Pyrosulfat, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Ammoniumsalze.

Wie schon in dem Kapitel über Stickstoff besprochen worden ist, verhält sich das Ammoniak in wässriger Lösung als eine Base, die wenigstens teilweise im Sinne eines Ammoniumhydroxyds, NH_4OH , reagiert. Die Salze dieser Base zeigen in ihrer Kristallform, ihrer Löslichkeit und bisweilen auch im chemischen Verhalten eine gewisse Ähnlichkeit mit den Kaliumsalzen, so daß man öfters das Ammonium, NH_4 , als ein zusammengesetztes Alkalimetall bezeichnet hat. Dem entspricht auch die Benennung der salzartigen Ammoniakverbindungen als Ammoniumsalze analog mit Kalium-, Natrium-, Rubidiumsätzen. Die Gruppe NH_4 wirkt in den Salzen als einheitlicher Komplex, was man auch in der Schreibweise $[\text{NH}_4]\text{X}$ zum Ausdruck bringen kann. Eine metallähnliche Natur des Ammoniums ergibt sich auch aus der Existenz des Ammoniumamalgams

Übergießt man nämlich ein 1- bis 2proz. Natriumamalgam mit konzentrierter Chlorammoniumlösung, so tritt Ammonium an Stelle des Natriums in das Quecksilber über, und alsbald erhält man ein silberweiß glänzendes, butterartig weiches Ammoniumamalgam, das bei gewöhnlicher Temperatur unter starkem Aufquellen sich rasch in Ammoniak, Wasserstoff und Quecksilber zersetzt. Ebenso verhält sich das an einer Quecksilberkathode elektrolitisch aus Ammoniumsalzen abgeschiedene Ammoniumamalgam. Kühlt man aber dieses bis nahe an 0° , so wird es beständiger und zeigt die Eigenschaften eines Alkalimetalles von hoher Lösungstension, indem es die edleren Metalle und sogar Barium aus den Lösungen ihrer Salze reduziert (A. Coehn). Die Unbeständigkeit der im Quecksilber gelösten Ammoniumgruppe zeigt sich auch bei dem wasserfreien Ammoniumhydroxyd, NH_4OH , vom Schmelzp. -77° , und beim Ammoniumoxyd, $(\text{NH}_4)_2\text{O}$, Schmelzp. -78° , die bei gewöhnlicher Temperatur nicht beständig sind. Selbst in verdünnter wässriger Lösung zerfällt das Ammoniumhydroxyd nur in verhältnismäßig geringem Betrag in die Ionen

NH_4^+ und OH^- , und in der Hauptsache erfolgt die Spaltung in Ammoniak und Wasser, wie ja der Geruch wässriger Ammoniaklösungen ohne weiteres erkennen läßt, daß ein erheblicher Teil als freies, flüchtiges Ammoniak vorliegt. Ersetzt man die Wasserstoffatome durch Methyl- oder Äthylgruppen, dann wird allerdings der Ammoniumtypus beständig, und Verbindungen wie Tetramethyl- oder Tetraäthylammoniumhydroxyd: $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ bzw. $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH}$, sind alkalähnliche, sehr starke Basen. Die elektrolytisch abschleibbare Gruppe $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$ zeigt typische metallische Eigenschaften wie Kalium oder Natrium (H. H. Schlubach).

Die Ammoniumsalze, wie z. B. der Salmiak, NH_4Cl , zerfallen bei höherer Temperatur, entsprechend der Unbeständigkeit der Ammoniumgruppe, weitgehend in freies Ammoniak und die betreffende Säure.

Über die Darstellung der Ammoniumsalze aus dem Ammoniak und über die technische Bedeutung dieser Verbindungen ist bei Ammoniak nachzusehen. Hier sollen die Salze zunächst nur als Analoge der Kaliumsalze besprochen werden.

Ammoniumchlorid, NH_4Cl , Salmiak, schon im Mittelalter bekannt, findet sich als vulkanisches Sublimat am Vesuv sowie bei Steinkohlenbränden. Er kristallisiert wie das Kaliumchlorid (Sylvin) in regulären Kristallen, meist Oktaedern, die sich oft faserig anordnen, wie die technisch durch Sublimation aus den salzsauren Leuchtgas- und Kokereiwassern dargestellten Salmiakkuchen zeigen.

Der Salmiak schmeckt beißend scharf und ist wie alle Ammoniumsalze merklich giftig, wird aber vom Organismus alsbald im Harn und Schweiß ausgeschieden. Auf dieser schweißtreibenden Wirkung beruht die uralte Verwendung der Ammoniakpräparate in der Heilkunde. Die wässrige Lösung reagiert zunächst neutral, aber beim Eindampfen geht etwas Ammoniak flüchtig, und der Rückstand reagiert sauer. Trocken erhitzt, sublimiert der Salmiak, d. h. er geht, ohne vorher zu schmelzen, in die Dampfform über. Wie die Dampfdichte zeigt, ist der Salmiak als Gas teilweise in Ammoniak und Chlorwasserstoff dissoziiert, und zwar zwischen 280 und 330° zu 63 bis 67 Proz. bei Atmosphärendruck: $\text{NH}_4\text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{HCl}$; unter erhöhtem Druck wird nach dem bekannten Prinzip vom kleinsten Zwang diese Dissoziation vermindert. Auch scheint sie Spuren von Wasserdampf zu erfordern (v. Laar, Nernst, Abegg). Dieser teilweise Zerfall läßt sich am einfachsten in der Weise vorführen, daß man auf den Boden eines Reagirrohres einige Gramm Salmiak bringt, darüber in 5 cm Höhe ein Stück feuchtes blaues Lackmuspapier, dann einen Pfropfen aus Asbest oder besser noch aus Quarzwolle und darüber ein Stück feuchtes rotes Lackmuspapier. Erhitzt man nun bei horizontal gestelltem Rohr den Salmiak mit der Spitze einer entleuchteten Bunsenflamme, so verdampft er, und das infolge der Dissoziation frei gewordene Ammoniak dringt als spezifisch leichteres Gas durch die kapillaren Spalten des Asbestpfropfens rascher hindurch als der spezifisch schwerere Chlorwasserstoff. Es gilt auch hier die schon beim Wasserstoff erwähnte Gesetzmäßigkeit, daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen umgekehrt proportional ist der Quadratwurzel aus

der Dichte. Durch die Anhäufung von Chlorwasserstoff diesseits und von Ammoniak jenseits des Pfropfens wird das untere blaue Lackmuspapier gerötet und das obere geblaut.

Der Zerfall des verdampften Salmiaks in Chlorwasserstoff und Ammoniak bedingt auch die Verwendung dieses Salzes beim Lóten, indem die das Lóten hindernden Metalloxyde durch den Chlorwasserstoff als Chloride verdampft werden und so die Oberfläche des Metalles blank gelegt wird. Bringt man z. B. Kupferoxyd mit Salmiak gemischt auf einer Messerspitze in eine nicht leuchtende Bunsenflamme, so färbt sich diese durch das verdampfte Kupferchlorid intensiv grünblau.

Eisenoxyd mit Salmiak im Reagirrohr erhitzt, gibt ein rotgelbes Sublimat von sogenanntem Eisensalmiak.

Kohlensaures Ammoniak, flüchtiges Laugensalz, auch Hirschhornsalz genannt, wurde früher durch trockenes Erhitzen von stickstoffhaltigen tierischen und menschlichen Abfällen, wie Horn, Klauen, Hufen, Leder, Hirn, dargestellt, wobei man im Mittelalter großes Gewicht auf die besondere Herkunft legte, weil man hiervon die medizinische Wirksamkeit abhängig glaubte. Faulender Harn dient wegen seines Gehaltes an kohlensaurem Ammoniak (aus dem Harnstoff $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ durch Hydrolyse entstanden) noch heute zum Entschweißen der Wolle und ist für die Eskimos ein geschätztes Waschmittel an Stelle der Seife.

Im großen stellt man dieses Präparat dar aus Salmiak oder schwefelsaurem Ammoniak und Kreide durch Sublimieren und bringt dasselbe als Hirschhornsalz in den Handel, weil unter diesem Namen seit langer Zeit das kohlensaure Ammonium als ausgiebigstes Backpulver bekannt ist.

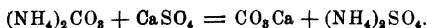
Diese Verwendung beruht auf der vollständigen Verflüchtigung in der Wärme, wobei die entwickelten Gase das Gebäck auflockern, ohne einen alkalischen Rückstand zu hinterlassen, wie dies bei dem auch als Backpulver dienenden Natriumbicarbonat der Fall ist.

Das Hirschhornsalz ist ein Gemisch von primärem Ammoniumcarbonat, NH_4HCO_3 , mit dem sekundären Salz $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und mit carbaminsaurem Ammonium, $\text{NH}_2\cdot\text{CO}_2\text{NH}_4$, kommt indessen meist der Zusammensetzung $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + 2\text{NH}_4\text{HCO}_3$ nahe. Wie schon der ammoniakalische Geruch zeigt, verflüchtigt sich andauernd Ammoniak, und wenn man durch Sättigen der Lösung mit Ammoniak das sekundäre Ammoniumcarbonat, $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert darstellt, so zerfällt dieses an der Luft alsbald in Ammoniak und Ammoniumsuesquicarbonat bzw. das diesem entsprechende Gemisch.

Das primäre Ammoniumcarbonat, doppeltkohlensaure Ammonium, $(\text{NH}_4)\text{HCO}_3$, kristallisiert aus der mit Kohlensäure übersättigten Ammoniaklösung in großen, farblosen und fast geruchlosen rhombischen Prismen.

Ammoniumsulfat ist schon bei Ammoniak als technisch wichtigstes Ammoniumsalz genannt worden, das von der Landwirtschaft als ausgezeichnete Stickstoffdünger in großer Menge verbraucht wird.

Um bei der sehr bedeutenden fabrikmäßigen Darstellung dieses Salzes aus den Waschwässern der Kokereien und Leuchtgasanstalten (in Deutschland wurden bis 1914 jährlich gegen 500 000 t dargestellt) Schwefelsäure zu sparen, sättigt man neuerdings die wässerigen Ammoniaklösungen mit Kohlensäure und setzt dann das Ammoniumcarbonat mit Gips um:



Das Ammoniumsulfat kristallisiert isomorph mit dem Rubidiumsulfat und löst sich in Wasser bis zu 50 Proz. Beim trockenen Erhitzen wirkt der Ammoniakwasserstoff teilweise reduzierend auf die Schwefelsäure, so daß neben Wasser auch Stickstoff, schweflige Säure und etwas freier Schwefel entstehen.

Das Ammoniumnitrat, Ammonsalpeter, salpetersaure Ammonium, NH_4NO_3 , wird entweder aus Ammoniak und verdünnter Salpetersäure dargestellt oder aus Ammoniumsulfatlösungen mit Calciumnitrat bei 150° unter Druck, wobei das Calciumsulfat in das leicht abfiltrierbare Hemihydrat, $(\text{CaSO}_4)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, übergeht.

Bei gewöhnlicher Temperatur ist der Ammoniumsalpeter mit dem Kalisalpeter isomorph, bei höherer Temperatur tritt er in einer rhomboedrischen und dann in einer regulären Form auf. Er löst sich in Wasser außerordentlich leicht unter Abkühlung und dient deshalb mit Eis gemischt als Kältemittel.

Von 170° an zerfällt das Ammoniumnitrat in Stickoxydul und Wasser (siehe bei Stickoxydul) neben kleinen Mengen (etwa 2 Proz.) Stickstoff, bei jähem Erhitzen verbrennt es mit gelber, fauchender Flamme zu Stickstoff, Wasser, Sauerstoff und Stickoxyden. Deshalb wurde es früher als Nitrum flammans vom gewöhnlichen Salpeter unterschieden. Schon geringe Beimengungen an Chloriden, wie NH_4Cl oder NaCl , beschleunigen den Zerfall unter Chlorentwicklung. Wie in dem besonderen Kapitel über Sprengstoffe gezeigt werden soll, dient der Ammonsalpeter in großen Mengen zur Herstellung der Sicherheits-sprengstoffe für Kohlenbergwerke.

Um die verbrennende Wirkung von Ammoniumnitrat zu zeigen, mischt man 16 g Zinkstaub mit 13 g NH_4NO_3 und häuft das innige Gemenge auf Filtrierpapier an. Bringt man von oben einen Tropfen Wasser hinzu, so brennt die Masse alsbald mit großer Flamme ab.

Viel empfindlicher ist das Ammoniumchlorat, NH_4ClO_3 , das bei 90° explodiert und sich bei längerem Aufbewahren von selbst entzünden kann. Weil dieses Salz aus Gemischen von Ammoniumnitrat und Kaliumchlorat durch doppelte Umsetzung namentlich beim Erwärmen entsteht, darf man Sicherheitssprengstoffen niemals Chlorate beimengen.

Das Ammoniumnitrit, NH_4NO_2 , wird in festem Zustande am einfachsten durch Überleiten von Luft und Ammoniak über Platinasbest bei möglichst niedriger Temperatur und Verdichten der hierbei auftretenden dicken, weißen Nebel dargestellt. Es zerfließt an der Luft und zerfällt beim Erhitzen unter Verpuffung nach: $\text{NH}_4\text{NO}_2 = \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, desgleichen in wässriger Lösung bei 60 bis 70° (siehe bei salpetriger Säure).

Als farbloses und gelbes Schwefelammonium dienen im analytischen Laboratorium Sulfide des Ammoniums zur Fällung von Eisen-, Mangan-, Zink-, Kobalt-, Nickelsalzen als Sulfide sowie zum Lösen der mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung gefällten Sulfide von Arsen, Zinn und Antimon in Form der Ammoniumsulfosalze dieser Metalle.

Das farblose Schwefelammonium wird als Lösung dargestellt durch Sättigen von 7- bis 10proz. Ammoniakwasser mit Schwefelwasserstoff und nachträgliches Zufügen der gleichen Menge Ammoniakwasser. Das feste Salz bildet farblose, nadelförmige Kristalle, die Ammoniak verlieren und in das gleichfalls farblose, flüchtige Ammoniumsulfhydrat, NH_4SH , übergehen.

Durch Sättigen mit Schwefel geht die farblose Lösung über in eine intensiv gelbe, in welcher hauptsächlich das Tetrasulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4$, enthalten ist.

Sättigt man Ammoniakwasser mit Schwefelwasserstoff und läßt diese zunächst farblose Lösung von Ammoniumsulfhydrat, NH_4SH , an der Luft stehen, so oxydiert sie sich bald zum gelben Ammoniumdisulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2$, das zuletzt unter Entfärbung in Ammoniumthiosulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, übergeht.

Die Lösungen von Ammoniumtetrasulfid oder von Ammoniumdisulfid bilden das sogenannte gelbe Schwefelammonium für die Mineralanalyse.

Natrium, Zeichen Na,

Atomgewicht 23,00 (O = 16), Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt $97,5^\circ$, Siedepunkt 878° (Ruff), spezifisches Gewicht 0,971 bei 20° , 1,007 bei -187° .

Der Name Natrium stammt ab von dem ägyptischen Wort neter, worunter man die Soda, das Natriumcarbonat, verstand. Nach Jeremias 2, 22: „Und wenn du dich gleich mit Neter wuschest und nahmest viel Seife dazu“ — diente die Soda als Waschmittel. Aus neter ist später das lateinische Wort nitrum für Soda hervorgegangen und daraus weiterhin die Bezeichnung sal ntri für den salzig schmeckenden Salpeter. Die späteren Chemiker nannten die Soda natron oder natron zum Unterschied vom Salpeter, den sie mit nitrum bezeichneten.

Das Wort sapo = Seife wird zuerst von Plinius gebraucht, aber es handelt sich hier wie bei den alten Griechen (Aristophanes) nicht um Seife im heutigen Sinn des Wortes, sondern um ein medizinisches und kosmetisches Präparat, das bei Hautkrankheiten, Verbrennungen, als Haarpomade u. dgl. benutzt wurde und nicht durch eigentliche Verseifung der Fette, sondern einfach durch Einrühren von Asche in fette Öle oder geschmolzene Fette hergestellt wurde. Seife als Waschmittel wird erst von den Schriftstellern des 2. Jahrhunderts n. Chr. erwähnt (C. Deite).

Vorkommen. Das Natrium ist auf der uns bekannten Erdoberfläche mit 2,2 Proz. der Gesamtmasse vertreten; als ursprünglichstes Mineral kommt wohl der Natronfeldspat (Albit) in Betracht; gegenwärtig findet sich die Hauptmenge des Natriums als Natriumchlorid, NaCl , im Meerwasser zu 2,6 bis 2,9 Proz., in Salzsolen bis zu 26 Proz. und im Steinsalz als Verdampfungsrückstand ehemaliger Meeresteile (siehe beim Kaliumvorkommen). Das in den Ozeanen gelöste Chlornatrium würde in trockener Form hinreichen, um den Raum sämtlicher Kontinente mit allen Gebirgen oberhalb des Meeresspiegels einzunehmen.

Daneben spielen die anderen Natriummineralien, wie Glauberit (Natrium-Calciumsulfat), Blödit (Natrium-Magnesiumsulfat), Kryolith (Natriumaluminiumfluorid), Natronsalpeter usw., nur eine nebensächliche Rolle.

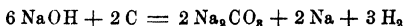
Die Pflanzen brauchen Kaliumsalze jedenfalls in weit größeren Mengen als Natriumsalze und nehmen diese letzteren in beträchtlichem Maße nur auf, wenn sie in der Umgebung stark überwiegen, wie dies für die Pflanzen am Meeresstrande gilt. Für das tierische Leben sind dagegen Natriumsalze unbedingt erforderlich, und sie finden sich deshalb in allen tierischen Teilen, zumal im Blut. Der bei uns übliche Verbrauch an Kochsalz (Natriumchlorid) geht indessen weit über das Bedürfnis hinaus; denn viele wilde Völkerschaften bereiten ihre Speisen ohne Salz und nehmen nur mit der pflanzlichen und tierischen Nahrung eine kaum den zehnten Teil unseres Verbrauches betragende Menge Natriumchlorid zu sich. Allerdings hängt der Bedarf des Organismus an Kochsalz wesentlich ab von der Nahrung, und zwar in dem Sinne, daß um so mehr Natriumchlorid erforderlich ist, je mehr Kaliumsalze die Nahrung enthält. Deshalb ist der Salzverbrauch bei überwiegender Pflanzenkost größer als bei Fleischkost, womit auch die uralte Sitte zusammenhängt, dem Gaste Brot und Salz vorzulegen. Den Göttern opferten die Griechen und Römer Feldfrüchte stets mit Salz vereint, Fleisch dagegen ohne diese Zugabe. Auch bei überwiegender Pflanzenkost bestehen Unterschiede, indem die kalireiche Kartoffel mehr Salz erfordert als die kaliarmen Getreidearten, insbesondere der Reis und die Hirse.

Allbekannt ist die Verwendung von Kochsalz und Salpeter (meist 50 Tle. NaCl auf 1 Tl. NaNO_3) zum Haltbarmachen von Fleisch- und Fischwaren. Das Natriumchlorid wirkt hierbei infolge der hohen Konzentration sterilisierend, indem durch den hohen osmotischen Druck das Protoplasma eingedrungener Keime zum Schrumpfen gebracht wird. Der Salpeterzusatz erhält die rote Farbe des Fleisches.

Die zu Einspritzungen dienende „physiologische Kochsalzlösung“ von gleichem osmotischen Druck wie das Blut enthält 0,9 Proz. NaCl und 0,05 Proz. CaCl_2 .

Darstellung des Metalles. Das metallische Natrium entsteht bei der Reduktion von Ätznatron oder Soda mit Magnesiumfeile bei hoher Temperatur in heftigster Reaktion; etwas weniger gefährlich läßt sich die Bildung zeigen beim Erhitzen von Natriumperoxyd mit groben Stücken frisch geglühter Holzkohle: $3 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{C} = 2 \text{Na}_2\text{CO}_3 + 2 \text{Na}$ in einem schwer schmelzbaren Reagirrohr, wobei sich das Natrium an den kühleren Stellen als vorübergehend silberglänzender Spiegel ansetzt.

Im großen stellte man früher das Metall dar durch heftiges Glühen von Soda mit Kohle in Retorten oder nach Netto durch Auffließenlassen von geschmolzenem Atznatron auf glühende Kohle:



und Auffangen des Dampfes in Petroleum.

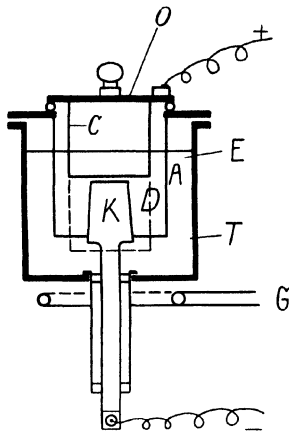
Davy, der Entdecker der Alkalimetalle, elektrolysierte in einer als Kathode geschalteten Platinschale ein Stück angefeuchtetes Ätznatron durch Berühren mit dem als Anode dienenden Platindraht unter Verwendung einer Voltaschen Saule als Stromquelle.

Dieses Verfahren dient heute nach entsprechender Vervollkommenung durch Castner, Le Blanc und Borchers zur technischen Herstellung großer Mengen des Metalles. Man elektrolysiert geschmolzenes Atznatron bei möglichst niedriger Temperatur von etwa 330° mit 5 Volt Spannung. Das Natrium geht zur eisernen Kathode und wird dort abgeschöpft, während die Hydroxylionen an der Anode zu Sauerstoff und Wasser entladen werden. Das so gebildete Wasser beeinträchtigt die Ausbeute und verursacht bisweilen explosionsartige Umsetzung des Metalles, die in den einzelnen Fabriken durch besondere Vorsichtsmaßregeln vermieden wird.

Der tiegelartige Kessel *T* aus Eisen (Fig 91) setzt sich zentral nach unten in ein Rohr fort, durch welches isoliert die Kathode *K* — ein Eisenstab, der sich oben zu einem Kegelstumpf verbreitert — hochgeführt wird. Der Kegelstumpf wird von einem in das Bad hineinhangenden Zylinder *C*, der einen Drahtnetzzyylinder *D* trägt, umgeben, der das sich an und über der Kathode ansammelnde Metall von dem Übertritt nach dem umgebenden Anodenzylinder *A* (aus Nickel) abhält. Der Elektrolyt (NaOH) reicht wenig über die Kathode hinaus. Die Temperatur soll möglichst wenig über dem Schmelzpunkt des NaOH (etwa 330°) gehalten werden. Die Heizung geschieht durch den Ringbrenner *G* am Boden des Kessels. Da hierbei der untere Bohrfortsatz nur von oben warm wird, erstarrt in ihm die Schmelze und bildet einen natürlichen Abschluß. Das sich oben ansammelnde Metall wird mit eisernen Siebloffeln abgeschöpft, durch Umschmelzen in eisernen Formen gereinigt und unter Petroleum aufbewahrt. Verpackt wird das Metall in verlöteten, trockenen Blechkisten.

Die jährliche Weltproduktion an Natrium wurde vor dem Kriege auf 5000 t geschätzt, wovon über 1000 t auf Deutschland entfielen

Fig. 91



Elektrolytische Darstellung von Natrium nach Castner.

Das Natrium ist bei gewöhnlicher Temperatur ein weiches Metall, das man mit den Fingern zusammendrücken kann, von silberweißem Glanz, der aber an der Luft durch Oxydbildung bald verschwindet. Hierbei zeigt sich ein grünlisches Leuchten, besonders dann, wenn man das Metall mittels einer Natriumpresse als dünnen Draht an die Luft austreten läßt oder das Metall über Papier streicht, sowie bei der Einwirkung auf Wasser¹⁾. Unter reinem Petroläther oder Paraffinöl hält sich das Metall jahrelang unverändert. Gießt man das geschmolzene Metall nach teilweisem Erstarren aus einer mit Wasserstoff gefüllten Röhre aus, so findet man den Rest des Natriums in regulären Würfeln oder Oktaedern kristallisiert.

Legierungen von Natrium und Kalium haben einen viel niedrigeren Schmelzpunkt als die Einzelmetalle, weil nach dem bekannten Satz von der Gefrierpunktserniedrigung (siehe bei Wasser) ein gelöster Stoff den Gefrierpunkt des Lösungsmittels herabdrückt. Bei dem Verhältnis von $\text{Na}_1 : \text{K}_2$ hat die Legierung den Schmelzpt. $4,5^\circ$; sie ist deshalb bei gewöhnlicher Temperatur eine leichtbewegliche Flüssigkeit von Silberglanz und dem spez. Gew. 0,9, die an der Luft, besonders beim Herabtropfen aus 2 bis 3 m Höhe auf Holz, Feuer fängt.

Überschichtet man einige Tropfen dieser Legierung in einem Reagierrohr mit Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Tetra- oder Penta-chloräthan und läßt nach etwa 15 Sekunden das Rohr 1 bis 2 m hoch auf den Boden fallen, so erfolgt heftige Explosion, indem die Alkalichloride entstehen und Kohle abgeschieden wird (H. Staudinger).

(Über den Austritt von Elektronen aus der K-Na-Legierung siehe unter metallische Leitung in der Einleitung zu den Metallen.)

Auch die von W. Schlenk dargestellten Verbindungen von Natrium mit Kohlenwasserstoffresten, wie z. B. NaCH_3 , NaC_2H_5 usw., sind selbstentzündlich.

Die Amalgame von Natrium, Kalium und besonders von Rubidium senden bei Belichtung mit Tageslicht Elektronen aus, dermaßen, daß man diesen Strom in den lichtelektrischen Amalgamzellen zur Messung der Lichtstärke gebrauchen kann.

Die große Verbindungsenergie der Alkalimetalle läßt sich sehr schön zeigen, wenn man z. B. über Natrium (etwa 0,5 g) in einem Kugelrohr trockenes Chlorgas leitet. Bei oxydfreiem Metall erfolgt sofort Entzündung, anderenfalls nach Erwärmung des Kugelrohres mit einem Bunsenbrenner, und das Natrium verbrennt mit glänzend gelbem Licht zu Natriumchlorid.

Die spezifische Wärme von Natrium bei $+7^\circ$ wurde zu 0,2943 gefunden, woraus nach der Regel von Dulong und Petit das ungefähre Atomgewicht zu $6,4 : 0,2943 = 21,7$ folgt, das mit dem Äquivalentgewicht aus der Analyse von Natriumchlorid = 23,00 hinlänglich übereinstimmt, um diesen Wert als das genaue Atomgewicht gelten zu lassen.

Das elektrische Leitvermögen steht nur hinter dem von Silber, Kupfer und Gold zurück und beträgt bei 0° 36,5 Proz. von dem des Silbers.

¹⁾ Schon Davy beobachtete, daß Kalium und Natrium bei der Oxydation an der Luft leuchten. Am besten sieht man diese Erscheinung bei der flüssigen Legierung von Natrium mit Kalium, die, in Tropfen ausgegossen, besonders in feuchter Luft unter Aufleuchten sich mit Hydroxyd bedeckt.

Die Farbe des Dampfes erscheint in dickeren Schichten blau, bei hohen Temperaturen gelb, weil der Natriumdampf bei hoher Temperatur die Lichtstrahlen aussendet, die er bei tieferen absorbiert.

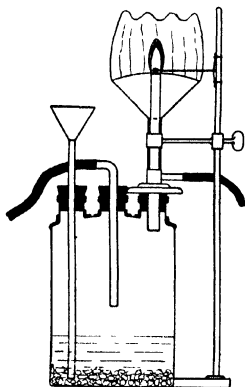
Diese Umkehr des Spektrums läßt sich in folgender einfachster Versuchsanordnung vorführen (Fig. 92)

In der dreifach tubulierten Flasche befindet sich Zinkmetall mit Salzsäure und etwas Natriumchlorid; durch das Trichterrohr wird während des Versuches Salzsäure nachgefüllt, während man durch das mittlere Rohr Wasserstoff oder Leuchtgas einleitet, das dann aus einem oben flach gedruckten, fächerartig erweiterten, eisernen Rohr herausströmt und nach dem Entzünden mit großer, flacher, durch das verspruhte Kochsalz gelbgefärbter Flamme brennt. Stellt man nun dicht vor den helleuchtenden Teil dieser Flamme einen kleinen Bunsenbrenner (Mikrobrenner), dessen Flamme durch eine am seitlich befestigten Platindraht angebrachte Soda-perle gleichfalls die gelbe Natriumfärbung angenommen hat, so erscheint, senkrecht von vorn beobachtet, diese kleine Flamme auf dem helleren Hintergrunde der großen wie von einem dunkeln rußenden Saum umgeben. An der kühleren Oberfläche der kleineren Flamme befinden sich kühlere Natriumdämpfe, durch die das gelbe Natriumlicht der großen Flamme hindurchdringen muß, ehe es in das Auge des Beobachters gelangt. Diese kühleren Natriumdämpfe nehmen die gelben Lichtstrahlen auf, welche von den heißeren Natriumdämpfen der großen Flamme ausgesendet werden, und verdunkeln damit den helleren Hintergrund.

Hieraus erklärt sich die anfangs befremdende Tatsache, daß man im Spektrum des Sonnenlichtes an der Stelle, wo eine Natriumflamme die gelbe Doppellinie (siehe Spektra der Alkalimetalle) zeigt, eine dunkle Doppellinie wahrnimmt. Da auch die anderen Elemente nach dem Kirchhoffschen Satz diese Umkehr des Spektrums geben, ist das Sonnenspektrum wie das der meisten leuchtenden Gestirne von einer sehr großen Zahl dunkler Linien durchsetzt, die man nach ihrem Entdecker die Fraunhoferschen Linien nennt. Diese lassen mit derselben Sicherheit auf die Gegenwart der betreffenden Elemente in der Gassphäre der Sonne schließen, wie die hellen Linien, die wir beobachten, wenn diese Elemente oder ihre Verbindungen in einer Flamme oder im elektrischen Entladungsstrom zum Leuchten gebracht werden (siehe Vorkommen der Elemente auf anderen Weltkörpern)

Natrium und alle seine Verbindungen färben bei genügend hoher Temperatur eine Leuchtgas- oder Wasserstoffflamme so intensiv gelb, daß man hieran $3 \cdot 10^{-10}$ g Natrium noch zu erkennen vermag¹⁾, und da allenthalben der Staub Natriumsalze enthält, kann man nur unter besonderen Vorsichtsmaßregeln eine Flamme erhalten, welche die gelbe

Fig. 92.



Umkehr des Spektrums der Natriumflamme

¹⁾ Dieser Grenze der Wahrnehmbarkeit durch das Auge liegt nahe die durch den Geruchssinn vermittelte. So kann man noch 10^{-11} g Merkaptan erkennen. Von Radium lassen sich noch 10^{-18} g am Elektroskop nachweisen.

Natriumdoppellinie nicht zeigt. Führt man mittels eines Platindrahtes ein mit geschmolzener Soda bedecktes Asbestbündel in eine an sich nicht leuchtende Gas- oder Spiritusflamme ein, so erhält man einfarbiges, monochromatisches gelbes Licht, wie es für Beobachtungen an Polarisationsapparaten oder Refraktometern gebraucht wird.

Zum Nachweis größerer Mengen Natrium dient das saure Natrium-pyroantimoniat, $\text{Sb}_2\text{O}_7 \cdot \text{Na}_2\text{H}_2$, das aus der neutralen oder alkalischen Lösung durch das entsprechende Kaliumsalz gefällt wird und sich erst in 350 Tln. Wasser von 100° löst. Das Kieselfluornatrium, $\text{SiF}_6 \cdot \text{Na}_2$, ist gleich dem Kaliumsalz in einem Gemenge gleicher Volumina Wasser und Alkohol nahezu unlöslich. Das Fluornatrium, Na_2F_2 , löst sich bei 20° nur zu 4,8 Proz. im Wasser. Sonst sind die Natriumsalze meist leichter löslich als die entsprechenden Kaliumsalze, und man verfährt zur Trennung dieser Alkalien in der Weise, daß man das Kalium als Perchlorat oder Chloroplatinat, $\text{PtCl}_6 \cdot \text{K}_2$, fällt und das Natrium im Filtrat als Sulfat bestimmt.

Verwendung. Das metallische Natrium findet eine sehr viel bedeutendere Anwendung in der Wissenschaft und Technik als das Kalium. So dient das Natrium als Reduktionsmittel zur Abscheidung anderer Metalle aus ihren Verbindungen, als Natriumamalgam bei der Goldgewinnung, zur Herstellung von Cyannatrium, Natriumamid, Natriumperoxyd, zu organischen Synthesen, wie z. B. der Acetessigestersynthese.

Im Laboratorium gebraucht man zu Draht gepreßtes Natrium, um organische Flüssigkeiten, wie Äther, völlig zu trocknen oder um in Gegenwart von Alkoholen durch den entwickelten Wasserstoff Reduktionen und Hydrierungen zu bewirken. Zum selben Zweck dient die Lösung von Natrium in Quecksilber, das Natriumamalgam, bei Berührung mit alkoholischen oder wässrigen Lösungen (s. unter Kaliumamalgam).

Verbindungen des Natriums.

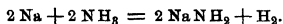
Mit Wasserstoff vereinigt sich das Natrium bei 360° zu dem farblosen, kristallinen Hydrid NaH vom spez. Gew. 0,92, das im Vakuum bei 400° fast allen Wasserstoff wieder abgibt, im Sauerstoff schon bei 230° sich entzündet und, wie zu erwarten ist, äußerst kräftig reduzierend wirkt.

In den Hydriden der Alkalimetalle sowie im Calciumhydrid tritt der Wasserstoff als elektronegatives Element auf; denn aus den Lösungen dieser Hydride in geeigneten Schmelzen wird an der Anode H_2 -Gas entwickelt nach Maßgabe des Faradayschen Gesetzes (siehe auch bei LiH).

Natriumammonium entsteht beim Lösen von Natriummetall in trockenem, flüssigem Ammoniak als blauviolette Flüssigkeit. In ähnlicher Weise lösen sich auch die anderen Alkalimetalle, sowie die Metalle der alkalischen Erden im flüssigen Ammoniak zu intensiv gefärbten Ammoniakaten:

$\text{Me}(\text{NH}_2)_x$, die schon bei sehr niederen Temperaturen eine auffallend große Reaktionsfähigkeit besitzen und zu mancherlei interessanten Umsetzungen dienen können (Ruff und Geisel).

Natriumamid, NaNH_2 , Schmelzp 208° , entsteht aus der Lösung von Natrium in flüssigem Ammoniak unter allmählicher Wasserstoffentwicklung:



Schneller und vollständiger verläuft dieser Vorgang beim Erwärmen von Natrium in trockenem Ammoniakgas auf 300 bis 350°

Das farblose, kristalline NaNH_2 zerfällt beim Erhitzen im Vakuum oberhalb 200° , besonders leicht in Gegenwart von Platin, zu Na_2NH , Na_3N und schließlich in Na , N_2 und H_2 .

An der Luft, vollständiger in schwach feuchtem Sauerstoff entsteht ein gelbliches Peroxyd, $\text{NaNH}_2 \cdot \text{O}_2$, das weiterhin in weißes, hydratisches Natriumperoxyd übergeht unter teilweiser Bildung von NaNO_2 . Weil diese Produkte in Natriumamidschmelzen heftige Explosionen bewirken können, muß das Amid vor Luftzutritt sorgfältig geschützt aufbewahrt werden (H. Schröder).

Das Natriumamid dient im großen zur Darstellung von Indigo aus Phenylglycin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$. Erwärmt man ein Gemenge des letzteren mit NaNH_2 und mit völlig trockenem Atzkali bis zum Eintritt der ziemlich lebhaften Reaktion, so entsteht zunächst das Indoxyl, aus dessen alkalisch-wässriger Lösung an der Luft sich der blaue Indigofarbstoff ausscheidet

Erhitzt man das Natriumamid mit Kohle, so entsteht Natriumcyanamid, $\text{CN} \cdot \text{NNa}_2$, und hieraus weiterhin Cyannatrium, NaCN , das neuerdings vielfach an Stelle von Cyankalium technisch verwendet wird.

Mit Stickoxydul reagiert das Natriumamid beim Erwärmen nach $\text{NaNH}_2 + \text{ON}_2 = \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$ unter Bildung von Wasser, das einen Teil des Amids in Atznatron und Ammoniak zerlegt, und von Natriumazid, NaN_3 , dem Ausgangsmaterial für die Herstellung von Bleiazid und anderen als Initialzunder dienenden Salzen der Stickstoffwasserstoffsäure (s. dort)

Natriumperoxyd, Na_2O_2 , entsteht beim Verbrennen von Natrium an der Luft unter intensiv gelber, phosphoreszierender Lichtentwicklung. Zur Ausführung des Versuches verfährt man, wie beim Kaliumperoxyd angegeben wurde. In der Technik läßt man Natrium bei 400° in flachen Kasten aus Aluminium, die auf Radern laufen, einem trockenen Luftstrom entgegengehen, so daß das noch frische Natrium zunächst in sauerstoffarmer, teilweise verbrauchter Luft brennt und erst später mit sauerstoffreicherer Luft vollkommen umgesetzt wird. Durch dieses Gegenstromprinzip verhindert man eine zu große Wärmeentwicklung, welche die Aluminiumkasten zerstören würde.

Das Natriumperoxyd ist nach dem Erkalten eine blaßgelbe, leicht pulverisierbare Masse, die mit Wasser äußerst lebhaft Sauerstoff entwickelt: $2 \text{Na}_2\text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = 4 \text{NaOH} + \text{O}_2$.

Hierauf beruht die Verwendung von Natriumperoxyd für sich oder im Gemisch mit Kaliumperoxyd als Oxon oder Oxylith zur Entwicklung von Sauerstoff in den Oxonapparaten.

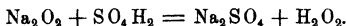
Die Erwärmung bei dieser Umsetzung ist so bedeutend, daß organische Stoffe, wie Papier und Holz, Feuer fangen, wenn sie mit Natriumperoxyd und etwas Wasser in Berührung kommen.

Um dies zu zeigen, legt man ein lockeres Gemisch von etwa 50 g Na_2O_2 mit ungefähr dem halben Volumen Sägespäne auf Löschpapier und spritzt in die Mitte des Haufens einige Tropfen Wasser. Alsbald erfolgt Entzündung und dann sehr lebhaft Verbrennung.

Aluminiumpulver, mit dem gleichen Volumen Na_2O_2 auf Asbestpappe mit einem Glasstab lose gemischt, fängt in Berührung mit Wasser oder Wasserdampf sofort Feuer (O. Ohmann).

In der analytischen Chemie oxydiert man mit einem Gemisch von gleichen Teilen Natriumperoxyd und Soda die betreffenden Stoffe, wie Schwefelminerale, durch schließliches Schmelzen in einem Silbertiegel.

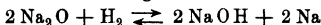
Trägt man das Natriumperoxyd in eiskalte, verdünnte Schwefelsäure unter Umrühren allmählich ein, so zerfällt es fast ohne Sauerstoffentwicklung in Natriumsulfat und Wasserstoffperoxyd:



Durch Destillieren unter vermindertem Druck stellt man so das Wasserstoffperoxyd neuerdings in großen Mengen dar. Umgekehrt erhält man aus Natronlauge und Wasserstoffperoxyd ein Hydrat des Natriumperoxyds, $\text{Na}_2\text{O}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, so daß kein Zweifel darüber besteht, daß man im Natriumperoxyd ein Salz des Wasserstoffperoxyds (s. dort) anzunehmen hat, entsprechend der Formel $\text{Na} - \text{O} - \text{O} - \text{Na}$ mit einwertigem Natrium.

Natriumperoxyd findet als Derivat des Wasserstoffperoxyds auch Anwendung in der Bleicherei, besonders in Form von Perborax, sowie für hygienische Zwecke zum Reinigen von Luft und Wasser.

Natriumoxyd, Na_2O , entsteht aus dem vorausgehenden Peroxyd beim Erhitzen mit Natriummetall in heftiger Reaktion, wie auch aus Natriumnitrat und -nitrit beim Glühen unter allmählichem Zusatz von Natrium als weiße, sehr unbeständige Substanz, die, im Wasserstoffstrome erhitzt, nach der Gleichung



sich teilweise umsetzt.

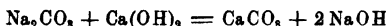
Natriumhydroxyd, NaOH , gewinnt man in reiner Form durch Einwirkung von Wasserdampf bei niederen Temperaturen auf das Metall (Natriumhydroxyd ex metallo paratum).

Auf flüssiges Wasser wirkt das Natrium etwas weniger lebhaft als das Kalium. Das Metall schwimmt auf dem Wasser mit lebhafter Bewegung infolge der Wasserstoffentwicklung:



doch entzündet sich der Wasserstoff bei kleineren Mengen meist nicht von selbst, sondern erst dann, wenn man das Metall an einer Stelle festhält, so daß die Wärmeentwicklung konzentrierter auftritt, oder wenn man auf das Wasser ein Stück Papier und hierauf das Natrium legt.

Zur technischen Darstellung von Natriumhydroxyd verfährt man in der beim Kaliumhydroxyd angegebenen Weise, indem man Sodalösung mit gelöschtem Kalk kaustifiziert:



(dies ist eines der ältesten bekannten chemischen Verfahren) oder indem man Chlornatriumlösungen elektrolysiert.

Das feste Natriumhydroxyd, Atznatron, Natrium causticum, wird aus den wasserigen Lösungen durch Eindampfen in eisernen Gefäßen, am besten im Vakuum bei 180°, gewonnen und kommt meist in Stangenform gegossen in den Handel. Als Hydrate wurden kristallisiert dargestellt: das Monohydrat $\text{NaOH} + 1 \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzp. 64,3°, das Dihydrat und ein komplizierteres Hydrat $2 \text{NaOH} + 7 \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzp. 15°.

In Wasser lost sich das Ätznatron ähnlich leicht wie das Ätzkali: bei 0° 42, bei 10° 51,5, bei 20° 109, bei 50° 145, bei 80° 313, bei 110° 365, bei 192° 521 Tle. auf 100 Tle. Wasser.

Das spezifische Gewicht bei 15°, bezogen auf Wasser von + 4°, beträgt für wässrige Lösungen von

5 Proz.	10 Proz.	15 Proz.	20 Proz.	25 Proz.	30 Proz.
1,0555	1,1111	1,1665	1,2219	1,2771	1,3312
	35 Proz.	40 Proz.	45 Proz.	50 Proz.	
	1,3838	1,4343	1,4828	1,5303.	

Außerdem kann man den Gehalt einer Ätznatronlösung in derselben Weise, wie beim Atzkali ausführlich erörtert wurde, durch Titration bestimmen. Als Base ist das Natriumhydroxyd wohl ebenso stark alkalisch wie das Kaliumhydroxyd, indem eine normale Lösung = 40 g Atznatron = 1 Mol auf 1 Liter zu mehr als 70 Proz., eine $\frac{1}{10}$ normale Lösung = 4 g Atznatron auf 1 Liter zu annähernd 90 Proz. in die Ionen gespalten ist nach: $\text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{OH}'$.

Da das Atznatron erheblich billiger ist als das Atzkali, findet es noch ausgedehntere technische Anwendung, so zur Bereitung von Seifen, zur Enthärtung des Kesselspeisewassers, zu Atznatronschmelzen in der organischen, zumal in der Farbenindustrie, zum Bauchen und Merzerisieren der Baumwolle usw.

Die aus Fetten und Ätznatron bereiteten Seifen sind die Natronsalze der Palmitin-, der Stearin- und der Olsäure. Sie sind zum Unterschied von den butterartig weichen Kaliseifen, den Schmierseifen, fest und werden durch Kochsalz aus ihren Lösungen ausgesalzen. Die Wirkung der Seifen beruht einerseits darauf, daß die infolge der Hydrolyse entwickelte Alkalität die fettigen Schmutzstoffe aufquellen macht, andererseits auf der Oberflächenspannung der Seifenlösung (Seifenschaum und Seifenblasen), durch welche die gelockerten Staub- und Schmutzteilechen eingebettet und in eine durch Wasser abwaschbare Suspension übergeführt werden. Bis zu einem beträchtlichen Grade ahnelt diesen echten Seifen die Wassergläser (siehe bei Kieselsäure), die deshalb auch in großem Maßstabe als Surrogate oder Streckmittel für Seifen dienen.

Für die Salzbildung des Atznatrons mit Säuren gelten im wesentlichen dieselben Sätze, die beim Atzkali entwickelt wurden.

Das **Natriumchlorid**, NaCl , Kochsalz, Steinsalz, ist, wie schon erwähnt wurde, weitaus das wichtigste Natriummineral, aus dem die Mehrzahl der Natriumverbindungen hergestellt wird. In den durch Eindunstung des Meerwassers entstandenen Salzlagern treten wechsellagernd

mit dem Natriumchlorid auf: CaSO_4 als Anhydrit und in den obersten Schichten die schon besprochenen Kalisalze und Magnesiumverbindungen.

Dies gilt besonders für die ausgedehnten Salzlager von Nord- und Mitteldeutschland, während in den Lagern von Wieliczka in Galizien die oberste Schicht stark vermindert und verändert auftritt und im Salzkammergut, in Berchtesgaden, Hall die Kalisalze fehlen.

Die Gewinnung des Salzes geschieht entweder durch Losbrechen des fast reinen, großkristallinen Minerals oder durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der Salzsole, nachdem sie in Gradierhäusern über Dornenreisigwände herabgeronnen ist und so durch Verdunstung konzentriert wurde.

Früher legte man auch ärmeren Steinsalzlager und Solquellen großen Wert bei, wie die verbreiteten Ortsnamen Hall, Halle, Salzburg, Salzberg usw. erkennen lassen, und es ist aus der Geschichte bekannt, daß die Gewinnung, sowie der Handel mit Salz und die damit verbundenen Gerechtsame eine bedeutende Rolle spielten, wie z. B. die Gründung von München erweist. Gegenwärtig könnten die norddeutschen Salzlager ganz Europa mit billigem und reinem Kochsalz versorgen, wenn nicht aus alter Zeit stammende Steuern und Zölle dem Welthandel entgegenstünden. So stellt man heute noch an der West- und Südküste von Frankreich, sowie in Italien und Griechenland nach uraltem Verfahren Kochsalz dar durch Eindunstenlassen von Meerwasser in flachen Salzpflanzen oder am Weißen Meer durch Ausfrierenlassen von Wasser und schließliches Eindampfen der so konzentrierten Mutterlauge, während in Staßfurt, Leopoldshall und anderen norddeutschen Werken das mit den Kalisalzen zutage geförderte Steinsalz größtenteils wieder zur Verbauung der Lücken nach unten geschafft wird, weil der Bedarf weit hinter dieser Förderung zurückbleibt.

Als besondere Varietäten des Steinsalzes sind zu erwähnen: das Knistersalz von Wieliczka, das beim Auflösen in Wasser einen knisternden Ton hervorbringt. Dies beruht auf dem Einschluß geringer Mengen gasförmiger Kohlenwasserstoffe, welche bei der Auflösung die Kristalle sprengen, sobald die umgebende Schicht dünn genug geworden ist. Das blaue Steinsalz verdankt wie das blaue Chlorkalium seine Farbe der Anwesenheit von freiem bzw. in fester Lösung befindlichem Metall. Man kann Chlornatrium sowohl durch Kathodenstrahlen als auch durch Natriumdampf ähnlich blau färben.

Als Beimengung kommen im nicht besonders gereinigten Kochsalz Magnesiumchlorid und Magnesiumsulfat vor, wodurch das Salz an der Luft feucht und zerfließlich wird. Außer durch Umkristallisieren entfernt man diese Stoffe auch durch Füllen mit phosphorsaurem Natron und etwas Soda vor dem Eindampfen der Salzsole. Aus steuerpolitischen Gründen wird das für die Landwirtschaft bestimmte Viehsalz durch roten, eisenoxydhaltigen Ton denaturiert und so vom Speisesalz unterscheidbar gemacht.

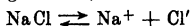
Das Natriumchlorid kristallisiert wasserfrei in regulären Würfeln, in Gegenwart von Harnstoff auch in Oktaedern. Große Stücke Steinsalz spalten ausgeprägt nach Würfelflächen; sie dienen in der Optik zur Anfertigung von Linsen und Prismen, weil Steinsalz die langen Ätherwellen des ultraroten Strahlungsgebietes weniger stark absorbiert als Glas.

Erhitzt man die aus Lösung erhaltenen Kristalle von Natriumchlorid, so verknistern sie, d. h. sie zerspringen, weil die in den inneren Hohlräumen eingeschlossene Mutterlauge verdampft und dabei die Kristallrinde sprengt.

Bei 801° schmilzt das Salz und verdampft bei Rotglut schon sehr beträchtlich. Siedep. 1440°. Das spezifische Gewicht ist bei 17° = 2,167.

In Wasser löst sich das Natriumchlorid fast unabhängig von der Temperatur leicht auf, nämlich bei 0° 35,6, 10° 35,7, 20° 35,8, 30° 36,0, 40° 36,3, 50° 36,7, 60° 37,1, 70° 37,5, 80° 38,0, 90° 38,5, 100° 39,1 Tle. auf 100 Tle Wasser.

Durch andere Natriumsalze, auch durch Atznatron, sowie durch Chloride, z. B. auch durch Salzsäure, wird die Löslichkeit des Natriumchlorids bedeutend herabgedrückt, weil hierdurch die Ionenspaltung:



infolge der Erhöhung der Natriumionen- oder der Chlorionen-Konzentration zurückgedrängt wird und somit die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles über das Lösungsgleichgewicht hinaus zunimmt.

Erklärung, Ionenprodukt. Nach dem schon früher (siehe PCl_5) erwähnten Massenwirkungsgesetz von Guldberg und Waage ist die in der Zeiteinheit entstehende Menge von Natrium- und Chlorionen proportional der Konzentration an NaCl -Molekülen, desgleichen die entgegengesetzte Geschwindigkeit der Wiedervereinigung von Chlor- und Natriumionen zu NaCl proportional dem Produkt der Konzentration an Chlorionen mit der Konzentration der Natriumionen. Als Konzentration oder wirksame Masse gilt die Anzahl der in einem Liter vorhandenen Mole, die man mit $[\text{NaCl}]$ bzw. $[\text{Na}^+]$ und $[\text{Cl}']$ bezeichnet.

Weil alle Moleküle und Ionen oberhalb des absoluten Nullpunktes unter dem Antrieb der Wärmebewegung stehen, sind die chemischen Gleichgewichte nicht ruhende, statische, sondern kinetische, indem in gleichen Zeiten gleich viel Stoff in einem Sinne, wie im entgegengesetzten Sinne umgesetzt wird, mithin die entgegengesetzten Geschwindigkeiten gleich groß werden, so daß tatsächlich an den Einzelkonzentrationen keine Änderung erfolgt.

Für das Dissoziationsgleichgewicht des Chlornatriums gilt deshalb die mathematische Beziehung:

Geschwindigkeit der Spaltung = Geschwindigkeit der Wiedervereinigung der Ionen,

oder nach dem Vorausgehenden: $k_1 [\text{NaCl}] = k_2 [\text{Na}^+] \times [\text{Cl}']$, und wenn man die beiden Konstanten in eine zusammenfaßt

$$[\text{NaCl}] = k [\text{Na}^+] \times [\text{Cl}'].$$

Das Produkt aus den Konzentrationen der Ionen nennt man das Ionenprodukt oder auch Löslichkeitsprodukt, und somit ist die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles proportional dem Ionenprodukt.

In einer gesättigten Salzlösung ist bei bestimmter Temperatur die Konzentration des nicht dissoziierten Teiles und damit auch die des Ionenproduktes konstant, weil der nicht dissoziierte Teil mit dem am Boden der Lösung liegenden Salz, dem Bodenkörper, sich im Gleichgewicht befindet, derart, daß in gleichen Teilen gleichviel undissoziierte

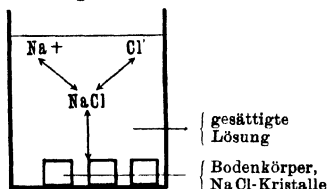
Salzmoleküle aus dem Bodenkörper in die Lösung übertreten, als umgekehrt, von diesem angezogen, wieder zum Bodenkörper zurückkehren. Über diese das Gleichgewicht der Sättigung einstellende Wirksamkeit des Bodenkörpers siehe bei Natriumthiosulfat.

Am anschaulichsten lassen sich diese für alle gesättigten Salzlösungen geltenden Beziehungen folgendermaßen darstellen (Fig. 93):

Erhöht man die Konzentrationen von Natrium- bzw. Chlorionen, so wächst nach dem Vorausgehenden das Ionenprodukt und damit die Konzentration des undissoziierten Salzes über das Lösungsgleichgewicht hinaus, und es muß der Salzüberschuß ausfallen.

Hiervon macht man in der Experimentalchemie und namentlich in der analytischen Chemie vielseitigen Gebrauch; z. B. fällt man für analytische Zwecke ganz reines Natriumchlorid aus seiner konzentriert wässrigen Lösung durch Zugabe von rauchender Salzsäure, oder man scheidet Bariumchlorid mittels rauchender Salzsäure fast quantitativ aus seinen Lösungen ab, man salzt auch Chloride, zumal in der Farbenindustrie, aus den wässrigen Lösungen durch Kochsalz aus.

Fig. 93.



In derselben Weise, wie Chloride durch Salzsäure gefällt werden, kann man Nitrate durch Salpetersäure, Sulfate durch Schwefelsäure, Perchlorate durch Überchlorsäure fallen (siehe beim Kalium), und ebenso kann man Natriumsalze mittels Ätznatron, Kaliumsalze durch Ätzkali schwerer löslich machen.

Allgemein lautet der Satz: Ionisierbare Salze sind in Lösungen, die eines der Salzionen enthalten, schwerer löslich als in reinem Wasser oder in verdünnten fremden Salzlösungen. Letztere können sogar die Löslichkeit steigern, insofern als ihre Ionen einen Teil der Ionen des zu lösenden Salzes zu anderweitigen Ionenprodukten binden und damit das Löslichkeitsprodukt vermindern.

Gestört werden diese Beziehungen aber, wenn sich aus dem Salz und der zugefügten gleichionigen Säure oder Base neue Salze bilden, oder wenn Anlagerungsverbindungen zustande kommen. So wirkt z. B. die Schwefelsäure bei etwas höheren Konzentrationen auf Alkalisulfate nicht fällend, weil Bisulfate entstehen, die ihrerseits in ganz anderen Verhältnissen sich lösen als die neutralen Sulfate. Auch Silberchlorid oder Bleichlorid sind in stärkerer Salzsäure auffallend leicht löslich, weil sich Komplexverbindungen, wie $[\text{AgCl}_2]\text{H}$ oder $[\text{PbCl}_4]\text{H}_2$, bilden (siehe auch bei Bleijodid).

Natriumhypochlorit, NaOCl , wird, außer nach dem schon bei der unterchlorigen Säure und beim Kaliumhypochlorit besprochenen Verfahren, auch durch Fällung von Chlorkalklösung mittels Soda dargestellt und dient als Bleichmittel namentlich in Papierfabriken. Die

hierfür erforderliche 1- bis 2proz. Lösung wird meist an Ort und Stelle durch Elektrolyse einer kalten Kochsalzlösung bereitet und wegen ihrer geringen Haltbarkeit sogleich verbraucht.

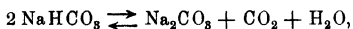
Besonders nachteilig wirken bei allen Hypochloriten oder Hypobromiten Beimengungen von Kupferoxyd, weil sie die Abspaltung von Sauerstoff beschleunigen

Auch für Natriumchlorat gilt im wesentlichen das schon beim Kaliumchlorat Mitgeteilte, nur bietet das Natriumchlorat wegen seiner viel bedeutenderen Löslichkeit und seiner etwas größeren Reaktionsfähigkeit gewisse Unterschiede von dem Kaliumchlorat. Natriumperchlorat ist an der Luft zerfließlich zum Unterschied vom schwer löslichen Kaliumperchlorat.

Sekundäres Natriumcarbonat, **Soda**, Na_2CO_3 , bildet als Hydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$ große, farblose, monokline Kristalle, die sich bei 0° zu 7,1, bei 10° zu 12,6, bei 20° zu 21,4, bei 25° zu 29,8 Tln. auf 100 Tle. Wasser lösen. Spezifisches Gewicht bei $17^\circ = 1,446$. Bei 32° geht das Dekahydrat über in das Heptahydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 7 \text{H}_2\text{O}$ und dieses bei $35,1^\circ$ in das Monohydrat $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Dieses Monohydrat löst sich mit steigender Temperatur weniger leicht in Wasser, nämlich bei 50° 47,5, bei 60° 46,4, bei 70° 45,8, bei $80,5^\circ$ 45,2, bei $88,4^\circ$ 45,2, bei $104,8^\circ$ 45,1 Tle. auf 100 Tle. Wasser.

Die wasserfreie Soda schmilzt bei 853° und verliert beim Glühen allmählich etwas Kohlendioxyd. Auch die wässrige Lösung gibt bei der Siedetemperatur an einen indifferenten Gasstrom etwas Kohlensäure ab (F. W. Kuster), infolge teilweiser hydrolytischer Spaltung in Natriumcarbonat und Natronlauge.

Natriumhydrocarbonat, NaHCO_3 , primäres Natriumcarbonat, Natriumbicarbonat, ist in Wasser verhältnismäßig wenig löslich, nämlich bei 0° 6,9, bei 10° 8,2, bei 20° 9,6, bei 30° 11,1, bei 40° 12,7 Tle. auf 100 Tle. Wasser. Beim Erwärmen findet Zerfall statt in Soda, Kohlendioxyd und Wasser nach



und zwar so weitgehend, daß der Dissoziationsdruck des Kohlendioxyds bei 60° 25 mm, bei 100° 310 mm Quecksilberdruck entspricht.

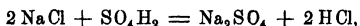
In einer mit Kohlensäure gesättigten wässrigen Lösung reagiert das Bicarbonat bei 0° gegen Phenolphthalein neutral, bei gewöhnlicher Temperatur schwach alkalisch infolge geringer Hydrolyse.

Ein Doppelsalz von Soda und Natriumbicarbonat, $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot \text{NaHCO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, findet sich kristallisiert am Strande der Natronseen von Ägypten als Trona oder von Venezuela als Urao. Diese Natronseen erhalten unterirdischen Zufluß an Bicarbonat, aus Kohlensäure und natronhaltigem Gestein gebildet. In früherer Zeit hatte dieses natürliche Vorkommen Bedeutung für die Soda- und Salbenindustrie im unteren Ägypten bei Memphis; später deckte man den Bedarf an Alkali aus der Asche von Holz und insbesondere aus der Asche von Seetangen, Kelp und Varec

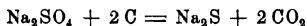
genannt. Als aber in der französischen Revolution alle Pottasche zur Schießpulverbereitung verbraucht wurde und die Zufuhr an spanischer Tangasche durch die englischen Kriegsschiffe unterbunden war, erließ der Wohlfahrtsausschuß eine Aufforderung, die für die Seifenindustrie unentbehrliche Soda aus Chlornatrium darzustellen, und Leblanc legte 1794 ein Verfahren vor, das mit staatlichen Mitteln im großen durchgeführt wurde.

Der Leblanc-Sodaprozeß verläuft in folgenden Phasen:

Zunächst wird aus Natriumchlorid durch Erhitzen mit Schwefelsäure oder Natriumbisulfat Natriumsulfat und Chlorwasserstoff dargestellt:



dann wird das Natriumsulfat mit Kohle und kohlensaurem Kalk geglüht, wobei zuerst Schwefelnatrium entsteht, das sich mit dem Kalk zu Soda und Schwefelcalcium umsetzt:



und



Man führt diese Umsetzung in Trommeln aus, die durch einen Flammenofen geheizt und mechanisch rotiert werden, damit alle Teile des Gemisches möglichst gleichmäßig auf starke Rotglut gebracht werden. Als Gas tritt anfangs nur Kohlendioxyd aus; am Schlusse wirkt die Kohle bei gesteigerter Temperatur auf das Calciumcarbonat nach: $2 \text{CaCO}_3 + 2 \text{C} = 2 \text{CaO} + 4 \text{CO}$. Das Auftreten der Kohlenoxydflammen zeigt das Ende des Vorganges an.

Würde man die Schmelze nach dem Erkalten ohne weiteres mit Wasser behandeln, so müßte infolge der eintretenden starken Hydratisierungswärme das Schwefelcalcium teilweise in Calciumhydroxyd und das lösliche Calciumsulfhydrat, $\text{Ca}(\text{SH})_2$, übergehen, das sich mit der Soda zu kohlensaurem Kalk und Natriumhydrosulfid, NaSH , umsetzt, so daß die Soda durch Schwefelnatrium verunreinigt wird. Um dies zu vermeiden, bringt man die frische Schmelze nicht mit reinem Wasser in Berührung, sondern mit den Laugen früherer Schmelzen, die schon teilweise mit Soda gesättigt sind. Die so nur teilweise ausgelaugte Schmelze wird weiterhin mit verdünnter Lauge und zuletzt mit reinem Wasser ausgezogen. Hierzu wird eine größere Zahl von Auslaugebecken übereinandergestellt (Kaskadenanlage); in das unterste Becken kommt die frische Schmelze, darüber folgen, dem Auslaugungsgrade entsprechend, die Rückstände früherer Schmelzen. Oben rinnt das Wasser ein, sättigt sich mehr und mehr an Soda, indem es in die tieferliegenden Becken fließt, und verläßt das letzte Becken als fast gesättigte Sodalösung. Von Zeit zu Zeit wird der völlig ausgelaugte Rückstand des obersten Beckens ausgeleert und der Inhalt der unteren Becken je um eine Stufe höher gefördert; das unterste Becken wird mit frischer Schmelze gefüllt.

Durch Eindampfen der Lauge gewinnt man entweder wasserhaltige kristallisierte Soda oder bei vollkommener Entwässerung die calcinierte Soda.

In Frankreich erzielte der Leblanc-Prozeß zunächst nur vorübergehenden Erfolg, und nach Aufhebung der Seesperre verdrängte die Tangasoda die künstliche Soda ebenso, wie der indische Salpeter den Plantagensalpeter über-

flüssig machte. Leblanc erntete außer einer anerkennenden Erwähnung des Wohlfahrtsausschusses wenig Dank; er starb 1806 im Armenspital von Saint Denis durch Selbstmord.

Dagegen begann man 1814 in England nach dem Leblanc-Prozeß Soda im großen darzustellen, und diese Industrie entwickelte sich im Laufe der folgenden Jahrzehnte auch in den anderen Kulturstaaen zur Grundlage der chemischen Großindustrie. Denn der Leblanc-Prozeß erfordert zunächst große Mengen Schwefelsäure, machte also auch die Entwicklung der früher geringfügigen Schwefelsäurefabrikation nötig; weiter liefert der Leblanc-Prozeß große Mengen Salzsäure, die bis in die neueste Zeit die Grundlage der Chlorindustrie bildete. Eine Zeitlang war man wegen der Verwendung der Salzsäure in großer Verlegenheit, und man hatte diese am liebsten ohne weiteres in die Luft austreten lassen, wenn nicht die Zerstörung des Pflanzenwuchses in der Nähe der Fabriken die Regierungen veranlaßt hatte, hiergegen besondere Gesetze zu erlassen, wie die preußische Alkaliakte 1863. Erst die Chlorkalkindustrie verschaffte in Verbindung mit dem Weldon-Prozeß (1866) (siehe bei Chlor) der Salzsäure günstigen Absatz. Auch das Schwefelcalcium der Leblanc-Sodarückstände war zunächst ein sehr ubler Ballast für die Industrie, weil man diese Massen nicht im Freien liegen lassen durfte wegen der Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch die Kohlensäure der feuchten Atmosphäre. In England baute man besondere Fahrzeuge, in denen man das Schwefelcalcium auf das Meer hinausschaffte und dort versenkte. Späterhin regenerierte man aus dem Schwefelcalcium den Schwefel durch Zersetzen mit Salzsäure oder Kohlensäure und verbrannte den Schwefelwasserstoff zu Schwefeldioxyd oder zu freiem Schwefel (siehe bei Schwefelwasserstoff). Auch stellt man noch gegenwärtig aus dem Schwefelcalcium durch Oxydation an feuchter Luft Calciumthiosulfat und daraus Natriumthiosulfat dar.

Im Jahre 1838 nahmen Dyar und Hemming ein britisches Patent auf die Darstellung von Bicarbonat und Soda aus wässriger Lösung von Natriumchlorid und Ammoniak durch Einleiten von Kohlendioxyd. Hierbei setzt sich das Ammoniumbicarbonat mit dem Natriumchlorid um zu Ammoniumchlorid und Natriumbicarbonat, das wegen seiner Schwerlöslichkeit größtenteils auskristallisiert:



Über 20 Jahre lang blieb dieses Verfahren unbeachtet, weil man die hierfür erforderlichen Mengen Ammoniak nicht beschaffen zu können glaubte und weil die mit der Herstellung der Apparaturen verbundenen Schwierigkeiten damals nicht beseitigt werden konnten.

Erst nachdem die allenthalben emporgekommenen Leuchtgasfabriken in ihren Waschwässern große und immer mehr steigende Mengen Ammoniak produzierten, sah sich in den 60er Jahren des vergangenen Jahrhunderts Ernest Solvay veranlaßt, dieses Ammoniak technisch zu verwerten, und er fuhrte den jetzt nach ihm benannten Prozeß in einer Reihe großer Fabriken auf technisch vollendete Weise durch, obwohl

sich auch damals noch Stimmen erhoben, die das Verfahren für aussichtslos hielten, weil man die Produktion an Ammoniak von seiten der Gasfabriken unterschätzte und glaubte, daß größere Verluste an diesem verhältnismäßig teureren Ausgangsmaterial sich nicht vermeiden ließen. Da aber später die Kokereien noch größere Mengen Ammoniak lieferten und Solvay die Apparatur so vervollkommnete, daß die Ammoniakverluste zurücktraten, hat der Solvay-Sodaprozeß in Deutschland und Frankreich den Leblanc-Prozeß größtenteils verdrängt.

Man leitet in die Lösung von 30 bis 33 Tln. NaCl auf 200 Tle. Wasser Ammoniak ein, dann unter Druck Kohlendioxyd, trennt das ausgeschiedene Natriumbicarbonat von der Salmiaklösung und gewinnt daraus durch Erhitzen Soda und Kohleensäure:



Aus der Salmiaklösung macht man mit Kalk wieder das Ammoniak für den Prozeß frei.

Der große Vorteil dieses Verfahrens vor dem älteren Leblanc-Prozeß liegt darin, daß man ohne Umkristallisieren unmittelbar fast reines Bicarbonat und Soda gewinnt, ohne andere Nebenprodukte, als das gut verwertbare oder leicht zu beseitigende Calciumchlorid zu erhalten.

Auf die Verwendung der Soda zur Darstellung von Ätznatron mittels gelöschem Kalk ist schon weiter oben eingegangen worden. Außerdem dient die Soda an Stelle von Ätznatron zur Darstellung der vielseitig verwendbaren Natriumsalze, sowohl durch Umsetzung in Lösung als auch im Schmelzfluß. In letzterer Hinsicht ist besonders das Natronwasserglas, Na_2SiO_3 und $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_6$, zu erwähnen (siehe bei Seife und bei Kieselsäure).

Natriumbicarbonat dient in der Medizin (Bullrichs Salz) als Mittel, um überschüssige Magensäure zu neutralisieren, ferner im Gemenge mit Weinsäure und Citronensäure als Brausepulver, sowie in der Feinbäckerei als Backpulver, indem es in der Hitze durch Kohlen-säureabspaltung das Gebäck auflockert.

Natriumnitrat, Chilesalpeter, NaNO_3 , kommt als Caliche in großen Lagern in den höher gelegenen Teilen von Chile und Peru vor. Hauptausfuhrort ist Tarapacá (siehe auch bei Salpetersäure über dieses und über andere Salpetervorkommen).

Wie diese chilenischen Salpeterlager sich gebildet haben, ist heutzutage noch nicht mit Sicherheit zu sagen. Wahrscheinlich ist das Nitrat ähnlich wie auch sonst durch Oxydation stickstoffhaltiger organischer Stoffe, wie Guano und Seetang, unter der Einwirkung von Bakterien auf einem Kalk und Ohlornatrium enthaltenden Boden entstanden. Da außer dem Nitrat auch Jodat und Perchlorat sich vorfinden, muß man schließen, daß dieser Oxydationsprozeß ganz besonders intensiv war, und Ostwald nimmt an, daß Ozon hierbei tätig gewesen ist. Vielleicht haben starke elektrische Entladungen das von den salpeterbildenden Bakterien begonnene Werk der Nitrifizierung vollendet.

Hochwertige Caliche enthält etwa 50 Proz. NaNO_3 , 25 Proz. NaCl , 4 Proz. Na_2SO_4 , 2 Proz. MgSO_4 , 2,5 Proz. CaSO_4 , 0,12 Proz. NaJO_3 neben Wasser und Sand. Durch Auslaugen mit Wasser und Umkristallisieren wird der Salpeter gereinigt.

Das Natriumnitrat kristallisiert in wurfelnähnlichen Rhomboedern, ist mit Kalkspat, CaCO_3 , isomorph und wächst auf dessen Kristallen weiter. Wegen der Gestalt nennt man das Natriumnitrat falschlicherweise auch kubischen oder Würfelsalpeter zum Unterschied vom prismatischen Kalisalpeter. Schmelzp. 316° , spez. Gew. 2,265 bei 15° . Im Gemisch von 54,5 Gew.-Proz. KNO_3 und 45,5 Proz. NaNO_3 liegt der Schmelzpunkt bei 218° (Eutektikum). Die Löslichkeit in Wasser beträgt bei 0° 73, 10° 80,5, 20° 88, 30° 94,9, 40° 102, 50° 112, 60° 122, 70° 134, 80° 148, 90° 162, 100° 180, 119° 209 g NaNO_3 auf 100 g H_2O .

Natronsalpeter zieht an der Luft Wasser an und kann deshalb nicht zur Pulverbereitung dienen, außerdem liegt seine Zersetzungstemperatur etwas zu niedrig für die zu verbrennende Kohle. Dagegen dient er im Gemenge mit Teer oder mit leichtlöslichen Natriumsalzen aromatischer Sulfonsäuren, z. B. kresolsulfonsäurem Natrium, durch gemeinsames Eindampfen der Lösung innigst gemengt, zu Sprengstoffen. (Losliches Schieß- und Sprengpulver von Raschig.) Über die Gewinnung von Kalisalpeter durch Umsatz von Natriumnitrat mit Kaliumchlorid siehe bei Kaliumnitrat.

Weitaus die größten Mengen Natronsalpeter verbrauchte die Landwirtschaft als hochwertiges und neben dem Ammoniumsulfat wichtigstes Stickstoffdüngemittel. In der chemischen Industrie bildete der Chilesalpeter vielfach das Ausgangsmaterial für die Darstellung der Salpetersäure (siehe dort). Außerdem stellt man durch Schmelzen von Natriumnitrat mit Blei das Natriumnitrit, NaNO_2 (siehe bei salpetriger Säure), für die Bereitung der Azofarben dar. Doch ist die deutsche Industrie, wie bei der Besprechung der Salpetersäure ausführlich dargelegt worden ist, gegenwärtig unabhängig geworden von dem früher für unentbehrlich gehaltenen Chilesalpeter.

Noch im Jahre 1900 importierte Deutschland 500 000 t Chilesalpeter zu 90 Millionen Mark, und die Gesamtforderung an diesem Salz betrug damals etwa 1,5 Millionen Tonnen, 1910 aber bereits 2 Millionen Tonnen.

Die Phosphate des Natriums können unter Hinweis auf das bei der Phosphorsäure schon Mitgeteilte hier nur kurz erwähnt werden: tertiäres Natriumphosphat, $\text{Na}_3\text{PO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, reagiert infolge weitgehender hydrolytischer Spaltung nach $\text{Na}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaOH}$ in Lösung stark alkalisch. Sekundäres Natriumphosphat, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$, reagiert in Lösung auf Phenolphthalein neutral, auf roten Lackmus schwach alkalisch, geht beim Schmelzen in das Pyrophosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, über. Primäres Natriumphosphat, NaH_2PO_4 , kristallisiert zum Unterschied vom wasserfreien primären Kaliumphosphat mit ein oder mit zwei Molekülen Kristallwasser und reagiert in wässriger Lösung schwach sauer. Bei beginnender Rotglut entstehen daraus, je nach den besonderen Bedingungen,

verschiedene Metaphosphate, $(\text{NaPO}_3)_n$. Sekundäres Natriumammoniumphosphat, $\text{Na}(\text{NH}_4)\text{HPO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, findet sich im Harn und im Guano, wurde im Mittelalter als *Sal microcosmicum* bezeichnet und dient unter dem Namen Phosphorsalz in der analytischen Chemie, indem es in der Bunsenflamme am Platindraht die aus Natriummetaphosphat bestehende Phosphorsalzperle bildet, welche manche Metalloxyde mit charakteristischer Farbe auflöst: z. B. in der Oxydationsflamme durch Kupfersalze blaugrün, durch Kobaltverbindungen blau, durch Manganverbindungen rotviolett, durch Eisenoxyd gelb gefärbt wird, während in der Reduktionsflamme Titanoxyd amethyst, Nioboxyd braun, Wolfram- oder Molybdänoxyd blau, Eisenoxydul grünlich färbt.

Zum selben Zweck dient geschmolzener Borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (siehe bei Borsäure), der außerdem wegen der lösenden Wirkung auf Metalloxyde beim Löten vielfach gebraucht wird.

Sekundäres Natriumsulfat, schwefelsaures Natrium, Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, bildet meist sehr große, durchsichtige, monokline Kristalle, die durch Wasserverlust an der Luft bald trübe werden und verwittern. Der Geschmack dieses Salzes ist kühlend und etwas bitter, wie dies von dem als Abführmittel dienenden Glaubersalz allgemein bekannt sein dürfte.

Dieses Dekahydrat löst sich bei 10° zu 8,2, bei 20° zu 16,1, bei 30° zu 28,9 g auf 100 g Wasser. Bei $32,38^\circ$ schmilzt das Salz in seinem Kristallwasser unter Ausscheidung des wasserfreien Sulfats, Thenardit genannt. Dieses löst sich bei 35° zu 33,1, bei 70° zu 30,7, bei 100° zu 29,9 g in 100 g Wasser, so daß die Löslichkeit vom Umwandlungspunkt $32,38^\circ$ an mit steigender Temperatur abnimmt, während sie vor dem Umwandlungspunkt mit der Temperatur steigt.

Dieses früher rätselhafte Verhalten beruht einfach darauf, daß für die Löslichkeit nicht die chemischen Moleküle allein maßgebend sind, sondern daß die besondere physikalisch kristallographische Beschaffenheit des Bodenkörpers im Wechselumsatz mit dem undissoziierten Salzteil der Lösung (siehe Ionenprodukt bei Natriumchlorid) die Konzentration der gesättigten Lösung bestimmt. In diesem Sinne sind Glaubersalz, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{Wasser}$, und Thenardit, Na_2SO_4 ohne Wasser, verschiedene Stoffe, die ihre gesonderte Löslichkeit besitzen. Nur bei dem Umwandlungspunkt sind beide gleich löslich. Ähnliche Verhältnisse zeigen sich auch bei anderen Stoffen, die mit verschiedenem Wassergehalt kristallisieren können, aber auch, abgesehen von den Hydraten, stets dann, wenn der Bodenkörper unter der Lösung während des Temperaturanstiegs sich irgendwie physikalisch kristallographisch verändert.

Das Natriumsulfat ist für sich und in Verbindung mit Magnesium- oder Calciumsulfat in vielen Salzablagerungen verbreitet, desgleichen in Mineralwässern und Salzsolen. Am Kaspischen Meere kristallisiert vielfach dieses Salz aus, und man stellt nicht unbeträchtliche Mengen hiervon aus den natürlichen Vorkommnissen dar. In Staßfurt wird auch Magnesiumsulfat mit Natriumchlorid zu Glaubersalz und Magnesiumchlorid umgesetzt. Die Bedeutung des Natriumsulfats als Durchgangsmaterial bei dem Leblanc-Soda-prozeß ist dort schon besprochen worden.

Natriumhydrosulfat, NaHSO_4 , primäres Natriumsulfat, Natriumbisulfat, wird als Nebenprodukt bei der Zersetzung von Salpeter mit Schwefelsäure erhalten nach: $\text{NaNO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{NaHSO}_4 + \text{NO}_2\text{H}$, und weiterhin durch Erhitzen mit Natriumchlorid in sekundäres Sulfat und Chlorwasserstoff umgesetzt. In Wasser ist das Natriumbisulfat leicht löslich mit saurer Reaktion, es kristallisiert in vierseitigen, monoklinen Säulen als Monohydrat, $\text{NaHSO}_4 + 1 \text{H}_2\text{O}$, bei ungefähr 300° entsteht daraus das Natriumpyrosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_7$.

Natriumthiosulfat, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5 \text{H}_2\text{O}$, ist schon im vorausgehenden bei der Thioschwefelsäure, bei der Chlorbleiche und der Jodometrie besprochen worden, desgleichen das Natriumhyposulfit, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, bei der unterschwefligen Säure.

Mit steigender Temperatur nimmt die Löslichkeit des Natriumthiosulfats sehr stark zu, so daß man bei 100° eine ziemlich dicke Flüssigkeit erhält. Filtriert man diese durch ein dichtes Papierfilter in völlig reine Glaskolbchen und verstopft dann die Mundung mit einem Wattebausch, so hat man nach dem Abkühlen auf gewöhnliche Temperatur übersättigte Lösungen, die tagelang unverändert bleiben. Taucht man aber einen Glasstab in kristallisiertes Natriumthiosulfat und danach in die übersättigte Lösung, so genügen schon die winzigen Kriställchen, die daran haften gebheben sind, um alsbald die Übersättigung aufzuheben. Vom Glasstabe aus wachsen rasch radial nach allen Seiten die Kristalle des Salzes, und nach wenigen Minuten ist unter Wärmeentwicklung der Inhalt des Kolbchens zu einem nahezu festen Kristallbrei erstarrt. Laßt man die übersättigte Lösung offen an der Luft stehen, so finden sich aus dem Staub der Umgebung alsbald auch die nötigen Kristallkeime ein, um die Kristallisation auszulösen.

Aus dem Vergleich der für sich bestandigen übersättigten Lösung mit der durch einen Kristallkeim infizierten erkennt man die Bedeutung des Bodenkörpers für das Zustandekommen des Gleichgewichts in einer gesättigten Lösung. Ohne den als Kristallisationszentrum dienenden Bodenkörper fehlt die anziehende Wirkung auf die gelösten Salz-moleküle, und diese verharren in der übersättigten Lösung so lange, bis ein Kristallkeim als Attraktionspunkt hinzukommt. Bei sehr langem Aufbewahren bilden sich auch in der übersättigten Lösung spontan Kristallkeime, und die Kristallisation beginnt dann ohne äußere Beeinflussung.

Natriumbisulfit, NaHSO_3 , braucht nur deshalb hier erwähnt zu werden, weil in Form der 40- bis 45proz. wasserigen Bisulfitlösung die schweflige Säure in den Handel kommt und aus dieser Lösung durch Zutropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure nach Bedarf frei gemacht werden kann. Außerdem dient das Natriumbisulfit zum Bleichen von Wolle, Seide, auch von Stroh, und zur Überführung aromatischer Aldehyde, wie Benzaldehyd, oder von Ketonen, wie Aceton, in kristallisierte Verbindungen, aus denen man die Aldehyde und Ketone in reiner Form durch Zersetzen mit Schwefel- oder Salzsäure abscheiden kann.

Natriumsulfid, Na_2S , Schwefelnatrium, aus schwefelsaurem Natrium durch Reduktion mit Kohle dargestellt, kristallisiert aus Wasser mit 9 Mol Kristallwasser in quadratischen Prismen. Es dient zum Lösen von Schwefelantimon für die elektrolytische Reinigung des Antimons sowie im Verein mit Schwefel als Polysulfid zur Darstellung der Schwefelfarbstoffe (z. B. Vidalschwarz, Hydronblau usw.), indem man Nitrophenole, Indophenole u. dgl. in dieser Schwefelschmelze weitgehend mit Schwefel beladet.

Rubidium, Rb, Atomgewicht 85,5 ($O = 16$), Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt $88,5^\circ$, Siedepunkt 686° , spezifisches Gewicht 1,532 bei 20° ,

wurde von Bunsen und Kirchhoff im Jahre 1861 bei der spektralanalytischen Untersuchung des Dürkheimer Mineralwassers aufgefunden und nach den beiden charakteristischen Spektrallinien im Rot (siehe die Spektraltafel) von rubidus = dunkelrot benannt.

Außer dem Vorkommen in den Silikaten Lepidolith und Leucit ist von besonderer Bedeutung das Auftreten von Rubidiumsalsen als Begleiter der analogen Kaliumverbindungen in den Abraumsalzen.

Nach Wilke-Dörfurt enthalten 100 Tle. Carnallit von Aschersleben in der Kieseritregion 0,036, in der Carnallitzone 0,024 bis 0,035 Tle. Rubidiumchlorid, so daß bei einer jährlichen Förderung von 2 Millionen Tonnen Carnallit fast 700 t Rubidiumchlorid in die Düngesalze bzw. in die von der Industrie ge-

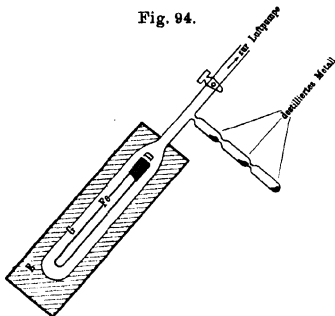
brauchten Kaliumverbindungen gelangen. Die Zuckerrübe und der Tabak nehmen verhältnismäßig große Mengen Rubidium neben dem Kalium auf, so daß die Schlempekohle und die Tabakasche leicht nachweisbare Mengen Rubidiumcarbonat enthalten. Bei der Zersetzung von Carnallit in festes Chlorkalium und Magnesiumchloridlösung geht das Rubidium größtenteils in die Mutterlaugen, aus denen sich Carnallit mit 0,112 Proz. Rubidiumchlorid abscheidet.

Da der Rubidiumaluminiumalaun, $\text{RbAl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, bei 17° sich nur zu 2,3 g, der analoge Kaliumalaun aber zu 13,5 g auf 100 Tle. Wasser löst, kann man durch wiederholtes Umkristallisieren das Rubidium leicht anreichern, und

man könnte große Mengen Rubidiumpräparate aus den Abraumsalzen gewinnen, sobald sich hierfür eine technische Verwendung finden sollte.

Das Metall kann durch Destillation von Rubidiumcarbonat mit Kohle oder auch durch Elektrolyse des Chlorids abgeschieden werden. Zweckmäßiger ist die Gewinnung aus Rubidiumhydroxyd und metallischem Magnesium durch Erhitzen im Wasserstoffstrom, wobei Rubidium abdestilliert und unter flüssigem Paraffin aufgefangen wird. Am vorteilhaftesten stellt man Rb dar aus dem Chlorid durch Erhitzen mit Calcium im Vakuum bei Rotglut (s. Fig. 94).

Fig. 94.



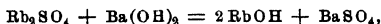
Darstellung der Alkalimetalle aus den Chloriden durch Calcium.

E ist der elektrische Ofen, *G* ein Glasrohr; im Eisenrohr *Fe* ist das Gemisch von Chlorid und Calcium untergebracht. Die Drahtrolle *D* verhindert das Auspritzen der Substanz.

Auf gleiche Weise kann man auch K, Na und Cs gewinnen (N. D. Costeau). Mit Luft und mit Wasser reagiert Rubidium noch viel lebhafter als das Kalium, so daß es sich schon in trockenem Sauerstoff bisweilen entzündet.

Das vollständige Verbrennungsprodukt Rb_2O_4 ist, wie das analoge Kaliumtetroxyd, eine braungelbe, kristalline Masse, die bei starkem Erhitzen im Vakuum das schwarze Rb_2O_3 liefert. Bei überschüssigem Metall entsteht das Oxyd Rb_2O als durchsichtig blaßgelbe Kristalle, die mit Wasser unter großer Wärmeentwicklung (80 Cal auf 1 Mol) in das Hydroxyd RbOH übergehen.

Einfacher stellt man das Rubidiumhydroxyd dar aus der Lösung des Sulfats mit Bariumhydroxyd



und Eindampfen des Filtrats vom Bariumsulfat in Silberschalen.

Das Rubidiumhydroxyd zeigt eine noch größere Ionisierungstendenz nach $\text{RbOH} \rightleftharpoons \text{Rb}^+ + \text{OH}^-$ als das Kaliumhydroxyd und ist demgemäß eine noch erheblich stärkere Base. Abgesehen von Unterschieden in der Löslichkeit gleichen die Rubidiums Salze den Kaliumsalzen so sehr, daß auf eine besondere Beschreibung hier verzichtet werden kann.

Zum Nachweis und zur Trennung können dienen das Rubidiumperchlorat (Löslichkeit bei $21^\circ = 1,09 \text{ g}$ in 100 g Wasser) und das Chloroplatinat (Löslichkeit bei $20^\circ = 0,141 \text{ g}$ auf 100 g Wasser). Auch Rubidiumsiliofluorid, Rb_2SiF_6 , und namentlich Rubidiumborfluorid, RbBF_4 , sind in Wasser noch schwerer löslich als die entsprechenden Kaliumsalze.

Gleich dem Kalium sendet das Rubidium in allen seinen Verbindungen negativ geladene Elektronen (β -Strahlen) aus, doch sind diese weniger durchdringend, also von geringerer Geschwindigkeit als die Kaliumstrahlen. Cäsium aber ist trotz seinem hohen Atomgewichte nicht radioaktiv.

Cäsium, Cs,

Atomgewicht 132,8 (O = 16), Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt $28,4^\circ$, Siedepunkt 670° , spezifisches Gewicht 1,87 bis $26,5^\circ$ (flüssig), 2,4 bei 20° (fest),

wurde gleich dem Rubidium von Bunsen mit Hilfe der Spektralanalyse aufgefunden (1860) und nach der blauen Doppellinie (siehe die Spektraltafel) benannt, von caesus = himmelblau. Das Cäsium kommt als Begleiter von Kalium in vielen Mineralquellen und in den Staßfurter Salzlagerstätten, aber nur in sehr geringen Mengen vor. Bis zu 32 Proz. Cäsium enthält das seltene Mineral Pollux, $(\text{SiO}_3)_6\text{Al}_2\text{Cs}_2\text{H}_6$, von der Insel Elba.

Versuche, in diesem Mineral das noch fehlende höhere Glied der Alkalireihe „Eka-Cäsium“ mit der Ordnungszahl 87 (siehe 5 Kapitel) aufzufinden, blieben erfolglos (L. M. Dennis).

Zur Trennung von Kalium eignet sich außer dem sehr wenig löslichen Cäsiumalaun (0,82 g auf 100 g Wasser bei gewöhnlicher Temperatur) und dem ähnlich löslichen Cäsiumperchlorat die Bildung schwer löslicher Doppelchloride mit Zinn und Antimon. Vom Rubidium trennt man das Cäsium auf Grund der Leichtlöslichkeit von Cäsiumcarbonat in Alkohol, während Rubidiumcarbonat darin kaum löslich ist.

Das Metall kann man durch Elektrolyse einer Cyancäsium-Cyanbariumschmelze oder leichter aus Cäsiumhydroxyd und Cäsiumcarbonat durch Reduktion mittels Magnesium im Wasserstoffstrom darstellen.

Wie das Kalium, das Natrium und das Rubidium ist auch das Cäsium ein silberweißes Metall; aber es ist noch viel weicher als diese, fast wie Wachs, und oxydiert sich an der Luft augenblicklich zu ähnlichen Produkten wie Rubidium und Kalium.

Das Oxyd Cs_2O reagiert mit Wasser äußerst heftig unter Zischen und Erglühen. Auch auf absoluten Alkohol wirkt das Oxyd so heftig, daß dieser sich dabei entzünden kann. In feuchtem Kohlendioxyd entsteht sofort unter Feuererscheinung das Carbonat.

Cäsiumhydroxyd ist die stärkste bisher bekannte Base, zerfließt an feuchter Luft sogleich, erhitzt sich mit Wasser sehr stark und löst sich auch in Alkohol äußerst leicht.

Wie der Vergleich mit den anderen Alkalimetallen lehrt, nimmt in der Reihe Li, Na, K, Rb, Cs mit steigendem Atomgewicht das Atomvolumen (siehe die Kurvenzeichnung im allgemeinen Abschnitt über Metalle) und damit die Reaktionsfähigkeit des Metalles sowie die Basizität der Hydroxyde zu. Auch das spezifische Gewicht wächst mit dem Atomgewicht, während der Schmelzpunkt abnimmt:

	Li	Na	K	Rb	Cs
Dichte	0,53	0,97	0,86	1,53	1,87 flüssig, 2,4 fest
Schmelzpunkt . .	180 ⁰	97 ⁰	62,5 ⁰	38,5 ⁰	28,4 ⁰

Mit dem Atomgewicht der Alkalimetalle nimmt auch ihre Fähigkeit zu, Polyhalogenide zu bilden. So ist das Cäsium ganz besonders befähigt, fast alle Kombinationen mit drei Halogenatomen zu bilden, wie CsClBr_2 , CsCl_2Br , CsCl_3J , CsClBrJ , die sich mit CsJ_3 an das KJ_3 (Jodjodkalium) anschließen. Wells und Wheeler, die diese Verbindungen genauer untersucht haben, konnten auch höhere Halogenide darstellen, wie CsCl_2J_3 , CsJ_6 , CsJ_7 , CsJ_9 , nach denen man aber ebensowenig wie nach den vorausgehenden auf eine höhere Wertigkeit der Alkaliatome schließen darf. Diese sind stets einwertig, und der Zusammenhalt der komplizierten Moleküle beruht auf der Neigung der Halogenatome zur Bildung größerer Komplexe (siehe bei $\text{KCl} \cdot \text{Cl}_3\text{J}$ unter Kaliumjodid). Nach F. Ephraim liegt der maßgebende Faktor in der Betätigung von Nebervalenzen der Halogenatome, die durch die räumliche Größe der Alkaliatome, durch ihr Atomvolumen begünstigt ist. Dementsprechend sind auch Alkaloide mit sehr großen Molekülen, wie z. B. Chinin, besonders befähigt, solche Polyhalogenide zu bilden.

Lithium, Li,

Atomgewicht 6,94 ($O = 16$), Wertigkeit 1,

Schmelzpunkt 180⁰, spezifisches Gewicht 0,534 bei 20⁰,

findet sich in vielen Silikaten (daher der Name, von $\lambda\lambda\theta\sigma\varsigma$ Stein, Fels) als Begleiter von Natrium, aber meist nur in Spuren. Größere Mengen Lithium enthalten der Spodumen, $(\text{SiO}_3)_2\text{Al}(\text{Li}, \text{Na})$, mit ungefähr 4 Proz. Li, der Lepidolith oder Lithionglimmer, $(\text{SiO}_3)_3\text{Al}_2(\text{Li}, \text{K}, \text{Na})_2(\text{F}, \text{OH})_2$, mit 1 bis 3 Proz. Li, der Triphyllin, $\text{PO}_4(\text{Fe}, \text{Mn})\text{Li}$, mit 3 bis 4 Proz. Li.

Kleinere Mengen Lithiumsalze kommen weitverbreitet in anderen Gesteinen vor, wie im Feldspat des Odenwaldes, in den Turmalinen, im Muschelkalk, im Frankendolomit, und so gelangt das Lithium in den Wald- und Ackerboden, wo es von manchen Pflanzen, wie Tabak, Zuckerrohr, Holunder, mit Vorliebe aufgenommen wird. Auch die meisten Mineralquellen enthalten

deutlich nachweisbare Mengen Lithiumsalze. Die Friedrichsquelle in Baden-Baden enthält 9,6 mg Li in 1 Liter, so daß monatlich 100 kg Li von dieser Quelle gefördert werden

Zur Trennung des Lithiums von den stets begleitenden anderen Alkalien dient die Löslichkeit des Chlorids in Alkohol, die auffallend geringe Löslichkeit des Carbonats in Wasser und die Unlöslichkeit des Phosphats. Zur Erkennung dient die rote Farbe, die Lithiumsalze der Flamme eines Spiritus- oder Gasbrenners erteilen. Löst man z. B. Lithiumchlorid in Alkohol und brennt diesen in offener Schale ab, so leuchtet die Flamme mit prachtvoll rotem Licht. Mit Hilfe des Spektralapparates kann man an der roten Lithiumlinie noch Spuren dieses Elements mit Sicherheit nachweisen, hat aber dabei zu beachten, daß Lithium in den meisten Gläsern enthalten ist. Aus diesem Umstande erklärt sich der Irrtum Ramsays, der glaubte, mit Hilfe der Radiumemanation Kupfer in Lithium verwandelt zu haben.

Zur Darstellung des Metalles elektrolysiert man am besten nach der Vorschrift von Ruff ein Gemenge von Lithiumbromid mit 15 Proz. Lithiumchlorid bei 10 Volt mit 100 Amp. in einem außen gekühlten, kupfernen Elektrolysegefäß nach Muthmann mit einer Anode aus Retortengraphit und zwei 4 mm dicken Eisendrähten als Kathoden.

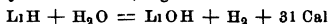
Nach Kahlenberg kann man auch aus der Lösung von Lithiumchlorid in Pyridin das Metall elektrolytisch gewinnen.

Lithium ist ein silberweißes Metall, harter als Natrium und Kalium, nahe wie Blei, so daß es leicht zu Draht ausgezogen werden kann. Das spezifische Gewicht (0,534 bei 20°) ist so gering, daß das Metall selbst auf Petroläther schwimmt. Es verbrennt in Sauerstoff oder Luft bei 200° mit blendend weißer Flamme zu Li_2O , dem nur geringe Mengen eines Peroxyds beigemischt sind. In feuchter Luft oxydiert sich das Lithium langsamer als Natrium oder Kalium, mit Wasser wird, ähnlich wie bei diesen, aber weit weniger heftig, Wasserstoff entwickelt und Lithiumhydroxyd gebildet. Entsprechend seinem geringen Atomvolumen ist die Elektroaffinität und damit die Reaktionsfähigkeit des Lithiums viel geringer als die der anderen Alkalien.

Dagegen zeigt das Lithium eine auffallende Affinität zum Wasserstoff und zum Stickstoff, es nähert sich in seinem Verhalten vielfach den Erdalkalimetallen.

Lithiumhydrid, LiH , erhält man am besten aus dem Metall und Wasserstoff in einem Schiffchen aus reinem Eisenblech, das in einer mit Nickelblech ausgekleideten Porzellanröhre erhitzt wird. Die Reaktion beginnt bei 500° und verläuft bei 600° lebhaft unter Wärmeentwicklung ($= 21,6 \text{ Cal}$). Das farblose, regulär kristallisierte LiH färbt sich im Tageslicht und besonders schnell im ultravioletten Licht blau, wird von Quecksilber beim Erhitzen in Lithiumamalgam und H_2 gespalten. Die elektrische Leitfähigkeit des geschmolzenen LiH steigt mit der Temperatur, und das Lithium wird an der Kathode, der Wasserstoff an der Anode abgeschieden. Dieses Hydrid verhält sich demnach wie ein Halogenid, und der Wasserstoff fungiert als elektronegativer Teil (Kurt Moers). Siehe auch bei NaH

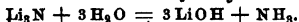
Von diesem Hydrid liefern 7,94 g nach der Gleichung



22,4 Liter Wasserstoff von 0° und 760 mm Druck, d. h. so viel, wie 46 g Na oder 78,2 g Kalium mit Wasser geben können

Lithiumnitrid, Li_3N , bildet sich schon bei gewöhnlicher Temperatur binnen mehrerer Stunden aus dem Metall und trockenem Stickstoff. Bei

450° erfolgt die Vereinigung unter Erglühen. Das Produkt zeigt grünlichen Metallglanz mit rubinroter Durchsicht, verbrennt beim Reiben unter Funken-sprühen und liefert mit Wasser Lithiumhydroxyd und Ammoniak:



Beim Erhitzen im Wasserstoffstrom geht das Nitrid in das Hydrid LiH und Ammoniak über, während umgekehrt das Hydrid im Stickstoffstrom bei höherer Temperatur das Nitrid ergibt. Zwischendurch entstehen Lithium-amid, LiNH₂, und Lithiumimid, Li₂NH (Ruff).

Wie die anderen Alkalimetalle und wie auch das Calcium löst sich Lithium in flüssigem Ammoniak zu einer tiefblauen Lösung, die ein Metall-ammoniak, LiNH₃ oder Li(NH₃)₃, enthält. Bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erwärmen auf 60°, zerfällt Lithiumammoniak in Wasserstoff und Lithiumamid, das in glänzenden, durchsichtigen Kristallen sich abscheidet.

Lithiumoxyd, Li₂O, entsteht außer beim Verbrennen des Metalles an der Luft auch beim Erhitzen des Hydroxyds LiOH in trockenem Wasserstoff auf 780°, desgleichen aus dem Lithiumcarbonat, sowie aus Lithiumnitrat in einem kupfernen Tiegel bei Rotglut.

Dieses erdig weiße Oxyd greift zum Unterschied von den anderen Alkalioxyden Platin auch bei hohen Temperaturen nicht an, löst sich langsam in Wasser unter mäßiger Wärmeentwicklung zum Hydroxyd. Das Hydroxyd stellt man aber bequemer aus der Lösung des Sulfats mittels Barytwasser dar, und man erhält beim Eindampfen das Hydrat LiOH · H₂O, aus dem bei 450° das geschmolzene Hydroxyd LiOH hervorgeht.

Das Lithiumhydroxyd löst sich bei +80° zu 13 g auf 100 g Wasser zu einer stark alkalischen Flüssigkeit, deren elektrolytische Dissoziation nach $\text{LiOH} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + \text{OH}'$ etwa ebenso groß ist wie die äquivalenter Natron- oder Kalilösungen. Die Neutralisationswärme beim Vermischen verdünnter Lithionlösungen mit verdünnter Salzsäure ist dementsprechend zu 13,85 Cal. gefunden worden, woraus hervorgeht, daß diese Reaktion im wesentlichen nur in der Vereinigung von H⁺- und OH'-Ionen zu Wasser besteht (s. bei KOH).

Lithiumcarbonat, Li₂CO₃, Lithium carbonicum der Pharmakopöe, wird am besten durch Fällen von Lithiumchloridlösungen mit Ammoniumcarbonat in der Wärme dargestellt und eignet sich wegen seiner Schwerlöslichkeit besonders gut zur Gewinnung reiner Lithionpräparate. Die Löslichkeit in Wasser beträgt: bei 0° 1,54, 10° 1,41, 20° 1,33, 50° 1,18, 75° 0,87, 100° 0,73 g Li₂CO₃ auf 100 g H₂O, nimmt also zum Unterschied von den meisten anderen Salzen und Stoffen mit steigender Temperatur ab.

Hierbei ist zu bemerken, daß die Abhängigkeit der Löslichkeit von der Temperatur dem Prinzip vom kleinsten Zwange folgt, indem mit steigender Temperatur das Gleichgewicht eines Systems sich nach der Seite des Umsatzes hin verschiebt, die einen Wärmeverbrauch erfordert, und mit fallender Temperatur umgekehrt nach der Seite der Wärmeentwicklung hin sich verändert. Verbraucht nun ein Salz oder irgend ein anderer löslicher Stoff bei der Auflösung Wärme, d. h. kühlt sich die Lösung beim Auflösen ab, was meistens der Fall ist, so nimmt die Löslichkeit mit steigender Temperatur zu; wenn aber wie beim Lithiumcarbonat die Auflösung unter Wärmeentwicklung vor sich geht, dann wird durch Wärmezufuhr die Löslichkeit vermindert, weil die Ausscheidung des gelösten Stoffes in diesem Falle Wärme verbraucht und dadurch der angetane Zwang, nämlich die Wärmezufuhr, vermindert wird.

Die Löslichkeit einer festen Substanz in einem flüssigen Lösungsmittel, sowie die bei der Auflösung austretende oder aufgenommene Wärme hängen von Wirkungen ab, die zurzeit noch nicht sicher abzuschätzen sind. Außer der auf Restaffinitäten (siehe bei Wasser als Lösungsmittel) beruhenden gegenseitigen Bindung von Lösungsmitteln und gelostem Stoff kommt besonders zur Geltung die Kraft, mit der die Moleküle im festen Körper aneinander gebunden sind. Bei Elektrolyten tritt noch die Ionisierbarkeit sowie die Bindung der einzelnen Ionen an das Lösungsmittel hinzu (siehe bei NaCl), und das Verhältnis der Molekularvolumina von Anion zu Kation (F. Ephraïm), sowie das Verhältnis der Bindungsenergie von Anion zu Kation an das Lösungsmittel (R. Fajans) sind von großem Einfluß.

Es ist danach begreiflich, daß unsere Kenntnisse über die Löslichkeit heute noch wesentlich empirischer Art sind.

Ähnlich wie Soda oder Pottasche ist auch das Lithiumcarbonat in wässriger Lösung teilweise hydrolysiert zu $\text{LiHCO}_3 + \text{LiOH}$, und zwar in bei 18° gesättigter Lösung zu annähernd 5 Proz. In kohlensäurehaltigem Wasser ist das Lithiumcarbonat infolge der Bildung von Bicarbonat bedeutend leichter löslich als in reinem Wasser, ein Verhalten, durch das das Lithium an die Seite der alkalischen Erdmetalle gerückt wird.

Noch auffallender nähert sich das Lithium diesen Elementen im Lithiumphosphat, Li_3PO_4 , das sich bei 18° in 2540 Tln Wasser und in 3920 Tln verdünntem Ammoniakwasser lost, mithin so schwer löslich ist, daß in dieser Form das Lithium quantitativ bestimmt werden kann.

Lithiumnitrat ist an der Luft zerfließlich und sowohl in Wasser als auch in Alkoholen, zumal in Methylalkohol, sehr leicht löslich.

Lithiumchlorid, LiCl , vom Schmelzp. 606°, Siedep etwa 1370°, schmeckt ähnlich wie Kochsalz und ist physiologisch nahezu ganz unschädlich. Schon bei 20° lösen sich 81 g LiCl auf 100 g Wasser; auch Alkohole, sowie Gemische von diesen mit Äther, Aceton, Eisessig, Phenol, Pyridin lösen Lithiumchlorid leicht auf. Viele Chloride von Schwermetallen verbinden sich mit Lithiumchlorid zu Doppelsalzen, wie $\text{CuCl}_2 \cdot \text{LiCl}$, $\text{MnCl}_2 \cdot \text{LiCl}$; $\text{FeCl}_2 \cdot \text{LiCl}$ usw. Trockenes Lithiumchlorid absorbiert auch Ammoniakgas, ähnlich wie dies das Calciumchlorid tut, zu verschiedenen Amminen, wie $\text{LiCl} \cdot \text{NH}_3$, $\text{LiCl} \cdot (\text{NH}_3)_2$ usw.

Lithiumsulfat, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in monoklinen Tafeln und ist in Wasser leicht löslich, bei 20° 34,5 Tle., bei 100° 29,5 Tle. auf 100 Tle. Wasser.

Harnsaures Lithium, $\text{LiC}_5\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_8$, löst sich in 368 Tln Wasser von 20°, in 116 Tln. Wasser von 39° und in 39 Tln kochendem Wasser, ist demnach in Wasser nur mäßig löslich, aber doch viel löslicher als die anderen Alkalisalze der Harnsaure, weshalb man annahm, daß durch Verabreichung von Lithionpräparaten gichtische Harnsaurekonkretionen im Organismus aufgelöst werden. Doch überwiegen im Blut die Natriumsalze so sehr, daß die Bildung von harnsaurem Lithium fast ganz unterdrückt werden mußte; aber das Lithion dringt leichter als die anderen Alkalien in die Gewebe ein, und damit hängt vielleicht die medizinische Wirksamkeit der Lithiumpräparate zusammen.

II. Gruppe:

Erdalkalimetalle: Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium.

Diese Elemente gehören wie die der Alkalien zu den Leichtmetallen, indem das spezifische Gewicht in dieser Reihe von 1,6 nur bis 3,8 ansteigt. Sie sind in allen Verbindungen zweiwertig, d. h. ein Metallatom ersetzt zwei Wasserstoffatome, sowohl im Wasser als auch in Säuren. Die Oxyde sind weiße, erdige, kaum oder schwer schmelzbare Pulver, die in Verbindung mit Wasser Basen bilden, deren Stärke mit dem Atomgewicht des Metalles ansteigt und im Bariumhydroxyd fast den Alkalihydroxyden gleichkommt. Mit der Basizität nimmt auch die Löslichkeit der Hydroxyde in Wasser zu, erreicht aber auch im Bariumhydroxyd nur einen mäßigen Betrag. Außer den Halogeniden und den Nitraten sind die Salze der Erdalkalien, zumal die Phosphate und Carbonate, schwer löslich. Calcium-, Strontium- und Bariumchlorid färben die Bunsenflamme charakteristisch und geben schon bei dieser verhältnismäßig niederen Temperatur ausgeprägte Linienspektren.

Magnesium,

Zeichen **Mg**, Atomgewicht 24,32 ($O = 16$), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt 650° , Siedepunkt gegen 1100° , spezifisches Gewicht 1,75,
spezifische Wärme bei $0^{\circ} = 0,2456$, bei $50^{\circ} = 0,2519$.

Vorkommen. Das Magnesium beteiligt sich am Aufbau der Erdoberfläche mit 2,5 Proz. in Form verschiedener Verbindungen. Als Silikate sind zu nennen der Olivin, SiO_4Mg_2 , der Enstatit, SiO_3Mg , die aus Olivin durch Zersetzung entstandenen wasserhaltigen Silikate Serpentin, $Mg_3Si_2O_7 \cdot 2H_2O$, Talk, $Mg_3H_2(SiO_3)_4$, Meerschaum, $Mg_2Si_2O_5 \cdot 2H_2O$, und Asbest, der wegen seiner Unverbrennlichkeit (daher der Name) als Asbestpappe, Asbestschnur, sowie für hitzebeständige Dichtungen an Maschinenteilen und für Asbestfilter bei stark sauren Lösungen vielfache Verwendung findet.

Mineralogisch unterscheidet man zwei Sorten Asbest: Serpentin-asbest, weiß, vom Schmelzp. 1500° , und Hornblendenasbest, bläulich, vom Schmelzp. 1100° .

Auch im Biotitglimmer, in der Hornblende und vielen anderen Silikaten ist Magnesiumoxyd enthalten. Magnesiumcarbonat kommt als Magnesit besonders auf Euböa und, mit Calciumcarbonat isomorph gemischt, als Dolomit in ausgedehnten Gebirgszügen, namentlich der südlichen Alpen, vor.

Große Mengen von löslichen Magnesiumsalzen finden sich im Meerwasser und in den daraus hervorgegangenen Salzlagern, zumal in den oberen Schichten mit den Kaliummineralien, so z. B. der Carnallit,

$\text{MgCl}_2 \cdot \text{KCl} \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der Kainit, $\text{KCl} \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, der Schonit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, der Langbeinit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{MgSO}_4$, der Astrakanit, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, der Polyhalit, $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{CaSO}_4 \cdot \text{MgSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ usw. In stärkeren Schichten findet sich in den Staßfurter Lagern der Kieserit, $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wie denn für die deutsche Kalisalzindustrie die Magnesiumsalze durch ihr massenhaftes Vorkommen und ihre beschränkte Verwendbarkeit einen sehr störenden Ballast bilden. Insbesondere das Magnesiumchlorid tritt in den Carnallitmutterlaugen nach der Abscheidung von Kaliumchlorid in großer Menge auf und wird zur Beseitigung in große, flache Teiche abgelassen, in deren Umgebung der Pflanzenwuchs abstirbt.

Darstellung des Metalles. Magnesiumoxyd ist durch Kohle auch bei den höchsten Temperaturen nicht reduzierbar, wohl aber kann man aus geschmolzenem Magnesiumchlorid, besonders in Gegenwart von Alkalichloriden und von Flußspat als Flußmittel, durch Natrium oder auch mit Calciumcarbid metallisches Magnesium in Form kleiner Kugeln abscheiden. Davy hat aus schwach befeuchtetem Magnesiumsulfat mit Quecksilber als Kathode das Magnesiumamalgam elektrolytisch dargestellt, und nach neueren Angaben kann man Magnesiumammoniumsulfatlösungen bei 70 bis 100° unter Gewinnung von großen Magnesiumanhäufungen elektrolysieren.

Gegenwärtig stellt man größere Mengen Magnesium elektrolytisch dar aus einer Schmelze von Magnesium-Kaliumchlorid mit etwas Flußspat bei 500° und etwa 6 Volt Badspannung in eisernen Schmelztiegeln, die als Kathoden dienen, während die Anode aus Kohle besteht. Für 1 kg Magnesium sind etwa 20 Kilowattstunden erforderlich, so daß die Gewinnung dieses Metalls trotz dem billigen Ausgangsmaterial ziemlich kostspielig ist.

Eigenschaften. Magnesium ist ein silberweißes, hammerbares Metall, das an trockener Luft bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist und auch von Wasser nur langsam angegriffen wird. Als „Elektronmetall“ diente durch Umschmelzen von Einschlüssen befreites Magnesium, meist mit Zusätzen von Zink oder Aluminium, wegen seines geringen spezifischen Gewichtes = 1,8 und seiner Festigkeit zeitweilig für leichte Konstruktionen; doch ist dieses Material namentlich gegen Seewasser sehr empfindlich. Dagegen hat sich Magnesium als Zusatz von etwa 1 Proz. zum Aluminium bewährt (siehe bei Duraluminium).

Die elektrische Leitfähigkeit des Magnesiums beträgt 38 Proz. von der des Kupfers.

Erhitzt man das Magnesium an der Luft auf etwa 800°, so verbrennt es mit glanzend bläulichweißer Flamme



wobei die außerordentlich hohe Wärmeentwicklung größtenteils in Lichtstrahlen umgesetzt wird, weil das gebildete Magnesiumoxyd nicht schmilzt.

und nicht verdampft und somit als fester Körper von geringer spezifischer Wärme äußerst hoch erhitzt wird.

Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz ist die totale Energie der von einem schwarzen Körper (wie z. B. annähernd die Kohle) ausgesandten Strahlung proportional der vierten Potenz der absoluten Temperatur. Nun strahlt zwar Magnesiumoxyd als weißer Körper weniger stark als Kohle, aber annähernd gilt doch auch hier dieses Gesetz, und man begreift, warum brennendes Magnesium in viel höherem als der Wärmeentwicklung einfach proportionalem Verhältnis mehr Licht aussendet als andere brennende Stoffe mit geringerer Verbrennungswärme.

Nach Bunsen und Roscoe gibt ein Magnesiumdraht von 0,297 mm Durchmesser beim Verbrennen an der Luft ebenso viel Licht wie 74 Stearinkerzen, von denen 10 Stück 1 kg wiegen. Während einer Minute wird von diesem Draht 0,120 g abgebrannt; um diese 74 Kerzen starke Lichtentwicklung 10 Stunden lang zu erhalten, braucht man 10 kg Stearin, aber nur 72,2 g Magnesium.

Bläst man durch ein Glasrohr 0,2 g Magnesiumfeile in eine Bunsenflamme, so tritt eine so jähe, grelle Lichtentwicklung auf, daß das Auge für mehrere Stunden geblendet ist. Ein Gemisch von 1 Tl. Magnesiumfeile mit 2 Tln. Kaliumchlorat (auf einem Holzteller mit Holzspan zu mischen!) verpufft beim Entzünden und verbreitet dabei so viel Licht, daß bei 0,1 g Magnesium dieses Licht auf mehrere Kilometer weit in dunkler Nacht wahrzunehmen ist. Besonders wichtig ist der Reichtum des Magnesiumlichtes an den stärker brechbaren, photographisch wirksamen Strahlen des Spektrums.

Im Sonnenlicht erzeugt brennendes Magnesium einen tiefen Schatten, weil das Tageslicht an Intensität hinter dem Magnesiumlicht zurücksteht. Eine aus brennenden Magnesiumdrähten gebildete Scheibe, welche, von einem Punkte des Meeresniveaus gesehen, die scheinbare Größe der Sonne zeigt, übt auf diesen Punkt dieselbe photochemische Wirkung aus, wie die bei völlig wolkenlosem Himmel 90° 35' über dem Horizont stehende Sonne.

Wegen dieser Lichtentwicklung dient Magnesium in der Feuerwerkerei zu Magnesiumfackeln, Leuchtkugeln, Raketen und in der Photographie zu Blitzlichtpulvern.

Außer dem schon erwähnten Gemisch von Kaliumchlorat (2 Tle.) mit Magnesiumfeile (1 Tl.) eignet sich insbesondere für etwas längere Belichtungsdauer eine Mischung aus gleichen Teilen Infusorienerde (Kieselgur) und Magnesiumpulver, die ziemlich ruhig mit hellstem Licht und nur geringer Rauchbildung abrennt, wobei das Magnesium die Kieselerde zunächst zu freiem Silicium reduziert, das aber dann an der Luft wieder verbrennt; als Asche hinterbleibt Magnesiumsilikat.

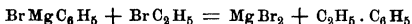
Bei höherer Temperatur wirkt das Magnesium fast auf alle Oxyde reduzierend und dient deshalb vielfach zur Herstellung von amorphem Silicium, Bor, Titan usw., wie schon bei den betreffenden Elementen angegeben worden ist. Auch ein Gemisch von Magnesiumpulver mit Kohlensäureschnee brennt, mit brennendem Magnesiumband gezündet, mit hellster Lichtentwicklung unter Ausscheidung von schwarzer Kohle. Knochenasche (Calciumphosphat) wird beim Erhitzen mit Magnesiumpulver äußerst energisch zu Phosphorcalcium reduziert, das danach mit Wasser Phosphorwasserstoff entwickelt.

Obwohl Magnesium bei höherer Temperatur den Wasserdampf infolge seiner weit überlegenen Bildungswärme auf das lebhafteste reduziert: $\text{Mg} + \text{H}_2\text{O} = \text{MgO} + \text{H}_2 + 86 \text{ Cal.}$, greift flüssiges Wasser das

Magnesium nur langsam an, wahrscheinlich deshalb, weil eine Haut von schwer löslichem Magnesiumoxyd sich auf dem Metall absetzt und dieses hierdurch vor dem Zutritt des Wassers einigermaßen geschützt wird. In Säuren löst sich das Magnesiumoxyd auf, und deshalb entwickelt Magnesium mit verdünnten Säuren sehr lebhaft Wasserstoff.

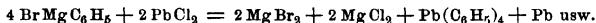
Von großer Wichtigkeit ist die Aktivierung von Magnesiumspanen mittels Jod, die man am einfachsten so ausführt, daß man die Spane, mit $\frac{1}{20}$ ihres Gewichts Jod gemischt, in einem Rundkolben über einer rußenden Bunsenflamme unter Umschwenken so lange erwärmt, bis das Jod verdampft ist und die Spane mit einer braunen Schicht überzogen sind. Dieses aktivierte Magnesium zersetzt nicht nur Wasser und die einfacheren Alkohole lebhaft, sondern vermag auch mit vielen organischen Sauerstoffverbindungen, insbesondere aber mit Halogenalkylen oder -arylen in Gegenwart von Äther sich in glatter Weise zu Oxy- oder Halogeno-Magnesiumalkylen bzw. -arylen umzusetzen.

Z. B. liefert aktivierte Magnesium unter völlig trockenem Äther mit Bromäthan, BrC_2H_5 , die Verbindung BrMgC_2H_5 oder mit Brombenzol das analoge Produkt BrMgC_6H_5 . Diese zerfallen mit Wasser in basisches Magnesiumbromid und den Kohlenwasserstoff, setzen sich aber mit weiteren Halogenalkylen nochmals um, z. B. nach



zu Magnesiumbromid und Äthylbenzol, so daß man in fast unbegrenzter Variationsmöglichkeit verschiedene organische Gruppen aneinanderbinden kann.

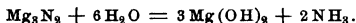
Diese nach dem Entdecker Grignard benannte Reaktion ist für die synthetische, organische Chemie von allergrößter Bedeutung geworden, sie hat aber auch für die anorganische Chemie Interesse erlangt, weil man aus den Halogenmagnesiumalkylen durch Einwirkung von anorganischen Chloriden oder Bromiden die Alkylgruppen an Silicium oder an viele Metalle binden kann und so auf das glatteste die Zwischenglieder der anorganischen und organischen Chemie erhält. Nach dem Vorgang von Pfeiffer haben in neuester Zeit namentlich v. Braun, G. Gruttmann, sowie E. Krause eine große Zahl interessanter Metallalkyle dargestellt. Als einfacheres Beispiel sei hier erwähnt: Bleitetraphenyl nach



Naheres hierüber siehe unter Bleiverbindungen.

Als besondere Fähigkeit des Magnesiums ist die glatte Bindung von gasförmigem Stickstoff bei beginnender Rotglut hervorzuheben (siehe auch bei Stickstoff).

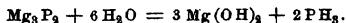
Das Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , ist ein grünlichgraues Pulver, das beim Erhitzen an der Luft, rascher im Sauerstoffstrom zu Oxyd und freiem Stickstoff verbrennt. Wasser sowie Säuren zersetzen sofort unter starker Wärmeentwicklung nach



Methylalkohol liefert mit dem Nitrid Ammoniak und Trimethylamin, Schwefelwasserstoff bei schwachem Glühen Magnesiumsulfid und Schwefelammonium, Kohlenoxyd und Kohlendioxyd bilden Magnesiumoxyd, Stickstoff und Kohle.

Magnesiumphosphid, Mg_3P_2 , bildet sich beim Erhitzen von Magnesiumpulver mit rotem Phosphor, sowie aus Phosphaten und Magnesium bei höherer

Temperatur. Es bildet kleine, dunkelgrüngraue Kristalle, die mit Wasser in ganz analoger Reaktion wie das Nitrid sich umsetzen:



Magnesiumarsenid, Mg_3As_2 , aus Magnesiumpulver und Arsen beim Glühen im Wasserstoffstrom oder aus überschüssigem Magnesiumpulver und Arsenik unter heftiger Verbrennung entstanden, ist eine bräunliche Masse von metallischem Glanz, welche durch Wasser und verdünnte Säuren unter Entwicklung von Arsenwasserstoff zersetzt wird.

Über Magnesiumsilicid siehe bei Siliciumwasserstoff.

Magnesiumoxyd, MgO , Bittererde, Talkerde, auch *Magnesia usta* genannt, findet sich in der Natur als Periklas in farblosen bis dunkelgrünen Oktaedern. In isomorpher Mischung mit Kobaltoxydul erscheint er rosenrot gefärbt, mit Nickeloxydul grün, mit Manganooxydul blaßrosa. Man erhält diese künstlich gefärbten Periklaskristalle nach K. A. Hofmann am besten aus Schmelzen von Magnesiumchlorid mit den betreffenden Oxyden unter beschränktem Luftzutritt, wodurch das Chlorid allmählich in Oxyd übergeht. Hedvall erhitzte zu demselben Zweck Magnesiumoxydgemische mit Chlorkalium als Kristallisationsmittel. In Staßfurt wird Magnesiumchlorid auf Magnesiumoxyd und Salzsäure oder Chlor verarbeitet. Meist geht man zur Darstellung des Magnesiumoxyds vom natürlich vorkommenden Magnesiumcarbonat, dem Magnesit, aus, der schon unterhalb Rotglut zerfällt nach: $\text{MgCO}_3 = \text{MgO} + \text{CO}_2$.

Das Magnesiumoxyd ist ein weißes, sehr lockeres und deshalb leichtes Pulver, das bei anhaltendem starken Erhitzen an Dichte zunimmt: nach Weißglut bis zu 3,58 spez. Gew. Es ist äußerst schwer schmelzbar, Schmelzp. etwa 2800° , geht aber im elektrischen Ofen allmählich flüchtig und scheidet sich in kristalliner Form ab. Wegen seiner Beständigkeit gegen hohe Temperaturen dient das Magnesiumoxyd zur Herstellung von Magnesiatiegeln und von feuerfesten Magnesitsteinen. Solche mit 90 Proz. MgO , 5 Proz. FeO , 5 Proz. Kalk, Tonerde und Kieselsäure sintern oberhalb 1400° zu festen Stücken, die bis 2000° ungeschmolzen bleiben und zur Ausfütterung von elektrischen Öfen, sowie auch zu Schmelzen in der Eisenindustrie dienen.

Gepreßte, bei hohen Temperaturen gebrannte Stäbchen und Rinnen aus Magnesiumoxyd hat E. Wedekind in die Laboratoriumspraxis an Stelle von Platindrähten und von Platinblech eingeführt. Diese sehr billigen Ersatzmittel für das teure Platin färben die Bunsenflamme nicht und zeigen die reine Färbung des darauf verdampften Salzes. Sie lassen sich leicht ausglühen, vertragen jäh Temperaturwechsel und sind gegen viele Reagenzien hinreichend beständig, so daß man Chromat- bzw. Manganatschmelzen darauf vornehmen kann.

Das Magnesiumoxyd ist im Vergleich mit den Alkalien eine schwächere Base und wird deshalb aus löslichen Magnesiumsalzen durch Alkalilaugen als wasserhaltiges, voluminöses, weißes Hydroxyd gefällt.

Pulverförmiges Magnesiumoxyd geht mit Wasser langsam in das Hydroxyd $\text{Mg}(\text{OH})_2$ über.

In Wasser löst sich das Magnesiumhydroxyd nur sehr wenig auf, ungefähr $1,5 \cdot 10^{-4}$ Mol bei 18° auf 1 Liter, also ungefähr 0,00087 g auf 100 g Wasser; dennoch reagiert die Lösung deutlich alkalisch, weil die Empfindlichkeit unserer besten Indikatoren noch 17 g Hydroxylion auf 10 Millionen Liter Wasser nachweisen läßt. In Gegenwart von Salzen, namentlich Ammoniumsalzen, ist die Löslichkeit viel bedeutender. Ungeachtet der Schwerlöslichkeit neutralisiert Magnesiumhydroxyd auch die stärksten Säuren vollkommen und eignet sich deshalb als Gegenmittel bei Vergiftungen mit Salzsäure, Schwefelsäure u dgl., zumal da ein Überschuß des Magnesiumhydroxyds die Magenschleimhaut nicht erheblich angreift.

Das Magnesiumchlorid, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus den Carnallitmutterlaugen beim Eindampfen in zerfließlichen, äußerst leicht löslichen, säulenförmigen Kristallen von scharfem und bitterem Geschmack. Wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften wird dieses Salz, mit Eis gemengt, als Kaltemittel gebraucht, auch werden in den Baumwollspinnereien jährlich gegen 20 000 t verwendet, um die Baumwollfaser feucht und damit geschmeidig zu erhalten. Obwohl die Lösung neutral reagiert, vermag sie doch Chlorate und Nitate in ähnlicher Weise zu aktivieren wie eine Säure, so daß man mit Kaliumchlorat und Magnesiumchloridlösung schon bei gewöhnlicher Temperatur aus Jodkalium Jod abscheiden und beim Kochen Anilinsalz zu Anilinschwarz oxydieren kann; desgleichen läßt sich mit dieser Mischung Anthracen zu Anthrachinon und seinen Chloriden oxydieren (K. A. Hofmann).

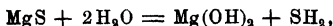
Erhitzt man das Magnesiumchlorid mit seinem Kristallwasser schnell bis über 160° , so tritt teilweise Hydrolyse ein:



die sich durch überhitzten Wasserdampf bei 300 bis 400° vervollständigen läßt. Durch den Luftsauerstoff kann man bei beginnender Glut Chlor austreiben nach: $2\text{MgCl}_2 + \text{O}_2 = 2\text{MgO} + 2\text{Cl}_2$. Nach beiden Verfahren wurden gelegentlich Chlorwasserstoff und freies Chlor dargestellt.

Tragt man lockere Magnesia in konzentrierte Magnesiumchloridlösung ein, so erstarrt die anfangs plastische Mischung nach einigen Stunden zu einer sehr harten, glanzend weißen, polierbaren Masse von Magnesiumoxychlorid, das ungefähr die Zusammensetzung $\text{MgCl}_2 \cdot 5\text{MgO} + \text{Wasser}$ besitzt. Dieser Sorel- oder Magnesiazement dient zu künstlichen Lithographiesteinen oder im Gemenge mit Sagespanen oder Korkabfällen als Xylolith zum Belag von Fußboden, Laboratoriumstischen usw. Mit Baumwollfasern oder Holzschliff gemischt, lassen sich schön glänzende Kunstgegenstände, auch Knöpfe, Billardkugeln aus diesem Elfenbeinersatz darstellen. Allerdings ist der Magnesiazement gegen Wasser auf die Dauer nicht beständig, doch ist zu wünschen, daß dieses Material in großen Mengen Absatz findet, damit die Kalisalzindustrie von dem massenhaften Magnesiumchlorid befreit wird.

Aus Schwefelcalcium treibt Magnesiumchloridlösung in der Hitze den Schwefelwasserstoff teilweise aus (Schaffner und Helbig), weil das durch Umsetzung entstandene Magnesiumsulfid durch heißes Wasser hydrolysiert wird:



so daß man hiernach die Rückstände des Leblanc-Sodaprozesses auf Schwefelwasserstoff verarbeiten kann.

Um MgS darzustellen, glüht man MgO oder MgSO_4 in einem mit CS_2 beladenen Stickstoffstrom bei 800° . Es zeigt ähnliche Phosphoreszenz wie das Calciumsulfid (E. Tiede).

Wasserfreies Magnesiumchlorid kann man aus dem Hydrat durch längeres Erhitzen auf 150° und schließliches Schmelzen ziemlich rein erhalten, besser nach Zusatz von Salmiak, der in der Hitze infolge seiner Dissoziation in Ammoniak und Chlorwasserstoff die Hydrolyse des Magnesiumchlorids verhindert. Dieses Salz, MgCl_2 , schmilzt bei 708° zu einer wasserhellen, leicht beweglichen Flüssigkeit, die an der Luft stark raucht und mit Wasserdämpfen kristallisiertes Magnesiumoxyd abscheidet.

Nach K. A. Hofmann ist das geschmolzene Magnesiumchlorid für viele Oxyde ein vorzügliches Lösungs- und Kristallisationsmittel. So erhält man schöne Kristalle von Cuprit, Cu_2O , Magnesiaferrit, $(\text{FeO})_2\text{Mg}$, Magnetit, Fe_3O_4 , Magnesiumuranat, $\text{U}_2\text{O}_9\text{Mg}_3$. Auch Metalle wie Platin und Gold liefern in dieser Schmelze schön ausgebildete hexagonale bzw. reguläre Kristalle. Cerdioxyd kristallisiert daraus in diamantartigen Oktaedern, andere seltene Erden liefern kristallisierte Oxychloride, wie ErOCl , PrOCl , NdOCl , SmOCl . Können die Flammgase teilweise zutreten, so wirkt die bei hoher Temperatur hydrolytisch abgespaltene Salzsäure verflüchtigend auf die Oxyde von Co, Ni, Fe, Mn, Be, V, Zn, Cu, während das kristallisierende Magnesiumoxyd mit Kobaltoxyd rosenrote, mit Nickeloxyd grüne Mischkristalle bildet.

Mit Wasser erhitzt sich das wasserfreie Magnesiumchlorid sehr stark, indem es in das Hydrat $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ übergeht.

Magnesiumnitrat, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in rhombischen Säulen, die sich in Wasser außerordentlich leicht auflösen und beim Erhitzen teilweise zu Oxyd und Salpetersäure hydrolysiert werden.

Magnesiumsulfat, MgSO_4 , findet sich als Kieserit, $\text{MgSO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$, in den Kalisalzlagern in großen Massen. In Wasser ist das Mineral erst nach längerem Kochen löslich, indem sich ein höheres Hydrat bildet. Kochsalz- oder Kaliumchloridlösungen greifen den Kieserit nicht merklich an, so daß die Trennung von den Kalisalzen keine Schwierigkeiten bietet. Nach Precht (1881) eignet sich der Kieserit zur Gewinnung von Magnesiumoxyd und Schwefeldioxyd, weil er beim Glühen mit Kohle leicht zerfällt nach:



Als Bittersalz, $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich das Magnesiumsulfat aus wässrigen Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur in großen, wasserhellen, rhombischen Kristallen ab, die sich in Wasser leicht lösen,

bitter schmecken und als Abführmittel verwendet werden. In vielen Mineralquellen bildet das Bittersalz den wirksamen Bestandteil, so in Saidschutz, Püllna, Epsom, Kissingen.

Eine 25proz. Lösung von Bittersalz wird verwendet, um die Blasenbildung nach oberflächlicher Verbrennung der Haut zu verhüten.

Bei höherer Temperatur verliert dieses Salz schrittweise Wasser unter Bildung niedrigerer Hydrate, deren jedes bei gegebener Temperatur einen bestimmten Dampfdruck zeigt (siehe das gegenteilige Verhalten bei dem amorphen, wasserhaltigen Kieselsauregel). Bei 150° verbleibt noch 1 Mol Kristallwasser, das erst von 200° an entweicht. Über die Doppelsalze von Magnesiumsulfat mit Kalium- und Natriumsulfat siehe unter Vorkommen von Magnesium in der Natur.

Magnesiumcarbonat, MgCO_3 , findet sich als Magnesit in größeren Mengen auf Euboa, auf Lemnos sowie in den Alpen, z. B. bei Hall in Tirol, im Zillertal, in Karnten, Steiermark.

Noch viel größer ist die Verbreitung und die geologische Bedeutung von Dolomit, der meist ein isomorphes Gemisch von Calcium und Magnesiumcarbonat ist, im Grenzfall aber als echtes Doppelsalz $\text{Ca}(\text{CO}_3)_2\text{Mg}$ gelten kann (Vesterberg).

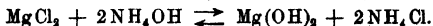
Magnesit zerfällt schon bei 200° merklich in Magnesiumoxyd und Kohlendioxyd; bei 470° erreicht der Dissoziationsdruck 730 mm, und so läßt sich schon unterhalb Rotglut alle Kohlensäure austreiben, wovon man in der Kohlensäureindustrie sowie zur Gewinnung von Magnesia Gebrauch macht.

Basisches Magnesiumcarbonat, oder wohl richtiger ein Gemenge von Magnesiumcarbonat und Magnesiumhydroxyd, wird aus Magnesiumsalzlosungen durch Soda gefällt als weißes, feines, sehr voluminöses Pulver, das in Form von Ziegeln als Magnesia alba in den Handel kommt. Die Zusammensetzung nähert sich meist der Formel $3\text{MgCO}_3 \cdot \text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Die Magnesia alba dient als weißer Farbräger sowie als Putzpulver, zumal als Zahnpulver, und als saurebindendes Mittel in der Medizin. Beim Sättigen unter Wasser mit Kohlendioxyd wird doppeltkohlensäure Magnesia, $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$, gelöst, die allmählich das auch in der Natur vorkommende Hydrat $\text{MgCO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ abscheidet.

Leitet man zu einem Gemisch von Magnesiumoxyd oder -carbonat und Chlorkaliumlösung Kohlendioxyd, so bildet sich das schwer lösliche Kaliummagnesiumhydrocarbonat, $\text{KHCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, dessen Bedeutung für die Gewinnung von Kaliumcarbonat schon dort hervor gehoben worden ist.

Sekundäres und tertiäres Magnesiumphosphat begleiten in wechselnden Mengen den phosphorsauren Kalk, so auch in der Knochenasche und in den Phosphoriten. Für den Nachweis und die quantitative Fällung sowohl der Phosphorsäure als auch der löslichen Magnesiumverbindungen eignet sich das tertiäre Ammoniummagnesiumphosphat, $\text{NH}_4 \cdot \text{MgPO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$, das in verdünnt ammoniakalischem Wasser unloslich ist. Damit durch die alkalische Reaktion der Ammoniak-

lösung nicht Magnesiumhydroxyd gefällt werden kann, setzt man Salmiak zu, der nach dem Massenwirkungsgesetz die Fällung zurückdrängt:



Als Magnesiainmixtur dient zur Phosphorsäurebestimmung eine Lösung von 10 Tln. kristallisiertem Magnesiumchlorid und 15 Tln. Salmiak in 200 Tln. 4proz. Ammoniakwasser.

Beim Glühen geht der Niederschlag in das Pyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, über, das gewogen wird.

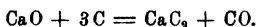
Kristallisiertes Ammoniummagnesiumphosphat findet sich in rhombischen Kristallen als Struvit im Guano, bisweilen auch in strahligen Konkretionen in Harnsteinen.

Calcium, Zeichen **Ca**, Atomgewicht 40,07 ($\text{O} = 16$), Wertigkeit 2, Schmelzpunkt 800° , spezifisches Gewicht 1,55,

ist auf der Erdoberfläche zu 3,5 Proz. vertreten und bildet in Silikaten, wie Kalkfeldspat, Wollastonit, sowie als Sulfat, Gips und Anhydrit, und namentlich als Calciumcarbonat, Marmor, Kalkstein, Kreide einen so wesentlichen und bekannten Bestandteil der Erdkruste, daß auf Einzelbesprechungen verzichtet werden muß. Als Gerüst- und Gehäusematerial niederer und höherer Organismen, wie Globigerinen, Nummuliten, Korallen, Muscheln usw., spielte der kohlensaure Kalk in den Meeren und Binnengewässern der Vorzeit eine äußerst bedeutungsvolle Rolle, nicht nur deshalb, weil er als zu Stein erhärtetes Produkt die Formen einer längst vergangenen Tier- und Pflanzenwelt über Millionen von Jahren hinaus aufbewahrte, sondern mehr noch, weil er, von der Brandung des Meeres zu feinem Schlamm verteilt, sich absetzte und so den wesentlichsten Teil der Sedimente bildete, die unter dem Einfluß von kohlensauern Wässern sich kristallinisch verfestigten. Unsere Kalksteinbrüche, unsere Kalkgebirge sind aus ursprünglich schlammigen Sedimenten hervorgegangen, sofern man von dem vergleichsweise unbedeutenden und hinsichtlich seiner Entstehung noch rätselhaften Urkalk im Gneis absieht. Die Verwendung des kohlensauren Kalkes als Baustein sowie nach dem Brennen und Löschen als Mörtel war schon den ältesten Kulturvölkern bekannt, und diese Stoffe ermöglichten dem Menschen die Begründung dauernder fester Wohnsitze, die Grundlage aller Kultur.

Noch vor dieser Zeit dienten die durch kohlensaures Wasser aus den Kalkfelsen herausgewaschenen Klüfte und Höhlen dem Urmenschen zur Wohnung, als Schutz gegen wilde Tiere und gegen die Kälte der eiszeitlichen Winter.

Die Darstellung des freien Metalles bietet wegen der außerordentlichen Beständigkeit des Oxyds CaO große Schwierigkeiten. Zwar wirkt die Kohle bei den mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens leicht erreichbaren Temperaturen reduzierend, aber das frei werdende Metall verbindet sich sogleich mit dem Kohlenstoff zu Calciumcarbid:

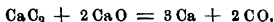


Dieses Calciumcarbid hat Wohler schon 1862 aus Kohle und einer Zinkcalciumlegierung erhalten und daraus mit Wasser auch ein brennbares Gas, „Klumegas“, dargestellt (siehe bei Acetylen).

Durch Bohm (1891), Willson (1892), Borchers und Moissan ist die gegenwärtige Darstellung im elektrischen Widerstandsofen ausgearbeitet worden (Fig. 95).

M ist die äußere Ummauerung des Ofens, *F* die als eine Elektrode dienende Kohleausfütterung, *C* die von *H* aus stellbare Gegenelektrode, *D* der Deckel zum Verschließen des Ofens, *A* die Abstichöffnung zum Ablassen des fertigen, geschmolzenen Carbids.

Die Bildung von Calciumcarbid aus Kalk und Kohle nach obiger Gleichung verbraucht für 1 Mol = 64 g 105 Cal., die aus der Hitze des Lichtbogens gedeckt werden, die Mindesttemperatur, bei der unter Atmosphärendruck die Carbidbildung eintritt, ist von Rothmund zu 1820° bestimmt worden, unterhalb dieser Temperatur bewirkt das Kohlenoxyd Rückbildung von Kalk und Kohle. Bei extrem hohen Temperaturen wirkt Kalk auf das Carbid ein nach.

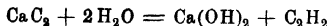


so daß Calciummetall abdestilliert.

Zur Beschickung der Ofen dient ein Gemisch aus 10 Tln. gebranntem Kalk mit 7 Tln. Koks, der Betrieb erfordert gegen 60 Volt Spannung und, um lohnend zu werden (wegen der Wärmeausstrahlung), mindestens 2000 Amp, so daß für Carbidanlagen nur solche Orte in Betracht kommen, wo durch Wasserkräfte oder billige Braunkohlenlager die elektrische Energie nach dem Preisstand von 1914 nur etwa 1 $\frac{1}{3}$ für 1 Kilowattstunde kostet

Das abgelassene oder in großen Blocken aus dem Ofen kommende Carbid wird in Stücke zerschlagen und in verlöteten Blechbüchsen versendet. Aus den Rohmaterialien hat es meist einen nicht unbeträchtlichen Gehalt an Phosphorcalcium, der dem mit Wasser entwickelten Acetylen den unangenehmen Geruch erteilt. Reines Carbid ist farblos, durchsichtig, kristallin, vom spez. Gew. 2,22 bei 18°.

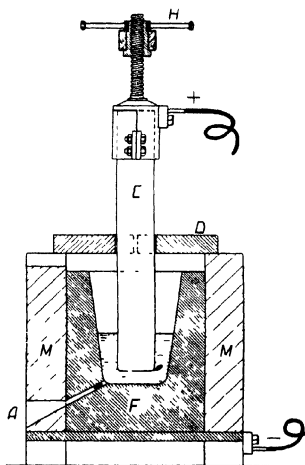
Wie schon bei Acetylen besprochen worden ist, stellt man aus dem Calciumcarbid mittels Wasser Acetylen dar und neuerdings durch Erhitzen in einer Stickstoffatmosphäre das für die Ammoniakgewinnung sowie als Düngemittel wichtige Calciumcyanamid.



und



Fig. 95



Calciumcarbidofen einfachster Form

Auch kann man nach Neumann, Fröhlich, v. Kugelgen das Calciumcarbid verwenden, um Metalloxyde, insbesondere auch Metallchloride zu reduzieren. So lassen sich z. B. Gemische mit Kupferoxyd und Kupferchlorid bzw. Eisenoxyd und Eisenchlorid schon mit einem Zündholz zur heftigsten Entflammung bringen, wobei Kupfer oder Eisen ausschmelzen.

Reines Calcium ist erst durch die Arbeiten von Borchers sowie Ruff und Plato leichter zugänglich geworden. Als Anode dient ein Kohletiegel, als Kathode ein Eisendraht. Der Elektrolyt besteht aus dem bei 660° schmelzenden Gemisch von 100 Tln. Calciumchlorid und 16,5 Tln. Calciumfluorid. Die Badspannung beträgt etwa 20 Volt und der Energieaufwand für 1 kg Metall 36 Kilowattstunden. Bei hoher Stromdichte an der Kathode scheidet sich das Calcium an dieser ab und wird mit dieser nach Maßgabe der Ausscheidung herausgehoben, so daß die Stromdichte an der Kathode während der Elektrolyse langsam zunimmt. Das Calcium kommt in länglichen, ungleichmäßig dicken (etwa 20 bis 30 cm) Stücken in den Handel. Das von der oberflächlichen Kruste durch Abdrehen befreite Metall ist silberweiß, hart und sehr zähe, so daß es zu Platten und Stäben geformt werden kann. Wasser wird zwar schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, aber weil das entstehende Calciumhydroxyd schwer löslich ist, schreitet die Reaktion zunächst nur mäßig schnell vorwärts und wird sehr lebhaft erst auf Zusatz von verdünnter Salzsäure. Fast alle Oxyde werden vom Calcium reduziert; Kupferoxyd oder Eisenoxyd, mit fein verteiltem Calcium gemischt, können schon durch starken Schlag zur explosionsartigen Umsetzung gebracht werden. An der Luft verbrennen Calciumspäne in einer Flamme mit heller Lichtentwicklung.

Bei hohen Temperaturen ist Calcium chemisch wirksamer als Natrium, so daß aus schmelzendem Natriumchlorid durch Calciummetall bei 800° metallisches Natrium ausgetrieben wird. Umgekehrt kann man aus Calciumchlorid mit Natrium kein Calcium abscheiden. Die Bildungswärme des Calciumoxyds aus den Elementen beträgt 145 Cal. für 1 Mol.

Legierungen von Calcium mit Blei dienen neuerdings als Ersatz für das antimonhaltige Hartblei für Lagermetalle.

Im trockenen Stickstoffstrom auf 500° erhitzt, bildet das Calcium unter Erglügen das Nitrid Ca_3N_2 , das sich ganz analog wie das Magnesiumnitrid mit Wasser umsetzt: $\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6\text{H}_2\text{O} = 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_3$.

Mit Ammoniakgas verbindet sich das Calcium bei 15° unter lebhafter Wärmeentwicklung zu dem Calciumammonium, $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$, das wie Gold glänzt, den elektrischen Strom metallisch leitet, sich an der Luft entzündet und bei Luftabschluß bald in Calciumamid, $\text{Ca}(\text{NH}_2)_2$, übergeht.

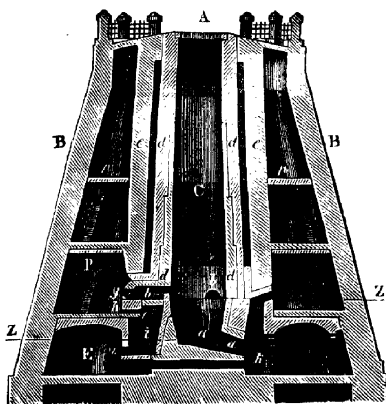
Calciumphosphid, Ca_3P_2 , entsteht, allerdings nicht in reiner Form, beim Glühen von Kalk in Phosphordampf neben Calciumphosphat oder durch Reduktion von Calciumphosphat mit Kohle im elektrischen Ofen als kristallines, rotbraunes Pulver, das mit Wasser das selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgemisch entwickelt (siehe bei Phosphorwasserstoff).

Die merkwürdigste Eigenschaft des metallischen Calciums ist seine Fähigkeit, im trockenen Wasserstoffstrom auf 400 bis 500° erhitzt,

unter heller Feuererscheinung das Hydrid CaH_2 zu bilden. Dieses kommt als weiße, kristalline Masse in den Handel, die mit Oxyden oder Sulfaten gemischt beim Entzünden äußerst heftig reduzierend wirkt und mit Wasser nach: $\text{CaH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}_2$ auf 42 g Hydrid $2 \times 22,4$ Liter Wasserstoffgas (von 0° und 760 mm) entwickelt. Wo der ziemlich hohe Preis nicht wesentlich in Betracht kommt, kann das Calciumhydrid zum Füllen von kleineren Luftballons Verwendung finden, weshalb die Darstellung in Frankreich schon vor dem Kriege von der Militärverwaltung gefördert wurde.

Calciumoxyd, CaO , gebrannter Kalk, wird in großem Maße aus kohlen saurem Kalk, Kalkstein, Marmor, Muschelkalk durch Erhitzen auf hohe Temperatur, Brennen, im Kalkofen dargestellt.

Fig. 96.



Rüdersdorfer Kalkofen.

Der Rüdersdorfer Kalkofen (Fig. 96) besteht aus dem nach oben zu etwas verjüngten Schacht *C*, der mit feuerfesten Steinen ausgelegt und von der Ummauerung *e* durch einen mit Asche gefüllten Raum *d—e* getrennt ist, um den Wärmeverlust zu vermindern und die Ausdehnung der inneren Schachtmauer bei dem Brennen zu ermöglichen. In der Höhe der größten Breite des Schachtes liegen drei Feuerungen *b*, aus denen die Flamme von Braunkohlen oder langflammigen Steinkohlen durch den Schacht nach oben zieht.

Die Öffnungen *a* dienen zum Abziehen der fertig gebrannten Kalkstücke; durch *a* wird der Staub entfernt. Der sechsseitig gebaute Ofen hat eine Schachthöhe von 14 m; durch die obere Schachttöffnung *A* wird der Kalkstein nachgefüllt; die den Ofen umgebenden Räume *P, p* dienen zum Aufbewahren und Trocknen der Rohstoffe.

Der Vorgang im Kalkofen beruht auf der Dissoziation des Carbonats nach der Gleichung:



wobei für jede Temperatur eine bestimmte Dissoziationsspannung des Kohlendioxyds existiert, oberhalb deren umgekehrt aus Calciumoxyd und Kohlendioxyd wieder kohlensaurer Kalk zurückgebildet wird.

Bei 908° erreicht diese Spannung den Druck von 760 mm, bei 885° von 730 mm.

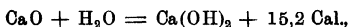
Im geschlossenen Gefäß kann die Dissoziation nicht vollständig sein, andererseits wird sie durch mechanische Fortführung des Kohlendioxyds beschleunigt zu Ende geführt. Hierzu werden die Kalköfen stets so eingerichtet, daß starke Zugluft das Kohlendioxyd wegnimmt. Zudem wird der Kalk angefeuchtet, um durch den Wasserdampf das Kohlendioxyd schneller zu vertreiben. Mischt man den Kalksteinen Kohle zu, so wirkt diese auf das Kohlendioxyd reduzierend: $\text{C} + \text{CO}_2 = 2\text{CO}$, und dadurch wird gleichfalls die Dissoziation begünstigt.

Reines, durch Brennen von Marmor dargestelltes Calciumoxyd ist weiß, amorph und porös, vom spez. Gew. 3,2 bis 3,3. Es schmilzt im Lichtbogen gegen 3000° und erstarrt beim Erkalten zu regulär kristallinen Stücken vom spez. Gew. 3,4.

Im Knallgasgebläse strahlt Kalk blendend weißes Licht aus, wovon man im Drummondschen Kalklicht Gebrauch macht.

Enthält hierbei der Kalk oder der Wasserstoff Spuren von Antimon, so tritt himmelblaue, bei Spuren von Wismut kornblumenblaue Lumineszenz hervor (J. Donau).

Mit Wasser vereinigt sich der bei sehr hohen Temperaturen gebrannte kristalline Kalk nur langsam, während der im Kalkofen bei Rotglut erzielte poröse Kalk sofort Wasser einsaugt, wobei die Luft aus den Poren mit hörbarem Zischen entweicht. Dann erfolgt die Vereinigung mit dem Wasser, die Hydratisierung, nach:



wobei sich die Masse so stark erhitzt (bis etwa 450°), daß unter starker Dampfentwicklung ein staubiges Pulver entsteht und Schießbaumwolle, auch Schwefel entzündet werden. In der Praxis gibt man beim Löschen des gebrannten Kalkes so viel Wasser zu, daß ein steifer Kalkbrei entsteht, der bei reineren Sorten Kalk eine speckige Beschaffenheit zeigt und deshalb Fettkalk genannt wird, zum Unterschied von dem mehr pulverig schlammigen, weniger reinen Magerkalk.

Wird ein mit wenig Wasser zum griesig-sandigen Pulver gelöschter („verbrannter“) Kalk nachträglich mit mehr Wasser angerührt, so erlangt er auch bei reinsten Sorten kein Bindevermögen mehr, und ein mit zuviel Wasser gelöschter („ersäufte“) Kalk bildet auch keinen „speckigen“ Brei, weil dieser das Hydroxyd in wenigstens teilweise kolloidem Zustand enthalten muß (V. Kohlschütter).

Der Kalkbrei besteht aus einer innigen Mischung eines Hydrogels von der Zusammensetzung $\text{Ca(OH)}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mit einem Hydrosol von 1,27 g CaO

auf 1 Liter im Betrag von 36 Proz. des Löschbreies. Kalkmilch ist ein zwischen Emulsion und Suspension schwankendes Löschgebilde (B. Kosmann).

Im Gemenge mit Sand dient der Kalkbrei seit alten Zeiten als Luftmörtel, weil er in den Fugen der Bausteine erhartet, indem zunächst das überschüssige Wasser austritt (Abbinden des Mortels), meist begünstigt durch die poröse Beschaffenheit der Ziegelsteine, und weil dann ganz allmählich die Kohlensäure der Luft das Calciumhydroxyd in Calciumcarbonat verwandelt, das als kristalline Masse die Bausteine und eingemengten Sandkörner verkittet. Dieses Erhärten des Luftmörtels schreitet von außen nach innen vor und dauert bei dickem Mauerwerk jahrhundertlang, woraus sich die auffallende Festigkeit alter Bauten erklärt.

Vom Luftkalk und Luftmortel sind zu unterscheiden die Wasserkalke und hydraulischen Mortel oder Zemente, die sich mit Wasser meist weit weniger lebhaft vereinigen als der Luftkalk, aber im Gegensatz zu diesem unter Wasser nach einiger Zeit erhartend.

Wasserkalke, hydraulische Mortel und Zemente entstehen beim Brennen von tonhaltigem Kalk, wobei die Kieselsäure und die Tonerde des Tons in Calciumsilikate und Calciumaluminat übergehen. Hierzu gehören die Romanzemente, die Puzzuolane und die Portlandzemente.

1. Die Romanzemente werden aus tonreichem Mergel von 50 bis 70 Proz. kohlenstoffreichem Kalk und ungefähr 25 Proz. Ton durch Brennen bei etwa 1200° unterhalb der Sinterungsgrenze dargestellt. Sie enthalten neben Calciumaluminat und -silikat auch freies Calciumoxyd und werden deshalb nach dem Pulvern vom Wasser ziemlich schnell hydratisiert.

2. Die Puzzuolane wurden von den alten Römern zu Hafenbauten benutzt und stammen aus Puzzuoli am Meerbusen von Bajae, wo vulkanische Massen dem Kalk sich beimengten.

Ihnen nahe stehen die Trasse aus der Eifel und die Santorinerde von den griechischen Inseln Santorin und Therasia, sowie die Hochofenschlacken, die mit Kalk zusammen langsam hydratisierende Wassermortel liefern.

3. Portlandzemente enthalten nicht weniger als 1,7 Tle Kalk auf 1 Tl. Kieselsäure, Tonerde, Eisenoxyd und werden aus einem innigen Gemenge von Kalk und tonhaltigen Stoffen bei etwa 1400° bis zum Sintern gebrannt, so daß steinharte Klinker entstehen, die bei den besten Portlandzementen annähernd folgende Zusammensetzung besitzen: SiO_2 15 bis 20 Proz., Al_2O_3 3 bis 8 Proz., Fe_2O_3 3 bis 6 Proz., CaO 58 bis 64 Proz., MgO 0 bis 4 Proz., K_2O 0 bis 2 Proz., SO_3 0 bis 2 Proz.

Die wesentlichsten Verbindungen im Portlandzementklinker sind:
 $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$.

Die Klinker werden staubfein gepulvert und dann meist mit Sand gemischt und mit Wasser zum dicken Brei angerührt. Je nach der besonderen Beschaffenheit des Zements bindet dieser das Wasser verschieden schnell und erhärtet dann in Tagen bis Wochen. Das zuerst eintretende Abbinden beruht auf der Kristallisation von hydratischen Calciumsilikatnadeln und Calciumaluminattafeln. Erst wenn diese verhältnismäßig rasch erfolgenden Kristallisationsvorgänge abgeschlossen sind, scheidet sich eine aus Calciumsilikat bestehende Gelmasse aus. Der Erhärtungsvorgang beruht auf der Abscheidung dieser Gelmasse, welche die Kristalle verkittet und den Mörtel erst wasserunlöslich macht.

Außer zu bautechnischen Zwecken dient der gelöschte Kalk oder Ätzkalk wegen seiner ausgeprägten Basennatur überall da, wo große Mengen Säuren gebunden werden müssen, wie zum Neutralisieren von Abfallsäuren, zum Entwickeln von Ammoniak aus seinen Salzen und zur Herstellung von Calciumbisulfitlösungen für die Zellstoffindustrie (siehe unter schweflige Säure), zur Bindung von Chlor zu Chlorkalk.

Die kaustifizierende Wirkung von gelöschtem Kalk auf Soda und Pottaschelösungen ist schon den alten Chemikern bekannt gewesen und für die Seifenbereitung nutzbar gemacht worden (siehe bei Ätzkali und Ätznatron).

Wegen der ätzenden Eigenschaften dient der Kalk zum Ubarmachen des Bodens sowie zur Zerstörung organischer Stoffe, um die Fäulnis zu verhindern und einen hygienisch weniger gefährlichen Vermoderungsprozeß herbeizuführen. So beseitigte man in Paris 1793 bis 1794 die Opfer der Guillotine, indem man sie in Gruben mit gebranntem Kalk verscharfte.

Gebrannter, nicht gelöschter Kalk dient zum Austrocknen von Kellern, Gräften usw., weil er den Wasserdampf der Luft sowie die Kohlensäure bindet.

Das Calciumhydroxyd, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, vom spez. Gew. 2,237 für die hexagonal kristallisierte Form, hält zwar das gebundene Wasser entsprechend seiner hohen Hydratisierungswärme von 15,2 Cal. (siehe vorhin) fester als das Magnesiumhydroxyd, erreicht aber lange nicht die Beständigkeit der Alkalihydroxyde. Der Dissoziationsdruck bei der Umsetzung $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightleftharpoons \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ ist für $350^\circ = 100 \text{ mm}$, für $450^\circ = 760 \text{ mm}$; d. h. bei 450° gibt $\text{Ca}(\text{OH})_2$ Wasserdampf von Atmosphärendruck ab.

In Wasser löst sich das kristallisierte Calciumhydroxyd nur wenig auf: bei 18° 1 Tl. in 780 Tln. Wasser, bei 54° 1 Tl. in 972 Tln. Wasser, bei 100° 1 Tl. in 1280 Tln. Wasser, doch reagiert das Kalkwasser stark alkalisch und gibt mit Kohlendioxyd eine deutliche Fällung von Calciumcarbonat, weshalb man in der Physiologie das Kalkwasser gebraucht, um die Kohlensäure in der ausgeatmeten Luft nachzuweisen. Wegen der geringen Löslichkeit verwendet man bei chemischen Umsetzungen nicht das Kalkwasser, sondern die Aufschlämmung von Calciumhydroxyd im Wasser, die Kalkmilch.

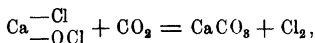
Zum Nachweis der Calciumverbindungen dient die rotgelbe Färbung der Bunsenflamme, die, zumal bei flüchtigen Salzen, wie z. B. dem Chlorid, sehr stark auftritt (siehe die Spektraltafel). Als Fällungsreagens dient Ammoniumcarbonat oder noch besser Ammoniumoxalat, weil Calciumcarbonat und besonders Calciumoxalat fast unlöslich in Wasser sind. Calciumoxalat wird auch durch Ammoniumsalze, wie Salmiak, und auch durch freie Essigsäure nicht gelöst.

Calciumchlorid, CaCl_2 , Chlorcalcium, entsteht in großen Mengen bei der Wiedergewinnung von Ammoniak aus den Filtraten des Solvay-Prozesses und wird nach dem Eindampfen und Entwässern als poröses, granuliertes Chlorcalcium oder als durchscheinend geschmolzene Masse wegen seiner hygroskopischen Eigenschaften als Trockenmittel für Gase sowie für organische Flüssigkeiten, wie Benzol, gebraucht. Es ist in Alkoholen und besonders in Wasser unter deutlicher Erwärmung leicht löslich. Das Hydrat $\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert aus der wässrigen Lösung in hexagonalen Säulen, löst sich in Wasser wie auch in Eis unter starker Abkühlung und dient deshalb mit Schnee oder Eis gemischt als Kältemittel.

Chlorkalk, *Calcaria chlorata*, wird seit 1799 nach dem Verfahren von Tennant dargestellt durch Sättigen von geloschtem Kalk mit nicht zu konzentriertem Chlorgas, beispielsweise mit dem verdünnten Chlor aus dem Deacon-Prozeß, in hölzernen oder steinernen, mit Blei oder Asphalt ausgekleideten Kammern, neuerdings in eisernen Apparaten und ist die billigste sowie für viele Zwecke handlichste Form, in der das Chlor in den Handel gebracht wird. So werden in Deutschland jährlich mehr als 20 000 t Chlor in Chlorkalk übergeführt.

Nach der Formel von Odling und Lunge ist der Chlorkalk $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{—Cl} \\ \text{—OCl} \end{smallmatrix}$ eine intramolekulare Verbindung von Calciumchlorid, CaCl_2 , und Calciumhypochlorit, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, die bei längerem Behandeln mit Wasser sich in Form dieser Einzelsalze auflöst, in festem Zustande aber gewisse Eigentümlichkeiten zeigt, die sie von einem bloßen Gemisch beider Salze unterscheiden. Zudem enthält der Chlorkalk stets noch mehrere Prozente unveränderten Atzkalk und etwas Wasser.

An der Luft ist der Chlorkalk im Gegensatz zu Calciumchlorid zunächst nicht zerfließlich, auch gibt er an Alkohol anfangs kein Calciumchlorid ab. Beim Erwärmen mit mäßig verdünntem Alkohol liefert der Chlorkalk Chloroform, CHCl_3 . Kohlensäure entwickelt neben untergeordneten Mengen von unterchloriger Säure hauptsächlich freies Chlor



und hierauf beruht seine Anwendung im großen als Bleichmittel für Baumwolle, Leinen, Papier, Lumpen u. dgl., sowie zum Atzdruck, um auf gleichmäßig gefärbten Stoffen durch Zerstörung des Farbstoffs weiße Muster zu erzeugen.

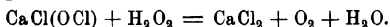
Daß für die bleichende Wirkung von Chlorkalk, wie auch für die der Hypochlorite der Alkalien das Hinzutreten einer Säure erforderlich ist, kann man erkennen, wenn man rotes Lackmuspapier in eine wässrige Aufschlammung von Chlorkalk teilweise eintaucht. Zunächst färbt sich das rote Papier blau infolge der alkalischen Reaktion des beigemenigten Calciumhydroxyds. Bringt man das Papier an die Luft, so zeigt sich an der oberen Grenze der benetzten Fläche eine weiße Zone, weil hier infolge der geringen Flüssigkeitsmenge die Kohlensäure der Luft zunächst wirksam wird, dann schreitet von da aus allmählich die Entfärbung auf die ganze befeuchtete Fläche weiter. Haucht man auf das Papier, so bewirkt die höhere Konzentration der ausgeatmeten Luft an Kohlensäure schnellere Entfärbung als die nur 0,04 Proz. CO_2 enthaltende atmosphärische Luft.

Leitet man in einen Glaskolben zu festem Chlorkalk Kohlensäure, so zeigt sich bald die bekannte gelblichgrüne Farbe des freien Chlors.

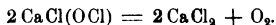
Außer zum Bleichen dient der Chlorkalk auch zum Desinfizieren von Viehställen, sowie zur Beseitigung des üblen Geruches von Aborten oder von faulenden Kadavern und neuerdings zum Sterilisieren von Trinkwasser. Für 1 Liter Wasser genügt 15 Minuten lange Behandlung mit 0,015 g Calciumhypochlorit und 0,08 g Natriumchlorid.

Läßt man Salzsäure zu Chlorkalk fließen, so wird alles Chlor frei gemacht, und man kann weiterhin nach Einwirkung auf Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod mittels Thiosulfatlösung titrieren. In dieser Weise wird der Chlorkalk nach dem daraus zu gewinnenden Chlor bewertet. Gute Handelssorten zeigen einen Gehalt von 30 bis 35 Proz. wirksamem Chlor.

Im Laboratorium stellt man bisweilen einen regulierbaren Chlorstrom in der Weise her, daß man in einem Kippchen Apparat auf Stücke von gepreßtem Chlorkalk Salzsäure wirken läßt. Außerdem dient ein Gemisch von Chlorkalk und Ammoniak öfters zur Entwicklung von Stickstoff, sowie ein Gemisch von Chlorkalk und Wasserstoffperoxyd zur Darstellung von freiem Sauerstoff:



Der Chlorkalk kann gemäß der Formel $\text{CaCl}(\text{OCl})$, die ihn als unfertiges Calciumchlorid erscheinen läßt, unter Sauerstoffentwicklung in dieses übergehen, zumal im Sonnenlicht, weshalb man den Chlorkalk in dunklen Flaschen aufbewahrt. Besonders schnell verläuft dieser Prozeß in Gegenwart von höheren Oxyden des Nickels, Kobalts, Mangans. Befeuchtet man z. B. Chlorkalk mit einer verdünnten Kobaltnitratlösung, so fällt zunächst schwarzes Kobaltioxyd aus, dann beginnt die Masse unter Aufschäumen Sauerstoff zu entwickeln nach:



Als noch chlorreicheres Präparat bringen neuerdings die elektrochemischen Werke Griesheim Calciumhypochlorit, $\text{Ca}(\text{OCl})_2$, in den Handel, das aus dem kristallisierten Calciumhypochlorit $\text{Ca}(\text{OCl})_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$ durch Entwässern im Vakuum gewonnen wird und mit Salzsäure nach $\text{Ca}(\text{OCl})_2$

$+ 4\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + 2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ über 80 Proz. seines Gewichtes an wirksamem Chlor abgibt. Trocken aufbewahrt ist dieses Präparat noch beständiger als Chlorkalk.

Calciumfluorid, CaF_2 , kommt, wie beim Fluor schon besprochen worden ist, als Flußspat in großen, regularen Kristallen vor, die, je nach der Art der Beimengungen, gelb, grün, blau, violett gefärbt sein können und als Ausgangsmaterial für die Flußsaure dienen, sowie als Flußmittel bei der Verhüttung von Erzen und als Zusatz (meist 5 Proz.) zu den Kohlen für Bogenlampen, weil diese hierdurch ein angenehm rotgelbes Licht aussenden (Bremerlicht).

Im Gegensatz zu dem zerfließlichen Calciumchlorid ist das Calciumfluorid in Wasser fast unlöslich und fällt auf Zusatz von Fluorammonium zu Calciumchloridlösungen zunächst als voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Abdampfen pulverig wird (Wagungsform für Fluor). Durch Wasserdampf bei hohen Temperaturen wird CaF_2 gleich dem CaCl_2 hydrolytisch gespalten.

Calciumsulfat, CaSO_4 , findet sich als Anhydrit in rhombischen Kristallen oder dichten Stücken den Steinsalzlagerstätten beigemengt und bleibt nach der Auslaugung durch eindringende Wasser als Anhydritlager zurück. Indem diese allmählich mit dem Wasser in Gips, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, übergehen und sich dabei ausdehnen, werden große Kräfte entwickelt, die oftmals zu bedeutenden geologischen Verschiebungen und Verwerfungen führen.

Der Gips, $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet große, monokline Kristalle, die oftmals schwalbenschwanzartige Zwillingsbildung zeigen und sich zu äußerst dünnen Platten spalten lassen (Marienglas), oder faserige Aggregate (Fasergips) und dichte, kornige Massen als Alabaster bzw. Gipsstein.

Große Mengen Gips entstehen beim Neutralisieren der Sulfurierungsfüssigkeiten in der Farbentechnik, sowie aus den Calciumbisulfidlösungen der Zellstoffindustrie durch nachträgliche Oxydation.

In Wasser ist der Gips schwer löslich, nämlich bei 18° 1 Tl in 380 Tln. Wasser.

Die Löslichkeit des Gipses wird gemäß dem bei Natriumchlorid Mitgeteilten verringert durch die Gegenwart von gleichionigen Salzen, also von allen Calciumsalzen und den Sulfaten mit Ausnahme von Ammoniumsulfat, das besonders bei größerer Konzentration den Gips zum Unterschied vom Strontium- und Bariumsulfat leicht auflöst unter Bildung eines Doppelsalzes $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Auch die Chloride von Natrium, Kalium, Ammonium, sowie besonders Ammoniumacetat erhöhen die Löslichkeit mit steigender Konzentration in zunehmendem Maße.

Gips dient in großen Mengen zur Herstellung von Gipsabgüssen, Stuckarbeiten, Gipsdielen und leichten Wänden, als Überzug auf Leinwandgeweben, Drahtnetzen u. dgl., sowie zu Gipsverbanden in der Chirurgie. Hierzu wird der Gips gebrannt und gepulvert, dann mit Wasser zu

Gipsbrei angerührt, der nach einiger Zeit erhärtet. Dabei unterscheidet man nach der Brenntemperatur und Verwendungsart zwei Sorten, nämlich den Stuckgips und den Estrichgips.

Zur Herstellung von Stuckgips wird der Gips bei 130 bis 160° teilweise entwässert, wobei zunächst das Hemihydrat $2\text{CaSO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ in seidenglänzenden, feinen Nadeln entsteht, das von 125° an langsam und bei 200° rasch in löslichen Anhydrit, CaSO_4 , übergeht. Dieser bildet mit Wasser sofort das Halbhydrat zurück, und aus diesem entsteht weiterhin wieder der Gips als schwerst lösliche dieser Phasen in Kristallen, die vielfach ineinander wachsen und so den Zusammenhalt der erhärteten Masse bewirken.

Erhitzt man beim Brennen den Gips längere Zeit über 200°, so wird er totgebrannt, weil dabei das Hemihydrat und der lösliche Anhydrit in schwerlöslichen Anhydrit übergehen, der gleich dem natürlichen Anhydrit mit Wasser sich nur sehr langsam umsetzt.

Wird aber der letztere äußerst fein gemahlen bis zu etwa 0,008 mm Korngröße, so bindet er, namentlich in Gegenwart von etwas Atzkalk, unter Wasser gut ab (Leukolith).

Estrichgips entsteht beim Erhitzen oberhalb 900° bis zur Sinterung, wobei teilweise SO_3 entweicht und CaO entsteht, das mit Wasser sich zu Calciumhydroxyd verbindet, so daß daneben lockerer, sehr feinpulveriger Anhydrit hinterbleibt, der wegen der feinen Verteilung mit Wasser sehr feine, fest zusammenhängende Gipsmassen für Fußbodenbelag liefert.

In der Struktur unterscheiden sich Stuckgips und Estrichgips dadurch, daß ersterer die glänzenden Fasern des Halbhydrats aufweist, während letzterer in einer glasähnlich durchscheinenden Grundmasse (feste Lösung von CaO in CaSO_4) Körnchen und Stäbchen zeigt, die aus einer besonderen Modifikation von CaSO_4 bestehen.

Hartmarmor wird aus gebrannten Gipsblöcken durch Tränken mit Kaliumsulfatlösung und darauffolgende Oxydation an der Luft erhalten, wobei ein Doppelsulfat $\text{CaSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 + 1\text{H}_2\text{O}$ entsteht, das in den Kalisalzlagern als Syngenit vorkommt.

Außerdem findet der Gips unter der Bezeichnung Annalin Verwendung in der Papierindustrie als Zusatz zur Cellulosemasse, um dieser eine glatte, zum Schreiben geeignete Oberfläche zu erteilen.

Auch als Düngemittel dient der Gips, einerseits, um dem Boden Calcium und Schwefelsäure zuzuführen, andererseits, um das im Ackerboden aus dem Stallmist entstehende flüchtige Ammoniumcarbonat durch doppelte Umsetzung zu binden nach:



Von dieser Reaktion macht man auch Gebrauch zur Darstellung von Ammoniumsulfat aus dem künstlichen Ammoniak.

Calciumsulfid, $\text{CaSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser kaum löslich, wohl aber in schwefliger Säure als Calciumbisulfid, $\text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$, dessen konzentrierte wässrige Lösung zum Befreien der Holzcellulose von den inkrustierenden Ligninstoffen dient (siehe bei schwefliger Säure).

Calciumsulfid, Schwefelcalcium, CaS , entsteht beim Gluhen von schwefelsaurem Kalk mit Kohle nach: $\text{CaSO}_4 + 2\text{C} = \text{CaS} + 2\text{CO}_2$, und bleibt beim Auslaugen der Leblanc-Sodaschmelze als zunächst unlösliche Masse zurück. Bei längerer Einwirkung von Wasser geht nach Zersetzung in Ca(OH)_2 und Ca(SH)_2 letzteres in Lösung, das mit Kohlensäure oder beim Kochen mit Magnesiumchloridlösung unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird (siehe bei Schwefelgewinnung).

Als Grunkalk dient Calciumsulfid (durch etwas Schwefeleisen grünlich gefärbt) in der Gerberei, weil das daraus mit Wasser entstehende Calciumsulfhydrat, Ca(SH)_2 , die Eigenschaft hat, die Haare unter Aufquellen zu erweichen, so daß sie mit einem stumpfen Holzschaber von der Haut abgelöst werden können. Im Verein mit Schwefelarsen dient das Calciumsulfhydrat als salbenartiges Rhusma bei den Orientalen, um Bart- und Kopfhare ohne Rasiermesser zu entfernen.

Ein erheblicher Teil der im wesentlichen aus CaS bestehenden Sodarückstände dient zur Herstellung von Natriumthiosulfat. Man laßt hierzu diese Massen durch Lagern an der Luft in CaS_2O_8 übergehen und setzt dieses mit Na_2SO_4 um.

Leuchtmassen. Die Sulfide von Calcium, Strontium, Barium, Zink, sowie von Magnesium und den Alkalimetallen (E. Tiede) erlangen, meist im Gemisch mit den betreffenden Oxyden und Polysulfiden durch Zusatz von etwas Alkalichlorid und Spuren von Mangan, Kupfer oder Wismut die Fähigkeit, nach vorhergegangener Belichtung im Dunkeln längere Zeit weiter zu leuchten. Erdalkaliphosphore, Lumino-phore, Leuchtsteine. Solche wurden im Jahre 1602 von dem Schuster Vincentius Casciorolus in Bologna entdeckt und aus einem Gemisch von gepulvertem Schwerspat (Bariumsulfat) mit Mehl durch Gluhen dargestellt.

Neuere Forschungen von Lenard, sowie von L. Vanino und P. Waentig haben ergeben, daß durch die beigemengten Alkalisalze die Sinterung und damit die mikrokristalline Beschaffenheit dieser Mischungen bewirkt wird, während die Sulfide der erwähnten Schwermetalle in dem Zustand fester Lösungen in die Grundmasse eintreten. Da diese Lösungsfähigkeit sehr beschränkt ist und ein Überschuß an den Schwermetallsulfiden durch dunkle Färbung das Licht innerhalb der Massen erstickt, dürfen insbesondere das schwarze Kupfer- und Wismutsulfid nur in Spuren zugegen sein, nämlich etwa 1:10 000 der Gesamtmasse.

Wahrscheinlich bewirkt die Belichtung eine Abspaltung von Elektronen aus dem in fester Lösung befindlichen Schwermetallsulfid, die nachher unter Lichtentwicklung zurückgeht, wobei die hohe Viskosität des Lösungsmittels, nämlich der Erdalkalisulfidmasse, die Wiedervereinigung verzögert, so daß die Lichtentwicklung nicht wie bei der Kristallisation von Arsenik aus Salzsäure oder beim Fallen von Natriumchlorid mit rauchender Salzsäure augenblicklich erfolgt, sondern sich auf einen Zeitraum von mehreren Stunden verteilt. Für die Annahme freier Elektronen in der belichteten Masse spricht vor allem die Steigerung der elektrischen Leitfähigkeit im erregenden Licht.

Von den Strahlen des Tageslichtes wirken hauptsächlich die stärker brechbaren blauen und violetten erregend, während die roten und ultraroten die Lichtaussendung beschleunigen und damit das Nachleuchten abkurzen.

Noch wirksamer als Tageslicht oder Auerlicht sind Magnesiumlicht und besonders das Licht einer Quecksilberdampf Lampe wegen ihres Reichthumes an violetten und ultravioletten Strahlen. Durch Erwärmen wird der Leuchteffekt erhöht, aber in der Dauer abgekürzt; besonders schön zeigt sich das Aufleuchten beim Einwerfen der belichteten Massen in heiße Flüssigkeiten oder in konzentrierte Schwefelsäure. Hierbei erstrahlen unter lebhafter Reaktion und Zersetzung die Kalkphosphore in azurblauem Lichte, die Strontiumphosphore senden prachtvoll smaragdgrünes Licht aus, das Bariumrubidiumpräparat ein orangegelbes.

Man gebraucht diese Phosphore im Öl- oder Lackfirnisanstrich, um größere Flächen, wie Mauern, Zeltwände, Schilder, im Dunkeln sichtbar zu machen. Sehr wirksame Präparate stellt die Firma Leppin & Masche in Berlin dar.

Zur Darstellung solcher Leuchtmassen erhitzt man nach L. Vanino die unten angegebenen Mischungen in einem feuerfesten Tontiegel $\frac{3}{4}$ Stunden lang in einem Böttcher-Ofen auf etwa 800°.

Für violettes Leuchten: 20 g CaO, feinst gepulvert, mit 6 g Stängenschwefel, 2 g Stärke, 0,5 g Natriumsulfat und 0,5 g Kaliumsulfat innigst gemischt. Dann verreibt man das Pulver mit 2 ccm Wismutnitratlösung (0,5:100 Alkohol und etwas konzentrierte Salzsäure) und 0,5 ccm Thalliosulfatlösung (0,5:100 Wasser).

Für tiefblaues Leuchten: 20 g CaO, 20 g Ba(OH)₂, 6 g Schwefel, 1 g K₂SO₄, 1 g Na₂SO₄, 2 g Li₂CO₃, 2 g Stärke, 2 ccm Wismutnitratlösung (Lösung wie vorhin), 2 ccm Rubidiumnitratlösung (1:100 Wasser).

Für hellgrünes Leuchten: 40 g SrCO₃, 6 g S, 1 g Li₂CO₃, 1 g As₂S₃, 2 ccm Thallionitratlösung (0,5:100 Wasser).

Für gelbes Leuchten: 100 g SrCO₃, 100 g S, 0,5 g KCl, 0,5 g NaCl, 0,4 g MnCl₂.

Für tieforangerotes Leuchten: 40 g BaCO₃, 6 g S, 1 g Li₂CO₃, 0,47 g Rb₂CO₃.

Calciumpolysulfide, wie CaS₆, sind neben Calciumthiosulfat in der durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel dargestellten, tieforangeroten Flüssigkeit enthalten. Beim Ansäuern entsteht die als Schwefelmilch, lac sulfuris, medizinisch verwendbare Suspension von feinst vertheiltem amorphem Schwefel in Wasser.

Calciumcarbonat, CaCO₃, findet sich, wie eingangs erwähnt wurde, in der Natur außerordentlich verbreitet als derber Kalkstein, feinkristalliner Marmor, lockerer Kalksinter oder in der Struktur der Gehäuse von Meeresorganismen als Kreide, sowie in Form von Muschelschalen als Muschelkalk. In schönen Kristallen tritt das Calciumcarbonat auf als hexagonal rhomboedrischer Kalkspat, dessen reinste Varietät, der isländische Doppelspat, wegen der Doppelbrechung des Lichtes zur Herstellung von Nicolschen Prismen für polarisiertes Licht dient. Als Absatz aus heißen Quellen erscheint das Calciumcarbonat in rhombischer Kristallform als Aragonit. Dieser ist im chemischen Sinne reaktionsfähiger als der Kalkspat, denn er färbt sich zum Unterschied von diesem als Pulver beim Erwärmen mit 5 proz. Kobaltnitratlösung alsbald rötlichlila. Das durch Fällen von löslichen Kalksalzen mit Ammoniumcarbonat bei gewöhnlicher Temperatur erhaltene Calciumcarbonat besteht aus kleinen Kalkspatkriställchen; in der Hitze, namentlich aus Calciumbicarbonatlösungen, fällt pulveriger Aragonit aus.

Calciumcarbonat ist in reinem Wasser sehr schwer löslich; für 1 Liter werden in Gramm gelöst: Kalkspat bei 25° 0,014, bei 50° 0,015, bei 100° 0,018, Aragonit bei 25° 0,015, bei 50° 0,016, bei 100° 0,019. Schon der geringe Gehalt der Luft an Kohlensäure genügt, um unter Bildung von Calciumbicarbonat, $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, die Löslichkeit von Kalkspat bei 25° auf das Dreifache zu erhöhen, und beim Sättigen mit Kohlensäure unter Atmosphärendruck werden 0,9 g, unter erhöhtem Druck bis zu 3 g Calciumcarbonat als Bicarbonat auf 1 Liter Wasser gelöst.

Solche Calciumbicarbonatlösungen scheiden an freier Luft durch Zerfall und Verflüchtigung der Kohlensäure:



unterhalb 25° Kalkspat, bei 100° Aragonit und bei 50° ein Gemenge von beiden als kristalline Krusten an den Gefäßwänden ab.

Die Bildung und der Zerfall von Calciumbicarbonat spielt in der Natur eine gewaltige Rolle bei der Wiederverfestigung lockeren Kalkschlammes oder zertrümmerter Kalksteine, Gerolle, Geschiebe, Schotter u dgl., indem die besonders in tieferen Erd- und Meeresschichten an Kohlensäure reicheren Wasser sich mit Calciumbicarbonat sättigen, das, als Kalkspat oder Aragonit auskristallisierend, die losen Teile zusammenwachsen läßt, während die bei der Zersetzung des Bicarbonats frei werdende Kohlensäure entweder entweicht oder von neuem lösend und wieder kristallisierend wirkt. Dasselbe Ziel, nämlich die Herstellung eines festen Verbandes zwischen losen Stücken, das der Mensch auf dem Umweg über das Brennen von Kalk, Löschen zu Kalkbrei und Erhärten des Mörtels an der Luft anstrebt, wird von der Natur zwar langsamer, aber weit vollständiger erreicht durch den Vorgang der Umkristallisation von kohlensaurem Kalk über das als Zwischenglied dienende Calciumbicarbonat hinweg mit Hilfe der in Wasser gelösten natürlichen Kohlensäure.

Weiterhin erzeugt die Abscheidung von Kalkspatkristallisationen aus den bicarbonathaltigen Wassern in Hohlräumen des Gesteins Drusen oder Tropfsteine, wie sie allenthalben im Kalkgebirge zu finden sind. Zudem bewirkt die Auflösung und Auswaschung von kohlensaurem Kalk durch kohlensäurehaltige Wässer die Bildung von Gängen und Höhlen sowie schließlich den Einbruch von Gebirgsmassen.

Dem Trinkwasser verleiht das Calciumbicarbonat den erfrischenden Geschmack, der das Quell- und Brunnenwasser vom destillierten Wasser unterscheidet.

Nachteilig wirkt das Calciumbicarbonat im Wasser, indem es im Verein mit Calciumsulfat und bisweilen auch mit Magnesiumchlorid und -sulfat diesem die als Härte bezeichneten Eigenschaften verleiht.

Die Härte des Wassers äußert sich in der Fällung von Seifenlösung als pulveriges Calciumstearat und -palmitat, so daß die Bildung eines weichen Seifenschlums so lange ausbleibt, bis durch größere Mengen Seife die Calciumsalze gefällt sind. Dieser Mehrverbrauch an Seife sowie die Bildung schmieriger Flecken durch den fettsauren Kalk machen hartes Wasser für Waschereien ungeeignet. Durch vorausgehendes Kochen wird zwar das Calciumbicarbonat zersetzt und damit ein Teil der Härte beseitigt (vorübergehende Härte), doch bleiben

Calciumsulfat und die vorerwähnten Magnesiumsalze gelöst und bewirken die bleibende Härte.

In Dampfkesseln gibt hartes Wasser den als Kesselstein bekannten Absatz von festhaftendem Calciumcarbonat, der Überhitzung und Durchbrennen der Kesselwände sowie eine verminderte Übertragung der äußeren Wärme auf das Wasser verursacht. Springt dann der Kesselstein an einer Stelle ab, so tritt das Wasser zu der glühenden Kesselwand und bewirkt infolge jähher Verdampfung Kesselexplosionen.

Die alten Römer gebrauchten zur Unterscheidung von hartem und weichem Wasser die Färbefähigkeit durch Rotwein. Entsprechend dem Gehalt an Erdalkalibicarbonat muß man einer gegebenen Menge Wasser steigende Mengen eines bestimmten Rotweins zugeben, bis bleibende gleichmäßige Färbung sich einstellt, weil die färbenden Önotannine durch das Bicarbonat gefällt werden (A. Trillat). Gegenwärtig dient zu dieser Unterscheidung das oben erwähnte Verhalten gegen Seifenlösung und zur quantitativen Bestimmung der Härte die chemische Analyse.

Als ein Härtegrad gilt die Menge von 10 mg CaO oder 7,19 mg MgO im Liter.

Zur Beseitigung der Härte fällt man das Calciumbicarbonat mit Ätzkalk oder vollständiger alle Calcium- und Magnesiumsalze mit Soda.

Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, ist äußerst leicht löslich in Wasser, auch in Alkohol und zerfließt an feuchter Luft. Sein Vorkommen als Mauersalpeter sowie die Herstellung von Kalksalpeter, Norgesalpeter, ist schon bei Salpetersäure und bei Kalisalpeter besprochen worden.

Calciumphosphat, tertiäres Salz, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, fällt aus löslichen Kalksalzen durch Natriumphosphat und Ammoniak als zuerst gequollener, dann allmählich pulverig werdender Niederschlag aus. In der Natur findet sich das Calciumphosphat mit Calciumfluorid verbunden als Apatit, für sich als Phosphorit und als wichtiger Bestandteil der Knochen, deren Asche 80 Proz. $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ und 20 Proz. CaCO_3 enthält. Auch im Guano kommt neben harnsauren Salzen Calciumphosphat in großen Mengen vor.

Um dieses in Wasser fast unlösliche Phosphat für Düngezwecke den Pflanzenwurzeln in leicht löslicher Form zu bieten, schließt man durch Zusatz von Schwefelsäure das gepulverte Rohmaterial auf, wobei neben Gips ein Gemenge von primärem Calciumphosphat, $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, und sekundärem Salz, CaHPO_4 , entsteht. Diese Präparate nennt man Superphosphat; bisweilen trennt man das primäre Phosphat teilweise vom Gips und bringt dieses als Doppelsuperphosphat in den Handel. In der Praxis bewertet man diese phosphathaltigen Düngemittel nach dem Grade der Löslichkeit in verdünnter Citronensäure, weil die aufsaugenden Wurzelhaare der Pflanzen ähnlich sauer reagieren.

Ein basisches Calciumphosphat, $\text{Ca}_4\text{P}_2\text{O}_7$, bildet die als Abfallprodukt der Eisenindustrie bekannte Thomasschlacke aus der basischen Ausfütterung der Bessemerbirne. Nach staubfeinem Zermahlen ist dieses Produkt ohne weiteres zur Düngung brauchbar (siehe unter Phosphorsäure und Eisen).

Calciumsilikate kommen in der Natur vor, desgleichen in der Hochofenschlacke, wie z. B. der Wollastonit, CaSiO_3 .

Glas.

Besondere Bedeutung haben die als Glas allbekannten Gemenge von Calciumsilikat mit Alkalisilikaten, deren Zusammensetzung für die besten Sorten sich der Formel $6\text{SiO}_2 \cdot (\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}) \cdot \text{CaO}$ nähert; doch ist Glas keine chemische Verbindung, sondern eine als Gemisch amorph erstarrte Flüssigkeit.

Die Kunst der Glasbereitung war schon den alten Agyptern und Phoniziern bekannt, sie verbreitete sich von da aus nach Rom, Byzanz und entwickelte sich vom 13. Jahrhundert an besonders in Venedig zu hoher Blüte. In Deutschland erfand man schon im 14. Jahrhundert die mit Zinnamalgalam belegten Spiegel; in Böhmen wurde Glas seit dem 15. Jahrhundert hergestellt. Dort finden sich auch in Ablagerungen langs der Moldau grüne, rundliche Glaskugeln mit rauher, narbiger Oberfläche, die als Moldawit oder böhmischer Chrysolith, auch Boutellenstein genannt, zeitweise zu Schmucksteinen geschliffen wurden. Man hielt diese früher für Beweise einer uralten Glasmacherkunst, faßt sie aber neuerdings auf als glasig erstarrte Meteoriten.

Jahrtausendlang diente das Glas nur zu Schmuckgegenständen oder zur Anfertigung von kleinen Salben- und Arzneiflaschen. Zwar kannte man Glasfenster in der römischen Kaiserzeit, und bunte Kirchenfenster traten schon im frühen Mittelalter auf, aber erst gegen Ausgang des Mittelalters versah man auch die Fenster von Wohnhäusern mit diesem für unsere heutigen Begriffe unentbehrlichen Schutz gegen Kalte und Nässe. Die Kunst, größere Fensterscheiben herzustellen, entwickelte sich erst vom 17. Jahrhundert an.

Die Materialien zur Glasbereitung sind zunächst Quarzsand, Pottasche, Soda oder Glaubersalz und Marmor, Kreide oder Kalkstein, die innig gemengt als Glassatz in Glashafen zur durchsichtigen Masse geschmolzen werden. Als Klarungsmittel diente früher das Umrühren mit grünem Holz, wobei die Dampfentwicklung die Masse durchmischte, sowie Zusatz von Arsenik, Braunstein oder Salpeter, die auch auf die gelbfarbenden Sulfide oxydierend wirken und das grünfarbende Eisenoxydul in helleres Eisenoxyd verwandeln.

Die wichtigsten Glassorten sind: Fensterglas und Gerateglas, aus Calciumnatriumsilikat bestehend; Spiegelglas, Kronglas und Kristallglas mit überwiegendem Kaliumgehalt an Stelle von Natrium; Flintglas ist ein Kalium-Bleisilikatgemisch (neuerdings meist mit Borsäurezusatz), das wegen des hohen spezifischen Gewichts der Bleiverbindung das Licht starker bricht als die kalkhaltigen Gläser; Thalliumflintglas enthält zu demselben Zwecke an Stelle des Alkalis das spezifisch schwere Thalliumoxyd; Straß besteht aus einem Silikat- und Boratgemisch von Blei, Kalium und Natrium und eignet sich wegen seines Glanzes und seiner guten Schleifbarkeit zur Herstellung von Edelsteinimitationen; Email ist ein leichtflüssiges, meist borsäurehaltiges

Glas, das durch Zumischen von Zinndioxyd oder Knochenasche getrübt ist und zum Schutze eiserner Kessel gegen Säurewirkungen dient.

Durch Erhöhung des Kieselsäuregehaltes werden die Gläser schwerer schmelzbar und meist auch widerstandsfähiger gegen das Wasser. Dieses zersetzt gepulvertes Fensterglas unter Auflösung des Alkalisilikats so schnell, daß man mit Phenolphthalein bald die alkalische Reaktion nachweisen kann.

Je einfacher ein Glas zusammengesetzt ist, um so leichter kristallisieren in der Hitze die Bestandteile, zumal das Calciumsilikat, aus, wodurch das Glas entglast. Um dies zu verhindern, wird meist Kalium und Natrium zugleich verwendet, wodurch auch der Erweichungspunkt herabgedrückt und damit die Bearbeitung erleichtert wird. Gläser müssen unterhalb 1300° schmelzbar sein und für die meisten Verwendungen schon in der rußenden Gasflamme, also bei beginnender Rotglut, erweichen.

Das gegen Temperaturwechsel und gegen die meisten Reagenzien besonders widerstandsfähige Jenaer Gerätéglass enthält 65 Proz. SiO_2 , 15 Proz. B_2O_3 , 12 Proz. BaO , 4 Proz. Al_2O_3 , 3,5 Proz. As_2O_5 ; das wegen seiner geringen thermischen Volumenveränderlichkeit zu Thermometern verwendete Glas enthält: 67 Proz. SiO_2 , 2 Proz. B_2O_3 , 14 Proz. Na_2O , 7 Proz. CaO , 7 Proz. ZnO , 2,5 Proz. Al_2O_3 .

Das neuerdings in den Vereinigten Staaten von Amerika für Küchen- und chemische Geräte sowie für Lampenzylinder viel gebrauchte Pyrexglas wird aus 80 Tln. Quarz, 13 Tln. entwässertem Borax, 1 Tl. B_2O_3 , 7 Tln. Kaolin geschmolzen; es ist gegen Bruch und Temperaturänderungen sehr widerstandsfähig.

Hauptbedingung für Beständigkeit gegen Temperaturwechsel ist gleichmäßiges Abkühlen des Glases nach dem Schmelzen bzw. Erweichen. Zu rasch gekühlte Gläser springen beim Ritzen der Oberfläche infolge innerer Spannungen (z. B. Bologneser Glastropfen) und zeigen im polarisierten Licht Doppelbrechung, die gut gekühlten Gläsern wegen ihrer amorphen Beschaffenheit fehlt. Durch Abkühlen von Kali-Natrongläsern in Öl kann man ihnen, namentlich wenn sie dünn ausgeblasen sind, eine auffallende Widerstandsfähigkeit gegen Stoß und Temperatureinflüsse geben: gehärtetes Glas.

Als färbende Bestandteile sind zu nennen: Eisenoxydul färbt grünlich, wie die gewöhnlichen Bier- und Weinflaschen zeigen, Eisenoxyd im Verein mit Manganoxiden braungelb, Chromoxyd erzeugt in sehr geringen Mengen ein schönes Smaragdgrün; wenn das Oxyd im Überschuß beim Erkalten auskristallisiert, entsteht der Chromaventurin. Kupferoxyd färbt mattblaugrün, im Verein mit Chromoxyd schön grün für Römer. In kieselsäure-, desgleichen in alkalireichen Gläsern färbt Kupferoxyd auch himmelblau. Solches Glas diente in alten Zeiten als ägyptisches Blau in gepulvertem Zustande als Malerfarbe. Kobaltoxyd färbt blau, und dieses Glas ist in gepulverter Form als Smalte in der Malerei bekannt. Manganoxyd färbt Kaligläser blauviolett, Natrongläser rotviolett. Nickeloxyd erzeugt einen rötlichbraunen Ton, mit Kobaltoxyd zusammen einen braunvioletten. Schwefelalkalien färben gelb, Selenide rosenrot. Silber löst sich schon bei 400° im Glas allmählich auf mit braungelber Farbe; hierfür genügt es bereits, eine Silbernitratlösung in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit auf 250 bis 300° zu erhitzen.

Gold löst sich im Glas zunächst farblos, beim Erwärmen entsteht eine prachtvolle, rote Anlauffarbe, zumal in Bleigläsern, indem sich in der Glasmasse Goldteilchen von $0,01$ bis $0,04 \mu$ Durchmesser ($1 \mu = 0,001 \text{ mm}$) bilden (siehe kolloides Gold).

Hamatinon oder Porporino ist ein in reduzierender Flamme durch Kupfer stark rot gefärbtes Glas, Kupferaventurin desgleichen mit eingestreuten Kriställchen von metallischem Kupfer.

Strontium,

Zeichen **Sr**, Atomgewicht 87,6 ($O = 16$), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt etwa 800° , spezifisches Gewicht 2,54

Strontium kommt in der Natur nur in verhältnismäßig geringen Mengen vor, bisweilen als Begleiter des Calciums in den Carbonaten. Hauptminerale sind Strontianit, SrCO_3 , nach einem Orte in Schottland benannt, Celestin, SrSO_4 , sowie die Silikate Heulandit und Brewsterit.

Zur Darstellung des Metalles bringt man nach A. Guntz ein Gemisch von trockenem Strontiumoxyd (3 Mol) mit fein gekorntem Aluminium (2 At.) in eine 10 cm lange, 3 cm weite Rohre aus Stahl und erhitzt diese, von einem Porzellanrohr umhüllt, im Vakuum langsam auf 1000° . Beim Erkalten kristallisiert silberweißes Strontiummetall in einer Ausbeute von 75 Proz. an den Rohrwänden.

Nach M. Trautz wird ein Gemisch von 2 Mol SrCl_2 und 1 Mol KCl bei Rotglut mit etwa 30 Amp. und mehr als 10 Volt elektrolysiert. In einen unten sehr spitz zulaufenden Tiegel taucht ein Kohlezylinder mit großer Oberfläche als Anode. Durch ein Loch im Tiegelboden führt die in einen wasserdurchströmten Kuhlkörper eingesetzte Kathode, ein Eisendraht von etwa 3 mm Dicke, der 15 mm in den Tiegel ragt.

Das Metall ist hellsilberglänzend, härter als Natrium, aber weicher als Calcium, läuft an der Luft gelb an, kann sich in feiner Verteilung an der Luft von selbst entzünden, entwickelt ähnlich dem Calcium aus Wasser, Methylalkohol, Äthylalkohol, Acetessigester, Malonester und Anilin reinen Wasserstoff, löst sich in flüssigem Ammoniak mit blauer Farbe, absorbiert Wasserstoffgas schon bei 260° lebhaft zum Hydrid SrH_2 , das im Stickstoffstrom bei 800° in das Imid SrNH übergeht. Feiner verbindet sich das Metall mit Stickstoff von 380° an, schnell bei 700 bis 800° zum mattschwarzen Nitrid Sr_3N_2 , das im Wasserstoffgas bei 600° ein Amid $\text{Sr}_3\text{N}_2\text{H}_4$ bildet (Dafert und Miklausz).

Strontiumoxyd, SrO , kann durch starkes Glühen aus dem Carbonat, Nitrat oder Hydroxyd, sowie aus dem Sulfid durch Zersetzung mit Wasserdampf dargestellt werden. Es verbindet sich mit Wasser unter lebhafter Wärmeentwicklung zu dem Hydroxyd, das aus gesättigter Lösung als Oktohydrat, $\text{Sr}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, in tetragonalen Kristallen sich ausscheidet. Dieses Hydrat löst sich in Wasser bedeutend leichter auf als Calciumhydroxyd 100 Tle. Wasser lösen bei 0° 0,35, bei 10° 0,48, bei 20° 0,68, bei 30° 1,00, bei 40° 1,48, bei 50° 2,13, bei 80° 6,56, bei 100° 18,60 Tle. SrO .

Demgemäß und wegen ihrer stärkeren Basennatur fällt eine gesättigte Strontiumhydroxyd- aus Calciumchlorid- oder Calciumnitridlösung einen Teil des Calciumhydroxyds aus.

In der Zuckerindustrie wird das Strontiumhydroxyd verwendet, um aus der infolge von Beimengungen nicht mehr kristallisierbaren Melasse den Rohrzucker als schwer lösliche Strontianverbindung abzuscheiden, die dann mit Kohlensäure in Strontiumcarbonat und eine reine kristallisierbare Rohrzuckerlösung zerlegt wird.

Wegen der roten Flammenfärbung dienen Strontiansalze in der Feuerwerkerei für rotes bengalisches Feuer, z. B. 26 g Strontiumoxalat, 65 g Kaliumchlorat und 9 g Harz.

Strontiumperoxydhydrat, $\text{SrO}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert ähnlich wie Calciumperoxydhydrat aus der Lösung des Hydroxyds auf Zusatz von Wasserstoffperoxyd als schwer löslicher Niederschlag aus, der bei 100° das Kristallwasser verliert. In Gegenwart von 30proz. Hydroperoxyd bei -5° entsteht außerdem die Verbindung $\text{SrO}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}_2$.

Strontiumcarbonat, SrCO_3 , kommt in der Natur als rhombisch kristallisierter Strontianit vor und fällt aus Strontiumsalzlösungen ebenso wie das Calciumcarbonat auf Zusatz von Ammoniumcarbonat und Ammoniak als weißes, fast unlösliches Pulver nieder.

Strontiumchlorid, $\text{SrCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, ist ähnlich wie das Calciumchlorid an feuchter Luft zerfließlich und in Wasser wie auch in Alkohol leicht löslich.

Strontiumsulfat, SrSO_4 , als Cölestin in der Natur vorkommend, wird zur Überführung in Strontiumhydroxyd oder lösliche Strontiumsalze durch Glühen mit Kohle zum Sulfid reduziert, das beim Erwärmen mit Kupferoxyd und Wasser in das Hydroxyd übergeht und durch Behandeln mit Säuren die betreffenden Salze liefert.

In Wasser löst sich das Strontiumsulfat schwerer auf als das Calciumsulfat, nämlich in 1 Liter Wasser bei 20° 0,148, bei 50° 0,163, bei 100° 0,18 g SrSO_4 .

Deshalb erzeugt Gipslösung in Strontiumchlorid- oder -nitratlösung einen Niederschlag von Strontiumsulfat. In Gegenwart von Ammoniumsulfat (10proz. Lösung) kann man Strontiumsulfat vollkommen ausfällen, während Calciumsulfat gelöst bleibt.

Barium,

Zeichen **Ba**, Atomgewicht 137,4 ($0 = 16$), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt 850° , spezifisches Gewicht 3,6.

Der Name Barium ist von seinem Hauptmineral, dem Schwerspat, BaSO_4 , aus dem griechischen Wort βαρύς = schwer abgeleitet, nachdem Scheele aus diesem Mineral die Schwererde: terra ponderosa, abgeschieden hatte. Auch der Witherit, BaCO_3 , kommt für die Gewinnung der Bariumverbindungen in Betracht. Von untergeordneter Bedeutung ist das Vorkommen im Hartmanganerz, Psilomelan und in dem Silikat Harmotom.

Das Metall kann man wie das Strontium aus dem Oxyd durch Erhitzen mit Aluminium im Vakuum bei 1100° herstellen oder besser zunächst als Bariumamalgam aus heißer Chlorbariumlösung durch Elektrolyse, sowie durch Natriumamalgam abscheiden. Erhitzt man dieses Amalgam in einem elektrisch erwärmten Rohr langsam auf 850° , so hinterbleibt 90- bis 100proz.

Barium, und bei 1150° verdampft reines Barium und kondensiert sich als weißes Metall vom spez. Gew. 3,6, das so weich ist wie Blei, sich an der Luft sehr schnell oxydiert, Wasser und Alkohol lebhaft zersetzt.

Das Barium reagiert wie das Calcium und Strontium mit Wasserstoff unter Bildung von BaH_2 , und zwar schon bei 180°. Die Stickstoffabsorption beginnt bei 260° und führt bei 600° zum tiefschwarzen Nitrid Ba_3N_2 . Dieses spaltet im Wasserstoffstrom von 300° an den Stickstoff als Ammoniak ab, und die zurückbleibende, hellgelbe Verbindung bildet bei 700° mit Stickstoff das Nitrid zurück, so daß man durch abwechselndes Überleiten der beiden Gase über Bariummetall die Synthese des Ammoniaks erreicht (Dafert und Miklauz)

Bariumoxyd, BaO , kann zum Unterschied vom Calcium- und Strontiumoxyd weder aus dem Hydroxyd noch aus dem Carbonat durch einfaches Gluhen erhalten werden, weil das Barium bedeutend starker elektropositiv ist als diese Metalle und demgemäß seine Verbindungen erheblich bestandiger sind. Gluht man aber das Carbonat mit Kohlepulver, so erfolgt unter Reduktion der Kohlensäure der Zerfall $\text{BaCO}_3 + \text{C} = \text{BaO} + 2\text{CO}$.

Im elektrischen Lichtbogen kann man auch das durch teilweise Reduktion von Bariumsulfat mit Kohle erhaltene Gemisch von Sulfat und Sulfid im wesentlichen umsetzen nach



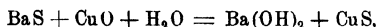
doch enthält diese Schmelze neben dem Oxyd beträchtliche Mengen von Carbid und Sulfat.

Aus dem Nitrat entsteht bei sehr starkem Gluhen reines kristallines Bariumoxyd. Dieses kristallisiert in Würfeln vom spez. Gew. 5,72, vereinigt sich mit Wasser noch heftiger als Calciumoxyd und ist eines der stärksten alkalischen Trocknungsmittel (siehe Darstellung von Hydrazin aus dem Hydrazinhydrat).

Das Bariumhydroxyd, $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus wässrigen Lösungen in tetragonalen Prismen, die sich in Wasser bedeutend leichter auflösen als Strontiumhydroxyd und Calciumhydroxyd. Auf 100 g Wasser werden gelöst bei 10° 2,22, bei 20° 3,48, bei 30° 5,0, bei 50° 11,8, bei 70° 32 g BaO als Hydroxyd.

Wegen dieser erhöhten Löslichkeit und wegen der sehr starken Basizität fällt die Lösung von Bariumhydroxyd aus Calcium- oder Strontiumsalzen die Hydroxyde größtenteils aus, Magnesiumhydroxyd wird vollkommen gefällt. Als Atzbaryt- oder Barytwasser dient die Lösung vielfach im Laboratorium, weil sie mit der starken Basennatur noch die vorteilhafte Eigenschaft vereinigt, daß der Überschuß dieses Reagens durch Kohlensäure oder kohlensaures Ammonium, sowie durch Schwefelsäure als unlösliches Bariumcarbonat oder Sulfat wieder beseitigt werden kann.

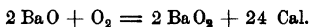
Zur Darstellung des Hydroxyds geht man nicht vom wasserfreien Oxyd aus, sondern man reduziert das Sulfat durch Gluhen mit Kohle zu Bariumsulfid und kocht dieses mit Wasser und Kupferoxyd



oder man erhitzt Schwefelbarium wie auch Bariumcarbonat mit Wasserdampf auf Rotglut; auch kann man aus dem Sulfid wie aus löslichen Bariumsalzen mit konzentrierter Natronlauge das Hydroxyd kristallisiert abscheiden.

Bariumperoxydhydrat, $\text{BaO}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, wird aus Barytwasser durch verdünntes Wasserstoffperoxyd als kristalliner Niederschlag gefällt, während in der Kälte mit überschüssigem konzentrierten Wasserstoffperoxyd die Verbindung $\text{BaO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_2$ entsteht, die bei 30° das Monoperoxydhydrat, $\text{BaO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$, hinterläßt (Riesenfeld).

Bariumperoxyd, BaO_2 , wird aus Bariumhydroxyd oder Bariumcarbonat durch Erhitzen im Luftstrom bei 500 bis 550° unter 2 Atm. Überdruck dargestellt. Diese Reaktion:



entwickelt Wärme, und demnach muß die Bildung des Peroxyds um so unvollständiger sein, je höher die Temperatur gesteigert wird, und bei steigender Temperatur wieder zurückgehen. Der Dissoziationsdruck des Sauerstoffs ist bei $795^\circ = 760\text{ mm}$ Quecksilber. Kupferoxyd und zumal Kieselsäure beschleunigen die Zersetzung sehr wesentlich (J. A. Hedvall). Unter stärkerem Druck bildet sich aus den Komponenten das Peroxyd, unter geringerem Druck zerfällt das Peroxyd in Oxyd und Sauerstoff. Zur raschen Einstellung des Gleichgewichts ist die Gegenwart von etwas Wasserdampf erforderlich.

Dagegen beträgt für Calciumperoxyd (aus dem Hydrat $\text{CaO}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dargestellt) der Dissoziationsdruck bei 255° schon mehr als 190 Atm., so daß eine technische Darstellung dieses Peroxyds aus Kalk und Sauerstoff ausgeschlossen ist (Riesenfeld).

Die Bildung von Bariumperoxyd aus dem Sauerstoff der Luft bei niedriger Temperatur und erhöhtem Druck und die Abgabe von reinem Sauerstoff bei höherer Temperatur und vermindertem Druck ermöglicht die technische Darstellung von reinem Sauerstoff aus Luft; doch wird gegenwärtig hierfür die fraktionierte Destillation der flüssigen Luft meist vorgezogen.

Das Bariumperoxyd dient als sehr wirksames Oxydationsmittel bei höherer Temperatur und deshalb als Sauerstoffträger bei manchen Zündsätzen. Zur Entzündung der Gemische aus Aluminiumgriß und Eisenoxyd (siehe Thermit) oder anderen Oxyden hat sich Bariumperoxyd, 15 Tle., mit Magnesiumpulver, 2 Tln., durch Kollodiumlösung geformt und an einem Magnesiumband befestigt, als Zündkirsche sehr gut bewährt. Auch Gemische mit rotem Phosphor, Schwefel oder Schwefelantimon brennen lebhaft ab und werden bisweilen als Köpfchen an Streichhölzern verwendet.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entwickelt das Bariumperoxyd ozonreichen Sauerstoff, verdünnte Schwefelsäure fällt Bariumsulfat und macht Wasserstoffperoxyd frei. Dieses stellt man aber meist mit Hilfe von Kieselflußsäure dar, weil das Bariumfluorsilikat, BaSiF_6 , leichter

filtrierbar ist als das in der Kalte gefällte Bariumsulfat. So kommt es, daß kaulfliches Wasserstoffperoxyd oftters Kieselflußsaure enthalt, was fur den Gebrauch in der Medizin und für analytische Zwecke wohl zu beachten ist.

Die Salze des Bariums, namentlich das Chlorid, farben die Flamme eines Bunsenbrenners gelbgrun (siehe die Spektraltafel). Fur Grunfeuer eignet sich ein Gemisch von 86 g $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ und 14 g Harz; fur Weißfeuer 65 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ mit 20 g Aluminiumpulver, 12,5 g Schwefel und 2,5 g Harz.

Alle in Wasser oder in der verdunnten Salzsäure des Magens löslichen Bariumsalze sind starke Gifte. Die todliche Dosis von Chlorbarium liegt (im Magen aufgenommen) bei 0,1 g fur 1 kg Korpergewicht; es erfolgt Durchfall, Muskeler schlaffung und Lahmung. Deshalb muß das fur Rontgenaufnahmen des Darmkanals dienende Bariumsulfat völlig frei von Chlorbarium oder Bariumcarbonat sein. Letzteres dient, mit Zwiebeln und etwas Speck erwärmt, zum Vertilgen von Ratten und Mäusen.

Bariumchlorid, $\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wird aus Schwefelbarium durch Umsetzung mit Salzsäure oder mit Magnesiumchloridlosung dargestellt, schmilzt wasserfrei bei 960° unter geringer Zersetzung durch den Wasserdampf der Luft. 100 g Wasser losen bei 10° 33,3, bei 20° 35,7, bei 100° 57,8 g BaCl_2 . In Losungen von Chloriden, z. B. Natriumchlorid oder Salzsäure, wird die Loslichkeit durch Zuruckdrangung der Dissoziation vermindert, und zwar durch starke Salzsäure von 30 Proz. so weit, daß man hierdurch Bariumchlorid fast vollständig vom Calciumchlorid und Magnesiumchlorid trennen kann.

Bariumchlorat, $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, wird aus heißem Barytwasser durch Sattigen mit Chlorgas neben Bariumchlorid erhalten oder aus Kaliumchlorat durch Fallen des Kahums mit schwefelsaurem Ammonium und Alkohol und Umsetzen der Losung von Ammoniumchlorat mit Chlorbarium dargestellt. Es löst sich bei 20° zu 37 Tln. wasserfreien Salzes auf 100 Tle Wasser, zerfällt oberhalb 310° in Perchlorat und Chlorid und dient als Zusatz zu Feuerwerksmischungen fur Grunfeuer sowie zur Darstellung wasseriger Chlorsäurelösungen durch Fällung des Bariums mittels Schwefelsäure.

Bariumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, aus Bariumhydroxyd, -carbonat oder -sulfid mit verdunnter Salpetersäure dargestellt, ist in Wasser nur maßig loslich auf 100 g Wasser bei 10° 7,0, bei 20° 9,2, bei 30° 11,6, bei 100° 32,2 g $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. Durch Salpetersäure oder Alkohol wird das Salz fast vollständig gefällt. Es schmilzt bei 593° und dient zur Darstellung von Grunfeuer sowie wegen seiner verhältnismaßig geringen Empfindlichkeit als Sauerstofftrager bei Brand- und Sprengmischungen.

Bariumsulfat, BaSO_4 , kommt als Schwerspat vom spez. Gew. 4,49 in großen rhombischen Tafeln kristallisiert vor und ist, wie schon erwähnt, das Ausgangsmaterial für die Darstellung der ubrigen Bariumverbindungen. Wasser von 18° lost nur 2,4 mg BaSO_4 auf 1 Liter. Durch Sulfate oder Bariumsalze wird diese sehr geringe Loslichkeit noch weiter vermindert, so daß man aus verdunnter Schwefelsäure oder Sulfatlosungen die Schwefelsäure durch Chlorbariumlosung und

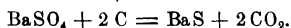
umgekehrt aus dieser durch verdünnte Schwefelsäure das Barium quantitativ fällen kann. Bei dieser wichtigen analytischen Methode ist indes zu beachten, daß bei gewöhnlicher Temperatur gefälltes Bariumsulfat so feinpulverig ist, daß es durch die Filter läuft, und man muß, um einen gut abfiltrierbaren Niederschlag zu erhalten, siedend heiß aus verdünnt saurer Lösung fällen. Durch Erwärmen mit Ammoniumacetatlösung von ungefähr 10 Proz. geht feinpulveriges Bariumsulfat in größere Kristalle über. Verdünnt man danach mit Wasser, so ist das Bariumsulfat leicht quantitativ abzufiltrieren.

Feinpulveriges Bariumsulfat dient unter dem Namen Permanentweiß oder blanc fixe als weiße Anstrichfarbe, sowie mit Papierbrei gemischt zur Herstellung von Kartons und Visitenkarten.

Größere Kristalle von Bariumsulfat erhält man durch Umkristallisieren aus geschmolzenem Bariumchlorid oder Natriumsulfat. Beide lösen bei 1100° mehr als 10 Proz. BaSO_4 auf und scheiden beim Erkalten lange Tafeln ab, die mit natürlichem Schwerspat übereinstimmen.

Aus der Größe von in der Natur anzutreffenden Kristallen sehr schwer löslicher Verbindungen, wie Bariumsulfat oder Calciumcarbonat sowie vieler Sulfide der Schwermetalle, hat man öfters den irrthümlichen Schluß gezogen, diese Kristalle seien aus den infolge der Schwerlöslichkeit äußerst verdünnten Lösungen im Laufe ungeheurer Zeiträume entstanden; es wurde aber neuerdings am Bariumsulfat nachgewiesen, daß in wenigen Jahrzehnten große Kristalle sich bilden können, wenn Lösungen von Bariumchlorid mit Alkalisulfat- oder Gipslösungen durch Diffusion sich nur allmählich vereinigen, so daß nur an der Grenzfläche, nicht im Innern der Lösungen, der Umsatz erfolgt.

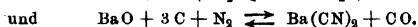
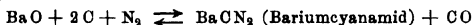
Bariumsulfat schmilzt nach Doeltz erst bei 1580°. Der Zerfall in Oxyd, Schwefeldioxyd und Sauerstoff findet von 1600° an in erheblichem Maße statt. Kieselerde treibt aus Bariumsulfat bei 1000° die Schwefelsäure aus unter Bildung von Silikaten, Eisenoxyd ebenfalls bei 1000° unter Bildung von Bariumferrit; Kohle reduziert schon bei 600° nach:



Auch das Bariumsilicofluorid, BaSiF_6 , ist in Wasser so schwer löslich, daß man mittels wässriger Kieselfußsäure aus Bariumverbindungen die betreffende Säure frei machen kann (s. bei Bariumperoxyd).

Bariumcarbonat, BaCO_3 , kommt als Witherit in glänzenden, rhombischen Kristallen vor und wird gleich dem Calcium- und Strontiumcarbonat aus Bariumsalzlösungen durch Ammoniumcarbonat gefällt. Gegen Glühhitze ist es viel beständiger als die anderen Erdalkalicarbonate, wird aber in Gegenwart von Kohle unter Reduktion der Kohlenensäure in das Oxyd übergeführt.

Bariumcyanid, Ba(CN)_2 , und Bariumcyanamid entstehen außer durch Sättigen von Bariumhydroxyd mit Blausäure auch beim Glühen von Bariumoxyd mit Kohle im Stickstoffstrom nach den umkehrbaren Reaktionen:



Man gelangt bei 1100° schon nach zwei Stunden zu einer Mischung, die über 45 Proz. Barium an Stickstoff gebunden hält. Eine intermediäre Bildung von Bariumcarbid kommt hierbei nicht in Frage, weil aus Bariumoxyd und

Kohle im Vakuum bei 1200° höchstens 8 Proz. Carbid entstehen. Im elektrischen Ofen dagegen wird das Bariumcarbid, BaC_2 , ebenso wie das Calciumcarbid erhalten, es absorbiert bei heller Glut noch leichter als dieses den Stickstoff unter Bildung von Bariumcyanid und Bariumcyanamid.

Beryllium,

Zeichen **Be**, Atomgewicht 9,02 ($O = 16$), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt gegen 1300° , Siedepunkt oberhalb 1900° , in Wasserstoffgas von 5 mm Druck schon bei 1530° destillierbar, spezifisches Gewicht bei $20^{\circ} = 1,84$, Härte 6 bis 7.

Beryllium bildet einen wesentlichen Bestandteil einiger Edelsteine, wie des Beryll, $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$, der, opak undurchsichtig, bisweilen meterhohe, dicke, hexagonale Prismen bildet und sich außer am Ural auch bei Bodenmais im Bayrischen Wald findet. Durch einen Gehalt von etwa 0,3 Proz. Chromoxyd grün gefärbt, erscheint der Beryll als Smaragd, der im Glimmerschiefer nicht selten vorkommt, aber meist durch Spalten, Risse und eingewachsene Glimmerplättchen für Schmucksteine entwertet ist. Hellbläulichgrüner Beryll wird als Aquamarin bezeichnet. Chrysoberyll, $(\text{AlO}_2)_2\text{Be}$, ist in einer von Grün nach Rot schillernden Form als wertvoller Edelstein unter dem Namen Alexandrit bekannt. Der Phenakit, $\text{Be}_3\text{Si}_2\text{O}_7$, hat seinen Namen von der dem Quarz tauschend ähnlichen Kristallform. Außerdem enthalten Beryllium die Silikate Euklas und Gadolinit, letzterer neben seltenen Erden.

Reines Berylliummetall wurde erst von Fr. Fichter dargestellt durch Elektrolyse einer Schmelze aus 1 Mol Natriumfluorid und 2 Mol Berylliumfluorid in einem Nickeltiegel mit Kohlenanode. Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgezogen und das schon kristallisierte Metall in Äthylenbromid zentrifugiert, wobei die oxydischen Beimengungen niederfallen und die reinen Berylliumkriställchen oben schwimmen.

Da die oberflächliche Oxydhaut das Zusammenfließen des Metalles beim Schmelzen hindert, preßt man die Kristallechen zu kleinen Zylindern und schmilzt diese in einer Wasserstoffatmosphäre.

Das Beryllium ist silberweiß, spröde und zerfällt beim Hammern, wird aber bei höherer Temperatur duktil. Gegen Wasser, Kalilauge und konzentrierte Salpetersäure ist das Metall durch eine dünne Oxydhaut geschützt, während verdünnte Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur lösen (siehe das ähnliche Verhalten bei Aluminium).

Über die Wertigkeit des Berylliums und damit über seine Stellung im System der Elemente war man längere Zeit im Zweifel, weil aus der spezifischen Wärme $= 0,41$ bei 0 bis 100° nach der Regel von Dulong und Petit das Atomgewicht zu 6,4 $0,41 = 15,6$ folgt und mit dem aus der Analyse des Chlorids gefundenen Äquivalentgewicht $= 4,55$ daraus die Wertigkeit zu $15,6 : 4,55 = \text{hoher als } 3$ sich ableiten wurde. Danach mußte man das Beryllium zu den drei- oder zu den vierwertigen Elementen stellen. Aber, wie im allgemeinen Teil über den metallischen Zustand schon betont worden ist, versagt die Regel von Dulong und Petit bei den Elementen mit niedrigem Atomgewicht bei gewöhnlicher Temperatur, und die Dampfdichte vom Berylliumchlorid ergab mit Bestimmtheit die Formel BeCl_2 mit zweiwertigem Beryllium.

Wie das Lithium nach vielen Eigentümlichkeiten aus der Reihe der Alkalimetalle heraus zur Gruppe der Erdalkalimetalle überleitet, so zeigt das Beryllium, obwohl es zu den Erdalkalimetallen gehört, manche Übereinstimmung mit den Elementen der dreiwertigen Erdmetalle, insbesondere mit dem Aluminium. So ist, abgesehen von der Ähnlichkeit der freien Metalle, das Berylliumchlorid gleich dem Aluminiumchlorid in der Hitze leicht flüchtig, und das Hydroxyd ist ebenso wie das des Aluminiums ein voluminöser, gequollener Niederschlag, der aus den Salzlösungen durch Ammoniak vollkommen gefällt wird und sich in Kalilauge oder Natronlauge auflöst. Zum Unterschied von der Tonerde wird das Berylliumhydroxyd durch Ammoniumcarbonat gelöst und auf diese Weise abgetrennt. Beim Schmelzen eines Gemisches von Berylliumoxyd und Tonerde mit Soda und Ausziehen mit Wasser bleibt Beryllioxyd zurück, während Natriumaluminat in Lösung geht.

Mit Stickstoff verbindet sich das Beryllium bei 1000° zum Nitrid Be_3N_2 , einer farblosen, sehr harten Substanz, die durch heißes Wasser in das Hydroxyd und Ammoniak gespalten wird.

Das Berylliumoxyd, BeO , ist ein weißes, bei 2450° schmelzbares, äußerst leichtes Pulver; das basische Carbonat ist so voluminös und locker, daß es beim geringsten Luftzug massenhaft verstäubt.

Die Salze, wie z. B. das Sulfat $\text{BeSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$, reagieren in wässriger Lösung infolge beträchtlicher Hydrolyse wie die Aluminiumsalze sauer, schmecken aber auffallend süß, so daß die ältere, noch heute in Frankreich übliche Bezeichnung Glucinium berechtigt ist.

Merkwürdigerweise ist das von Urbain und Lacombe aus Berylliumhydroxyd und Eisessig dargestellte Acetat $\text{Be}_4\text{O} \cdot \text{Ac}_8$ (reguläre Oktaeder) in organischen Lösungsmitteln leicht löslich und bei 110 bis 120° unzersetzt sublimierbar. Durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 140° entsteht das normale, kristallisierte Acetat $\text{Be}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$. Dieses ist in Wasser, Essigsäure, Alkoholen usw. kaum löslich; beim trockenen Erhitzen oder Kochen mit Eisessig entsteht wieder das Acetat $\text{Be}_4\text{O} \cdot \text{Ac}_8$ (H. Steinmetz).

Auch das Berylliumformiat, $\text{Be}(\text{CHO}_2)_2$, liefert nach S. Tanatar beim Erhitzen unter vermindertem Druck ein weißes Sublimat von basischem Formiat, $\text{Be}_4\text{O}(\text{CHO}_2)_6$, das mit Wasser einen dicken Gummi bildet, der nach dem Eintrocknen unersetztes basisches Formiat sublimieren läßt.

Ferner bildet das Berylliumoxyd wie die Oxyde der seltenen Erden mit Acetylaceton, $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{CH}_3$, eine sublimierbare, in Äther und Schwefelkohlenstoff lösliche Verbindung, deren Molekulargewicht die Zweiwertigkeit des Berylliums bestätigt (W. Biltz).

Mit dem eigentümlichen Verhalten des Berylliumoxyds gegen organische Säuren steht wohl auch die Beobachtung im Zusammenhang, daß Berylliumoxyd bei 310° Dämpfe von Alkoholen und Säuren sehr schnell und vollständig katalytisch in die betreffenden Ester überführt (O. Hauser).

III. Gruppe:

Erdmetalle.

Diese Gruppe umfaßt außer Aluminium auch die Metalle, deren Oxyde als seltene Erden bezeichnet werden. Die hierher gehörigen Metalle haben niedriges spezifisches Gewicht, verbinden sich mit Sauerstoff und anderen elektronegativen Elementen unter bedeutender Wärmeentwicklung und bilden erdige, sehr schwer schmelzbare Oxyde von meist nur schwacher Basizität.

Aluminium,

Zeichen **Al**, Atomgewicht 27,1 ($O = 16$), Wertigkeit 3,

Schmelzpunkt 658° , spezifisches Gewicht bei 20° 2,70

Vorkommen. Aluminium ist in Form seiner oxydischen Verbindungen eines der am weitesten verbreiteten Elemente; es bildet 7,3 Proz. der uns bekannten Erdoberfläche, besonders als Feldspat, Si_3O_8AlK , und dessen Verwitterungsprodukt Kaolin oder Porzellanton, $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$, ferner als Hornblende, Augit, Turmalin, gewisse Glimmerarten und Kalkton- oder Eisentongranat. Aluminiumoxyd, Al_2O_3 , findet sich kristallisiert als Korund, durch Chromoxyd rot gefärbt als Rubin, durch Titan und Eisen blau gefärbt als Saphir in rhomboedrischen Kristallen oder in dichten Massen als Schmirgel. Als kristallisiertes Hydrat $Al_2O_3 \cdot H_2O$ tritt der Diaspor auf, sowie der Hydrargilith, $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$. Der technisch wichtige Bauxit, $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, nähert sich mit steigendem Gehalt an Eisenoxyd dem Toneisenstein.

Die durchschnittliche Zusammensetzung von Bauxit ist: 50 bis 60 Proz. Al_2O_3 , 3 bis 25 Proz. Fe_2O_3 , 2 bis 20 Proz. SiO_2 , Rest Wasser. Im Jahre 1915 wurden hiervon verarbeitet: in den Vereinigten Staaten 297 000 t, in Frankreich 250 000 t, in England 11 700 t, in Italien 6500 t

Chrysoberyll, $BeAl_2O_4$, und Spinell, $MgAl_2O_4$, enthalten die Tonerde als sauren Bestandteil. Der Kryolith oder Eisstein von Grönland ist ein Fluorosalz, AlF_3Na_3 . Turkis ist basisches Tonerdephosphat und durch Kupferphosphat blau bis grün gefärbt.

Der Name Aluminium stammt von dem altbekannten Alaun, dem alumen der Römer ab. Die Darstellung des Metalles erfordert große Energiemengen, weil die Bildungswärme des Oxyds Al_2O_3 für 1 Mol = 102,2 g 380 bis 390 Cal. und die von 1 Mol Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, = 133,6 g 162 Cal. beträgt.

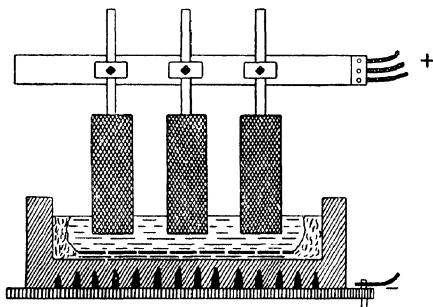
Um diese Verbindungen zu reduzieren, können nur die energiereichsten Vorgänge in Betracht kommen, wie zunächst die schon von Wohler (1828) untersuchte Einwirkung von Natrium auf wasserfreies Aluminiumchlorid, wobei pulverförmiges Aluminium erhalten wurde. 1845 wurde dann zuerst kompaktes Aluminium dargestellt, das als „Silber aus Ton“ großes Aufsehen erregte, so daß Kaiser Napoleon III. (1854) Sainte-Claire-Deville beauftragte, dieses Metall in größerem Maßstabe darzustellen, wozu in erster Linie die Beschaffung von metallischem Natrium vervollkommen werden mußte, was in dem Verfahren von Netto (siehe bei Natrium) einen gewissen Abschluß fand. Der Preis für das so dargestellte Aluminium sank zwar von 2400 $\mathcal{M}$ für 1 kg (1855) auf 300 $\mathcal{M}$ (1856) und 50 $\mathcal{M}$ (1889), blieb aber für eine Massenverwendung des Metalles viel zu hoch, und zwar aus dem Grunde, weil 23 g Natrium im günstigsten Falle nur 9 g Aluminium liefern können nach der Gleichung: $AlCl_3 + 3Na = Al + 3NaCl$.

Als aber in den neunziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts die elektrische Energie im größten Maße zur Verfügung stand, ging man zu der schon von Bunsen (1854) gefundenen elektrolytischen Darstellung über und verbesserte diese noch wesentlich dadurch, daß man an Stelle einer Aluminiumchlorid-Chlornatriumschmelze die Lösung von Tonerde in Kryolith,

AlF_3Na_3 , zwischen Kohleelektroden elektrolysierte. Hierbei wird im wesentlichen das Aluminiumoxyd in das Metall und Sauerstoff zerlegt, der an der Anode die Kohle zu Kohlenoxyd verbrennt. Nebenher bilden sich dort aber auch nicht unbeträchtliche Mengen von Kohlenstofffluorid, die bis jetzt ungenützt entweichen. Nach Maßgabe der Metallabscheidung gibt man zu der Kryolithschmelze neue Mengen Tonerde hinzu, die aus Bauxit durch Entwässern oder auch aus Ton durch alkalischen bzw. sauren Aufschluß erhalten wird.

Wegen des kleinen Äquivalentgewichtes = 9,03 und der großen Verbindungsenergie erfordert das Aluminium für 1 kg sehr bedeutende elektrische Energie, so daß die Darstellung nur bei billigen Wasserkraften, wie am Rheinfall oder Niagarafall bzw. mit Braunkohlenheizung lohnend ist. Die Stromausbeute erreicht etwa 80 Proz., das macht bei einem Ofen von 10 000 Amp. Kapazität 84,8 kg Aluminium in 24 Stunden und verlangt bei 8 Volt Spannung einen Energiebedarf von rund 30 Kilowattstunden auf 1 kg Aluminium.

Fig. 97.



Darstellung von Aluminium.

Fig. 97 zeigt einen neueren Elektrolysierofen für Aluminiumgewinnung. Der Elektrolysierbehälter oder „Ofen“ ist ein meist länglich viereckiger Eisenblechkasten; er steht auf einer starken, eisernen Bodenplatte, in der eine große Anzahl aufrecht stehender Stifte eingesetzt sind. Die Innenwände sind etwa 20 cm dick mit einer zähen Kohlenpulverteermischung ausgestampft, die durch Ausbrennen verkocht und gehärtet wird, so daß ein glattwandiger Innenraum zur Aufnahme der Schmelze entsteht. Als Kathode dient der Boden, dem durch eine breite Kupferlasche der Strom zugeführt wird, während von oben, in entsprechendem Abstand voneinander, die verstellbaren Kohleanoden hineinhängen. Ein solcher Ofen hat meist eine Kapazität von 7000 bis 10 000 Amp. bei einer Stromdichte von 1 Amp. auf den Quadratzentimeter Badquerschnitt. Die Anoden müssen näher dem Boden als der Wandung stehen, so daß nach dieser kein Strom übergeht; die Wandung überzieht sich mit einer festen Kruste des Schmelzgemisches und ist so vor dem Angriff des Bades geschützt, während der Boden durch das sich ansammelnde Metall geschützt bleibt, das von Zeit zu Zeit mit eisernen Löffeln ausgeschöpft wird. Die Spannung, welche zur Zersetzung der Tonerde theoretisch etwa 4,3 Volt, des Kryoliths etwa 4,7 Volt beträgt, muß in Wirklichkeit höher, zwischen 7 und 10 Volt, gehalten werden, um, außer der Überwindung der verschiedenen Widerstände, die zur Flüssighaltung des Bades erforderliche Hitze zu liefern.

Die Welterzeugung an Aluminium betrug 1904: 9800 t, 1905: 11500 t, 1906: 14500 t, 1907: 18400 t, 1908: 18600 t, 1909: 24200 t, 1910: 34000 t (wovon die Vereinigten Staaten 11000, Deutschland, Österreich und die Schweiz 7000 t lieferten), 1912: 81100 t, 1917: 151000 t.

Aluminium ist ein silberweißes, glanzendes Metall, das wegen seines geringen spezifischen Gewichts und seiner dem Kupfer gleichkommenden Festigkeit = 25 kg/qmm zu leichteren Geräten und Konstruktionen neuerdings vielfache Verwendung gefunden hat. Legierungen von Aluminium mit etwa 3,5 Proz. Cu, 0,5 Proz. Mg, bisweilen auch mit etwas Mangan zeigen nach Erhitzen auf 500° und schnellem Abkühlen eine starke, allmähliche Zunahme der Festigkeit bei gewöhnlicher Temperatur (Duralumin). Die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums ist viermal größer als die von Eisen und erreicht etwas mehr als die Hälfte von der des Kupfers, weshalb neuerdings Aluminium statt Kupfer zu Leitungsdrähten dient. Legierungen von Kupfer mit Aluminium sind als Aluminiumbronzen wegen ihrer Elastizität und stahlartigen Festigkeit für Wgebalken im Gebrauch. Ein Zusatz von Zink ist für den Guß und für die mechanische Bearbeitung vorteilhaft. Z. B. eignet sich Al 82 Proz., Cu 3 Proz., Zn 15 Proz. für hochbeanspruchte Teile im Automobilbau, desgleichen Al 93 Proz., Cu 4 Proz., Zn 2 Proz., Fe 1 Proz. Zink mit etwa 6 Proz. Aluminium und 2 Proz. Mangan gibt ein als Lagermetall brauchbares Weißmetall. Silicium, das mit dem Tongehalt der Rohstoffe bis zu einigen Prozenten in das Aluminium gelangen kann, beeinflusst dessen Eigenschaften zunächst ungünstig; ein höherer Siliciumgehalt von etwa 14 Proz. verleiht dieser „Silumin“ genannten Legierung bemerkenswerte Festigkeit. Infolge seiner dem Silber und Gold nahekommenden Dehnbarkeit läßt sich das Aluminium zu feinsten Drähten ausziehen und zu dünnsten Blättern aushammern und walzen. Dieses Blattaluminium dient vielfach zu Verzierungen, zumal da es im Gegensatz zum echten Blattsilber gegen Schwefelwasserstoff unempfindlich ist. Zu feinen Flittern zerrieben, kommt Blattaluminium als Aluminiumpulver, fälschlicherweise auch Aluminiumbronze genannt, in den Handel, um im Öl- oder Lackanstrich eiserne Gegenstände gegen Rost zu schützen. Bei etwa 600° wird das Aluminium bruchig und läßt sich zu Körnern (Aluminiumgrieß) und Pulver zerstampfen.

Ein großer Teil des Aluminiums wird in der Eisen- und Stahlindustrie verwendet, weil ein Zusatz von 0,1 bis 1,5 auf 1000 Tle. das geschmolzene Eisen vollkommen von Oxydul befreit und einen dichten, blasenfreien Guß ermöglicht.

Von H. Goldschmidt wurde Aluminiumgrieß in die Metallurgie eingeführt zur Reduktion von Mangan- und Chromoxyd zu metallischem reinen Mangan und Chrom, die mittels Kohle nicht in brauchbarer Form erhalten werden. Dieses Goldschmidtsche Verfahren, das auch auf andere schwer reduzierbare Metalloxyde Anwendung gefunden hat, beruht auf der den meisten Metalloxyden weit überlegenen Bildungswärme des Aluminiumoxyds. Man mischt das Oxyd mit der dem

Sauerstoffgehalt entsprechenden Menge Aluminiumgrieß und zündet die Masse in einem Schamottetiegel von oben her durch eine Magnesium-Bariumperoxyd-Zündkirsche. Unter meist sehr bedeutender Wärmeentwicklung verbrennt das Aluminium auf Kosten des Sauerstoffs aus dem betreffenden Oxyd, und das reduzierte Metall schmilzt am Boden des Tiegels zu einem Regulus zusammen. Das Aluminiumoxyd von blättrig kristalliner Struktur wird dabei als Nebenprodukt gewonnen und unter dem Namen Alundum als Härtematerial an Stelle des natürlichen Schmirgels verwendet.

Für Laboratoriumsversuche ist zu berücksichtigen, daß infolge der kleinen umgesetzten Mengen und der verhältnismäßig großen Oberfläche die Temperatur nicht hoch genug steigt bzw. zu schnell herabsinkt, so daß man die Metalle meist nur in kleinen, durch die Schlackenmasse verteilten Flittern oder Kügelchen erhält. Mittels einer von W. Prandtl und B. Bleyer gegebenen Versuchsanordnung lassen sich Vanadin, Mangan, Eisen, Kobalt, Chrom als rundlicher, einheitlich zusammengeschmolzener Regulus darstellen. Hierzu füllt man eine etwa 15 cm weite und 20 bis 25 cm hohe Blechbüchse mit festgestampftem Flußspatmehl und spart in der Mitte durch Einstellen eines 15 bis 20 cm langen und 4 bis 5 cm weiten Glaszylinders beim Füllen einen zylindrischen Raum aus, in welchem man die Mischung von Oxyd und Aluminiumgrieß festdrückt, um sie danach mittels Zündkirsche abzubrennen. Das Flußspatmehl hält die Wärme besser zusammen als ein Schamottetiegel und reinigt die Schmelze von der Schlacke.

Für schwer reduzierbare Oxyde, wie Vanadinpentoxyd, auch Chrom und Mangan, mischt man dem Aluminiumgrieß das gleiche bis doppelte Gewicht Calciumspäne bei und verwendet von dem Metallgemisch die dem Sauerstoffgehalt des Oxyds entsprechende Menge.

Als Thermit dient nach Goldschmidt eine Mischung von Aluminiumgrieß mit Hammerschlag, Fe_3O_4 , um, mittels Zündkirsche gezündet, in wenigen Sekunden reines Eisen in weißglühend flüssiger Form auszuschmelzen, das dann zum Schweißen und Verbinden von Eisenteilen gebraucht wird.

Ein Gemisch von 54 g Aluminiumgrieß mit 160 g Eisenoxyd setzt sich nach der Gleichung: $2 \text{ Al} + \text{Fe}_2\text{O}_3 = \text{Al}_2\text{O}_3 + 2 \text{ Fe} + 200 \text{ Cal.}$ in zwei bis drei Sekunden um. Zur Vorführung bohrt man in den Boden eines Schamottetiegels ein Loch von ungefähr 1 cm Durchmesser und deckt diese Öffnung mit einem Stück Weißblech zu. Der Tiegel wird an einem eisernen Ring von Stativen gehalten und darunter ein schräg gestelltes, dickes Eisenblech mit einem großen Sandbad angebracht. Dann füllt man den Tiegel mit 1 bis 2 kg Thermit und brennt diesen mit einer Zündkirsche ab. Das geschmolzene Eisen schmilzt das Blech durch und fließt aus der unteren Öffnung des Tiegels als blendend weißglühende Flüssigkeit ab.

Gemische von Aluminiumpulver und Kupferoxyd brennen mit explosionsartiger Schnelligkeit und so gewaltiger Wärmeentwicklung, daß fast alles Kupfer verdampft.

Daß trotz der sehr großen Verbrennungsenergie kompaktes Aluminium, als Blech oder Draht in eine Flamme gehalten, nicht brennt, hat seinen Grund in der sehr bedeutenden Wärmeleitfähigkeit des

Metalles, wodurch die oberhalb des Schmelzpunktes liegende Entzündungstemperatur unter diesen Umständen nicht erreichbar wird. Hält man aber Blattaluminium oder blast man Aluminiumpulver in eine Flamme, so verbrennen sie mit blendend weißem Licht, ähnlich wie Magnesium, zum Oxyd. Deshalb dient Aluminiumpulver auch als Zusatz zu Leuchtmassen aus Salpeter oder Chlorat und Schwefel.

Ein Gemisch von 2 Tln. Al-Pulver mit 1 Tl Jod wird durch einen Tropfen Wasser alsbald gezündet, und das Aluminium brennt dann unter Ausstoßen violetter Joddämpfe an der Luft weiter.

Bei gewöhnlicher und bei mittleren Temperaturen ist das Aluminium gegen Luft und Wasser sehr beständig, weil eine dünne Haut von Oxyd dem Zutritt dieser Stoffe wehrt. Als Anode in Natriumbicarbonatlösung leistet diese Oxydschicht dem Stromdurchgang großen Widerstand, während dasselbe Metall als Kathode den Strom fast ungehindert durchläßt. Man kann so mittels zweier Aluminiumzellen Wechselstrom in Gleichstrom überführen (Graetz).

Salzsaure, verdünnte Laugen und Kochsalzlosungen greifen Aluminium sichtbar an, und zwar um so schneller, je weniger rein das Metall ist. Insbesondere ein Gehalt an Eisen und Kupfer vermindert die Widerstandsfähigkeit des Metalles. Verdünnte organische Säuren, wie Essigsäure und Citronensäure, lösen Aluminium erst bei 100° mit merklicher Geschwindigkeit auf. Salpetersäure greift zwar weder in konzentrierter noch in verdünnter Form bei gewöhnlicher Temperatur an, aber beim Siedepunkt erfolgt lebhaftere Oxydation.

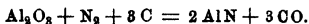
Diese Reaktionsfähigkeit schränkt die Verwendbarkeit des Aluminiums zu Geräten wesentlich ein, und namentlich die Empfindlichkeit gegen Salzwasser und demgemäß auch gegen Meerwasser schließt die Möglichkeit aus, das Aluminium zum Bau von Schiffen zu verwenden.

Ganz besonders auffällig wirkt Quecksilberchlorid- oder -cyanidlösung (F. L. Hahn) auf das Aluminium. Es bildet sich zunächst ein dünner Belag von Quecksilber auf dem Metall, und dieses ist dadurch derart aktiviert, daß Wasser lebhaft zersetzt wird. Das aktivierte Aluminium dient zum Trocknen von Äther und in Gegenwart von Wasser als Reduktionsmittel, indem der naszierende Wasserstoff auch bei neutraler Reaktion zur Wirkung gebracht werden kann (H. Wislicenus).

Das aus aktiviertem Aluminium und absolutem Alkohol bereitete Aluminiumäthylat [ungefähr $\text{Al}_2(\text{O}_2\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{O}$] ist, in Xylol gelöst, ein ausgezeichnetes Reagens auf Wasser, indem z. B. mit Alkohol von nur 0,05 Proz. H_2O schon sichtbare Mengen Aluminiumhydroxyd gefällt werden (F. Henle).

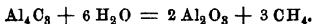
Aluminiumnitrid, AlN , entsteht aus Aluminiumpulver und Stickstoff bei 740° als bläulichgraues Pulver, das mit Wasser nur langsam in Aluminiumhydroxyd und Ammoniak übergeht, in Gegenwart von Alkali aber schnell in diesem Sinne reagiert. Zur Darstellung von Aluminiumnitrid bringt man einen Kohlezylinder in Aluminiumpulver, das sich in einem Schamottetiège befindet. Das Ganze wird mit einer Glocke bedeckt, durch die Stickstoff strömt. Erhitzt man nun die Kohle durch einen Widerstandsdraht zur Rotglut, so beginnt die Nitriddildung und schreitet dann als exotherme Reaktion durch die ganze Masse fort (F. Russ).

Nach dem von Serpek zur Ammoniakdarstellung in die Technik eingeführten Verfahren entsteht Aluminiumnitrid aus Aluminiumoxyd und Kohle im Stickstoffstrom oberhalb 1400° nach:



Leitet man dann Wasserdampf über das Nitrid, so entweicht Ammoniak, und das Aluminiumoxyd wird für erneute Nitridbildung wieder zurückerhalten.

Aluminiumcarbid, Al_4C_3 , entsteht aus Kohle und Tonerde etwas unterhalb 2000° und tritt deshalb als Nebenprodukt bei der elektrolytischen Darstellung des Metalles auf. Diese im reinen Zustande hellgelbe Verbindung zerfällt oberhalb 2000° unter Graphitabscheidung und liefert mit Wasser Methan:



Meist enthält dieses Methan noch Wasserstoff und Ammoniak infolge der Verunreinigung des Carbids durch metallisches Aluminium und durch Nitrid.

Aluminiumoxyd, Tonerde, Al_2O_3 , kommt als farbloser bis gelber Korund, als roter Rubin und blauer Saphir in hexagonalen Kristallen von der Härte 9 und dem spez. Gew. 4 natürlich vor.

Diese früher sehr teuren Edelsteine sind durch die Verfahren von Verneuil und Miethe neuerdings künstlich dargestellt worden, und zwar in solcher Größe und Reinheit, daß die natürlichen Steine sich nur durch ihre Fehler von den künstlichen unterscheiden lassen.

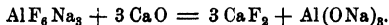
Aluminiumoxyd schmilzt bei 2050° und erstarrt beim Erkalten zu blätterigen Massen, wie die Abfälle des Goldschmidtschen Verfahrens zeigen. Um nun schleifbare massive Steine zu erhalten, läßt man das Pulver (für Korund reines Aluminiumoxyd, für Rubin dieses mit 0,2 bis 0,3 Proz. Cr_2O_3 , für Saphir mit 0,1 bis 0,2 Proz. Titanoxyd und etwas Eisenoxyd) durch einen Knallgas- oder elektrischen Flammenbogen auf die Spitze eines kleinen Tonerdekegels fallen, wo sich die Tröpfchen des geschmolzenen Oxyds zu einem kegelförmigen Schmelztropfen ansammeln, der merkwürdigerweise nicht amorph erstarrt, sondern einen optisch einheitlichen Kristall mit zumeist äußerlich sichtbarer hexagonal-prismatischer Umgrenzung bildet, der öfters interessante Zwillingsbildung zeigt.

Gemeiner Korund ist durch Eisenoxyd undurchsichtig gefärbt und dient, ebenso wie der Schmirgel und die Abfälle des Thermitverfahrens, als Schleif- und Poliermittel.

Amorphe Tonerde wird aus Bauxit durch Schmelzen mit Soda in Flammenrohrdrehöfen oder durch Erhitzen mit starker Natronlauge unter Druck, Lösen des Natriumaluminates in Wasser und Fällen der Tonerde durch Kohlensäure bzw. durch Anrühren¹⁾ mit frisch gefälltem Tonerdehydrat als rein weißes Pulver dargestellt, das beim Glühen das wasserfreie Oxyd hinterläßt; desgleichen aus Kryolith durch Glühen mit

¹⁾ Bei diesem Bayer-Verfahren hebt das zugeführte Tonerdehydrat als Phasenkeim ähnlich wie ein Kristallkeim die Übersättigung der Lauge mit Tonerdehydrat auf, so daß letzteres größtenteils ausfällt und eine aluminatärmere, aber natronreiche Mutterlauge bleibt, die von neuem zum Aufschließen von Bauxit dient.

Calciumcarbonat oder Ätzkalk, wobei zunächst gleichfalls Natriumaluminat entsteht nach:



Neuerdings wird auch viel Tonerde aus Ton über Tonerdesulfat hinweg dargestellt.

Sehr poroses und aufsaugungsfähiges Aluminiumoxyd hinterbleibt beim Gluhen der aus amalgamiertem Aluminium unter Wasser gewachsenen Fasertonerde

Befeuchtet man Tonerde mit Kobaltnitratlösung und gluht danach im Porzellantiegel mit einem Teclubrenner, so hinterbleibt das Kobaltaluminat, $\text{CoO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, als schon blaues Pulver, das unter dem Namen Thenardsblau als Malerfarbe dient. Verdünnte Säuren greifen diese Verbindung nicht an, so daß man einen Überschuß von Kobaltoxyd hierdurch entfernen kann.

Ein grünes Kobaltaluminat, $4\text{CoO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, erhielt Hedvall aus einer Tonerdekalumchloridschmelze beim Erhitzen auf 1100° nach reichlichem Zusatz von Kobaltoxyd

Wie aus diesen Reaktionen hervorgeht, zeigt die Tonerde die Fähigkeit, gegen basische Oxyde als Saureanhydrid zu wirken unter Bildung von Aluminaten. Hierher gehören auch die in der Natur vorkommenden, teilweise als Edelsteine geschätzten, regular kristallisierten Spinelle, wie $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$; $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$

In Wasser löst sich die Tonerde nicht auf, nach starkem Gluhen wird sie auch von Mineralsäuren nicht angegriffen. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure erfolgt langsame Salzbildung; rascher bringt man die Tonerde als Sulfat in Lösung nach dem Schmelzen mit Natriumbisulfat.

Wasserhaltige Tonerde, meist Aluminiumhydroxyd genannt, fällt aus den Lösungen von Tonerdesalzen auf Zusatz von Ammoniak oder Alkalien als zunächst durchscheinender, sehr voluminöser, gallertartiger Niederschlag aus, der, wie die gefällte Kieselsäure, sehr große Mengen Wasser aufgesaugt, adsorbiert, enthält und dieses beim Trocknen allmählich verliert.

Wie neuerdings R. Willstätter gefunden hat, entstehen beim Fallen von Aluminiumsulfatlösungen mit Ammoniak je nach den besonderen Bedingungen verschiedene Tonerdehydrate, die nach dem Trocknen im 80° warmen Luftstrom 1,5 bis 3 H_2O auf 1 Al_2O_3 enthalten und gegen Fermente wie Invertin oder Lipase sehr verschiedenes Adsorptionsvermögen besitzen. Sie unterscheiden sich auch hinsichtlich der Löslichkeit in verdünnter Natronlauge, Salzsäure und Essigsäure voneinander. Je langsamer und gleichmäßiger die Fällung aus Aluminiumsulfatlösung mit ammoniumsulfathaltigem Ammoniakwasser ausgeführt wird, desto mehr nähert sich der Niederschlag nach dem Trocknen der Formel Al(OH)_3 . Dieses löst sich in verdünnten Alkalien und Säuren leicht auf.

In der Natur kommen AlOOH als Diaspor und Al(OH)_3 als Hydrargillit kristallisiert vor.

In Kalilauge oder Natronlauge löst sich die gefällte wasserhaltige Tonerde bei gewöhnlicher Temperatur zu Aluminaten, Al(ONa)_3 oder AlO_2Na , auf (siehe vorhin bei der Darstellung von Tonerde aus Bauxit).

Hydroxylreiche organische Verbindungen, zumal Weinsäure, verhindern infolge von Komplexbildung die Fällung des Aluminiumhydroxyds durch Ammoniak.

Erwärmt man die aus 100 g $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ durch Ammoniak gefällte und mit Wasser tagelang ausgewaschene wasserhaltige Tonerde längere Zeit mit einer Lösung von 4 ccm Eisessig auf 100 ccm Wasser, so bildet sich eine milchweiße, sehr beständige Lösung von kolloider Tonerde.

Behandelt man frisch gefälltes Aluminiumhydroxyd mit Lösungen von Aluminiumchlorid oder -acetat, so geht basisches Tonerdesalz in Lösung, und hieraus kann man durch Dialyse (siehe bei Kieselsäure) Chlorid und Acetat größtenteils entfernen, so daß kolloide Tonerde in Lösung bleibt. Diese geht aber bald aus dem Solzustand in das gallertige Gel über.

Aluminiumhydroxyd zeigt ein amphoterer Verhalten, indem es in beiderlei Sinn sowohl als schwach saures wie als schwach basisches Oxyd sich mit Basen und Säuren verbinden kann; doch sind, wie bei allen amphoterer Oxyden, weder die sauren noch die basischen Eigenschaften stark ausgeprägt, so daß durch Wasser weitgehende Hydrolyse erfolgt. Die Lösungen der Aluminate reagieren deshalb stark alkalisch und die Tonerdesalze sehr deutlich sauer. Beim Kochen der Lösungen schreitet die Hydrolyse so weit vor, daß Tonerdeacetat den größten Teil der Tonerde fallen läßt, und in die Lösungen von Aluminiumsalzen eingetauchte Gewebe, wie baumwollene oder wollene Zeuge oder Garne, werden mit wasserhaltiger Tonerde beladen oder, wie man sich in der Färberei ausdrückt, gebeizt. Sie erlangen hierdurch die Fähigkeit, schwachsaure Phenolfarbstoffe zu Tonerdelacken zu binden. Insbesondere mit dem Alizarin, dem Farbstoff der Krappwurzel, werden in dieser Weise seit alten Zeiten Baumwolle und Wolle dauerhaft rot gefärbt.

Alle löslichen Tonerdesalze besitzen einen herben, adstringierenden Geschmack und wirken antiseptisch, wovon man zur Erhaltung menschlicher und tierischer Leichen als Mumien schon im Altertum Gebrauch machte. Zudem dienen Tonerdesalze als Heilmittel bei Ruhr und namentlich die essigsäure Tonerde in der Wundbehandlung. Auch der Ton (wasserhaltiges Aluminiumsilikat) hat wegen seiner austrocknenden, fäulnishemmenden, schwach adstringierenden Wirkung bei der Wundbehandlung und als Styptikum (gegen Darmkatarrh) neuerdings wieder steigende Verwendung gefunden. Von pflanzenphysiologischem Interesse ist das Vorkommen größerer Mengen von wasserhaltiger Tonerde in den Bärlappgewächsen sowie in dem auf Lateritboden wachsenden tropischen Alaunbaum.

Aluminiumsulfat, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, wird für Färbereizwecke aus reiner, eisenfreier Tonerde und Schwefelsäure dargestellt und neuerdings wegen seiner sehr bedeutenden Löslichkeit in Wasser vielfach dem Alaun vorgezogen. Es kristallisiert nur aus ganz konzentrierten Lösungen in perlmutterglänzenden Blättchen, verliert beim Erhitzen unter Aufblähen zunächst das Kristallwasser und weiterhin beim Glühen auch die Säure, so daß lockeres, weißes Aluminiumoxyd hinterbleibt. Ein basisches Sulfat $\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{OH})_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$ findet sich in der Natur als Aluminit.

Unter Nachahmung der natürlichen Bildung dieses Minerals läßt man SO_2 mit Luft gemischt auf heißen Ton wirken. Dieser katalysiert die Oxydation von SO_2 unter Bildung von basischem Tonerdesulfat, das durch Ausziehen mit Wasser von der Kieselsäure getrennt wird.

Aluminiumsulfat dient auch zum Leimen von Papier, indem man die Zellstoffmasse zunächst mit einer alkalischen Lösung von Kolophonium, der Harzseife, trankt und dann durch Zusatz der Sulfatlosung ein Gemisch oder eine lockere Verbindung von Tonerdehydrat mit den Harzsäuren in der Masse erzeugt, wodurch diese verklebt wird.

Alaun, $\text{AlK}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, ist eines der am längsten bekannten und schon von den alten Ägyptern verwendeten Salze, er findet sich als Ausblühung auf Alaunschiefer und in vulkanischen Gebieten auf Trachyt und Lava als Federalaun.

Der Alaunschiefer, auch Vitriolschiefer genannt, ist ein an Eisenkies, FeS_2 , und kohligten Stoffen reicher Tonschiefer silurischer oder devonischer Herkunft. Durch Verwitterung an feuchter Luft oder durch Rosten geht der Eisenkies in Eisenvitriol und Schwefelsäure über, die zur Bildung von Aluminiumsulfat und in Gegenwart von Kaliummineralien weiterhin zum Alaun führt. Aus den wasserigen Auszügen stellte man durch Einengen, allenfalls unter Zusatz von Kaliumsulfat, den kristallisierten Alaun dar.

Zu demselben Zwecke diente der Alaunstein, der bei Tolfa in Italien 2 m mächtige Gänge im Trachyt bildet, auch in Ungarn und in der Auvergne vorkommt und durch Einwirkung von Solfataren oder Schwefelquellen auf das Gestein entstanden ist. Der darin enthaltene Alunit, $(\text{SO}_4)_2(\text{AlO})_3\text{K} + 3 \text{H}_2\text{O}$, liefert nach dem Auslaugen den infolge einer Beimengung an basischem Sulfat in Würfeln kristallisierenden kubischen oder romischen Alaun.

Gegenwärtig wird der Alaun aus Tonerdesulfat durch Zusatz von Kaliumsulfatlosung dargestellt. Bringt man die gesättigten Lösungen zusammen, so erfolgt zunächst keine Ausscheidung; aber nach Zugabe eines Alaunkristallchens oder beim Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab fällt alsbald ein Kristallpulver nieder. Durch langsame Kristallisation beim Eindunsten gesättigter Lösungen oder allmähliches Erkalten warm gesättigter Lösungen kristallisiert der Alaun in sehr großen, regularen, farblosen, durchsichtigen Oktaedern, die besonders physikalisches Interesse bieten, weil sie die längeren Atherwellen der Wärmestrahlen sehr vollkommen absorbieren, während sie für die sichtbaren Strahlen gut durchlässig sind.

Alaun lost sich in kaltem Wasser nur mäßig leicht auf: 100 g Wasser lösen bei 0° 3,9 g, bei 20° 15,1 g, bei 40° 30,9 g, bei 60° 66,6 g, bei 80° 134,5 g, bei 100° 357,5 g Alaun.

Deshalb kann Alaun leichter als die anderen Aluminiumsalze durch Umkristallisieren gereinigt und zumal von Eisensulfat befreit werden, was für die Färberei von besonderem Werte ist, weil Eisenhydroxyd mit Alizarin und anderen Phenolfarbstoffen dunkle Tone gibt. Gegen-

wärtig ersetzt man für die Zwecke der Färberei den Alaun meistens durch das aus reiner Tonerde hergestellte eisenfreie Aluminiumsulfat.

Die wässrige Lösung von Alaun reagiert infolge der Hydrolyse sauer und dient wegen ihrer adstringierenden Wirkung als Gurgelwasser sowie zum Haltbarmachen von Tierbälgen und Häuten (Alaungerberei).

Gibt man zu einer Alaunlösung in der Kälte Aluminiumhydroxyd und Natronlauge, so scheidet sich zunächst ein basisches Salz, der sogenannte neutrale Alaun, $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 2 Al(OH)_3$, ab, das sich bald wieder löst und in der Färberei Anwendung findet, weil die Lösung beim Erwärmen leicht Aluminiumhydroxyd abgibt.

Der Alaun ist der Typus einer Reihe meist gut kristallisierter Doppelsulfate, indem an Stelle des Kaliums auch Natrium, Ammonium, Rubidium, Cäsium treten können ohne Änderung der regulären Kristallform und unter Beibehaltung des Wassergehaltes.

Die Löslichkeit der Alkalialaune nimmt in der Reihenfolge Na, K, NH_4 , Rb, Cs ab:

$NaAl(SO_4)_2$	+ 12 H_2O : 100 g Wasser lösen bei 13°	46,7 g Salz;
$KAl(SO_4)_2$	+ 12 H_2O : 100 g " " "	20° 15,1 g "
$NH_4Al(SO_4)_2$	+ 12 H_2O : 100 g " " "	20° 13,6 g "
$RbAl(SO_4)_2$	+ 12 H_2O : 100 g " " "	17° 2,27 g "
$CsAl(SO_4)_2$	+ 12 H_2O : 100 g " " "	17° 0,619 g "

Man kann deshalb Rubidium und Cäsium vom Kalium für präparative Zwecke durch Umkristallisieren der Alaune trennen.

An Stelle des Aluminiums können ähnliche Alaune bilden die dreiwertigen Metalle Chrom, Eisen, Vanadin und Thallium, wodurch die Mannigfaltigkeit dieser Gruppe beträchtlich erhöht wird.

Alaun schmilzt beim Erhitzen in seinem Kristallwasser und liefert dann den gebrannten, wasserfreien Alaun (Alumen ustum); beim Glühen entweicht Schwefelsäure, wovon man früher (etwa seit 1300) Gebrauch machte, um Salpetersäure aus Salpeter darzustellen.

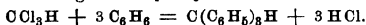
Aluminiumchlorid, $AlCl_3$, wurde früher zur Aluminiumgewinnung dargestellt durch Glühen eines Gemenges von Tonerde und Kohle im Chlorstrome. Gegenwärtig erhitzt man Aluminiumspäne in Chlorwasserstoffgas und sublimiert das schon unterhalb 200° leicht flüchtige Chlorid in ein trockenes, vorgelegtes Glas hinein. Nach Nilson und Pettersson zeigt das Aluminiumchlorid bei 700 bis 1400° eine der Formel $AlCl_3$ entsprechende Dampfdichte, wodurch die Dreiwertigkeit des Metalles und die für seine Verbindungen jetzt gebräuchlichen Formeln sichergestellt sind. Schmelzp. 190° unter 2,5 Atm., Siedep. 183°.

An feuchter Luft raucht das Aluminiumchlorid infolge der Abgabe von Chlorwasserstoff, und beim Eintragen in Wasser tritt unter Zischen und Aufkochen Hydratisierung ein zu dem kristallisierbaren Salz $AlCl_3 + 6 H_2O$. Die sehr beträchtliche Bildungswärme dieses Hydrats beweist, daß hier das sogenannte Kristallwasser eine chemische Funktion ausübt. Wie sich später beim Chromchlorid zeigen wird, erfolgt die Hydratisierung hier, wie wohl bei allen Salzen schwach basischer Metalle, in der Weise, daß das Wasser als Dielektrikum sich zwischen das positiv geladene Metallatom und die negativen Atome oder Gruppen eindrängt, wodurch eine Art Kondensator

gebildet wird. Man formuliert solche Hydrate als Komplexe $[\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}_3$, indem man das Metallatom mit dem Wasser zu einem Ganzen vereinigt annimmt.

In wässriger Lösung wird etwas Salzsäure hydrolytisch abgespalten, und beim Eindampfen und Glühen erhält man nicht mehr das wasserfreie Chlorid, sondern hauptsächlich Tonerde, während die Salzsäure sich verflüchtigt.

Außer mit dem Wasser verbindet sich das wasserfreie Aluminiumchlorid mit Alkalichloriden, Ammoniak, Schwefeldioxyd, den Chloriden der Nichtmetalle und insbesondere mit Kohlenwasserstoffen und ihren Halogensubstitutionsprodukten. Diese werden hierdurch in einen eigentümlichen Zustand der Reaktionsfähigkeit gebracht, der die Ausführung wichtiger Synthesen ermöglicht, wie z. B. die Bildung von Triphenylmethan aus Chloroform und Benzol



Aluminiumfluorid, AlF_3 , wird wasserfrei aus Fluorwasserstoffgas und Aluminium oder Tonerde bei Rotglut erhalten, desgleichen aus Kryolith, AlF_6Na_3 , durch Zusammenschmelzen mit Aluminiumsulfat, ist unlöslich in Wasser, Säuren und Alkalien und kann nur durch Glühen mit Calciumoxyd oder Soda zersetzt werden.

In wässriger Flußsäure lost sich Tonerde zunächst zu einem wasserhaltigen, in verdünnter Lösung beständigen Fluorid, das wegen seiner starken Hydrolyse zu Tonerdebeizen verwendet wird. In konzentrierter Lösung oder beim Eindampfen entsteht ein in Wasser nicht merklich lösliches Hydrat $2 \text{AlF}_3 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$. Auf Zusatz von Fluornatrium entsteht der künstliche Kryolith, der, gleich dem Mineral, zur elektrolytischen Aluminiumdarstellung dient.

Aluminiumbromid, AlBr_3 , vom Schmelzp. 93° und Siedep. 260° , entsteht aus den Elementen unter Feuererscheinung, raucht an der Luft und verbindet sich mit Wasser explosionsartig heftig zu dem Hydrat $\text{AlBr}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$. Verbrennt im Sauerstoffstrom mit Flamme zu Al_2O_3 und 3Br_2 , weil die Affinität des Aluminiums zum Sauerstoff die zum Brom bedeutend überwiegt.

Aluminiumjodid, AlJ_3 , aus den Elementen unter Schwefelkohlenstoff darstellbar, vom Schmelzp. etwa 185° und Siedep. 350° , bildet als Dampf mit Luft ein explosives Gemisch.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3 , aus geschmolzenem Aluminium und Schwefeldampf oder aus einem Gemisch der Elemente durch Abbrennen mit einer Zundersche darstellbar (W. Biltz), bildet nach dem Sublimieren weiße, sternförmig gruppierte, wahrscheinlich hexagonale Nadeln, verbrennt, an der Luft erhitzt, zu Tonerde und Schwefeldioxyd, wird durch Wasser in Tonerde und Schwefelwasserstoff gespalten, lost in der Schmelzhitze amorphes Aluminiumoxyd auf und laßt dieses beim Erkalten in Rhomboedern auskristallisieren.

Bei sehr hohen Temperaturen, wie z. B. im elektrischen Ofen, entsteht auch ein Sulfur AlS , das schwerer flüchtig ist als das Sulfid und mit Säuren neben Schwefelwasserstoff auch freien Wasserstoff entwickelt.

Aluminiumphosphat von wechselnder Zusammensetzung fällt aus Aluminiumsalzen durch phosphorsaures Natrium als amorpher, farbloser, wasserhaltiger, gallertiger Niederschlag, der sich in Säuren und Alkalien auflöst. Beim Glühen entweicht das Wasser und es hinterbleiben porzellanartige Massen. In der Natur findet sich der Wavellit, $(\text{PO}_4)_2(\text{AlOH})_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$, in rhombischen, radial angeordneten Nadeln, und der Kalait, $\text{PO}_4\text{Al}_2(\text{OH})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, der, durch Kupferoxyd und etwas Eisenphosphat blau bis blaugrün gefärbt, den porzellanartigen Türkis bildet.

Aluminiumphosphid, AlP , aus den Elementen durch Erhitzen dargestellt, zersetzt sich mit Wasser in Tonerde und Phosphorwasserstoff; soll, in Aluminiummetall gelöst, dessen Zähigkeit erhöhen.

Aluminiumoxalat scheint nur als basische Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{C}_2\text{O}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und als komplexe Aluminiumoxalsäure zu existieren. Von letzterer sind verschiedene Salze bekannt, $[\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{Me}_3$. Weder freie Oxalsäure noch oxalsaures Ammonium fällen Aluminiumsalze zum Unterschied von den seltenen Erden.

Aluminiumacetylacetonat, $\text{Al}[\text{CH}(\text{CO} \cdot \text{CH}_3)_2]_3$, schmilzt bei 194° und siedet bei 315° unzersetzt. Löst sich nicht in Wasser, wohl aber in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und zeigt in diesen Lösungen wie als Dampf das einfache Molekulargewicht.

Aluminiumsilikate und Tonwaren.

Als einfache Aluminiumsilikate finden sich in der Natur der rhombisch kristallisierte Andalusit oder Sillimanit, $\text{SiO}_4\text{Al}(\text{AlO})$, der als Orthosilikat leicht zersetzbar ist, und der auch gegen Flußsäure sowie gegen Alkalischmelzen beständige, einem Metasilikat entsprechende, asymmetrische Disthen, $\text{SiO}_3(\text{AlO})_2$.

Die sehr zahlreichen komplizierteren tonerdehaltigen Silikate spielen beim Aufbau der ursprünglichen kristallinen Erdkruste eine bedeutende Rolle und werden demgemäß in der Mineralogie und Petrographie ausführlich behandelt.

Chemisch wichtig ist zunächst der aus dem Feldspat, $\text{Si}_3\text{O}_8\text{AlK}$, durch wässerige Zersetzung entstandene Kaolin, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{H}_4$, der sich teils an primärer Lagerstätte als weißer Porzellanton vorfindet, teils durch das Wasser fortgeschlämmt, mit Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk und Quarzsand gemengt, als gemeiner Ton, Lehm oder Letten anderwärts abgesetzt hat. Auch der Wind hat, insbesondere in der Diluvialzeit, zur Verschleppung dieses Minerals beigetragen und graue bis braungelbe kalkhaltige Tonmassen als Löß auf weite Flächen ausgebreitet, so im Rhein- und Donautal, in der Mongolei und in China, wo diese äolischen Ablagerungen bis zu 600 m mächtig sind.

Mit Wasser bildet reiner Ton, wie auch seine Gemenge mit anderen erdigen und sandigen Bestandteilen, einen zähen, plastischen Teig, der im allgemeinen um so zäher ist, je mehr der Ton überwiegt. Man unterscheidet hiernach fette und magere Tone. Als wirksame Fettungsmittel sind besonders die durch Zersetzung von pflanzlichen Stoffen entstandenen Humussäuren zu nennen, deren Alkalisalze die Tonteilchen emulgieren, ähnlich wie Seifenlösungen Fetttröpfchen suspendiert halten.

Wegen der Eigenartigkeit dieser in chemischer Hinsicht noch nicht näher erforschten Humussäuren spielt die Vorbehandlung des Tons durch Faulen oder Einsumpfen in Gruben, bisweilen unter Zugabe von Urin, für die Plastizität und die Eigenschaften der fertigen Tonwaren eine wichtige Rolle. Als Magerungsmittel dienen die das Wasser nicht plastisch bindenden Beimengungen, wie Quarz, Sand oder gebrannter Ton.

Aus dem plastischen Tonteig fertigt man seit ältesten Zeiten Ziegelsteine und Gefäße, meist mit der Hand sowie unter Zuhilfenahme der Töpferscheibe. Danach werden die Gegenstände an der Luft getrocknet,

wobei der größte Teil des beigemengten Wassers verdampft. Hierauf folgt das Brennen, durch das auch das Konstitutionswasser des Tons entweicht und hart gebrannte Massen hinterbleiben. Der Wasserverlust beim Trocknen und Brennen verursacht eine starke Volumverminderung, die bei sehr plastischen reinen Tönen zu Rissen und Sprungen Veranlassung gibt. Um dies zu vermeiden, wird die Schwindung durch Beimengung raumbeständiger Magerungsmittel vermindert

Je nach der Brenntemperatur und nach der Zusammensetzung des Materials bleiben die Gegenstände entweder poros, so daß sie Wasser ansaugen und an der Zunge kleben, oder sie erweichen, sintern, und bilden nach dem Erkalten mehr oder weniger verglaste, dichte Massen.

Reiner Ton (Kaolin) zerfällt oberhalb 550° unter Abgabe von Wasser in Al_2O_3 und SiO_2 . Die frei gewordene Tonerde ist zunächst in Säuren gut löslich, was die Gewinnung von Tonerde aus Ton ermöglicht; von 900° an geht das Aluminiumoxyd in eine schwer lösliche Form über. Die Kieselsäure geht zunächst in Tridymit und bei 1470° in Cristobalit über, während ein Teil des SiO_2 bei diesen hohen Temperaturen mit der Tonerde den Sillmanit $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ liefert, der einen Bestandteil des Porzellans bildet. Zum Schmelzen von reinem Ton reicht die Temperatur des Porzellanofens nicht aus, sondern nur zum Sintern, der Scherben wird zwar hart, bleibt aber poros und saugend.

Als Flußmittel, die das Sintern und dann das Schmelzen erleichtern, wirken MgO , CaO , K_2O , FeO , Fe_2O_3 , und zwar wird der Schmelzpunkt einer Kaolinmischung durch das Hinzukommen dieser Stoffe um den gleichen Betrag erniedrigt, wenn man die genannten Beimengungen in äquivalenten Mengen verwendet, d. h. 40 Tle. MgO wirken ebenso wie 56 Tle. CaO , 94 Tle. K_2O , 72 Tle. FeO usw., wenigstens so lange, als diese Flußmittel nur in mäßigen Quantitäten dem Kaolin zugesetzt werden. Für hohe Temperaturen wirkt auch Quarzsand vermindert auf die Feuerfestigkeit

In der Praxis charakterisiert man die Brenntemperatur mittels der Segerkegel. Dies sind 3 bis 4 cm hohe, schmale, dreiseitige Pyramiden, die aus Ton und wechselnden Mengen von Zusätzen bereitet werden und je nach ihrer Zusammensetzung verschieden leicht erweichen. Nach dem Erweichungspunkt sind diese Segerkegel numeriert, und man hat so eine in der Tonindustrie eingeführte empirische Skala, die von den immerhin schwierigen absoluten Temperaturmessungen unabhängig ist. Man stellt in den Ofen neben die zu brennenden Gegenstände eine Reihe solcher Segerkegel und beobachtet, welche Nummern zum Erweichen kommen. Dies gibt sich zunächst kund durch ein Umbiegen und Herabkrümmen der Spitze des betreffenden Kegels, weiterhin legen sich die niedriger schmelzenden Kegel gekrümmt mehr und mehr auf die Seite, und die leichtest schmelzbaren fließen endlich zu einem Tropfen. Auf Grund dieser Beobachtung gibt man die Nummer des Segerkegels an, der sich oben umgebogen hat. Die Nummern 1 bis 20 schmelzen bei 1150 bis 1580° , 21 bis 40 von 1550 bis 1900°

Man teilt die fertigen Tonwaren ein:

- A. in solche mit verglastem, nicht mehr porosem Scherben.
Hierher gehören Porzellan, Biskuit und Steinzeug;

B. in solche mit porösem Scherben, der meist mit einer Glasur wasserdicht gemacht wird. Hierher gehören: Steingut, Fayence, Tonröhren und glasiertes Töpfergeschirr; unglasiert bleiben: Ziegel, Terrakotta, Blumentöpfe.

Zu A. Mit verglastem Scherben:

Porzellan, den Chinesen schon im 6. Jahrhundert n. Chr. bekannt, in Deutschland von v. Tschirnhausen 1709 erfunden, dessen Gehilfe Böttger die Herstellung in Meissen ausführte, ist härter als Glas und Stahl, von dichtem weißen Scherben und mit einer geschmolzenen, durchsichtigen Glasur überzogen. Als Material dient für Hartporzellan ein Gemisch aus 100 Tln. Kaolin mit 30 Tln. Feldspat, für Berliner Porzellan ein solches aus 55 Tln. Kaolin, 22,5 Tln. reinem Quarz und 22,5 Tln. Feldspat. Das hieraus dargestellte Porzellan besteht aus einer glasigen Grundmasse, die erfüllt ist mit zahlreichen nadelförmigen Sillimanitkristallen ($\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) neben Cristöbalit (SiO_2) und vielen Luftbläschen. Für chemische Geräte wird die Tonmenge erhöht, um größere Widerstandsfähigkeit gegen Säuren und Alkalien, sowie gegen Temperaturwechsel und mechanische Beanspruchung zu erreichen.

Die geformten und getrockneten Gegenstände werden im Rohbrand bei etwa 900° porös gebrannt, dann mit der überwiegend aus Feldspatpulver, auch Marmor, Magnesit und Gips bestehenden Glasurmasse in wässriger Aufschlämmung übergossen, getrocknet und im Garbrand oder Scharfffeuer bei 1430 bis 1490° (Segerkegel 15 bis 18) verglast. Als beständige Unterglasurfarben, die auch den Garbrand aushalten, dienen Kobaltoxyd für blau, Chromoxyd für grün, Uranoxyduloxyd für braunschwarz, Kupfer für rot, Iridium für tiefschwarz, Titanoxyd für gelb und in Reduktionsfeuer für amethyst. Schmelz- oder Muffelfarben sind gefärbte Bleigläser (siehe bei Glas), die auf die Glasur der fertigen Ware aufgebrannt werden.

Biskuit ist unglasiertes Hartporzellan, im Scharfffeuer gebrannt, und dient für Reliefs, Isolatoren, Wannen, Tiegel, Schalen, Röhren, Kühlschlangen usw.

Weichporzellan ist arm an Tonerde, aber reich an Kieselerde und Flußmitteln, so daß der Garbrand schon bei 1230 bis 1330° (Segerkegel 5 bis 10) erfolgt.

Steinzeug, Klinker sind Tonwaren mit verglastem Scherben, meist grau, gelb oder braun gefärbt infolge unreineren Materials, bei 1230 bis 1330° gebrannt, klingend hart, sehr widerstandsfähig gegen Chemikalien und deshalb in der Technik für Säuregefäße und Kondensationsrohre geeignet. — Auch das altdeutsche Geschirr sowie die Bierkrüge sind rohes Steinzeug.

Steinzeug wird in einem Brande dargestellt, meist ohne Glasur, weil die Beimengungen ein oberflächliches Verglasen ermöglichen. Bisweilen wird dies durch Kochsalzaufstreuerung erleichtert.

Zu B. Mit porosem Scherben:

Steingut mit erdigem, saugendem Bruch, fast weißem Scherben und durchsichtiger Bleiglasur wird vom Stahl geritzt.

Die Masse besteht aus weißbrennendem, feuerfestem Ton mit Quarzsand und Feldspat. Der Rohbrand geschieht bei 1150 bis 1330°, der Glattbrand aber, im Gegensatz zum Porzellan, bei niedrigerer Temperatur, nämlich bei etwa 900°. Hierdurch wird vermieden, daß die Gegenstände deformiert werden, wie dies bei dem Porzellan infolge der hohen Temperatur des Scharffeuers oftters vorkommt. Deshalb eignet sich Steingut als Majolika und Fayence besonders gut für künstlerische Gegenstände, wo die Farbe und der Glanz der Glasur wichtiger sind als die Harte und Widerstandsfähigkeit. Steingutteller bekommen beim Gebrauch oftters Haarrisse in der Glasur, durch die die Flüssigkeiten in den Scherben dringen und dort festgesaugt werden.

Topfgeschirr, Terrakotta, Ziegelsteine sind aus unreinem Ton poros gebrannt und zeigen infolge eines Gehaltes an Eisenoxyd meist eine rote Farbe. Zum Glasieren wird während des Brandes Kochsalz aufgestreut, dessen Natrium eine oberflächliche Silikatschmelze bewirkt.

Gemeine Klinker sind gleichfalls aus rohem Ton, aber bis zum Erweichen gebrannt und deshalb hart und dicht. Die dunkle Farbe ruht von Eisenoxyduloxyd her.

Feuerfeste Materialien. Am gebräuchlichsten ist die aus ziemlich reinem, an Flußmitteln armem Ton gebrannte Schamotte, die nicht unter 1650° schmilzt und zum Auskleiden von Hochofen, Kalkofen usw. dient.

Noch feuerfester sind die Bauxitsteine, aus etwa 60 Proz. Tonerde und 40 Proz. Ton, und die Quarzsteine, Silikatsteine, Dinassteine, aus 95 Proz. Quarz und 5 Proz. Kalk gebrannt, wobei schmelzendes Calciumsilikat, SiO_3Ca , die Korner verkittet.

Graphittiegel, aus Graphit und Ton, sowie Kohlensteine, aus Kokspulver und Steinkohlenteer gebrannt, dienen in der Metallurgie bzw. für die Gestelle der Hochofen wegen ihrer Temperaturbeständigkeit und ihrer reduzierenden, den Luftsauerstoff ausschließenden Wirkung.

Auch aus Korund, Alundum (siehe bei Aluminiumoxyd) sowie aus gebrannter Magnesia und Ton fertigt man hochfeuerfeste Steine. Siehe auch bei Zirkon.

Ultramarin.

In der Natur findet sich ein schwefelhaltiges Natriumaluminiumsilikat, der Lasurstein (Lapis lazuli), der wegen seiner schon blauen Farbe als Halbedelstein sowie gepulvert als Malerfarbe früher hochgeschätzt war. Nachdem man in Glasofen an den Wänden der Tontiegel oftters lasursteinähnliche Massen beobachtet hatte, gelang es Gmelin (1828) und Guimet sowie Kottig, das Lasurblau als Ultramarin künstlich darzustellen. Seit 1829 fabrizierte die Meißener

Porzellanfabrik Ultramarin, seit 1834 auch Leverkus bei Köln und seit 1838 Leykauf in Nürnberg.

Vor dem Weltkriege wurden in Deutschland jährlich ungefähr 5500 t Ultramarin mit einem Preis von 510 *M* für eine Tonne dargestellt.

Obwohl Ultramarin vielfach untersucht wurde, ist seine Zusammensetzung und die Natur der Farbe noch nicht endgültig festgestellt, weil dieses in Wasser unlösliche, amorphe Material nicht mit Sicherheit von Beimengungen befreit und nicht systematisch abgebaut werden kann. Am wahrscheinlichsten ist die von Josef Hoffmann vertretene Ansicht, daß der Schwefel selbst in einer dem kolloiden Schwefel (s. dort) entsprechenden Form der Träger der blauen, grünen, violetten, roten Farbe ist.

Die Darstellung von Ultramarin beruht auf dem Aufschluß von Kaolin mit Schwefelnatrium bei heller Glut in geschlossenen Tonkapseln, wozu als Ausgangsstoffe 100 Tle. Kaolin, 60 Tle. entwässerte Soda, 50 Tle. Schwefel, 40 Tle. Glaubersalz, 22 Tle. Kohle oder 100 Tle. Kaolin, 70 Tle. Soda, 80 Tle. Schwefel und 14 Tle. Harz dienen. Wird bei dem Brand der Luftzutritt völlig ferngehalten, so entsteht zuerst weißes Ultramarin von der ungefähren Zusammensetzung: $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{Na}_7\text{S}_2\text{O}_{12}$. Geringer Luftzutritt vermindert durch Oxydation den Natriumgehalt und führt zum grünen Ultramarin, $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{Na}_5\text{S}_2\text{O}_{12}$, das entweder im selben Brand bei stärkerem Luftzutritt in der Abkühlungsperiode oder nachträglich durch Mischen mit Schwefel und Abbrennen an der Luft weiteroxydiert wird zum blauen Ultramarin, $\text{Si}_3\text{Al}_3\text{Na}_4\text{S}_2\text{O}_{12}$, das nach dem Brennen sorgfältig gemahlen und mit Wasser ausgewaschen wird.

Wird blaues Ultramarin in Chlorgas, Stickoxyd oder Chlorwasserstoffgas bei Ausschluß von Feuchtigkeit erhitzt, so geht es über in violettes und dann in rotes Ultramarin (L. Wunder).

Die eigentliche Handelsware, das blaue Ultramarin, ist gegen alkalische Einflüsse ziemlich beständig, wird aber von Säuren bald zersetzt unter Abscheidung von Schwefel, Schwefelwasserstoff, Kieselsäure usw. Es verhält sich so, als ob der Schwefel in Form von Thiosulfat und Polysulfid gebunden wäre. Dagegen gibt das weiße Ultramarin beim Zersetzen mit Säuren nur Schwefelwasserstoff ab. Durch erhöhten Kieselsäuregehalt erlangt das Ultramarin größere Säurebeständigkeit. Wasserfreie Schwefelsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzend, auch rauchende Schwefelsäure greift nicht an. An diesem Beispiel kann man sehr schön zeigen, daß der Säurecharakter erst bei einer Verdünnung mit Wasser vollständig entwickelt wird.

Im Ultramarinblau kann man das Natrium durch Behandeln mit Silbernitrat gegen äquivalente Mengen Silber austauschen und aus dem bräunlichen Silberultramarin durch Behandeln mit Chlornatrium wieder den blauen Farbstoff herstellen. Auch kann man das Silber durch Kalium oder Lithium ersetzen, nicht aber als Ausgangsmaterial statt des Natriumsulfats das Kaliumsulfat anwenden.

Für das Vorhandensein einer gefärbten Schwefelmodifikation spricht eine Beobachtung von K. A. Hofmann, wonach blaues Ultramarin bei längerer

Einwirkung von mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig an diesen geringe Mengen Schwefel abgibt unter Eintritt einer rötlichvioletten Farbe der Lösung.

Ultramarin dient als ungiftige, intensiv leuchtend blaue bis blauviolette Anstrichfarbe sowie neben dem natürlichen Lasurblau als Malerfarbe, ferner als Druckfarbe auf Papier, Tapeten und schließlich als Waschblau zum Verdecken der gelblichen Farbe, sowie zum Blauen des Zuckers.

Zeolithe und Permutite.

Als Zeolithe bezeichnet man natürliche wasserhaltige Silikate, wie Natrolith, $(\text{SiO}_2)_3\text{Al}(\text{AlO})\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Analcim, $(\text{SiO}_2)_2\text{AlNa} \cdot \text{H}_2\text{O}$, die durch die Einwirkung des Wassers auf basaltische Laven oder Phonolithe entstanden sind.

Kunstliche Zeolithe erhält man durch Schmelzen von Tonerdesilikaten mit Soda, eventuell unter Zuschlag von Quarz, und darauffolgendes Auswaschen mit Wasser. Diese in Wasser unloslichen, kornigen bis blätterigen Massen von wechselnder Zusammensetzung, wie $2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 6\text{H}_2\text{O}$ oder $5\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 5\text{H}_2\text{O}$, tauschen in Berührung mit gelosten Calcium-, Mangan-, Eisensalzen das Natrium gegen diese Metalle aus und dienen so als Permutite (Auswechsler) zum Enthärten des Wassers und zur Entfernung von Eisen oder Mangan aus Trinkwasser, sowie zur Ausfällung von Gold aus sehr verdünnten Lösungen. Durch nachträgliche Behandlung mit Kochsalzlösung werden die aufgenommenen Metalle wieder durch Natrium ersetzt und so der Permutit für erneute Filtrationen regeneriert.

Metalle der seltenen Erden.

Unter der Bezeichnung seltene Erden faßt man eine Gruppe basischer Oxyde zusammen, die im Gang der Analyse durch Ammoniak oder Alkaliläugen aus den Salzlösungen in Form gallertiger Hydroxyde gefällt und zum Unterschied von Beryll- oder Tonerde durch überschüssiges Alkali nicht gelöst werden. Auch die Carbonate, Phosphate und Fluoride sind in Wasser unloslich. Das wichtigste gemeinsame Merkmal ist die Fällbarkeit durch Oxalsäure aus deutlich saurer Lösung, wodurch diese ganze Gruppe von allen anderen Stoffen verhältnismäßig leicht und bei Wiederholung dieser Fällung vollständig getrennt werden kann. Dagegen zeigen die einzelnen Gheder der seltenen Erden so wenig Unterschiede im analytischen Verhalten, und die basischen Eigenschaften wie die Löslichkeiten entsprechender Verbindungen sind so ähnlich, daß die Isolierung der einheitlichen Bestandteile des Gemisches trotz der eifrigen Bemühungen zahlreicher hervorragender Forscher erst nach mehr als hundertjähriger Arbeit ziemlich vollständig gelungen ist.

Die Elemente dieser seltenen Erden sind silberglänzende Metalle von so großer Affinität zum Sauerstoff oder zu den Halogenen, daß die Abscheidung aus den Verbindungen durch andere Metalle meist

nicht gelingt. Man ist hierzu auf die Elektrolyse der wasserfreien, geschmolzenen Chloride angewiesen. Die Verbrennungswärme für 1 Äquivalent Sauerstoff beträgt 56 bis 81 Cal. und liegt somit in der Nähe der betreffenden Werte für Aluminium = 64,3 Cal. oder Magnesium = 72 Cal.

Die bei den Temperaturen des elektrischen Ofens aus den Oxyden und Kohle erhältlichen Carbide der seltenen Erden entsprechen wohl alle der Formel C_2Me und geben mit Wasser hauptsächlich Acetylen neben etwas Wasserstoff, Äthylen, Äthan und höheren Kohlenwasserstoffen.

Während früher die seltenen Erden insgesamt nur als eine praktisch wertlose Kuriosität angesehen wurden, ist seit dem Ende des vorigen Jahrhunderts durch das Glühlicht von Auer v. Welsbach insbesondere die Thorerde zu größter technischer Bedeutung gelangt; auch das Cer hat als Oxyd wie als Metall Verwendung gefunden. Wissenschaftlich bieten mehrere Glieder dieser Gruppe hervorragendes Interesse wegen der Fähigkeit ihrer Salze, namentlich in wässriger Lösung, das Licht mit einer Schärfe und in einer Auswahl zu absorbieren (selektive Absorption), wie sie anderwärts nirgends zu beobachten ist. Dies sowie die allmähliche Abstufung der chemisch-analytischen Eigenschaften unter den einzelnen Gliedern wird mit der Zeit ein tiefes Eindringen in den Aufbau der Atome und damit in das Wesen der Materie ermöglichen.

Weil die farbigen Glieder, zumal Neodym und Praseodym, stets gemengt mit den anderen, meist farblosen Erden in der Natur vorkommen, kann man aus den intensiven Absorptionsstreifen, zumal den im Gelb, nahe der Natriumlinie liegenden, ohne weiteres die Gegenwart der seltenen Erden im Felsgestein wie im losen Sande nachweisen. Man braucht hierzu nur ein kleines Taschenspektroskop auf die von der Sonne bestrahlten Massen zu richten und erkennt mit einem Blick an den dunklen Streifen auf dem hellen Regenbogenspektrum des Tageslichtes die Anwesenheit von Mineralien der seltenen Erden. Siehe hierzu die Farbtafeln der Absorptionsspektren.

Nach den von den Entdeckern, Gadolin (1794) und Klaproth (1803), gewählten Bezeichnungen unterscheidet man als Unterabteilungen der seltenen Erden die Ceriterden mit den Elementen Thorium, Lanthan, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium, Europium von den Gadolinit- oder Yttererden mit Scandium, Yttrium, Ytterbium, Lutetium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, obwohl eine scharfe Grenze weder den Eigenschaften noch dem Vorkommen nach gezogen werden kann.

Als Mineralien mit überwiegendem Gehalt an Ceriterden sind zu nennen: Cerit, $Si_3O_{13}(Ce_3)(Fe, Ca)H_3$, Orthit, $(SiO_4)_3(Al, Fe, Ce)_2Ca_2AlOH$, Monazit, $CePO_4$, Thorit, $ThSiO_4$, Thorianit, $(Th, U)O_2$; während die Yttererden überwiegen im Gadolinit, $Si_4O_{10}Y_2(Fe, Be)_2$, Keilhautit, $SiO_6(Y, Al, Fe)_2 \cdot SiO_6TiCa$, Xenotim, YPO_4 , Fergusonit, $Y(Nb, Ta)O_4$, Yttrotantalit, $Y_4(Ta_2O_7)_3$, und in den kompliziert zusammengesetzten Niob-Tantalaten Euxenit, Polykras, Blomstrandit, Samarskit.

Diese Mineralien finden sich zumeist in Graniten und Pegmatiten des schwedisch-norwegischen Urgebirges, außerdem in Gronland, Nordkarolina, Brasilien, Australien; die bergmannische Abtrennung aus diesen ursprünglichen Lagerstätten ist wegen der Härte des Gesteins und wegen der sporadischen, unregelmäßigen Verteilung dieser Mineralien kaum lohnend. Um so mehr kommt für die technische Verarbeitung in Betracht die natürliche Ansammlung des wegen seines verhältnismäßig hohen Thoriumgehaltes besonders wichtigen Monazits in dem nach Verwitterung der ursprünglichen granitischen Gesteine entstandenen und durch die fließenden Gewässer von spezifisch leichteren Teilen gesonderten Monazitsande.

Dieser Monazitsand enthält das Mineral in Gestalt von kleinen, braunlichen Körnern mit dem hohen spez. Gew. 4,9 bis 5,25, weshalb man früher ohne Kenntnis der chemischen Zusammensetzung CePO_4 dieses Material als Ballast für die aus Brasilien nach Hamburg zurückkehrenden Schiffe benutzte. Das massenhafte Vorkommen des Monazitsandes, namentlich in Brasilien (Bahia), Nordkarolina, Idaho, Australien, Borneo, Afrika (Nyassaland und Pretoria), Ceylon, sowie auch in Norwegen und am Ural, und der 3 bis 9 Proz. Thorium betragende Gehalt des durch Schlamm aufbereiteten Sandes ermöglichten die großartige Entwicklung der Gasglühlichtindustrie, die in Europa jährlich gegen 6000 t Monazitsand verbraucht.

Bei der Einzelbesprechung werden wir die wichtigsten Glieder dieser Elemente, nämlich Thorium und Cerium, voranstellen, darauf folgen die übrigen farblosen und endlich die gefärbten Erden.

Thorium,

Zeichen **Th**, Atomgewicht 232,1 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 4,

spezifisches Gewicht für das lose kristallisierte = 11,10, für das gepreßte und ausgegluhte Metall = 12,16, Schmelzpunkt 1700° .

Die Benennung nach dem altgermanischen Donnergott Thor ruht von Berzelius (1828) her.

Zur Gewinnung der Thorerde wird der Monazitsand mit heißer konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen und aus der eiskalten, wässrigen Lösung die Gesamtheit der seltenen Erden durch Oxalsäure gefällt. Behandelt man die Oxalate mit warmer, gesättigter Ammoniumoxalatlösung, so geht das Thorium als komplexes Thoriumammoniumoxalat in Lösung und wird daraus durch Ansäuern mit Salzsäure oder Schwefelsäure als Oxalat wieder gefällt. Zur weiteren Reinigung raucht man das Oxalat mit konzentrierter Schwefelsäure ab, lost in Eiswasser, filtriert und erwärmt auf 25 bis 30° , worauf das Thoriumsulfat-Enneahydrat, $\text{Th}(\text{SO}_4)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, größtenteils auskristallisiert, weil sich hiervon bei 30° nur 2 g auf 100 g Wasser lösen.

Gibt man zu der neutralen oder ganz schwach salzsauren Lösung von Thoriumsalzen einige Kubikzentimeter 10proz. Wasserstoffperoxyds und erwärmt auf 60° , so fällt ein Hydroperoxydat, $\text{Th}(\text{OH})_3 \cdot \text{O}_2\text{H} \cdot n \text{H}_2\text{O}$, als durchscheinender, gelatinöser Niederschlag aus, der ebenfalls zur Trennung von den anderen seltenen Erden dienen kann.

Ganz besonders charakteristisch sind die Fällungen der Thorerde als Jodat mittels Kaliumjodat in salpetersaurer Lösung, sowie als Hypophosphat mit Natriumhypophosphat, $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, aus stark salzsaurer Lösung.

Über andere analytische Einzelheiten des Thoriums und der Erdmetalle sei auf das besondere Werk von E. J. Meyer und O. Hauser, „Die Analyse der seltenen Erden und der Erdsäuren“, verwiesen.

Thoriumoxyd, ThO_2 , hinterbleibt aus dem Hydroxyd, Sulfat, Nitrat, Oxalat nach dem Glühen als weißes, amorphes Pulver, das durch Schmelzen mit Borax in tetragonale Kristalle vom spez. Gew. 9,86 (17°) übergeht. Auch das amorphe Oxyd ist in Säuren fast unlöslich und muß durch Abrauchen mit Schwefelsäure oder durch Schmelzen mit Bisulfat in lösliches Sulfat übergeführt werden.

Namentlich das aus dem Oxalat bei nicht zu hoher Temperatur bereitete Oxyd wird durch Abdampfen mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure „angeätzt“, d. h. oberflächlich angegriffen, und danach von Wasser als Kolloid zu einer weißen, milchigen Flüssigkeit gelöst, die im durchfallenden Lichte klar orangegelb erscheint. Durch Elektrolyte wird dieses Sol sofort gefällt. Auch das mit Lauge oder Ammoniak gefällte Hydroxyd geht nach vollständigem Wegwaschen der Salze beim Erwärmen mit verdünnter Thornitratlösung kolloid in Lösung. Diese beim Aluminiumhydroxyd schon besprochene Erscheinung zeigt sich bei den meisten durch Laugen kleisterig fällbaren Hydroxyden; sie beruht auf der Adsorption der betreffenden Ionen von seiten des amorphen Gels, wodurch dessen Teile elektrische Ladungen¹⁾ erhalten, die sie befähigen, im Wasser sich aufzulösen. Wegen der Analogie mit der Auflösung von geronnenem Eiweiß durch Pepsine zu Peptonen spricht man in solchen Fällen von einer „Peptisierung“ des Niederschlages.

Von den Salzen der Thorerde ist, wie schon bei der Reinigung der Roherde erwähnt worden ist, das Sulfat besonders wichtig, weil es als wasserfreies Salz sich in eiskaltem Wasser bis zu 25 Proz. auflöst, aber in dem Temperaturbereich von 0 bis 43° in das schwerer lösliche Hydrat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ übergeht, von dem bei 10° 1,02, bei 20° 1,25, bei 30° 1,85, bei 40° 2,83 Tle. $\text{Th}(\text{SO}_4)_2$ auf 100 Tle. Wasser gelöst bleiben.

Versetzt man eine konzentrierte salpeter- oder salzsaure Lösung von Thoriumhydroxyd bei etwa 20° mit einer der Thorerde äquivalenten oder wenig überschüssigen Menge von Schwefelsäure, so fällt das Oktohydrat $\text{Th}(\text{SO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in feinen, monoklinen Kriställchen aus, die sich bei 15° zu 1,38 g, bei 25° zu 1,85 g auf 100 g Wasser lösen und zur endgültigen Reinigung der Thorerde sich ebenso gut eignen wie das vorausgehende Hydrat.

Thoriumnitrat, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol und dient zum Imprägnieren der Glühstrümpfe (s. unten).

Basisches Thoriumcarbonat fällt aus Thoriumsalzlösungen durch Alkalicarbonate als weißer, amorpher Niederschlag aus, der sich in überschüssigem Alkalicarbonat und besonders leicht in Ammoniumcarbonatlösung auflöst zu Salzen einer komplexen Thoriumcarbonatsäure, $[\text{Th}(\text{CO}_3)_6]\text{H}_6$. Hierauf beruht eine sehr wichtige technische Trennungsmethode des Thoriums von den Ceriterden.

¹⁾ Kolloides Thoriumhydroxyd wandert im Stromgefälle nach der Kathode, ist also positiv geladen.

Thoriumoxalat, $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, ist das in Säuren am schwersten lösliche Erdoxalat und fällt auch bei Gegenwart freier Mineralsäuren praktisch vollständig aus. Überschüssige Alkali- oder Ammoniumoxalatlösung löst unter Bildung komplexer Thoriumoxalatosauren, wie $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{H}_2$ und $[\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_4]\text{H}_4$, auf, die beim Ansäuern mit starken Mineralsäuren zerfallen und das normale Oxalat wieder abscheiden.

Wasserfreies Thoriumchlorid, ThCl_4 , wird, wie die wasserfreien Chloride der seltenen Erden überhaupt, am besten dargestellt durch Glühen des Oxyds in einem mit Chlorschwefel gesättigten Chlorstrom nach: $2 \text{ThO}_2 + 8 \text{S}_2\text{Cl}_2 + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{ThCl}_4 + 2 \text{SO}_2$.

Die Chloride der seltenen Erden sind schwer schmelzbar und ziemlich schwer flüchtig, ThCl_4 z. B. Schmelzp. 820° , Sublimation bei 750° merklich, lösen sich in Wasser, Alkohol und feuchtem Äther unter starker Erwärmung und mäßiger Hydrolyse leicht auf.

Gleich der Beryllide bilden die seltenen Erden mit dem Acetylaceton, $\text{CH}_3\text{CO} \cdot \text{CH}_2\text{CO} \cdot \text{CH}_3$, in Wasser unlösliche, in organischen Flüssigkeiten, zumal in Alkohol, gut lösliche und kristallisierbare Verbindungen, die zur endgültigen Reinigung bisweilen mit Erfolg angewandt werden. Z. B. entsteht das Thoriumacetylacetonat, $\text{Th}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_4$, wenn man zu einer Lösung von 20 g Thoriumnitrat in 100 ccm Wasser 20 g frisch destilliertes Acetylaceton fugt, das in möglichst wenig wässrigem Ammoniak aufgelöst ist. Durch Zusatz von mehr Ammoniak fällt das Acetylacetonat aus und kann aus Alkohol umkristallisiert werden.

Bedeutung der Thorerde für die Glühlichtindustrie. Die lange bekannte Erscheinung, daß die Oxyde der seltenen Erden, wie man sie in feinsten Verteilung durch Verglühen der in Filtrierpapier aufgesaugten Nitratlösung erhält, in einer Bunsenflamme mit intensivem, teilweise gefärbtem Lichte strahlen, brachte Auer v. Welsbach in den achtziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts auf den glücklichen Gedanken, hiermit die Lichtausbeute der Leuchtgasflammen zu erhöhen. Damals war man fast allgemein der Ansicht, daß die durch die neu erfundene Dynamomaschine mächtig geforderte elektrische Beleuchtung in Kurze das alte Leuchtgas verdrängen werde, und man erging sich schon in pessimistischen Betrachtungen über die Zukunft der organischen Farbentechnik, die damals auf den Teer der Leuchtgasfabriken als Rohmaterial angewiesen war. Wie überflüssig solche Besorgnisse um eine an sich lebenskräftige Industrie sind, bewies die Folgezeit, indem einerseits durch Auer v. Welsbach der Leuchtgasbrenner in vollkommenere, der elektrischen Glüh- oder Bogenlampe mindestens gleichwertige Form gebracht wurde, und andererseits die gewaltig aufstrebende Eisenindustrie in dem Teer ihrer Kokereien den Rohstoff für die Farbentechnik in weit größerer Menge lieferte als die Leuchtgasindustrie.

Unter den zahllosen Mischungsverhältnissen seltener Erden erwies sich nach Drossbach als das günstigste, die höchste Lichtausbeute gebende: 99,1 Proz. Thoriumoxyd mit 0,9 Proz. Ceroxyd.

Man saugt diese Stoffe als konzentrierte Nitratlösung in einem lockeren Gewebe aus Baumwolle oder Ramiefaser auf, trocknet unter Erhaltung der zylindronischen oder halbkugeligen Form des Gewebes

und verglüht dann unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, so daß die Asche der seltenen Erden als lockeres Gerüst erhalten bleibt. Um dieses für den Transport etwas dauerhafter zu machen, tränkt man mit einer Kollodiumlösung. Die so gebrauchsfertigen Glühstrümpfe werden in allbekannter Weise über einer nach Art des Bunsenbrenners entleuchteten Gasflamme entzündet, wobei das Kollodium verbrennt und das feinmaschig poröse Erdgemisch durch die Flamme zu gelblichweißem, dem Tageslicht nahekommendem Leuchten gebracht wird.

Die besten Auerstrümpfe verbrauchen für eine Hefnerkerze und Stunde bei aufrecht stehendem Strumpf 1,0 Liter Leuchtgas, entsprechend 5 Cal., bei abwärts hängendem Strumpf 0,8 Liter Leuchtgas, entsprechend 4 Cal., unter Verwendung von Preßgas als Invertlicht 0,4 Liter Leuchtgas, entsprechend 2 Cal., während Osmium- oder Tantalglühfadenlicht oder Wolframdrahtlicht nach Umrechnung der elektrischen Energie auf Wärmeverbrauch hierfür 1,28 bzw. 1,02 Cal. erfordern.

Hieraus ergibt sich die Ökonomie des Auerlichtes, wobei noch zu berücksichtigen ist, daß man hierfür nicht auf das verhältnismäßig teure, äthylenreiche (siehe bei Äthylen) Leuchtgas angewiesen ist, sondern statt dessen auch Wassergas verwenden kann, was besonders in den Vereinigten Staaten von Nordamerika seit Jahrzehnten im größten Maße geschieht. Auch andere Gase sowie Spiritusdämpfe lassen sich als Heizmittel verwenden.

Der Vorteil des hängenden Strumpfes gegenüber dem aufrecht stehenden ist einerseits rein geometrisch darin begründet, daß die Strahlung überwiegend radial von oben nach unten, also gegen die Beleuchtungsobjekte hin gerichtet ist, andererseits durch die nach oben steigenden heißen Verbrennungsgase eine ausgiebige Vorwärmung von Gas und Luft bewirkt wird, sowie endlich darin, daß die zur Verbrennung erforderliche Luft besser zutreten kann. Strömt das Gas unter Druck als Preßgas gegen den Strumpf, so wird dadurch die Verbrennung konzentrierter und damit die Lichtaussendung noch mehr gesteigert.

Um nun für Invertlicht, wie es besonders in Eisenbahnwagen Verwendung findet, den Strumpf widerstandsfähiger gegen Erschütterungen zu machen, tränkt man die mit der Nitratlösung imprägnierten Strümpfe mit Wasserstoffperoxyd, wodurch das schon früher erwähnte Thoriumperoxydhydrat als zäher Kleister in den Gewebefasern abgeschieden wird, der nach dem Abbrennen die erhöhte Festigkeit einer eingetrockneten Gallerte zeigt, zum Unterschied von der locker-pulverigen Beschaffenheit des verglühten Nitrats.

Wirkungsweise des Auerstrumpfes. Auf Grund der Forschungen von Le Chatelier und Boudouard, von Nernst und Bose, Rubens sowie auch von Bunte weiß man, daß die Strahlung des Auerstrumpfes eine gefärbte Temperaturstrahlung ist. Je höher die Temperatur ist, um so größere Anteile der gesamten strahlenden Energie rücken auf den dem Auge sichtbaren Teil des Spektrums zu.

Nach dem Stefan-Boltzmannschen Gesetz wächst die Gesamtstrahlung eines festen Körpers mit der vierten Potenz der absoluten Temperatur, aber von der Gesamtstrahlung besteht zunächst der weitaus größte Teil aus unsichtbaren Wärmestrahlen, und der Bruchteil, der sich unserem Auge als Lichtstrahlung kundgibt, wächst in noch höherem Maße mit der Temperatur. Erst bei 2500° fällt das Maximum der Gesamtstrahlung mit dem Maximum

der sichtbaren Strahlung zusammen. Nun beträgt die Temperatur der verbrennenden Gase und damit auch die Temperatur des Auerstrumpfes ungefähr 1800⁰, bei Vorwärmung der Gase etwas mehr, so daß ein anderes lockeres Aschengerüst, etwa reine Thorerde, hinsichtlich des Leuchteffektes noch ziemlich mäßige Resultate geben müßte. Aber die in fester Lösung im Thoriumoxyd vorhandenen 0,9 Proz. Ceroxyd bewirken in wunderbar günstiger Weise eine selektive (auswählende) Strahlung¹⁾ des Gerüsts, so daß die Ausstrahlung von Wärmestrahlen im ultraroten Spektrum außerordentlich zurücktritt zugunsten des Strahlungsmaximums im sichtbaren Gebiet.

Das in fester Lösung befindliche Ceroxyd „färbt“ die Thorerde in dem Sinne, daß das Emissionsmaximum in den sichtbaren Teil des Spektrums verschoben wird.

Sowohl absolut reines Thoroxyd als auch Ceroxyd geben eine weit schlechtere Lichtausbeute, und wenn man die Loslichkeitsgrenze des Ceroxyds im Thoroxyd (0,9 Proz.) überschreitet, wirkt das ungeloste, mechanisch beigemengte Ceroxyd unter Erhöhung der Wärmestrahlung nachteilig auf den Leuchteffekt.

Cerium,

Zeichen Ce, Atomgewicht 140,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 4,

Schmelzpunkt 630⁰, spezifisches Gewicht 6,8

Das Cer fällt in großer Menge bei der technischen Gewinnung von Thorerde ab und steht deshalb als verhältnismaßig billiges Material zu anderweitiger Verwendung. Eine solche hat das aus der Elektrolyse von Cer-Natrium-Kaliumchlorid-Schmelzen erhaltliche Metall als Legierung mit Eisen erlangt, die beim Reiben an einer Stahlkante helle, sehr heiße Funken abspringen läßt, durch die man Benzin-, Spiritusdämpfe sowie Leuchtgas in bekannter Weise entzündet. Die Verbrennungswärme beträgt für 1 g-Aquivalent 56 Cal. und steht somit hinter der des Thoriums (= 81,5 Cal.) zurück.

Das Cer tritt als dreiwertiges Element in den Ceroverbindungen und als vierwertiges Element in den Ceriverbindungen auf.

Ceroxyd, Ce_2O_3 , kann nur durch Reduktion des Dioxyds mit metallischem Calcium erhalten werden, während das Dioxyd, CeO_2 , beim Glühen aller Cero- oder Cerisalze mit flüchtigem Saurerest hinterbleibt. Ebenso ist das Cerhydroxyd, wie es aus Cerosalzen durch Laugen gefällt wird, unbeständig, färbt sich an der Luft rotlich bis violett und geht zuletzt in rein gelbes Cerhydroxyd über.

Wasserfreies Cerdioxyd ist im reinsten Zustande weiß mit ganz schwach gelblichem Stich, die geringsten Beimengungen von Praseodymoxyd färben rotlich, erheblichere von 1 Proz. an rotbraun bis dunkelbraun. In wässriger Säure ist das Cerdioxyd unlöslich, beim Abkochen mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht gelbes, lösliches Cersulfat. Glüht man Cerdioxyd im trockenen, völlig reinen Wasserstoffstrome heftig, so erhält man ein dunkelblaues Ceroceroxyd, Ce_4O_7 , das beim Erwärmen an der Luft zum Dioxyd verglimmt.

Während somit das Dioxyd weit beständiger ist als das Sesquioxyd, sind umgekehrt die farblosen Cerosalze beständiger als die gelben bis roten Cerisalze. Selbst Salzsäure und auch Wasserstoffperoxyd reduzieren die letzteren

¹⁾ Siehe auch später bei den gefärbten Erden

zur dreiwertigen Oxydationsstufe. Durch überschüssige Säure wird die Beständigkeit der Cerisalze erhöht, indem komplexe Salze, wie $[\text{CeO}_2]_2\text{Me}_2$ oder $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]\text{Me}_2$, entstehen.

Das schön leuchtend rote Ceriammoniumnitrat, $[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6](\text{NH}_4)_2$, ist in konzentrierter Salpetersäure ziemlich schwer löslich, so daß man es in guter Ausbeute und, was für die Reindarstellung der Cerpräparate wichtig ist, frei von den anderen seltenen Erden auskristallisieren kann. Auch die sehr weitgehende Hydrolyse verdünnter Cerisalzlösungen dient zum Trennen des Cers von den übrigen seltenen Erden, indem beim Kochen basische Salze ausfallen.

Cero- und Cerisalze zeigen keine selektive Lichtabsorption, also keine Absorptionsbänder im Spektrum, sondern nur einseitige kontinuierliche Auslöschung am violetten Spektralende.

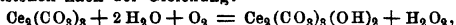
Um die Cerosalze zu Cerisalzen zu oxydieren, verwendet man Kaliumpermanganat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung sowie insbesondere Ammoniumpersulfat in heißer, verdünnt schwefelsaurer Lösung, oder man oxydiert die Salzlösungen an einer Platinanode. Die Cerisalze dienen in der präparativen organischen Chemie bisweilen als gute Oxydationsmittel, indem sie z. B. Anilinsalze in Anilingrün und Anilinschwarz überführen, auch Anthracen zu Anthrachinon oxydieren. Ameisensäure, Methylalkohol und Essigsäure werden besonders im Sonnenlicht durch Cersulfat oxydiert (A. Benrath).

Der Übergang vierwertiger Cerionen in dreiwertige Ceroionen bewirkt gegenüber der Wasserstoffelektrode einen Spannungsunterschied von 1,57 Volt, weshalb stark ionisierte Cerisalze in wässriger Lösung nicht beständig sind, da das Oxydationspotential des Cerions größer ist als das des Sauerstoffs. Eine Lösung von Cerionen verhält sich demnach so, als wenn sie an Sauerstoff übersättigt wäre.

In alkalischen Lösungen wirkt ein Zusatz von Cerosalz als Reduktionsmittel, weil sich das Cerhydroxyd zum Cerihydroxyd oxydiert. Hierbei werden Silber-, Gold-, Quecksilberoxyd zu den Metallen, Cuprioxyd zu Cuproxyd reduziert. Versetzt man eine Cerosalzlösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und erwärmt gelinde, so scheidet sich eine Adsorptionsverbindung von Cerihydroxyd und Silber als tiefschwarzer, flockiger Niederschlag ab, woran man noch 0,004 mg Cerosalz in 2 ccm erkennen kann.

Cerperoxyde. Gibt man zu einer Cerosalzlösung Ammoniumacetat und etwas Wasserstoffperoxyd, so fällt beim Erwärmen auf 40° braunrotes Cerperoxydacetat aus, das so intensiv gefärbt ist, daß man noch 1 Tl. Cer in 10000 Tln. Flüssigkeit nachweisen kann.

Auch der Luftsauerstoff vermag ein Cerperoxyd zu bilden, wenn man eine Lösung von Cerosalz in konzentrierte Kaliumcarbonatlösung einträgt und das so entstandene Cerokaliumcarbonat mit Luft schüttelt. Allmählich färbt sich diese Lösung tief dunkelrot, indem zunächst Cerisalz und Wasserstoffperoxyd entstehen nach der Gleichung:



und weiterhin das Wasserstoffperoxyd die rothbraune Percerverbindung erzeugt.

Ist bei dieser Autoxydation (s. unter Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd) ein Akzeptor, wie arsenige Säure, zugegen, so verbraucht dieser das Wasserstoffperoxyd unter Bildung von arsensaurem Salz, und es entsteht die gelbe Ceriverbindung, die nicht mehr imstande ist, Sauerstoff aufzunehmen. Andere Akzeptoren an Stelle der arsenigen Säure, wie z. B. Traubenzucker, reduzieren nicht nur das Wasserstoffperoxyd und die Percerverbindung, sondern auch die einfache Ceriverbindung zu Cerokaliumcarbonat, und dieses ist dann wieder fähig, von neuem mit Luftsauerstoff Cerisalz und Wasserstoffperoxyd

zu erzeugen, die abermals auf den Traubenzucker oxydierend wirken, so daß bei stärkeren Reduktionsmitteln das Cerokalumcarbonat als Sauerstoffüberträger wirkt (Job, Engel und L. Wohler).

Cerium und Thorium schließen sich gemäß ihrer Vierwertigkeit und nach ihren Atomgewichten zwanglos an das Titan und Zirkonium der vierten Gruppe des periodischen Systems an. Vielleicht kann man, wie B. Brauner ausfuhrte, hier noch ein Element aus der Yttererdegruppe einreihen, nämlich das **Terbium**, Atomgewicht 159,2.

Urban hat die Isolierung dieses Elementes durch Kristallisation des Wismutdoppelnitrats und des Äthylsulfats erreicht. Das Sesquioxyd, Tb_2O_3 , ist weiß, die Lösungen sind farblos, doch tritt bei stärkeerer Anreicherung ein schwaches Absorptionsband $\lambda = 488$ auf. Das höhere Oxyd TbO_2 ist schwarz und erteilt selbst sehr großen Mengen der Yttererden gelbe bis dunkelzimmtbraune Färbung. Nach Marc ist ein Erdgemisch mit 1,5 Proz. TbO_2 ockerbraun gefärbt, und Spuren von Terbiumoxyd färben noch deutlich gelb.

Farblose, dreiwertige seltene Erden: Scandium, Yttrium, Lanthan, Gadolinium, Ytterbium, Lutetium.

Die Elemente dieser Erden sind zweifellos Homologe des Aluminiums und finden Platz in der dritten Gruppe des Systems. Die Dreiwertigkeit ist durch Molekulargewichtsbestimmungen der Acetylacetonate usw. sichergestellt. Die Basizität der Oxyde steigt vom schwach basischen Scandiumoxyd bis zu dem kalkähnlichen Lanthanoxyd innerhalb der einzelnen Glieder dieser Gruppe.

Scandium, Sc,

Atomgewicht 45,10 (nach O. Honigschmid) ($O = 16$),

entspricht in seinen Eigenschaften dem von Mendelejeff aus dem periodischen System vorhergesagten „Ekabor“ und wurde von Nilson 1879 entdeckt. Es findet sich nicht nur in den Mineralien der seltenen Erden, sondern auch, wie Eberhard nachwies, in sächsischen und böhmischen Wolframiten und Zinnerzen bis zu 0,2 Proz. als Oxyd, sowie in brasilianischem Zirkon.

Dieses ist rein weiß, die farblosen Salze sind ähnlich denen von Beryllium, Thorium oder Zirkonium in erheblichem Grade hydrolytisch gespalten und neigen zur Komplexbildung, wie das zur Reinigung besonders geeignete, schwer lösliche Doppelsulfat $Sc_2(SO_4)_3 \cdot 3 K_2SO_4$, die Löslichkeit des Fluorids in konzentrierten Alkalifluoridlösungen und schließlich die Löslichkeit des Carbonats in Alkalicarbonatlösungen erweisen. Besonders charakteristisch ist das beim Einengen in der Siedehitze sich abscheidende, schwer lösliche Scandium-Natriumcarbonat, $Sc_2(CO_3)_3 \cdot 4 Na_2CO_3 + 6 H_2O$.

Das Oxalat, $Sc_2(C_2O_4)_3 \cdot 5 H_2O$, ist in verdünnten Mineralsäuren viel leichter löslich als die anderen Erdoxalate dieser Gruppe und fällt nur bei großem Überschuß an Oxalsäure aus saurer Lösung annähernd vollständig aus. Alkalioxalate, im Überschuß zugesetzt, lösen das Oxalat wieder auf.

Wegen der schwach basischen Natur des Scandiumhydroxyds wird das Scandium gleich dem Zirkonium und Thorium, aber zum Unterschied von den anderen Cerit- und Yttererden, durch Natriumthiosulfatlösung in der Siedehitze vollständig gefällt.

Yttrium, Y, Atomgewicht 88,7.

Das Yttriumoxyd, Y_2O_3 , bildet den Hauptbestandteil der Yttererden und läßt sich auf Grund seiner starken Basennatur von seinen Begleitern Ytterbium-, Erbium-, Holmium-, Dysprosium-, Terbium-, Gadoliniumoxyd trennen, entweder durch fraktionierte Fällung der Salzlösungen mittels verdünntem Ammoniak oder durch teilweise Zersetzung der Nitate im Schmelzfluß. Salze und Oxyd sind farblos, das letztere hat im Gemisch mit Zirkonerde zur Herstellung von Stäbchen gedient, die in der Nernstlampe, durch Wechselstrom oder Gleichstrom erhitzt, als Glühkörper wirkten.

Lanthan, La, Atomgewicht 139,0,

läßt sich aus den Cerit- und Monazitiden bei der Kristallisation der Ammonium- oder Magnesiumdoppelnitrate in den schwerst löslichen Anteilen konzentrieren.

Das Metall ist zinnglänzend, spröde, oxydiert sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, Schmelzp. 810° , spez. Gew. 6,16.

Das Oxyd La_2O_3 ist das stärkst basische unter den seltenen Erden, zieht im geglühten Zustande an der Luft Kohlensäure an und löscht sich mit Wasser unter Wärmeentwicklung, ähnlich wie gebrannter Kalk. Das Sulfat kann auch durch starkes Glühen nicht zersetzt werden. Oxyd und Salze sind farblos. Das Hydroxyd, wie es aus den Salzlösungen in der Kälte mit Ammoniak teilweise ausgefällt wird, färbt sich nach dem Auswaschen in Berührung mit Jod dunkelblau, wie Jodstärke. Nach W. Biltz führt man diese interessante Reaktion am besten in der Weise aus, daß man eine Lösung von Lanthanacetat mit etwas Jodjodkalium versetzt und vorsichtig so viel Ammoniak zugibt, daß die braungelbe Jodfärbung eben noch nicht verschwindet. Erwärmt man, so fällt allmählich ein dunkelblauer Niederschlag aus, indem das Jod von dem Hydrosol oder Hydrogel des Lanthanacetats adsorbiert wird.

Gadolinium, Gd, Atomgewicht 157,3,

ist von Europium und Terbium nur sehr schwierig zu trennen mittels teilweiser Zersetzung der Nitate oder mittels Kristallisation der Magnesiumwismutnitratsalze.

Oxyd und Salze sind farblos, doch treten nach Urbain im ultravioletten Spektrum vier starke Absorptionsbänder bei $\lambda = 311, 306, 305,5, 305$ auf.

Nach der Stärke der Basennatur steht das Gadoliniumoxyd, Gd_2O_3 , dem Yttriumoxyd am nächsten (Benedicks).

Ytterbinderden.

Im schwächst basischen Teil der Yttererden findet sich ein Oxydgemisch, das man früher als Ytterbinde bezeichnete. Daraus hat neuerdings Auer v. Welsbach durch Fraktionierung der Ammoniumdoppeloxyalate die Oxyde zweier Elemente, Aldebaranium, Ad (Ytterbium, Yb), Atomgewicht 173,5, und Cassiopeium, Cp (Lutetium, Lu), Atomgewicht 175,0, isoliert.

Auch Urbain hat durch Kristallisation des Nitrats in salpetersaurer Lösung die alte Ytterbinde gespalten und die Komponenten Neo-Ytterbium und Lutetium genannt, die mit Auer v. Welsbachs Aldebaranium und Cassiopeium identisch sind.

Gefärbte seltene Erden: Neodym, Praseodym, Samarium aus der Ceritgruppe und Europium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium aus der Reihe der Yttererden.

Es ist schon beim Vorkommen der seltenen Erden erwähnt worden, daß den in überwiegender Menge vorhandenen farblosen Erden solche beigemischt sind, die das Licht außerordentlich scharf selektiv, d. h. auswählend, absorbieren, so daß man in dem von den Mineralien reflektierten oder noch scharfer in dem durch die Salzlosungen hindurchgegangenen Lichte charakteristische dunkle Absorptionsstreifen oder -bänder erblickt, aus denen man mit Sicherheit auf die Anwesenheit von seltenen Erden in den Gesteinen schließen kann. Die bei anderen magnetisierbaren Stoffen (z. B. Fe, Co, Ni-Salzen) bekannte Beziehung zwischen Farbe und Magnetisierbarkeit findet sich auch hier, insofern als die bunten Erden zum Unterschied von den farblosen kraftig paramagnetisch sind.

Die am Schlusse dieses Buches beigegebenen Spektraltafeln zeigen diese höchst merkwürdige Erscheinung an den Aufnahmen mittels eines Steinheil'schen Gitterspektralapparates. Gemessen wurden stets die Spektren 1. Ordnung. Die Wellenlängenangaben beziehen sich allgemein auf die ungefähre Mitte des Absorptionsgebietes, nur bei breiteren Streifen wurden Anfang und Ende angegeben. Als Lichtquelle diente ein Auerglühstrumpf, weil dieser dem Tageslicht in der Intensitätsverteilung des sichtbaren Spektrums am nächsten kommt. Das Licht wurde mit einer Sammellinse auf den Spalt konzentriert.

Die unter das Farbenbild gezeichneten Kurven drücken die Intensität der Lichtabsorption graphisch aus, soweit dies die Schätzungen mit dem Auge gestatten. Das Rot ist von 710 an nicht mehr deutlich wahrzunehmen.

Die Herstellung reiner Präparate dieser gefärbten Erden bietet die allergrößten Schwierigkeiten, weil die einzelnen Glieder einander in Basizität der Oxyde und Löslichkeit der Salze so nahe stehen, daß nur durch oft wiederholtes Umkristallisieren und teilweises Zersetzen der Nitrate im Schmelzfluß allmählich die Trennung erreichbar ist. Besonders gilt dies für das Holmium, von dem ein reines Material bisher wohl nicht dargestellt werden konnte.

Neodym, Nd, Atomgewicht 144,3,

wird gleich dem Praseodym aus dem von der Thorerdeindustrie abfallenden Gemisch der Monaziterden durch oftmalige Kristallisation des Magnesium- und Mangandoppelnitrats abgeschieden.

Das Oxyd Nd_2O_3 zeigt in völlig reinem Zustande nach dem Glühen eine hellblaue Färbung mit schwach rothlicher Fluoreszenz. Geringe Beimengungen von Praseodym oder Mangan erzeugen eine graubraune Mißfärbung.

Die Salze des Neodyms sind schon violettrosa gefärbt und zeigen eine prächtige Fluoreszenz von Rosa nach Blau und Violett, besonders deutlich, wenn man sie als feine Kristallpulver, wie z. B. das Oxalat, auf weißem Papier ausgebreitet, im auffallenden Sonnenlicht betrachtet.

Die Nitratlösung [siehe die Farbentafel¹⁾] zeigt im durchfallenden Licht die folgenden Hauptabsorptionen $\lambda = 677$, $\lambda = 578-572$, $\lambda = 532-509$, $\lambda = 475$, $\lambda = 469$, $\lambda = 427$.

Praseodym, Pr, Atomgewicht 140,9,

findet sich in den Certerdenmineralen in etwa halb so großen Mengen als das Neodym und wurde neben diesem von Auer von Welsbach aus dem alten Didym abgeschieden. Bei der fraktionierten Kristallisation der Am-

¹⁾ An Stelle des breiten Absorptionsbandes im Rot treten bei mittlerer Konzentration auf die Streifen λ 677 und λ 740

monium-Magnesiumdoppelnitrate häuft sich das Praseodym zwischen Lanthan und Neodym an.

Der Name kommt von der grünen Farbe der Salze her, deren Absorptionsspektrum (siehe die Tafel) Maxima bei $\lambda = 597, 592, 481, 469, 444$ aufweist.

Das diesen Salzen zugrunde liegende Oxyd Pr_2O_3 ist gelb gefärbt, geht aber ebenso wie die Salze beim Glühen an der Luft in ein schwarzes Dioxyd, PrO_2 oder Pr_4O_7 ?, über.

Dieses höhere Oxyd macht aus Salzsäure Chlor frei, oxydiert Mangansalze zu Übermangansäure und wird im Wasserstoffstrom beim Glühen zu Pr_2O_3 reduziert.

Schon sehr geringe Mengen Praseodym färben ein cerhaltiges Erdgemisch zimtbraun, indem eine feste Lösung des Cerdioxyds mit dem Praseodymdioxyd entsteht.

Samarium, Sm, Atomgewicht 150,4,

findet sich sowohl in den Mineralien der Ceriterden als auch in denen der Yttererden, wie Samarskit und Gadolinit. Bei der fraktionierten Kristallisation der Doppelnitrate geht das Samarium mit den Yttererden, zumal dem Gadolinium, in die leichtest löslichen Anteile. Das schwach gelbe Oxyd Sm_2O_3 bildet topasgelbe Salze, deren Lösungen folgende Hauptabsorptionsbänder aufweisen: $\lambda = 560, 500, 480, 468, 417$; doch ist die Intensität dieser Lichtauslösungen erheblich geringer als bei Neodym und Praseodym.

Europium, Eu, Atomgewicht 152,0,

kommt im Monazitsand nur zu 0,002 Proz. vor und steht in seinen Eigenschaften zwischen Samarium und Gadolinium. Urbain und Lacombe haben (1904) die Reindarstellung mittels der Kristallisation des Magnesium-Wismutnitratdoppelsalzes erreicht. Das Oxyd Eu_2O_3 und die Salze sind schwach rosa gefärbt. In dem ziemlich schwachen Absorptionsspektrum treten hervor: $\lambda = 579, 526, 400-393, 376-374, 364-361$ (W. Prandtl).

Europium und Samarium bilden auch eine niedere Chlorverbindung, EuCl_2 bzw. SmCl_2 , wenn die wasserfreien Chloride im trockenen Wasserstoffstrom glüht werden.

Dysprosium, Dy, Atomgewicht 162,5,

wurde 1886 von Lecoq de Boisbaudran aus dem Holmium abgetrennt und von Urbain durch Kristallisation des Äthylsulfats, sowie des Wismutnitratdoppelsalzes völlig rein erhalten. Das farblose Oxyd Dy_2O_3 bildet grünlichgelbe Salze mit diffusen Absorptionsbändern $\lambda = 753, 475, 451, 427$.

Holmium, Ho, Atomgewicht 163,5?,

ist aus den Yttererden von Holmberg mittels der Kristallisation des m-Nitrobenzolsulfonats wahrscheinlich ziemlich rein dargestellt worden. Das Oxyd ist schwach gelb, die Salze sind lichtorange gelb gefärbt und zeigen als Hauptabsorptionen $\lambda = 639-640, 586, 486-485, 453-449, 420-417$. In der beigefügten Tafel treten an dem nur annähernd reinen Präparat diese Bänder deutlich hervor.

Erbium, Er, Atomgewicht 167,7,

wurde neuerdings (1908) von K. A. Hofmann aus den schwach basischen Anteilen der Yttererden durch kombinierte Anwendung der Nitratzersetzung, Ammoniakfällung, Formiatkristallisation, Äthylsulfatkristallisation usw. rein

dargestellt. Das Oxyd Er_2O_3 zeigt eine sehr schöne, zarte, rosa Farbe, desgleichen die Salze. Die Färbung der Lösungen erscheint dem unbewaffneten Auge ziemlich schwach, weil die Hauptabsorptionen im grünen Spektralteil von denen im Rot teilweise kompensiert werden. Mit dem Spektralapparat betrachtet, bietet sich ein sehr schönes Absorptionsbild (siehe die Tafel) mit den charakteristischen Absorptionsstreifen $\lambda = 653-651, 541, 523, 491-487, 458-450; \lambda = 420$ ist unsicher, weil hier im violetten Spektralgebiet die Beobachtung durch das Auge mangelhaft ist.

Die außerordentlich starke selektive Lichtabsorption der Erbiumsalze steht vielleicht im Zusammenhang mit der hohen Magnetisierungszahl, sie tritt noch viel stärker hervor beim reinen, ausgegluhten Erbiumoxyd. Laßt man auf dieses nur zart rosa gefärbte Pulver das Licht vom positiven Krater einer Bogenlampe fallen und betrachtet in schräger Richtung das reflektierte Licht mit einem größeren Spektralapparat, so erblickt man sehr zahlreiche scharfe, dunkle Linien, die gruppenweise und regelmäßig zu Banden angeordnet sind, deren Kanten durch starke Doppellinien gebildet werden. Diese Maxima entsprechen der Lage nach den Stellen der größten Absorptionen der Nitratlösungen nur ungefähr, indem sie im Vergleich zu diesen stark nach dem roten Ende zu verschoben sind.

Vergleicht man ein Stück mit Erbiumnitratlösung getränkten Filtrierpapiers und bringt das Oxydhautchen in eine Spiritusflamme, so sendet dieses Oxyd nicht, wie es sonst feste Körper tun, kontinuierliches Licht aus, sondern überwiegend grünes Licht, und mit dem Spektralapparat gewahrt man helle Emissionsmaxima an der Stelle der dunklen Absorptionen, die das Oxyd im reflektierten Licht zeigt.

Thulium, Tu, Atomgewicht 169,4,

liegt nach der Basennatur des Oxyds zwischen Erbium und dem Ytterbium, es ist von James durch fraktionierte Kristallisation der Bromate vielleicht rein dargestellt worden. Die Salze sollen eine blaßblaugrüne Färbung zeigen mit dem Hauptabsorptionsstreifen bei $\lambda = 702, 684$ und 464 . Nach Auer v. Welsbach ist das Thulium nicht einheitlich, sondern in drei verschiedene Eidelemente zerlegbar.

Schlußbetrachtung. Während sonst die Natur nach Atomgewichten und Eigenschaften scharf getrennte Elemente bietet, finden wir bei den seltenen Erden der zuletzt besprochenen beiden Gruppen Stoffe, die in ihrem chemischen Verhalten so geringe Unterschiede aufweisen, daß die vollkommene Trennung auch heute noch nicht endgültig gelungen ist.

Zwar fällt die basische Stärke der Oxyde innerhalb der Reihen (R. J. Meyer und O. Hauser, Die Analyse der seltenen Erden)

- + Lanthan, Cer (dreiwertig), Praseodym, Neodym, Samarium —
- + Yttrium ... Gadolinium, Terbium, Erbium, Ytterbium ...
- Scandium —

sehr erheblich in der Richtung von + nach —, aber die zwischenliegenden Elemente unterscheiden sich so wenig, daß z. B. die Sulfate bei 450 bis 550° gleicherweise völlig normal nach der Formel $\text{Me}_2(\text{SO}_4)_3$ zusammengesetzt erhalten werden und bei 850 bis 950° gleicherweise basische Sulfate, $\text{Me}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, entstehen, die, mit Ausnahme des Lanthansulfats, sämtlich bei 1050° in die Oxyde übergehen.

Versucht man die Erdelemente auf Grund ihrer Atomgewichte in das periodische System von Lothar Meyer und Mendelejeff einzureihen, so stößt man, zumal bei den Elementen der gefärbten Erden, auf große Schwierigkeiten, indem ihre Zahl größer ist als die im System verfügbaren Stellen.

Es fällt auf, daß innerhalb der Atomgewichte 140 bis 172 der Massenzuwachs der Atome einen viel geringeren und unbestimmteren Einfluß auf die Eigenschaften der betreffenden Atome ausübt als bei den übrigen Elementen. (Siehe im 5. Kapitel.)

Nach dem periodischen System schließen sich an die Aluminiumgruppe die Metalle Gallium, Indium, Thallium, die aber besonders im Thallium schon ausgeprägten Schwermetallcharakter besitzen. Diese drei Elemente wurden mit Hilfe der Spektralanalyse aufgefunden, da sie schon in der Flamme des Bunsenbrenners ein charakteristisches Emissionsspektrum liefern.

Gallium, Ga,

Atomgewicht 69,9 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 2,

Schmelzp. 29,8°, spez. Gew. bei 29° 5,904 (fest) und 6,095 (flüssig) bei 31°,

wurde von Lecoq de Boisbaudran im Jahre 1875 in einer Zinkblende von Pierrefitte aufgefunden. Auch einige andere Blenden enthalten dieses Metall, aber nur in sehr geringen Mengen, günstigenfalls zu etwa 0,001 Proz.

Mendelejeff hatte 1869 auf Grund des periodischen Systems die Existenz eines Elementes vorausgesagt, das er Ekaaluminium nannte und auf dessen wesentlichste Eigenschaften er aus denen der benachbarten Elemente schloß. Die Entdeckung und die Untersuchung des Galliums bestätigten die Annahmen Mendelejeffs in glänzender Weise.

In der elektrolytischen Spannungsreihe steht das Gallium zwischen Indium und Zink, auch im analytischen Verhalten steht das Gallium dem Zink am nächsten; denn es wird aus essigsaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, desgleichen aus ammoniakalischer Lösung durch Schwefelammonium, wenn andere Metalle der Schwefelammoniumgruppe vorhanden sind. Durch Kochen der Chloridlösung unter Zusatz von Ammoniumsulfid und Salmiak wird das Hydroxyd quantitativ gefällt (L. M. Dennis). Zur Erkennung dienen zwei violette Emissionslinien im Spektrum.

Zur Isolierung eignet sich besonders das Chlorid wegen seiner Flüchtigkeit (bei 215° etwa unter 760 mm und bei 70 bis 80° im Vakuum [Richards]).

Das Oxyd Ga_2O_3 ist farblos und läßt sich durch Glühen im Wasserstoffstrom sublimieren. Das Hydroxyd gleicht dem Aluminiumhydroxyd und löst sich gleich diesem in überschüssigen Alkaliläugen.

Das Chlorid GaCl_3 bildet farblose, an der Luft rauchende, sehr hygroskopische Kristalle vom Schmelzp. 75,5° und dem Siedep. 215 bis 220°, deren Dampfdichte die Formel GaCl_3 bestätigt. Mit dem freien Metall setzt sich dieses Chlorid um zum gleichfalls farblosen Chlorür GaCl_2 vom Schmelzp. 164° und Siedep. 535°.

Das Sulfat bildet mit Ammoniumsulfat einen typischen Alaun.

Die verdünnte Lösung des Sulfats scheidet beim Kochen ein basisches Sulfat aus, das sich zur Trennung vom Zinksulfat eignet.

Die Elektrolyse der alkalischen Hydroxydlösung führt zum bläulich-weißen, harten Metall.

Indium, In,

Atomgewicht 114,8 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3, 2 und 1,

Schmelzpunkt 155°, Siedepunkt bei Weißglut, spezifisches Gewicht $d_4^{13} = 7,12$,

wurde von Reich und Richter im Jahre 1863 in einer Freiburger Zinkblende an der blauen und violetten Linie des Flammenspektrums entdeckt und später auch in Zinkblenden vom Harz vorgefunden. In neuerer Zeit ist dieses seltene Element von A. Thiel näher untersucht worden.

Das gelbe Indiumsulfhydrat wird aus den Salzen durch Schwefelwasserstoff gefällt, löst sich nur wenig in Schwefelammonium, geht beim Erhitzen im Schwefelwasserstoff in das rote Sulfid, In_2S_3 , und beim Glühen im Wasserstoffstrom in ein Sulfur, In_2S , über.

Das Chlorid, InCl_3 , ist dem Aluminiumchlorid ähnlich, desgleichen entsprechen das Sulfat und der zugehörige Ammoniumalaun, sowie das Hydroxyd den Aluminiumverbindungen.

Zum Unterschied von Aluminium und übereinstimmend mit dem Gallium bildet das Indium auch ein Chlorur, InCl_2 , als farblose Kristallmasse, die aber durch Wasser in das Trichlorid und das freie Metall zerlegt wird. Zudem ist auch ein Monochlorid, InCl , dargestellt worden.

Das Metall läßt sich leicht durch Elektrolyse gewinnen, ist silberweiß und bleiähnlich zähe, schwer flüchtig, verbrennt bei Rotglut an der Luft mit bläulichvioletter Flamme zu dem glühbeständigen, kaum schmelzbaren, hellgelben Oxyd In_2O_3 . Oxydierende Säuren, wie Salpetersäure, lösen das Metall leicht auf, Salzsäure und Schwefelsäure dagegen nur langsam unter Wasserstoffentwicklung.

Thallium, Tl,

Atomgewicht 204,39 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 1,

Schmelzpunkt 303°, Siedepunkt gegen 1500°, bei Weißglut im Wasserstoffstrom destillierbar, spezifisches Gewicht $d_4^{13} = 11,85$, spezifische Wärme 0,033. Die Dampfdichte oberhalb 1700° entspricht Tl_2 -Molekülen.

Thalliumreiche Mineralien sind nur der selen- und kupferhaltige Crookesit und der Lorandit, ein Sulfarsenit des Thalliums. Dagegen ist das Thallium, allerdings nur mit geringer Konzentration, weit verbreitet in Glimmern, Kalisalzen und besonders in Pyriten, bei deren technischer Abrostung es in den Flugstaub und Schlamm der Bleikammern gelangt. Namentlich die westfälischen Kiese enthalten neben Zink auch Thallium, und beim Lösen des Zinkoxyds wird ein Teil des Thalliums mitextrahiert und kann aus der Lösung durch metallisches Zink gleichzeitig mit Kupfer und Cadmium gefällt werden. Hieraus wie aus dem Schlamm der Bleikammern löst man das Thallium mittels verdünnter Schwefelsäure und scheidet dann aus der Sulfatlösung mittels Jodkalium das reine Jodur TlJ ab. Dieses wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfat und freies Jod übergeführt.

Das metallische Thallium ist durch Elektrolyse der Salzlosungen leicht abzuscheiden, da die Zersetzungsspannung in ionennormaler Lösung gegenüber der Wasserstoffelektrode nur $-0,32$ Volt beträgt.

Außerlich und vielfach auch im chemischen Verhalten gleicht das Thallium dem Blei ganz auffallend: es ist weich und zähe, weißglanzend, oxydiert sich an feuchter Luft bald zum Hydroxyd bzw. Carbonat, hat ein hohes spezifisches Gewicht und niederen Schmelzpunkt (siehe oben).

Hochst charakteristisch ist die prächtig grüne Farbe, welche alle Thalliumverbindungen der Bunsenflamme erteilen, und die von einer hellgrünen Linie $\lambda = 535$ (siehe die Spektraltafel) herrührt. Weil das Thallium

in ziemlich beträchtlichen Mengen zu beschaffen ist, kann man so monochromatisch grünes Licht vorteilhaft erzeugen. Auf Grund dieser Flammenfärbung wurde das Thallium 1861 von Crookes entdeckt und entsprechend benannt nach dem griechischen Wort *θαλλός* = grüner Zweig. Die genauere Untersuchung verdanken wir Lamy (1882).

In Salpetersäure und Schwefelsäure löst sich das Thallium ziemlich leicht auf, an der Luft unter Wasser entsteht das in Wasser und Alkohol lösliche

Thallium(1)-hydroxyd, $\text{TlOH} + \text{H}_2\text{O}$, das nach seiner stark alkalischen Reaktion sich den Alkalien anschließt, wie auch die meisten Thalliumverbindungen sich vom einwertigen Atom Tl ableiten. Zur Darstellung des Hydroxyduls zersetzt man Thalliumsulfat mit Ätzbaryt und dampft die wässrige Lösung unter Kohlensäureausschluß ein, bis sich die gelben, rhombischen Prismen, $\text{TlOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$, ausscheiden. Bei 100° verliert das Hydroxydul Wasser und hinterläßt das schwarze Oxydul Tl_2O , das bei 300° zu einer gelben Flüssigkeit schmilzt und mit Wasser wieder das Hydroxydul bildet.

Entsprechend seiner alkaliartigen, stark basischen Natur bildet das Thalliumoxydul auch Silikate, und man stellt aus Mennige, Thalliumcarbonat und Quarzsand ein Thalliumflintglas dar, das infolge des hohen spezifischen Gewichts (bis zu 5,6) das Licht noch stärker bricht als Kaliumbleiflintglas und deshalb für optische Zwecke dient.

Außer dem Oxydul bildet das Thallium auch ein dem dreiwertigen Metall entsprechendes Oxyd, Tl_2O_3 , das als schwarzes Pulver auftritt, wenn das Metall in reinem Sauerstoff erhitzt wird. Das Hydroxyd, $(\text{TlO})_2\text{OH}$, wird aus dem Hydroxydul durch Wasserstoffperoxyd als braunes Pulver gefällt.

Thallium(1)-carbonat, Tl_2CO_3 , vom Schmelzp. 272° , löst sich bei Zimmertemperatur zu ungefähr 5 Tln. in 100 Tln. Wasser auf mit alkalischer Reaktion, wonach sich das Thallium von den anderen Schwermetallen scharf unterscheidet und an die Alkalimetalle anschließt (siehe auch oben beim Hydroxydul).

Thallium(1)-sulfat, Tl_2SO_4 , ist mit Kaliumsulfat isomorph und bildet gleich diesem einen Alaun, $\text{AlTl}(\text{SO}_4)_2 + 12\text{H}_2\text{O}$, ist aber in Wasser ziemlich schwer löslich. Auch das Thallsulfat, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, bildet Alaune, indem hier das dreiwertige Aluminium durch das gleichfalls dreiwertige Thallium ersetzt wird.

Thallium(1)-nitrat, TlNO_3 , bildet große, rhombische Säulen, die bei 205° schmelzen und sich in Wasser ziemlich leicht zu neutralen Lösungen auflösen (bei Zimmertemperatur 10 g, bei 58° 44 g, bei 100° 414 g auf 100 g Wasser). Das $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3$ kristallisiert wasserhaltig, ist leicht zerfließlich und hydrolysierbar.

Sehr charakteristisch sind die Thalliumhalogenide, die vielfache Übereinstimmung mit den Silber- und Bleiverbindungen aufweisen.

So ist das Thallium(1)-fluorid, TlF , gleich dem Fluorsilber schon in kaltem Wasser leicht löslich, während das Thallochlorid, TlCl , wie das Chlorsilber und Chlorblei durch Salzsäure oder Chloride als weißer Niederschlag gefällt wird, der bald kristallinisch wird und sich in Wasser nur schwer auflöst (0,34 g auf 100 g Wasser bei 20°). Das dem Kaliumchloroplatinat entsprechende Salz PtCl_6Tl_2 ist in Wasser fast unlöslich.

Thallium(3)-chlorid, TlCl_3 , wird erhalten, indem man TlCl unter Wasser erst mit Brom versetzt und dann dieses unter Einleiten von Chlor abdestilliert. Die schön kristallisierenden Doppelsalze TlCl_2K_3 und TlCl_2K_2 entstehen beim Erhitzen entsprechender Mengen TlCl , KCl und KClO_3 mit Salzsäure und nachfolgendem Abkühlen (H. Kreusler).

Thallium(1)-bromid und -jodid sind dem Chlor- bzw. Jodsilber ähnlich. Das tiefgelbe TlJ löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser etwa im Verhältnis 1:17 000, bei 100° 1:800, schmilzt bei 422° und dient

zur quantitativen Bestimmung von Thallium. Beim Erhitzen färbt sich TlJ rot, wird aber beim Abkühlen wieder gelb.

Thalliumsulfid, Tl_2S , fällt aus alkalischen oder schwach sauren Thalliumsalzlosungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer, öfters kristalliner Niederschlag, der sich in Schwefelammonium nicht löst. Mit überschüssigem gelben Schwefelammonium entsteht das gelbliche Polysulfid, Tl_2S_5 .

Wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich ist, vereinigt das Thallium die Eigenschaften der Alkalimetalle mit denen von Silber und Blei. Letzterem ähnelt es auch in der Fähigkeit, sich mit organischen Radikalen zu verbinden, z. B. entsteht das Thalliumdimethyljodid $(CH_3)_2TlJ$ aus OH_3MgJ und $TlCl_3$. In physiologischer Hinsicht nähert das Thallium sich dem Quecksilber und wirkt, zumal in den leichter löslichen Verbindungen, als typisches Schwermetallgift.

Schwermetalle aus der Gruppe der Erdalkalimetalle: Zink, Cadmium, Quecksilber.

Nach dem periodischen System der Elemente reihen sich diese Schwermetalle zwischen Calcium, Strontium, Barium ein. Rein formell besteht auch hinsichtlich der Wertigkeit eine Übereinstimmung, insofern als 1 At. dieser Metalle 2 At. Wasserstoff zu ersetzen vermag. Das nach dem Atomgewicht über dem Barium stehende Quecksilber tritt auch einwertig auf und erinnert in dieser Oxydationsstufe an das Kupfer. Als typische Schwermetalle weichen Zink, Cadmium und Quecksilber von Calcium, Strontium und Barium nach den Eigenschaften so erheblich ab, daß keine weiteren Vergleichspunkte, abgesehen von der oben berührten Wertigkeit, sich ergeben.

Zink, Zn,

Atomgewicht 65,37 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt $419,4^0$, Siedepunkt unter Atmospharendruck 906^0 , im Kathodenvakuum bei 550^0 destillierbar, die Dampfdichte vom Siedepunkt bis 1740^0 entspricht den einatomigen Zn-Molekülen. Spezifisches Gewicht d_{40}^{200} für ungepreßtes Metall 6,922, für gepreßtes Metall 7,2

Spezifische Wärme bei $38^0 = 0,093$, bei $50^0 = 0,0935$.

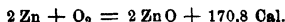
Vorkommen. Als Zinkminerale kommen in Betracht die Zinkblende, ZnS , der Galmei oder Zinkspat, $ZnCO_3$, das kiesel-saure Zink, auch Zinkglas oder Kieselzinkspat genannt. In vielen Eisenkiesen, besonders in westfälischen, findet sich Zinkblende als technisch nicht unwichtige Beimengung.

Gewinnung.

Die Darstellung des freien Metalles war in China und Indien schon im 13. Jahrhundert bekannt, gelang in Europa aber erst Ende des 18. Jahrhunderts, obwohl man schon gegen Ausgang des Mittelalters den Galmei gebrauchte, um das Kupfer zu veredeln, indem bei der Verhüttung der gemischten Erze die als Messing bekannte wertvolle Kupfer-Zinklegierung entstand. Wegen der Flüchtigkeit des Zinkmetalls bei den zur Reduktion des Oxyds erforderlichen hohen Temperaturen entwich das Zink, und der Dampf verbrannte zu weißem lockeren Zinkoxyd, das man *Lana philosophica* (philosophische Wolle) nannte.

Erst nachdem Ruberg die heute noch gültige Destillation der Dämpfe aus tönernen Retorten, sogenannten Zinkmuffeln, anwandte, konnte man das freie Zinkmetall herstellen.

Wegen der hohen Bildungswärme des Oxyds:



verläuft die Reduktion mit Kohle: $\text{ZnO} + \text{C} = \text{Zn} + \text{CO}$ unter Wärmeverbrauch erst bei 1100 bis 1800°, demnach weit oberhalb des Siedepunktes von Zink.

In den zunächst kalten Vorlagen sammelt sich aus dem Zinkdampf ein lockeres, graues, aus Oxyd und Metall bestehendes Pulver, der Zinkstaub; später, wenn die Vorlagen über 420° erwärmt sind, kondensiert sich tropfbar flüssiges Metall. Steigt die Temperatur der Vorlagen über 600°, so entweicht teilweise Zinkdampf. Wegen des bis jetzt unvermeidlichen Verlustes von 10 bis 25 Proz. Zink gehört die Zinkdestillation zu den unvollkommensten metallurgischen Prozessen.

Das zunächst erhaltene Rohzink enthält 97 bis 98 Proz. Zn, 1 bis 3 Proz. Blei und zudem Arsen, so daß beim Lösen von Rohzink in Säuren stets Arsenwasserstoff auftritt (siehe dort).

Durch Umschmelzen in kleinen Flammenöfen im Reduktionsfeuer gewinnt man das raffinierte Zink mit etwa 1 Proz. Blei.

Am reinsten, nämlich 99,9proz., ist das Elektrolytzink, das man aus Rohzink herstellt, indem man dieses als Anode in einer Chlorzinklösung auflöst und an der Kathode wieder abscheidet. Um aus gerösteten Zinkerzen das Zink elektrolytisch auszubringen, stellt man durch Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure eine annähernd neutrale Zinksulfatlösung dar. Diese wird ohne Diaphragma mit Aluminiumblech als Kathode und Bleiblech als Anode bei mindestens 2,6 Volt elektrolysiert, bis etwa 50 Proz. des Zinks ausgefällt ist, wonach die erhaltene schwefelsaure Lösung zur Auslaugung wieder verwendet wird.

Die Gesamtproduktion an Zink betrug 1909 gegen 800 000 t, wozu die Vereinigten Staaten (New Jersey) 31 Proz., Deutschland (zumal Oberschlesien) 28 Proz., Belgien 21 Proz. (aus ausländischen Erzen), England 7,6 Proz. beitrugen.

Das Zink ist ein bläulichweißes, glänzendes Metall von blättrig kristallinem Gefüge, bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich spröde, läßt sich aber bei 100 bis 150° leicht zu Blech auswalzen und zu Draht ziehen. Bei 205° wird das Zink wiederum spröde, und zwar in dem Maße, daß es sich leicht pulvern läßt.

An der Luft oxydiert sich das Metall oberflächlich zu Zinkoxyd bzw. basischem Zinkcarbonat, die eine dichte, festhaftende Schicht bilden, so daß der weitere Zutritt von Luft ausgeschlossen und damit ein tieferes Eindringen von Rost verwehrt wird. Wegen dieser vorteilhaften Eigenschaft dient Zinkblech zum Bedecken von Dächern, für Badewannen, Eisschränke sowie besonders zum Verzinken von Eisenblech und Eisendraht (Telegraphendrähte). Hierfür wird das Eisen durch Abbeizen mit Säuren von Oxyd vollständig gereinigt und in geschmolzenes Zink eingetaucht.

Für Rotguß (Tombak) setzt man dem Kupfer bis 18 Proz. Zink zu, für Gelbguß (Messing) 18 bis 50 Proz. Zink, für das gegen Seewasser beständige Muntzmetall 40 Proz. Zink.

An der Luft bis zum Siedepunkt erhitzt, verbrennt das Zink mit heller, blaulichweißer Flamme. Um dies zu zeigen, erhitzt man 20 g Zink in einem mit durchlochem Deckel bedeckten Tiegel auf dem Geblase, so daß der Zinkdampf aus der Öffnung herausdringt, wo er zu weißem, wolligem Zinkoxyd verbrennt. Noch einfacher kann man die Verbrennbarkeit des Zinks vorführen, indem man Zinkstaub in eine Flamme blast oder Zinkwolle (feinst ausgezogenes Metall) in die Flamme halt (O. Ohmann).

Wegen der hellen Lichtentwicklung wird Zinkdraht, meist zusammen mit Magnesiumdraht, zu Fackeln verarbeitet.

Nach der im allgemeinen Teil über die Metalle gegebenen Spannungsreihe übertrifft das Zink den Wasserstoff bei weitem hinsichtlich der Fähigkeit, als positiv geladenes Zinkion in Lösung zu gehen. Taucht aber reines Stangen-zink mit blanker Oberfläche in verdünnte Schwefelsäure, so wird trotzdem keine Wasserstoffentwicklung sichtbar, weil der nach der Gleichung $\text{Zn} + 2\text{H}^+ = \text{Zn}^{++} + 2\text{H}$ entladene Wasserstoff an der Oberfläche des Metalles haften bleibt und zunächst nicht als molekulares Gas H_2 entweichen kann. Diese Hemmung findet an den edleren Metallen Kupfer, Silber, Gold und zumal rauhem Platin nicht statt, und man kann durch bloße Berührung der Zinkstange mit einem Platinblech oder Platindraht an diesen den Wasserstoff in Gasblasen entweichen lassen, während das Zink als Ion in Lösung geht. Am meisten befördert wird dieser Vorgang, wenn durch Zusatz von Kupfersulfat, Silbernitrat oder Platinchlorid auf der Oberfläche des Zinks kleine Mengen der genannten Metalle niedergeschlagen werden. Bei den weniger reinen Sorten von Handelszink genügen die vorhandenen Beimengungen von Kupfer, Eisen, Blei, Arsen, um die Wasserstoffentwicklung in sauren oder alkalischen Flüssigkeiten zu beschleunigen. Der an den Fremdmetallen austretende Wasserstoff wirkt kraftig reduzierend (siehe bei Wasserstoff), wie man besonders mit dem Kupferzinkpaar zeigen kann. Dieses stellt man aus Zinkgranalien durch Übergießen mit verdünnter Kupfervitriollösung und Abwaschen mit Wasser dar

Wegen seiner starken elektromotorischen Wirksamkeit dient Zink in ausgedehntem Maße zur Herstellung der Lösungselektroden in galvanischen Elementen. Hierfür wird das Zink bisweilen durch Abreiben mit Quecksilber oberflächlich amalgamiert, weil das Quecksilber im Gegensatz zu den meisten anderen edleren Metallen (siehe vorher) im offenen Element die Entwicklung von Wasserstoff am Zink hemmt und dieses so vor nutzlosem Verbrauch während der Ruhezeiten schützt.

Auch heiße Kalilauge löst Zink unter Wasserstoffentwicklung und Bildung von Zinkat, ZnO_2KH , namentlich in Gegenwart von Eisenpulver. Aus demselben Grunde ist Zinkstaub in alkalischer oder ammoniakalischer Flüssigkeit ein gutes Reduktionsmittel, z. B. für die Überführung von Salpeter in Ammoniak, von Azobenzol in Hydrazobenzol, von Nitrobenzol in Phenylhydroxylamin usw.

Im Gemenge mit gelöschtem Kalk entwickelt Zinkstaub bei höherer Temperatur lebhaft Wasserstoff, wie schon bei diesem Element angegeben worden ist.

Zinkverbindungen.

Zinkoxyd, ZnO , kommt, durch Beimengungen rötlich gefärbt, als Rotzinkerz in der Natur vor und bildet sich nach dem Vorausgehenden beim Verbrennen des Metalles, woraus das Auftreten von kristallisiertem Zinkoxyd in Hochöfen sich erklärt. Die ebenso beim Verbrennen des Metalles entstehende Lana philosophica, in der Pharmazie Flores zinci genannt, ist ein lockeres, rein weißes, in der Hitze gelbliches Pulver, das in der Behandlung von Hautkrankheiten Verwendung findet. Mit Öl verrieben, wird das Zinkoxyd als Zinkweiß gebraucht für Anstriche, die durch Schwefelwasserstoff und durch Licht nicht verändert werden. Mit Kobaltnitratlösung befeuchtet und geglüht, liefert das Zinkoxyd ein schön grünes Pulver, Rinmans Grün, das als Malerfarbe dient. Rinmans Grün besteht nach Hedvall aus Mischkristallen von Zinkoxyd und Kobaltoxydul (siehe dort).

In Wasser löst sich Zinkoxyd nicht merklich und reagiert demgemäß neutral. Verdünnte Säuren lösen zu Salzen, in denen das Zinkoxyd als Base fungiert, verdünnte Alkalilaugen lösen zu Zinkaten, wie $\text{ZnO}_2\text{NaH} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{ZnO}_2\text{Na}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, die das Zinkoxyd als negativen Bestandteil enthalten, aber durch Wasser weitgehend hydrolytisch gespalten werden. Zinkoxyd zeigt demnach ein amphoterer (beiderseitiges) Verhalten (siehe bei Tonerde).

Zinksulfat, Zinkvitriol, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, wird im großen aus Zinkblende (ZnS) durch oxydierendes Rösten an der Luft dargestellt, entsteht aber auch beim Lösen von Zink oder Zinkoxyd in Schwefelsäure. Es kristallisiert in großen, farblosen, mit dem Bittersalz und den anderen Vitriolen isomorphen rhombischen Säulen, löst sich in 100 Tln. Wasser bei 10° zu 48,4, bei 20° zu 53,1, bei 40° zu 63,5 Tln. ZnSO_4 mit schwach saurer Reaktion infolge teilweiser Hydrolyse. Oberhalb 39° tritt ein Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$ auf, bei 100° hinterbleibt das Monohydrat.

Zinkvitriol dient in der Medizin als Zincum sulfuricum wegen seiner eiweißfällenden Wirkung als mildes Ätz- und Desinfektionsmittel, Zinkoxyd wirkt adstringierend bei Hautausschlägen. Im Magen wirken alle löslichen Zinkverbindungen brechenenerregend.

Zinkchlorid, ZnCl_2 , Chlorzink, kristallisiert aus Wasser meist mit 3 Mol Kristallwasser, das wasserfreie Salz schmilzt bei 365° , siedet bei 730° und zieht sehr lebhaft Feuchtigkeit an, weshalb es in der synthetischen Chemie vielfach verwendet wird, um Reaktionen zu bewirken, die unter Wasseraustritt verlaufen. In Wasser löst sich das wasserfreie Zinkchlorid, ähnlich wie das wasserfreie Magnesiumchlorid, unter beträchtlicher Erwärmung zu einer ätzenden, sauer reagierenden Flüssigkeit, die Cellulose in eine stärkeähnliche, durch Jod färbbare Masse

verwandelt, weshalb Chlorzinkjodlösung zum mikroskopischen Nachweis der Zellmembranen dient. Auch das Imprägnieren von Balken und Holzschwellen mit Chlorzinklösung beruht auf diesem Quellungsvorgang des Holzstoffes, der beim Eintrocknen einen luftundurchlässigen Überzug auf den Fasern gibt, wodurch diese vor den Atmosphärien geschützt werden. Zudem wirkt das Chlorzink antiseptisch und verhindert Pilzwucherungen. Weil das Chlorzink unter Bildung basischer Salze Metalloxyde auflöst, wird es zum Abbeizen von Metallen zum Zwecke des Lotens oder Verzinkens gebraucht.

Gibt man zu gelösten Zinksalzen Ammoniakwasser, so fällt zunächst ebenso wie mit Laugen kleisterartig gequollenes Zinkhydroxyd aus, ein Überschuß von Ammoniak löst es wieder auf unter Bildung von Zinkammoniaksalzen, wie $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$, in denen das Zinkatom mit den Ammoniakmolekülen in derselben Weise zu Komplexen vereinigt ist, wie in den Hydraten mit dem Wasser (siehe bei Aluminiumchlorid). Wir werden auf diese Metallamine bei Nickel und Kobalt noch näher eingehen.

Die entsprechende Chlorzinkammoniakverbindung, bei höheren Temperaturen $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ bzw. $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]\text{Cl}_2$, dient als Ammoniakzuführendes Mittel bei der Synthese des gelben Auraminfarbstoffs.

Zinkcarbonat, ZnCO_3 , bildet, wie schon erwähnt, das Mineral Zinkspat oder Galmei. Durch Fallen von Zinksalzen mit Alkalicarbonaten erhält man, ähnlich wie bei Magnesia alba, ein basisches Carbonat von wechselnder Zusammensetzung.

Zinksulfid, ZnS , in der Mineralogie als regular kristallisierte Zinkblende bekannt, fällt als amorpher, weißer Niederschlag aus Zinksalzlösungen durch Schwefelammonium oder durch Schwefelwasserstoff nieder, wenn man die hydrolytisch abgespaltene Mineralsäure neutralisiert oder ihre Wirksamkeit durch Neutralsalze wie Ammoniumsulfat herabdrückt. Hierbei, wie auch bei manchen anderen Schwermetallsulfiden, siehe Kobalt- und Nickelsulfid, macht man die auffällige Beobachtung, daß verhältnismaßig geringe Konzentrationen freier Säure, z. B. Salzsäure oder Schwefelsäure, die anfängliche Fällung von Sulfid aus dem Salz durch Schwefelwasserstoff verhindern, wogegen die bereits fertige Fällung gegen erheblich konzentriertere Säuren bestandig bleibt.

Es erklärt sich diese Erscheinung daraus, daß aus den Ionen des Metalles und dem Schwefelwasserstoff zunächst einfach molekulare, gegen Säuren empfindliche Sulfide entstehen, deren Bildung also durch freie Säure verhindert wird. Sobald aber diese Primärsulfide nach Abstumpfung der Säure zustande gekommen sind, polymerisieren sie sich zu den unlöslichen, gegen Säuren viel bestandigeren Sekundärsulfiden, deren Zersetzung viel konzentriertere Säuren erfordert als die der Primärsulfide.

Wenn wir die allein isolierbaren Sekundärsulfide formulieren, z. B. zu ZnS , CoS , NiS , so drucken wir damit nur die stochiometrische Zusammensetzung 1 At. Zink auf 1 At. Schwefel, aus, ohne die Molekular-

größe zu kennen. Denn wie schon öfters hervorgehoben wurde, können wir das Molekulargewicht nicht von festen, sondern nur von gelösten oder verdampften Stoffen bestimmen. Strenge genommen, müßten wir feste Stoffe stets mit dem Index n formulieren, wie $(\text{ZnS})_n$, $(\text{CoS})_n$, $(\text{NiS})_n$, was aber zu unliebsamen Weitläufigkeiten führen würde.

Glüht man das amorphe Zinksulfid in Gegenwart geringer Mengen von Alkalichloriden und Magnesiumchlorid im Schwefelwasserstoffstrom, so geht es in hexagonale Kriställchen über, die den Mineralogen als Wurtzit bekannt sind. Enthält dieses kristallisierte Zinksulfid Spuren von Kupfer (1:10000), so erlangt es die Fähigkeit, nach Belichtung im Dunkeln fortzu-leuchten (siehe Kalkphosphore), sowie unter dem Antrieb von Röntgenstrahlen oder den α -, β - und γ -Strahlen radioaktiver Stoffe aufzuleuchten (K. A. Hofmann). Unter dem Namen Sidotsche Blende dienen solche Präparate für Röntgenschirme oder für den Nachweis stärkerer radioaktiver Materien. Geringe Mengen Schwefelmangan (1:5000) erteilen solchem kristallisierten Schwefelzink die Eigenschaft der Tribolumineszenz, d. h. beim Reiben oder Schütteln mit harten Teilchen, wie Glasperlen, blitzen die Kriställchen auf mit rötlichem Lichte (F. Giesel).

Bei starker Belichtung steigt die Leitfähigkeit bis auf das Viehhundertfache (B. Gudden; siehe auch bei Schwefelcalcium).

Im großen Maßstabe wird neuerdings das amorphe Schwefelzink als weiße Anstrichfarbe gebraucht, zumeist in Form von Lithopon, das man durch Fällen von Zinksulfatlösung mit Schwefelbarium darstellt, und das demgemäß ein Gemisch von Schwefelzink und Bariumsulfat ist.

Geglühtes Schwefelzink färbt sich im feuchten Zustand durch Belichtung grau, indem freies Zink abgespalten wird.

Cadmium, Cd,

Atomgewicht 112,4 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2,

Schmelzpunkt $320,9^{\circ}$, Siedepunkt 778° , im Vakuum 440° , spezifisches Gewicht für ungepresstes Metall $d_{4}^{20} = 8,60$, für gepresstes Metall 8,65, spezifische Wärme 0,055. Dampfdichte ($\text{H}_2 = 2$) 111,30, entsprechend einatomigen Molekülen.

Vorkommen.

Dieses Metall findet sich, wie der Name von Cadmia = Galmei ausdrücken soll, als Begleiter von Zink in dessen Erzen und wurde von Stromeyer und Hermann im Zinkstaub aufgefunden.

Wegen der beträchtlichen Flüchtigkeit geht beim Destillieren und auch beim Verbrennen von rohem Zink das Cadmium in die ersten Anteile über und wird daraus auf Grund der Fällbarkeit von gelbem Schwefelcadmium mit Schwefelwasserstoff aus verdünnt schwefelsaurer Lösung abgetrennt und schließlich durch Reduktion des Oxyds unter Luftabschluß als Metall gewonnen. Dieses ist wie das Zink glänzendweiß, aber viel weicher und duktiler. An der Luft erhitzt, verbrennt das Cadmium zu einem braunen Rauch von Cd O.

Die chemische Energie ist erheblich geringer als die vom Zink, so daß die Spannung von Cadmiummetall in ionennormaler Lösung die des Wasserstoffs nur um 0,42 Volt übertrifft. Doch finden Elektroden aus Cadmiummetall oder -amalgam zur Herstellung von temperaturkonstanten Elementen

(z. B. den Westonelementen) Anwendung. Cadmiumamalgam dient auch für Zahnplomben an Stelle der teuren Goldplomben, weil es bald zu einer festen Masse erstarrt

Das braune Cadmiumoxyd, CdO , ist unschmelzbar und feuerbeständig, wird aber zum Unterschiede von Zinkoxyd durch Wasserstoff, und zwar schon von 300° an, lebhaft reduziert. Die Bildungswärme beträgt für 1 Mol CdO 68,4 Cal. Das Hydroxyd ist farblos und in Alkaliläugen unlöslich.

Überschüssiges Ammoniak bildet mit den gelösten Cadmiumsalzen komplexe Ammine (siehe bei Zink).

Das Sulfat, $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, fällt auf durch die komplizierte stöchiometrische Zusammensetzung, die wahrscheinlich auf innerer Komplexbildung beruht. Es dient in der Augenheilkunde als mildes Antiseptikum. Die gesättigte wässrige Lösung enthält bei 20° 43,4 Proz. CdSO_4 .

Cadmiumchlorid, $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, ist sehr leicht löslich in Wasser, bildet aber nach Rimbach ein fast unlösliches Doppelsalz, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{Rb}_2$, wenn die Chloruridiumlösung im Überschuß angewendet wird. Das wasserfreie Chlorid schmilzt bei 565° und siedet bei etwa 900° .

Cadmiumjodid, CdJ_2 , ist in einem Gemisch von Alkohol und Äther löslich und dient in der Photographie dazu, den Silbernitratkollodiumplatten das zur Bildung der lichtempfindlichen Jodsilberschicht erforderliche Jodid zuzuführen.

Cadmiumsulfid, CdS , fällt aus alkalischen oder mäßig sauren Lösungen von Cadmiumsalzen als schon gelber, amorpher Niederschlag, der sich zum Unterschied von Schwefelarsen in Schwefelammonium nicht auflöst und in der Malerei als sehr dauerhafte, gelbe Farbe geschätzt wird (Cadmiumgelb). In der Natur findet sich das Schwefelcadmium als Greenockit in hexagonalen Kristallen.

Gemische von Cadmiumsulfid mit Cadmiumselenid werden neuerdings als Cadmiumrot in Abstufungen von dunkelblau-schwarz, reinrot und orange hergestellt!

Quecksilber, Hg,

von Hydrargyrum (= flüssiges Silber), Atomgewicht 200,6

(Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 1,

Schmelzpunkt $-38,89^\circ$, Siedepunkt unter 760 mm Druck = $357,8^\circ$,

spezifische Wärme 0,032 Spezifisches Gewicht bei 0° = 13,596 Die

Dampfdichte entspricht einatomigen Molekülen

Vorkommen. Metallisches Quecksilber findet sich nur selten in Tropfen, bisweilen auch als Silberamalgam in den Quecksilbererzen. Unter diesen ist das wichtigste der Zinnober oder das Korallenerz, HgS , in bituminösen, silurischen und carbonischen Sedimentschichten bei Idria in Krain, Moschellandsberg in der Rheinpfalz, Almaden in Spanien, Nikitowka in Sudrußland sowie an einigen Stellen in Italien, Ungarn und Kalifornien.

Quecksilberchlorur findet sich in Texas als Quecksilberhornerz. Kleine Mengen Quecksilber sind auch im Fahlerz verbreitet.

Gewinnung.

Die Gewinnung des Metalles geschieht meist in Schachtröstöfen, in denen bei Luftzutritt die Zinnober haltenden Erze verbrannt werden, wobei der Schwefel als Dioxid entweicht und der Quecksilberdampf in den vorgelegten Kammern kondensiert wird. Kohlenstoffhaltige Beimengungen sowie

Blei, Zinn, Wismut, Kupfer entfernt man zunächst mittels Pressen des Metalles durch Leder, destillieren unter vermindertem Druck und Eintropfenlassen in eine 1,5 m hohe Schicht 5proz. Salpetersäure, welche die fremden Metalle rascher löst als das edlere Quecksilber.

Ganz reines Quecksilber erhält man durch Destillieren von reinem Zinnober mit Eisenfeilspänen nach $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeS}$.

Um die beim Arbeiten mit Quecksilber im Laboratorium abfallenden Teile zu reinigen, sammelt man diese in einer dickwandigen Flasche mit unten angebrachtem Hahn unter konzentrierter, mit Mercurosulphat gesättigter Schwefelsäure.

Um größere Mengen Quecksilber von leichter oxydierbaren Metallen wie Cu, Zn, Pb, Sn usw. in kurzer Zeit zu befreien, erwärmt man im Rundkolben auf dem Sandbad gegen 150° und läßt unter öfterem Umschwenken Luft durchtreiben, bis bei wiederholter Behandlung sich oben keine Oxydschicht mehr ansammelt. Das in dieser eingebettete Quecksilber wird durch Schütteln mit starker Salzsäure wiedergewonnen (C. Harries).

Die Verwendung von Quecksilber als Material zum Füllen von Thermometern, Barometern sowie als Sperrflüssigkeit beim Arbeiten mit Gasen ist allbekannt. Die elektrische Leitfähigkeit ist ziemlich gering, steigt aber bei tieferen Temperaturen unterhalb des Erstarrungspunktes beträchtlich an. Die früher gebräuchliche Siemenssche Widerstandseinheit bezog sich auf den Widerstand einer Quecksilbersäule von 1 m Länge und 1 qmm Querschnitt; bei 0° kommt sie dem Ohm ziemlich nahe ($1 \text{ Ohm} = 1,063 \text{ Siemens}$).

Quecksilberdampf wird durch elektrische Entladungen zum intensiven Leuchten gebracht und sendet dabei sehr reichlich ultraviolette Strahlen aus, die bei Umhüllung des Lichtbogens mit Quarzglas oder Uviolglas größenteils nach außen treten können. Deshalb dient die zuerst von Heraeus eingeführte Quecksilberlampe zum Photographieren sowie zur Hervorbringung mannigfacher photochemischer Reaktionen. Die Luft absorbiert die stärker brechbaren, ultravioletten Strahlen und zeigt bald deutlichen Ozongeruch. Wasser wird merklich in Wasserstoff, Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd zerlegt; Nitrate werden teilweise in Nitrite und Sauerstoff gespalten; die meisten künstlichen und natürlichen Farben werden an feuchter Luft durch das von den Strahlen gebildete Ozon bzw. Wasserstoffperoxyd schnell gebleicht, aus Jodiden wird Jod frei gemacht. Auf das ungeschützte Auge üben die ultravioletten Strahlen einen sehr nachteiligen Einfluß aus, indem heftige Augenentzündungen hervorgerufen werden, die bis zur Erblindung infolge Zerstörung der Retina führen können. Gewöhnliches Glas absorbiert diese wirksamen ultravioletten Strahlen hinreichend, so daß eine Brille vor diesen Schädigungen schützt.

Auf manche gasförmigen Verbindungen wirkt ultraviolettes Licht sowohl bildend wie zerlegend, so daß sich bei der Bestrahlung ein stationärer Zustand herstellt, z. B. bei der Bildung und Zersetzung von Chlor-, Brom-, Jodwasserstoff, Kohlendioxyd, Schwefeldioxyd. Dabei ist der im Licht sich einstellende Endzustand von der Temperatur weitgehend unabhängig. So führt die Vereinigung von SO_2 und O_3 bzw. die Zersetzung von SO_3 zwischen 50° und 800° zu demselben Endzustand bei 65 Proz. SO_3 (A. Coehn).

Weil das Quecksilberdampflicht nicht kontinuierlich ist, sondern aus einzelnen, scharf begrenzten Linien besteht, ist es dem Auge fremdartig und läßt gefärbte Stoffe in falscher Farbe erscheinen, weshalb es, abgesehen von den oben berührten wissenschaftlichen Versuchen, nur in Auslagefenstern zu Reklamezwecken Verwendung gefunden hat. Durch den Reichtum an ultra-

violetten Strahlen ähnelt das Quecksilberlicht der Wirkung nach dem Sonnenlicht an hochgelegenen Stellen und dient deshalb neuerdings auch als künstliche Höhensonne für Heilzwecke.

Großere Mengen Quecksilber dienten früher im Zinnamalgame zum Belegen von Glasflächen mit einem silberweißen, reflektierenden Hintergrund in der Spiegelfabrikation. Hierbei machte sich die Flüchtigkeit des Quecksilbers sehr störend geltend. Zwar beträgt der Dampfdruck des Metalles bei 0° nur 0,0002 mm und bei 100° kaum 0,3 mm, doch genügen die abdunstenden Mengen, um die Arbeiter in den Spiegelfabriken langsam zu vergiften, wobei Erkrankungen des Zahnfleisches und der Knochen, sowie schwere Störungen des Nervensystems auftreten. Zudem werden die mit Quecksilberzinn belegten Spiegel infolge der Verdunstung von Quecksilber allmählich blind, und deshalb ist man neuerdings allgemein zu den Silberglasspiegeln übergegangen (siehe bei Silber).

Große Mengen Quecksilber gebraucht man bei dem Amalgamierungsverfahren zur Goldgewinnung.

Quecksilber war schon Jahrhunderte vor Paracelsus (1493 bis 1541) in der Medizin bekannt und wurde von diesem in ausgedehnter Weise unter Opposition gegen die damals herrschende galenische Theorie gebraucht. Das Metall dient, mit Fett verrieben, als graue Salbe, Unguentum cinereum, gegen Hautkrankheiten sowie als Spezifikum gegen Syphilis (Lues). Neuerdings versucht man an Stelle dieses Präparates das Quecksilber als kolloide Lösung, Hyrgol genannt, einzuführen. Man erhält diese aus verdünnter Mercuronitratlösung durch Reduktion mit Stannitrat (aus Zinn und 5- bis 10 proz. Salpetersäure in der Kälte bereitet). Aus der braunlichgrauen Lösung fällt, besonders nach Zusatz von Elektrolyten, eine Adsorption von kolloidem Quecksilber an Metazinnäure aus, die sich in reinem Wasser wieder auflöst.

Durch Einblasen von Quecksilberdampf in Wasser kann man Hydrosole bis zu 1,15 Proz. Hg darstellen (J. Nordlund).

Auf die medizinisch wichtigsten Quecksilberverbindungen wird im folgenden noch eingegangen werden.

Bedeutende Mengen Quecksilber werden auf Knallquecksilber für Zündhütchen und Sprengkapseln verwendet, doch hat neuerdings durch die Einführung von Bleiazid als Initialzunder dieser Verbrauch stark abgenommen.

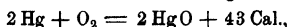
Die Weltproduktion an Quecksilber durfte vor dem Krieg gegen 3500 t im Werte von 15 Mill. Mark betragen haben.

Verbindungen des Quecksilbers.

Im chemischen Verhalten steht das Quecksilber den Edelmetallen nahe, insofern als das Quecksilber bei gewöhnlicher Temperatur auch an feuchter Luft nicht rostet und die Verbindungen meist sehr leicht reduzierbar sind. Nach der Wertigkeit unterscheidet man Quecksilber(2)-[s zu dieser Bezeichnungsweise bei Phosphor(3)-Chlorid, Phosphortri-

chlorid unter Phosphor] und Quecksilber(1)-verbindungen, für erstere ist auch die Kennzeichnung durch Mercuri-, für letztere durch Mercurö- gebräuchlich.

Quecksilber(2)-Oxyd, Quecksilberoxyd, HgO , entsteht als rotes, kristallines Pulver aus Quecksilber und reinem Sauerstoff oder Luft oberhalb 300° unter Wärmeentwicklung, nach:



doch nur unvollständig, weil bei 400° auch schon die gegenläufige Reaktion anfängt; bei Rotglut wird der Zerfall in wenigen Minuten vollkommen.

Auf der Bildung und dem Zerfall von Quecksilberoxyd bei wenig verschiedenen Temperaturen beruht der schon beim Sauerstoff besprochene, von Lavoisier gelieferte Nachweis, daß das Rosten in einer Vereinigung von Metall und einem Bestandteil der Luft besteht, im Gegensatz zu den Anschauungen der Phlogistiker.

Die Menge des aus einem bestimmten Gewicht Quecksilberoxyd erhältlichen Sauerstoffs ist ebenso wie bei allen gasentwickelnden Reaktionen leicht zu berechnen, indem man die Atomgewichte in Grammen einsetzt, also $2 \times 200,6 \text{ g}$ Quecksilber + $2 \times 16 \text{ g}$ Sauerstoff liefern 32 g Sauerstoff = 1 Mol = $22,41 \text{ Liter}$ Sauerstoff von 0° und 760 mm , vgl. S. 52.

Von gelber Farbe erscheint das aus Quecksilberchlorid oder Quecksilbernitratlösung mit Laugen gefällte Quecksilberoxyd, doch sind beide Formen chemisch identisch, und der äußerliche Unterschied beruht nur auf verschieden feiner Verteilung, ähnlich wie bei kristallisiertem roten Kaliumdichromat einerseits und gepulvertem gelben Kaliumdichromat. Demgemäß sind beide Formen in Wasser annähernd gleich schwer löslich: 1 Liter Wasser löst bei 25° $0,0515 \text{ g}$, bei 100° $0,395 \text{ g}$ HgO (W. Ostwald).

Quecksilberoxyd ist leicht reduzierbar zum freien Metall, z. B. durch Hydroxylamin, Hydrazin, wie auch durch Wasserstoffperoxyd, wobei vorübergehend ein Peroxyd HgO_2 , dann freier Sauerstoff auftritt. Das Metall erscheint zunächst infolge der feinen Verteilung grau und sammelt sich erst später zu den silberglänzenden Tröpfchen an.

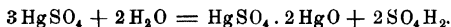
Im Quecksilberoxyd wirkt das Quecksilberatom zweiwertig, desgleichen in den sich davon ableitenden Salzen. Man drückt diese Verbindungsstufe, wie vorhin schon bemerkt wurde, durch den Buchstaben i aus und spricht hier von Mercurioxyd und Mercurisalzen. Reduziert man diese Salze, am besten durch Behandeln mit metallischem Quecksilber, so entstehen die Mercurösalze, denen das Mercuröoxyd Hg_2O mit einwertigem Quecksilber zugrunde liegt.

Quecksilber(2)-Salze, Mercurisalze.

Diese zeigen ein sehr verschiedenes Verhalten, je nachdem die Säure zu den Sauerstoffsäuren oder zu den Halogenwasserstoffsäuren gehört. Erstere bilden leicht hydrolysierbare Salze, letztere halten das Halogen so zähe gebunden, daß vielfach die normalen Salzreaktionen ausbleiben.

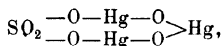
Quecksilber(2)-Sulfat, HgSO_4 , entsteht beim Abrauchen von Quecksilber mit einem leichten Überschuß konzentrierter Schwefelsäure, nach: $\text{Hg} + 2\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{HgSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, als weißes, aus sternförmig gruppierten Blättern bestehendes, schweres Pulver. Mit wenig Wasser kristallisiert das Hydrat $\text{HgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in farblosen, harten, rhombischen Säulen.

An diesem Salz kann man den Vorgang der Hydrolyse sehr schön zeigen. Gießt man nämlich zu einer etwas höheren Schicht des weißen Kristallpulvers Wasser, so bildet sich sogleich oben eine gelbe Zone von basischem Salz, früher Turpethum minerale genannt, das sich in der wasserigen Flüssigkeit nur zu etwa 1 auf 2000 löst. Die Flüssigkeit nimmt aber infolge der hydrolytisch abgespaltenen freien Schwefelsäure saure Reaktion an:



Beim Auswaschen mit viel heißem Wasser verliert dieses basische Salz weiterhin Schwefelsäure, weshalb es schwer ist, das früher medizinisch verwendete Turpethum von bestimmter Zusammensetzung zu erhalten.

Struktur der basischen Salze. Wenn hier, wie in der Folge, vielfach von basischen Salzen die Rede ist, so drückt man mit dieser Bezeichnung nur aus, daß mehr basisches Oxyd vorhanden ist, als der gebundenen Säure entspricht. Für die Struktur solcher basischer Salze hat man öfters Formeln gebraucht, die auf der Valenzlehre aufgebaut sind, wie z. B.:



ohne irgend einen Beweis dafür erbringen zu können. Solche Formeln sind ad hoc entworfen und bringen die offensichtliche Analogie zwischen basischen Salzen. $\text{MeX}_2 \cdot n\text{MeO}$ und Hydraten. $\text{MeX}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ nicht zum Ausdruck, auch sind sie auf basische Salze mit einwertigen Metallen von vornherein nicht anwendbar.

Nach A. Werner sind die Hydrate von Schwermetallsalzen als Einlagerungsverbindungen aufzufassen. $[\text{Me}(n\text{H}_2\text{O})]\text{X}_2$ (siehe unter Metallaminen bei Kobalt), und demgemäß auch die basischen Salze $[\text{Me}(n\text{MeO})]\text{X}_2$. Über die Kräfte, die diesen Zusammenhalt bewirken, gibt uns der Vergleich zwischen Wasser und Metalloxyd: H_2O bzw. MeO Auskunft. Beiden gemeinsam ist das Sauerstoffatom, das seinen Verbindungen (siehe bei Wasser) in besonders hohem Maße die Fähigkeit erteilt, als Dielektrika zu wirken, und so vermögen Wasser und andere Oxyde in das elektrische Kraftfeld $\text{Me}^{++}\text{X}_2''$ einzutreten und die Rolle des Dielektrikums zu übernehmen, wie sie bei einer Franklinschen Tafel das Glas spielt.

Quecksilber(2)-Nitrat, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus der Lösung von Quecksilber in überschüssiger, heißer, starker Salpetersäure in großen, farblosen, rhombischen Kristallen, die, ähnlich wie das Sulfat, durch Wasser zu schwer löslichen, basischen Salzen hydrolysiert

werden. Über die Darstellung von Knallquecksilber aus salpetersaurer Mercurinitratlösung und Alkohol siehe unter Knallsäure bei Kohlenstoff.

Mercuriammoniumverbindungen. Fügt man zu den Lösungen von Mercurisalzen mit Sauerstoffsäuren Ammoniakwasser, so erhält man nicht wie mit Alkalilaugen gelbes, gefälltes Quecksilberoxyd, sondern fast unlösliche, gelblichweiße Salze von der allgemeinen Formel $\text{OHg}_2:\text{NH}_3 \cdot \text{X}$, denen die Millonsche Base, $(\text{HOHg})_2:\text{NH}_2\text{OH}$, d. h. ein durch zwei Oxymercuriatome substituiertes Ammoniumhydroxyd, zugrunde liegt. Diese Base ist in Wasser kaum löslich und entsteht als blaßgelbes Pulver beim Schütteln von gelbem Quecksilberoxyd mit Ammoniakwasser. Sie vermag auch Salzen starker Basen aus deren Lösungen die Säure in weitgehendem Maße zu entziehen, weil ihre Salze fast unlöslich sind. Entwässert man die Millonsche Base im trockenen Ammoniakstrom bei 100 bis 120°, so entsteht zunächst das braune Anhydrid $\text{OHg}_2:\text{NH}_2\text{OH}$ und dann unter vollständiger Bindung von Quecksilber an Stickstoff das dunkelbraune Dimercuriammoniumhydroxyd Hg_2NOH , das bei schwacher Reibung oder stärkerem Erhitzen äußerst heftig mit hellem Knall explodiert (K. A. Hofmann und E. Marburg).

Quecksilber(2)-Chlorid, Quecksilberchlorid, Mercurichlorid, HgCl_2 , Sublimat, auch Hydrargyrum muriaticum corrosivum genannt, wird seit mehr als 200 Jahren durch Erhitzen von Mercurisulfat mit Natriumchlorid dargestellt: $\text{HgSO}_4 + 2\text{NaCl} = \text{HgCl}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4$, entsteht auch aus Quecksilber und Chlor oder aus Quecksilberoxyd und Salzsäure, kristallisiert in weißen, glänzenden, rhombischen Prismen vom spez. Gew. 5,41, die bei 277° schmelzen und bei 307° unzersetzt sieden.

100 Tle. Wasser lösen bei 0° 5,7, bei 10° 6,57, bei 20° 7,39, bei 30° 8,43, bei 40° 9,62, bei 100° 54 Tle. HgCl_2 . Alkohol löst bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr $\frac{1}{2}$, Äther $\frac{1}{16}$ seines Gewichts Quecksilberchlorid. In der wässrigen Lösung zeigt dieses geringe elektrolitische und hydrolytische Dissoziation neben teilweiser Bildung komplexer $[\text{HgCl}_4]^{--}$ -Ionen.

Nach Luther sind in der gesättigten, wässrigen Lösung im wesentlichen sechs verschiedene Molekül- bzw. Ionenarten vorhanden, und zwar bei 25° in folgenden Mol.-Liter-Konzentrationen:

(HgCl_2)	(HgCl^+)	H^+	Cl^-	Hg^{++}	$[\text{HgCl}_4]^{--}$
$2,6 \times 10^{-1}$	$1,5 \times 10^{-4}$	$3,3 \times 10^{-4}$	$4,8 \times 10^{-4}$	1×10^{-8}	5×10^{-6}

Demgemäß bleibt das elektrische Leitvermögen weit zurück hinter dem der meisten Chloride (siehe die Schlußbetrachtung im allgemeinen Teil über Metalle). Damit steht im engsten Zusammenhang die auffallende Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure. Diese greift das Kristallpulver von Sublimat bei gewöhnlicher Temperatur nicht an, und beim Erhitzen siedet mit der Schwefelsäure der Sublimat fort und setzt sich an den oberen kühleren Wänden des Reagierrohrs kristallisiert an. Silbernitratlösung fällt dementsprechend aus Quecksilberchloridlösung nur teilweise das Chlor als Chlorsilber. Ammoniakwasser wirkt nur substituierend auf das Quecksilberchlorid und fällt den weißen, unschmelzbaren Präzipitat, $\text{NH}_3 \cdot \text{HgCl}$, in Gegenwart von viel Salmiak den weißen, schmelzbaren Präzipitat, $\text{Hg}:(\text{NH}_3\text{Cl})_2$.

Fällt man eine HgCl_2 -Lösung mit überschüssigem NH_3 und leitet dann SO_2 ein, so entsteht eine klare Lösung, aus der je nach dem NH_3 -Gehalt das Ammoniumsalz der Quecksilberdisulfonsäure, $\text{Hg}:(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$, oder der

Chlorquecksilbersulfonsäure, $\text{ClHg} \cdot \text{SO}_3\text{NH}_4$, erhalten werden. Hieraus bildet sich mit NH_3 -Überschuß die Amidoquecksilbersulfonsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{Hg} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ (O. Ruff).

Überschüssige Alkalilaugen fallen gelbes Quecksilberoxyd aus, ist aber das Chlorid im Überschuß, so vereinigt sich dieses mit dem Oxyd zu den unlöslichen basischen Chloriden: $[\text{Hg}(2\text{HgO})]\text{Cl}_2$, schwarze, bisweilen auch rotviolette Kristalle, $[\text{Hg}(3\text{HgO})]\text{Cl}_2$, ziegelrote oder gelbe Kristalle, $[\text{Hg}(4\text{HgO})]\text{Cl}_2$, braune bis schwarze Kristalle (siehe die Verwendung von gelbem Quecksilberoxyd bei der Darstellung von unterchloriger Säure). Ähnliche Niederschläge erzeugen auch Soda oder Pottasche, sowie nach längerer Einwirkung auch Alkalibicarbonate.

Auf der geringen Dissoziierbarkeit und der Flüchtigkeit des Sublimats beruht die analytisch wichtige Tatsache, daß man der im Vergleich zu Quecksilberoxyd viel stärker basischen Magnesia alle Säure entziehen kann, wenn man Magnesiumchloridlösung mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd eindampft und den Rückstand schwach glüht.

Sublimat ist ein sehr starkes Gift, das in Mengen von 0,2 bis 0,4 g einen erwachsenen Menschen tötet. Wegen seiner hervorragenden antiseptischen Wirkung dient es meist in einer Konzentration von 1 : 1000 gegen luetische Ansteckung sowie in der Wundbehandlung (Sublimatwatte) und in der Chirurgie zum Sterilisieren von Händen und Instrumenten.

Da aber reine Sublimatlösungen sauer reagieren und demgemäß Eiweiß koagulieren, so daß die Wirkung nur oberflächlich bleiben mußte, da sie zudem durch die Bicarbonat (zumal Calciumbicarbonat), die sich in den meisten Brunnenwassern finden, unter Fällung von Oxychloriden zersetzt werden, verwendet man in der Praxis das Komplexsalz $[\text{HgCl}_4]\text{Na}_2$, das infolge der Bildung komplexer Ionen HgCl_4^{2-} neutral reagiert und gegen milde alkalische Wirkungen sehr beständig ist. Um die an sich farblosen Lösungen leicht kenntlich zu machen, färbt man die Sublimatpastillen durch Eosin rot mit grüner Fluoreszenz.

Auch zur Konservierung von Tierbälgen sowie zum Kyanisieren von Holz für Eisenbahnschwellen dient der Sublimat.

Im auffälligen Gegensatz zum Mercurichlorid wird das Mercurifluorid durch Wasser sofort hydratisiert und dann weitgehend hydrolysiert. Es kann deshalb in wasserfreier Form nicht aus Quecksilberoxyd und Flußsäure dargestellt werden, sondern man muß hierfür Mercurifluorid mit Chlor oxydieren und dann HgF_2 vom HgCl_2 durch Sublimation trennen (O. Ruff).

Das Quecksilberbromid bietet keine bemerkenswerten Unterschiede vom Quecksilberchlorid, wohl aber fällt das Jodid, HgJ_2 , schon äußerlich durch seine prachtvoll rote Farbe auf. Man stellt dies entweder durch Erhitzen der Komponenten dar oder durch Fallen einer Sublimatlosung mit der berechneten Menge Jodkalium. Ein Überschuß von diesem lost zu dem blaßgelblichen Komplexsalz $[\text{HgJ}_4]\text{K}_2$, dessen alkalische Lösung als Nessler's Reagens zum Nachweis von Ammoniak dient (siehe dort).

Das Jodid, HgJ_2 , bildet rote, tetragonale Kristalle, die sich bei 18° in 25 000 Tln. Wasser, bei 23° in 50 Tln. Äthylalkohol und in 25 Tln. Methylalkohol auflösen. Bei 126° wandelt sich diese rote Form um in leuchtend gelbe, rhombische Kristalle, die weiterhin schmelzen und unzersetzt sieden. Aus dem Dampf und aus der Schmelze tritt beim Abkühlen zunächst die gelbe Form hervor, die unterhalb des Umwandlungspunktes von 126° einzelne rote Punkte zeigt, von denen aus der Übergang in die rote Form fortschreitet. Auch unterhalb 126° scheidet sich zunächst das gelbe Jodid ab, wenn man Sublimatlösung mit Jodkalium fällt oder in die heiß gesättigte alkoholische Lösung Wasser eingießt.

Sehr auffällig ist die Umwandlung des hochroten Cupromercurijodids HgJ_4Cu_2 beim Erwärmen auf 71° , indem dieses in eine schwarze Form übergeht und beim Abkühlen wieder die rote Farbe annimmt (H. Biltz).

Quecksilber-Silberjodid ist hellgelb, wird aber bei 35° fast plötzlich orangefarben (Farbenthermoskop von Rebenstorff).

Die schon im Quecksilberchlorid undeutliche Salznatur ist im Quecksilberjodid und -cyanid verschwunden, so daß diese gegen verdünnte Alkalilaugen oder Silbernitratlösung keine Reaktionen auf Quecksilber- oder Halogenionen mehr zeigen.

Quecksilbercyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, entsteht aus allen Cyaniden mit Ausnahme von Kobaltcyanalkalium und Palladiumcyanür beim Erwärmen mit gefälltem Quecksilberoxyd und Wasser. Es kristallisiert in farblosen, quadratischen Säulen vom spez. Gew. 3,77, löst sich ziemlich leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Beim trockenen Erhitzen erfolgt Zerfall in Quecksilber und Cyangas, das sich teilweise zu festem Paracyan polymerisiert, doch läßt sich ein Teil unzersetzt verflüchtigen.

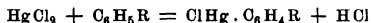
Nach dem äußerst geringen elektrischen Leitvermögen Λ_{32} (mol) = 0,18 kann die wässrige Lösung nur minimale Mengen von Quecksilber- und Cyanionen enthalten. Demgemäß fallen mäßig konzentrierte Alkalilaugen kein Oxyd oder basisches Salz, und verdünnte Silbernitratlösung gibt nur allmählich eine leichte Trübung von weißem, unlöslichem Cyansilber. Palladiumchlorür fällt jedoch sofort Palladiumcyanür aus.

Nach K. A. Hofmann und Wagner ist das Quecksilbercyanid trotz seiner Beständigkeit eine sehr reaktionsfähige Substanz, indem es negative Ionen, wie OH^- , Cl^- , NO_3^- , addiert, so daß aus konzentrierteren Lösungen kristallisierte Anlagerungsverbindungen, wie $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{HOK}$; $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{NO}_3\text{Ag}$; $\text{Hg}(\text{CN})_2 \cdot \text{CH}_3\text{CO}_2\text{Ag}$ (mit Silberacetat) entstehen. Ist nun der Säurerest des addierten Silbersalzes schwach ionenbildend, so findet sekundär eine Umlagerung statt, so daß aus Quecksilbercyanid durch Silberacetat-, nicht aber durch Silbernitratlösung fast alles Cyan als Cyansilber gefällt wird. Im ähnlichen Sinne wirkt das schwach elektroaffine Hydroxylon bei genügender Konzentration, weshalb höchst konzentrierte Kalilauge bei schwachem Erwärmen viel gelbes Quecksilberoxyd ausscheidet.

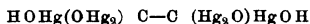
Mit gelbem Quecksilberoxyd verbindet sich das Cyanid beim Kochen der wässrigen Lösung zu dem schwer löslichen, weißen Oxycyanid, $\text{Hg}(\text{HgO})(\text{CN})_2$, das in der Augenheilkunde als mildes Antiseptikum dient. Wegen der Fähigkeit, kräftig zu verpuffen, muß dieses Präparat vorsichtig aufbewahrt werden.

Die auffallende Bindungsfähigkeit von Quecksilber an Kohlenstoff ist schon bei Besprechung von Äthylen und Acetylen dargelegt worden, doch können Quecksilberverbindungen sich nicht nur an mehrfache Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen anlagern, sondern sie sind auch imstande, Kohlenwasserstoffe zu substituieren, wobei das Quecksilberatom mit einer Valenz an den Kohlenstoff tritt.

So liefern fast alle zyklischen (aromatischen) Kohlenstoffverbindungen mercurierte Produkte (Dimroth) nach dem Schema



Kocht man gelbes Quecksilberoxyd mit Alkohol und Kalilauge, so entsteht schließlich das Mercarbid



von K. A. Hofmann. Diese stark basische, aber samt ihren Salzen in Wasser unlosliche, hellgelbe Substanz verhält sich wie ein mit Sauerstoffquecksilbergruppen bedecktes Kohlenstoffsystem, das durch die außen gelagerten Sauerstoffatome gegen oxydierende Einflüsse in ähnlicher Weise geschützt ist wie die Oxalsäure $\text{HO}(\text{O}) \cdot \text{C} \equiv \text{C} (\text{O})\text{OH}$. Beim trockenen Erhitzen färbt sich das hellgelbe Pulver unter Wasserverlust zunächst braunlich, dann erfolgt Explosion, indem der Kohlenstoff zu Kohlendioxyd und Kohlenoxyd verbrannt wird. Chlorat und Perchlorat dieser Base explodieren durch Schlag oder Entzündung mit größter Gewalt.

Auch Kaliumacetat wird beim Kochen mit gelbem Quecksilberoxyd und starker Kalilauge substituiert unter Bildung von Trioxymercuriessigsäure, $\text{HOHg}(\text{OHg}_2) \text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, desgleichen Aldehyd schon beim Stehenlassen mit Mercurisalzen, wie z. B. Mercurichlorat. Das allmählich in schönen, weißen Prismen ausfallende Chlorat $\text{ClO}_3\text{Hg}(\text{Hg}) \cdot \text{O} \cdot \text{C}(\text{O})\text{H}$ explodiert schon beim Reiben oder Schütteln unter der Flüssigkeit mit enormer Wirkung (K. A. Hofmann).

Quecksilbersulfid, HgS , findet sich in der Natur in roten, hexagonalen Kristallen als Zinnober, seltener in schwarzen Tetraedern als Metazinnabarit. Fällt man Mercurisalze mit Schwefelwasserstoff, so entsteht zuerst schwarzes Quecksilbersulfid, das beim Umschütteln mit dem noch unverbrauchten Mercurisalz sich zu weißen, den basischen Salzen entsprechenden Verbindungen $\text{Hg}(\text{HgS})_2\text{X}_2$ umsetzt, die bei fortgesetztem Einleiten von Schwefelwasserstoff schließlich das schwarze, auch in starken Mineralsäuren unlosliche Sulfid liefern. Dieses lost sich in Schwefelalkalihalogenen ziemlich leicht auf zu Verbindungen mit dem Komplex HgS_2 , wie z. B. $\text{HgS}_2\text{K}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Das an Schwefelquecksilber reichere Salz $5\text{HgS} \cdot \text{K}_2\text{S} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in einer roten und in einer schwarzen Form.

Da der rote Zinnober in Schwefelalkalien schwerer löslich ist als das schwarze Sulfid, muß dieses bei längerem Erwärmen mit verdünnter, zur vollkommenen Auflösung unzureichender Alkalisulfidlösung in die rote Form übergehen. Auf diese Weise stellt man den prachtvoll leuchtend roten, für Malereizwecke dienenden Zinnober dar. Durch Sublimieren von schwarzem Schwefelquecksilber erhält man dunkelroten Zinnober.

An der Luft erhitzt, verbrennt Schwefelquecksilber mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd, indem das Quecksilber verdampft. Beim Gluhen mit Eisenfeile erfolgt die Umsetzung $\text{HgS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Hg}$.

Königswasser löst allmählich zu Quecksilberchlorid. Salzsäure oder verdünnte Salpetersäure wirken nicht; dementsprechend ist Zinnober nicht giftig.

Quecksilber(1)-Salze, Mercurosalze.

Diese sind nach Bildungsweisen und Verhalten aufzufassen als Verbindungen der Mercurisalze mit Quecksilber, entsprechend dem Schema $\text{HgX}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgX}$. Der Umsatz findet aber in wässriger Lösung nicht vollkommen statt, sondern strebt einem Gleichgewicht zu, das für $\text{Hg} + \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \rightleftharpoons \text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ dem Verhältnis von 120 Mol Mercurosalz zu 1 Mol Mercurisalz entspricht.

So entstehen Mercuronitrat, $2\text{HgNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, und Mercurosulfat, Hg_2SO_4 , beim Schütteln der sauren Lösungen der Mercurisalze mit Quecksilbermetall, desgleichen das Chlorür Hg_2Cl_2 aus dem Quecksilberchlorid und metallischem Quecksilber beim Sublimieren. Übergießt man diese Mercurosalze mit Alkalilauge, so entsteht vielleicht zunächst das Oxydul Hg_2O , aber dieses zerfällt jedenfalls sehr leicht in das Oxyd und freies Metall, das infolge seiner feinen Verteilung die Masse schwarz färbt. Ammoniakwasser erzeugt gleichfalls schwarze Niederschläge, die aus den entsprechenden Mercuriverbindungen und fein verteiltem Quecksilber bestehen.

Das rote Mercurchromat, Hg_2CrO_4 , ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich. Bei seiner Bildung aus Quecksilber und verdünnter Chromsäure beobachtet man sehr auffällige Bewegungserscheinungen, die auf der Änderung der Oberflächenspannung infolge elektrischer Ladung des Metalls gegen den Elektrolyten beruhen.

Man bedeckt hierzu in einer Schale mit ebenem Boden von etwa 10 cm Durchmesser eine in der Mitte liegende Quecksilberschicht von etwa 2,5 cm Durchmesser mit 1 proz. Schwefelsäure und bringt außerhalb des Quecksilbers an den inneren Rand der Schale ein etwa $\frac{1}{2}$ cm dickes Stück von Kaliumdichromat. Wenn die von hier aus in die Lösung diffundierende Chromsäure das Metall erreicht, so gerät dieses an der vom Chromat abgewendeten Seite in pulsierende Bewegung, die so stark werden kann, daß das Quecksilber auf das Chromat hingeschleudert wird.

Quecksilber(1)-Chlorid, Mercurochlorid, Quecksilberchlorür, HgCl (Kalomel, Hydrargyrum muriaticum mite, Mercurius dulcis oder mitigatus) wird auf trockenem Wege durch Sublimation nach $\text{HgCl}_2 + \text{Hg} = 2\text{HgCl}$ dargestellt, oder auf nassem Wege durch Fällen von Mercuronitratlösung mit Chlornatrium:



Auch durch Reduktion von Quecksilberchloridlösung mit schwefliger Säure oder phosphoriger Säure kann man das Chlorür fällen, doch führt diese Reduktion leicht weiter bis zum metallischen Quecksilber.

Das durch Sublimation bereitete Chlorür bildet eine schwere (spez. Gew. 7,15), glänzend gelblichweiße, faserig kristalline Masse, deren Kristalle dem tetragonalen System angehören; das gefällte Chlorür ist ein gelblichweißes Pulver vom spez. Gew. 6,6. Beim Erhitzen sublimiert

das Chlorur zum Unterschied vom zunächst schmelzbaren Chlorid unmittelbar, ohne zu schmelzen, in gelblichweißen Kristallkrusten. Die Dampfdichte entspricht zwar oberhalb 400° der Formel HgCl , es ist aber höchstwahrscheinlich, daß der Dampf aus Quecksilberchlorid und Metall besteht infolge der Dissoziation: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 = \text{Hg} + \text{HgCl}_2$; denn ein in den Dampf gebrachtes Goldblättchen wird sofort amalgamiert.

Danach können wir das Chlorur als doppelmolekular, Hg_2Cl_2 oder $\text{Hg}(\text{Hg})\text{Cl}_2$, formulieren, womit auch die Eigenschaften am besten übereinstimmen, so z. B. der im Licht erfolgende Zerfall in Metall und Chlorid, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort vollständige Spaltung in Metall und Chlorid beim Behandeln mit Pyridin, die Bildung von Quecksilberoxyd und fein verteiltem Metall durch Alkalilaugen sowie die Bildung von weißem Prazipitat, $\text{NH}_2 \cdot \text{HgCl}$, und fein verteiltem Metall durch Ammoniak. Die Schwarzfärbung durch die beiden letztgenannten Reagenzien hat den Namen Kalomel = schon schwarz (*καλὸς μέλας*) für das Chlorur veranlaßt.

In der Medizin wird Kalomel als mildes Darmdesinfizenz verwendet, denn infolge seiner äußerst geringen Löslichkeit steht seine Wirkung weit hinter der des Sublimats zurück. In Gegenwart von Chloriden, wie Kochsalz oder namentlich Salmiak, zerfällt aber das Chlorur besonders in der Wärme beträchtlich in Metall und Chlorid, so daß unter Umständen doch Vergiftungen auftreten können.

Quecksilberjodur fällt aus Mercurosalzen durch Jodkalium als gelblich-grünes Pulver, das, namentlich mit überschüssigem Jodkalium, schnell in Jodid und Metall zerfällt. Diese Zerlegbarkeit der Oxydulverbindung ist beim Sulfur und Cyanur so groß, daß man diese Stoffe nicht darstellen kann, sondern statt ihrer nur Sulfid bzw. Cyanid neben Metall erhält.

Schwermetalle aus der Gruppe der Alkalimetalle: Kupfer, Silber und Gold

Nach der Größe ihrer Atomgewichte sind dem periodischen System gemäß diese Metalle in die erste Gruppe zu stellen. Die hiernach zu erwartende Analogie mit den Alkalimetallen beschränkt sich lediglich darauf, daß Kupfer, Silber und Gold auch einwertig auftreten können. Im ganzen Verhalten weichen diese Schwermetalle von den Alkalimetallen vollkommen ab und schließen sich vielfach dem Quecksilber und dem Thallium an.

Kupfer, Cu,

Atomgewicht 63,57 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 1,
vielleicht auch 3 oder 4,

Schmelzpunkt 1083° , Siedepunkt 2305° (O. Ruff) Spezifisches Gewicht
für reines Elektrolytkupfer $d_{4}^{15} = 8,96$, reines destilliertes Kupfer $d_{4}^{20} = 8,93$. Spezifische Wärme 0,093.

Der Name Kupfer stammt von der römischen Benennung *aes cyprium*, nach der Insel Cypern, von der viel Kupfer geholt wurde. Später vereinfachte man die Bezeichnung in *Cuprum*.¹

Vorkommen. Das freie Metall findet sich in regulär kristallisierten Stücken auf Gängen in älteren kristallinen Gesteinen sowie in sedimentären silurischen Schichten, die von vulkanischen Ergüssen durchdrungen sind, z. B. bei Schmöllnitz in Ungarn, in Cornwall, am Ural, in den Gruben von Fahlun (Schweden), sowie in ganz besonders großen Mengen am Oberen See und in Neu-Mexiko.

Als Kupfererze sind zu nennen: Rotkupfererz oder Cuprit, Cu_2O , Malachit, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, Kupferlasur, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, Kupferkies oder Chalkopyrit, FeS_2Cu , Buntkupfererz, FeS_3Cu_3 , Kupferglanz, Cu_2S , Atakamit, $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{CuO} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Physiologische Bedeutung. Weit verbreitet finden sich kleine Mengen Kupfer in vielen Urgesteinen sowie in den Dolomiten. Hieraus erklärt sich die Anwesenheit von Kupfer in den meisten Pflanzen und weiterhin im tierischen Organismus. Das Brot enthält z. B. gegen 0,004 g Cu auf 1 kg, Kartoffeln desgleichen 0,002 g Cu.

Im Blute der meerbewohnenden Mollusken spielt das kupferhaltige Hämocyanin dieselbe Rolle wie das eisenhaltige Hämoglobin in dem der Wirbeltiere. Auch in den roten Flügfedern der Turakos findet sich ein kupferhaltiger Farbstoff, das Turacin.

Vom Magen aus erweisen sich Kupferverbindungen, insbesondere der von Laien gefürchtete Grünspan, ziemlich harmlos, denn es können z. B. in Form von Kupfervitriol von einem erwachsenen Menschen täglich 100 mg Kupfer ohne Schaden genossen werden. Größere Mengen wirken brechen-erregend, ohne die gefährlichen Erkrankungen hervorzurufen, wie sie viele andere Schwermetalle, z. B. Blei oder Quecksilber, verursachen. Insbesondere wies L. Lewin nach, daß bei Arbeitern, die dauernd mit Kupfer zu tun haben, keine Störungen, wie sie etwa das Blei hervorruft, vorkommen, obwohl das Kupfer sich bisweilen als grüner Farbstoff in den Kopfhhaaren zeigt. Der menschliche Organismus ist durch den jahrtausendelangen Gebrauch kupferner Geräte an dieses Gift gewöhnt worden, wogegen manche niedere Organismen sehr empfindlich gegen Kupferverbindungen sind. So sterben die Keime von Typhus, Ruhr, Cholera sowie viele Fäulnisinfusorien, auch manche Algen, in kupfernen Gefäßen schnell ab, indem kleine Mengen Kupferoxyd oder Kupfercarbonat durch den Luftsauerstoff in das Wasser befördert werden. In kupfernen Vasen halten sich deshalb Blumensträuße besser als in gläsernen. Eine ausgeglühte oder blankgeriebene Kupfermünze wirkt im selben Sinne günstig.

In der Landwirtschaft beizt man das Saatgut mit einer 0,5 proz. Kupfersulfatlösung, um die Sporen des Getreidebrandes *Tilletia caries* und *Tilletia laevis* unschädlich zu machen. Gegen die *Peronospora infestans* auf den Kartoffelblättern und gegen die *Peronospora viticola* auf den Weinblättern kartot man eine dünne Mischung von Kupfersulfatlösung und Kalkmilch auf die grünen Pflanzenteile. Holz schützt man gegen den Hausschwamm durch Tränken mit Kupfersulfatlösung.

Bei jungen Pflanzen von Weizen, Erbse, Lattich, Bohne wird das Wachstum der Wurzeln durch Zugabe von 0,2 mg CuSO_4 auf 1 Liter Wasser außerordentlich befördert.

Geschichte des Kupfermetalles. Kein anderes Metall hat eine so große Rolle in der kulturgeschichtlichen Entwicklung des Menschen gespielt wie das Kupfer. Zunächst dienten die früher jedenfalls reichlicheren Funde des gediegenen Metalles dem Menschen der Steinzeit, um

durch Aushammern, dann auch durch Umschmelzen sich Geräte und Waffen herzustellen, die den aus Feuerstein und Knochen hervorgegangenen überlegen waren. Weiterhin bot auch die Darstellung von Kupfer aus seinen Erzen, zumal den oxydischen, durch Gluhen mit Holzkohle keine besonderen Schwierigkeiten. So findet man in Chaldäa schon kupferne Gegenstände aus dem vierten Jahrtausend vor Christus. In Griechenland und Agypten war vom Jahre 3000 bis 2500 v. Chr. nur das Kupfer als Werkmetall im Gebrauch, dann folgte (in Griechenland bis ungefähr zum Jahre 1000) die Bronze, danach das Eisen, während in Agypten das Eisen schon gegen 1500 auftrat. Die Japaner besaßen noch um das Jahr 1700 n. Chr. wesentlich eine Kupferteknik.

Einen großen Fortschritt gegenüber der Verwendung von reinem Kupfer bedeutete die vom Osten aus erfolgte Einführung der Bronze, einer Legierung aus etwa 94 Proz. Kupfer und 6 Proz. Zinn, die harter als das Kupfer selbst ist. Lagerstätten von Kupfer- und Zinnerzen hatten die Etrusker nahe beieinander, auch in Cornwall kommen Erzlager vor, die sowohl Kupferkies als auch Zinnstein enthalten.

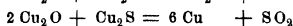
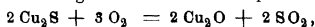
Die Bronze (*χαλκός*) war das Material für die Waffen der homerischen Helden, auch der Römer zur Zeit des Königtums, und blieb bei den gallischen und britannischen Keltenstammen noch weit länger im Gebrauch. Dann trat die Bronze wie das Kupfer hinter dem Eisen zurück, bis gegen Ende des vergangenen Jahrhunderts die gewaltig aufstrebende Elektrotechnik neuerdings ungeheure Mengen Kupfer verlangte.

Darstellung des Metalles.

Kupferreichere Erze werden so weit geröstet, daß Schwefel und Arsen verbrennen, aber noch genug Schwefel zurückbleibt, um bei dem späteren reduzierenden Schmelzen mit Kohle alles Kupfer als Sulfur Cu_2S und einen Teil des Eisens als Sulfur FeS zu binden.

Das reduzierende Schmelzen mit eingeprester Luft und reduzierenden Zusätzen an Holzkohle oder Koks bewirkt die Entfernung des Eisens und eines Teiles der Gangart als leichtflüssige Schlacke, während das Kupfer als Gemisch von Cu_2S und FeS den Kupferstein bildet. Durch aufeinanderfolgendes oxydierendes Rosten und reduzierendes Schmelzen wird der Stein weiter konzentriert, bis schließlich fast reines Kupfersulfur, Cu_2S , vorliegt. Dieses wird endlich in Flammofen zum Oxyd vollständig abgeröstet und mit Kohle zum Schwarzkupfer (enthaltend 70 bis 99 Proz. Cu) reduziert.

Gegenwärtig dient auch der Konverterprozeß (s. Bessemerbühne bei Eisen), um Rohstein zu konzentrieren oder konzentrierten Stein auf Rohkupfer zu verschmelzen, wobei sich folgende Reaktionen abspielen:



Das Schwarzkupfer wird meistens nochmals oxydierend mit schlackenbildenden Zuschlägen und dann reduzierend zum Garkupfer verschmolzen.

Aus kupferarmen sulfidischen Erzen sowie insbesondere aus kupferhaltigen (meist spanischen) Eisenkiesabbränden gewinnt man das Kupfer durch Auslaugen der gerösteten Massen mit Wasser unter Luftzutritt, wobei zunächst Ferrisulfatlösungen entstehen, die das Kupfer als Sulfat lösen. Durch Eisenabfalle scheidet man aus den Laugen metallisches Kupfer (Zementkupfer) ab

Da schon geringe Beimengungen an anderen Metallen die elektrische Leitfähigkeit des Kupfers und damit seine wesentlichste Verwendung in der Elektrotechnik ungünstig beeinflussen, wird das Kupfer elektrolytisch raffiniert und damit die Leitfähigkeit verdoppelt. Hierzu dienen Anoden aus schon ziemlich reinem Kupfer mit nur geringen Mengen von Silber, Gold, Antimon, Arsen, Eisen in einem Elektrolyten, der 12 bis 20 Proz. Kupfervitriol und 4 bis 10 Proz. freie Schwefelsäure enthält. Während reines Kupfer sich auf den Kathoden aus dünnem Kupferblech abscheidet, fallen die begleitenden Edelmetalle als Anodenschlamm nieder. Um einen reinen und festhaftenden KupfERNiederschlag zu erhalten, gebraucht man nur kleine Stromdichten von etwa 0,04 Amp./qcm. Die Spannung bleibt sehr niedrig, weil Kupfer in einer an seinen Ionen normalen Sulfatlösung um 0,33 Volt edler ist als Wasserstoff.

Eigenschaften und Verwendung von Kupfermetall. Reines Kupfer erscheint auf frischem Bruch rosa bis gelbrot gefärbt. Enthält das Metall Kupferoxydul gelöst, so geht die Farbe mehr ins Purpurrote über. Hellglühendes, geschmolzenes Kupfer leuchtet mit schön blaugrünem Licht. Kupfer ist ein ziemlich hartes, dabei sehr zähes und dehnbares Metall, so daß es sich zu sehr dünnen Blättern ausstrecken und zu feinem Draht ausziehen läßt. Die Zugfestigkeit von reinem Kupferdraht entspricht 34,6 kg für 1 qmm Querschnitt. Kleine Beimengungen von Arsen, Antimon und Silicium erhöhen die Festigkeit, vermindern aber die elektrische Leitfähigkeit. Wegen seiner Zähfestigkeit eignet sich das Kupfer wie kein anderes Metall zu Dichtungen unter hohem Druck, wie zu Verschlüssen von Autoklaven oder zu Führungsringen an Geschossen.

Das relative Wärmeleitungsvermögen (Silber = 100) ist für Kupfer = 91, für Eisen = 11 bis 16, für Neusilber = 6,3. Deshalb verwendet man am besten kupferne Rohre, um in Lokomotiven die Wärme der Feuerung auf das Kesselwasser zu übertragen. Aus demselben Grunde fertigt man Kühlschlangen, Waschkessel und Braupfannen aus Kupfer.

Das spezifische elektrische Leitungsvermögen, bezogen auf Quecksilber von $0^\circ = 1$, ist bei 18° für Silber = 59, für Kupfer = 55, für Eisen = 6 bis 10, für Platin = 6,5, für Neusilber = 3 bis 6. Ein Kupferdraht von 1 qmm Querschnitt und 106,3 cm Länge hat einen Widerstand von nur $\frac{1}{55} \Omega$. Deshalb kann Kupfer für elektrotechnische Zwecke durch kein anderes Metall, abgesehen vom teureren Silber, ersetzt werden.

Zu Dachbedeckungen dient Kupferblech besonders wegen des schön hellgraugrünen Überzugs von basisch kohlensaurem Kupfer, Patina, der sich allmählich bildet und das Metall vor weiterer Zerstörung schützt.

In sehr ausgedehntem Maße dient das Kupfer zur Herstellung von Legierungen, unter denen die Bronzen am längsten bekannt sind. Beim Schmelzen absorbiert das Kupfer verschiedene Gase, wie Wasserstoff, Kohlenoxyd, Schwefeldioxyd, und gibt sie beim Erkalten unter „Spratzen“ wieder ab, so daß es sich für den Guß nicht eignet. Durch Zugabe von Zinn wird dieser Nachteil beseitigt und zugleich das Metall härter und fester, allerdings auch weniger geschmeidig. Die alten Bronzen enthielten meist weniger als

6 Proz. Zinn und waren deshalb noch schmiedbar. Die bis zur Einführung der Gußstahlrohre für Kanonenläufe verwendete Geschützbronze enthielt 88 Proz. Cu, 10 Proz. Sn, 2 Proz. Zn; in der Glockenbronze steigt der Zinngehalt bis zu 25 Proz. Die modernen Kunstbronzen enthalten neben 4 bis 8 Proz. Zinn noch etwas Zink und Blei, wodurch die Gießbarkeit und Bearbeitungsfähigkeit erhöht wird. In den deutschen Kupfermunzen waren 95 Proz. Kupfer, 4 Proz. Zinn und 1 Proz. Zink enthalten. Die Phosphorbronzen für besonders zähfeste Maschinenteile bestehen aus etwa 92 Proz. Kupfer, 7 Proz. Zinn und 0,5 bis 1 Proz. Phosphor, der die Bildung von Kupferoxydul und Zinndioxyd im Guß verhindert und so die Dichte und Festigkeit erhöht.

Für elektrische Leitungen, die auch gegen mechanische Einwirkungen widerstandsfähig sein müssen, wie z. B. für die Zuführungsdrähte und Schleifkontakte der Straßenbahnen, setzt man den Bronzen beim Umschmelzen Kupfersilicium mit 80 Proz. Siliciumgehalt zu, so daß die Legierung ungefähr 1 bis 2 Proz. Silicium enthält. Durch diesen Zusatz wird die elektrische Leitfähigkeit wenig vermindert, die Festigkeit und Härte aber bedeutend gesteigert.

Ein stahlgraues Kupfersilicid, Cu_2Si , erhält man durch Zusammenschmelzen der Bestandteile im elektrischen Ofen und Abdestillieren des überschüssigen Kupfers.

Lange bevor man das metallische Zink zu isolieren vermochte, kannte man schon seine Legierungen mit dem Kupfer und stellte aus dem Aurichalot, der Messingblüte, einem natürlichen Gemenge von basisch kohlensaurem Kupfer und Zink, Messing dar. Später fand man, daß durch Zusatz von Galmei zu den Kupfererzen die Veredlung des Metalles bewirkt wird. In der Praxis unterscheidet man Rot-, Gelb- und Weißguß.

Der rötlich goldähnliche, sehr dehnbare und widerstandsfähige Rotguß, auch Rotmessing und Tombak genannt, enthält 80 und mehr Prozent Kupfer neben Zink.

Der Gelbguß mit 20 bis 50 Proz. Zink dient besonders für Maschinenteile, wobei ein Zusatz von Zinn die Härte und Polierfähigkeit, von Eisen die Schmiedbarkeit, Festigkeit und Zähigkeit erhöht (Deltametall und Muntzmetall). Duranametall besteht aus Kupfer, Zinn, Aluminium, Eisen, Antimon und Cadmium. Es vereinigt die wertvollen Eigenschaften des Eisens mit großer Widerstandsfähigkeit gegen Rostbildung.

Weißguß enthält 50 bis 80 Proz. Zink, ist blaßgelb, spröde und kann nur gegossen werden.

Talmit ist vergoldetes Tombak, unechtes Blattgold sowie Bronzefarbe sind ausgehammertes Tombak. *Cuivre poli* ist zinnhaltiges Messing.

Aluminiumbronzen enthalten 5 bis 10 Proz. Aluminium neben Kupfer; sie sind fest und hart wie Bronzen, dabei zähe wie Messing und stehen der Farbe nach dem Gold am nächsten.

Mit Nickel liefert das Kupfer sehr zähe, weiße Legierungen, wie z. B. die Nickelmünzen im Deutschen Reich 25 Proz. Nickel und 75 Proz. Kupfer enthielten. Neusilber ist ein Messing mit 15 bis 25 Proz. Nickel, wodurch die Härte, Polierbarkeit und chemische Widerstandsfähigkeit erhöht wird. Ähnlich zusammengesetzt sind Konstantan und Nickelin, die wegen ihres hohen elektrischen Leitungswiderstandes für Widerstände dienen. Ein Zusatz von Mangan erhöht den Widerstand und erhält ihn in den Temperaturgrenzen von 10 bis 30° konstant.

Außerdem dient Mangan meist im Verein mit Fe und Ni dazu, den Kupferlegierungen eine höhere Festigkeit und Zähigkeit zu verleihen (Manganin).

Dabei sind Legierungen mit etwa 70 Proz. Cu, 30 Proz. Mn unmagnetisch, erlangen aber magnetische Eigenschaften, wenn man Al, Sn, Bi, Sb, As oder B zufügt, die stärkst ferromagnetischen Legierungen erhält man aus Cu, Mn

und Al, bis zu $\frac{2}{3}$ der Magnetisierungsfähigkeit von Gußeisen reichend, von geringer Hysteresis und Umwandlungspunkten von $+60^{\circ}$ bis $+310^{\circ}$, z. B. 59 Proz. Cu, 26,5 Proz. Mn, 14,5 Proz. Al (Fr. Heusler 1903).

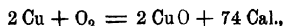
Die Weltproduktion an Kupfer betrug 1911 gegen 888 800 t, 1912 bereits 1 024 400 t, wovon 43 500 t in Deutschland, darunter 20 500 t in Mansfeld erzeugt wurden.

Deutschland verbrauchte 1912 etwa 257 000 t Kupfer, davon für elektrotechnische Zwecke 120 000 t. Weitaus am meisten Kupfer lieferten die Vereinigten Staaten von Nordamerika, nämlich 563 300 t im Jahre 1912, 646 200 t im Jahre 1915.

Verbindungen des Kupfers.

Gleich dem Quecksilber tritt das Kupfer ein- und zweiwertig auf in den unbeständigen Kupfer(1)- oder Cuproverbindungen bzw. den beständigen Kupfer(2)- oder Cuprerverbindungen.

Kupfer(2)-Oxyd, Cuprioxyd, CuO , einfach Kupferoxyd genannt, entsteht als schwarzes Pulver beim Glühen des Hydroxyds, Carbonats, Nitrats, Sulfats sowie aus dem Metall beim Erhitzen an der Luft:



demnach unter nur mäßiger Wärmeentwicklung, so daß der Sauerstoff leicht an oxydierbare Substanzen abgegeben wird. Hiervon macht man Gebrauch zur Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff in der organischen Elementaranalyse, indem man die betreffenden Substanzen mit Kupferoxyd gemischt glüht, wobei Kohlendioxyd, Wasser und Stickstoff entweichen.

Um die leichte Oxydierbarkeit des Kupfers und die schnelle Reduzierbarkeit des Oxyds zu zeigen, hält man eine Rolle aus Kupferdrahtnetz in den äußeren, Luft enthaltenden Teil eines entleuchteten, großen Bunsenbrenners. Als bald läuft das Metall mit bunten Farben an und bedeckt sich dann mit einer dunklen Schicht von Oxyd. Führt man danach die Rolle in die innere, schwach leuchtend gestellte Flamme ein, so erscheint das rote Kupfermetall wieder, und durch Eintauchen in ein Reagenzglas, an dessen Boden sich etwas Methylalkohol in Asbest aufgesaugt befindet, wird die Rolle sogleich zu hellrotem blanken Metall reduziert.

Die niedrigste Temperatur, bei der Wasserstoff vom Kupferoxyd oxydiert wird, dürfte 120° betragen (A. E. Mitchell).

Wegen der leichten Verbindungsfähigkeit dieses dem edlen Gold äußerlich nicht unähnlichen Metalles nannten die Alchemisten das Kupfer meretrix metallorum.

Zwar vermag das Kupfer auch in Gegenwart von Säuren den Wasserstoff aus dem Wasser nicht zu verdrängen, da sein Potential um 0,33 Volt edler ist als bei diesem (siehe oben), doch löst sich Kupfer in verdünnten Säuren bei Luftzutritt allmählich zu Cuprisalzen, desgleichen in verdünntem Ammoniak zu Cupritetramminhydroxyd, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, unter gleichzeitiger teilweiser Oxydation des Ammoniaks zu Nitrit. Auch bedeckt sich Kupferblech an feuchter Luft allmählich mit basischem

Cupricarbonat (Patina). Salpetersaure löst auch im verdünnten Zustande das Kupfer zu Cuprinitrat unter Entwicklung von Stickoxyd (siehe dort). Heiße konzentrierte Schwefelsaure liefert Cuprisulfat neben Schwefeldioxyd, wobei zwischendurch Cuprosulfid, Cu_2S , auftritt.

Cuprihydroxyd fällt aus Kupfersulfatlösungen durch Alkalilaugen als hellblauer, gequollener, sehr wasserreicher Niederschlag, der allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen, auch unter Wasser, das Wasser abgibt und in dunkelbraunes, fast wasserfreies Oxyd übergeht. Fällt man aber zuerst basisches Nitrat oder Sulfat, z. B. durch Kalk aus Kupfernitratlösung oder durch mäßigen Ammoniakzusatz aus Kupfersulfatlösung, und behandelt dann die ausgewaschene Fällung mit verdünnter Kalilauge, so hinterbleibt schon himmelblaues, bestandiges, kristallines Kupferhydroxyd, $\text{Cu}(\text{OH})_2$, das als Bergblau oder Bremerblau Verwendung findet. Auch durch Zugabe von Ammoniumsulfat zu Kupfervitriollösung und Fällung mit Natronlauge erhält man dieses Hydrat.

In starken Alkalilaugen löst sich das Kupferhydroxyd unter Bildung von Cupriten, z. B. CuO_2NaH oder CuO_2Na_2 (E. Müller), mit violett-blauer Farbe merklich auf, und diese Lösung dient als vorzügliches Reagens zum Nachweis reduzierender Stoffe. Z. B. fällt Hydroxylamin daraus sofort einen gelben Niederschlag von Hydroxydul, CuOH , der beim Erwärmen in rotes Oxydul, Cu_2O , übergeht. Auf der gleichen Reduzierbarkeit des alkalisch gelosten Kupferhydroxyds durch Traubenzucker beruht dessen Nachweis in der Trommerschen Probe sowie mit der Fehlingschen Lösung, die zur Erhöhung der Löslichkeit des Kupferhydroxyds Seignettesalz enthält. Letzteres, das Kalium-Natriumsalz der Weinsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, bindet in alkalischer Lösung Cuprihydroxyd an die mittelständigen alkoholischen Hydroxylgruppen zu tiefblaugefärbten Verbindungen. Gibt man zu der Fehlingschen Lösung Traubenzucker oder den darauf zu prüfenden diabetischen Harn, so erfolgt langsam bei gewöhnlicher Temperatur, schnell beim Erhitzen die Reduktion zu leuchtend rotem Cu_2O .

Hydrazin fällt zunächst auch Kupferoxydul, reduziert dieses aber weiterhin bis zum Metall. Durch Reduktion von Kupferchloridlösungen mittels aromatischer Hydrazine lassen sich auf gut gereinigten Glasoberflächen glänzende Kupferspiegel erzeugen.

In starkem Ammoniakwasser löst sich Kupferhydroxyd mit intensiv blauer Farbe zum Cupritetramminhydroxyd, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$, das, als Schweitzers Reagens bekannt, Cellulose auflöst¹⁾. Durch Pressen der hierbei entstehenden viskosen Masse aus engen Düsen in verdünnte Säuren oder Laugen gewinnt man Cellulosefäden für künstliche Seide (Glanzstoff).

Ein Kupferperoxyd, $\text{CuO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht bei der Einwirkung von 15- bis 30proz. Hydroperoxyd in neutraler Lösung auf eine wässrige Sus-

¹⁾ Am besten stellt man diese ammoniakalische Kupferoxydlösung dar durch Einblasen von Luft in Kupferspane unter Ammoniakwasser.

pension von fein verteiltem Cuprihydroxyd bei 0° als braune, kristalline Substanz, die leicht Sauerstoff und Wasser abgibt und in Kupferoxyd übergeht (L. Moser).

Durch Oxydation einer gekühlten Kupferanode mit hoher Stromdichte in starker Lauge hat E. Müller ein orangefarbenes Cu_2O_3 erhalten, desgleichen aus Cuprioxyd oder metallischem Kupfer mittels alkalischer Hypochloritlösungen.

Kupfer(2)-Sulfat, Cuprisulfat, Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, bildet sich in der Natur durch Verwitterung schwefelhaltiger Kupfererze und gelangt so in die Grubenwässer, wo durch reduzierende Einflüsse teilweise wieder Kupfer ausgeschieden wird. Zur Darstellung löst man Kupferoxyd in verdünnter Schwefelsäure oder metallisches Kupfer in heißer konzentrierter Schwefelsäure und kristallisiert die heiße, wässrige Lösung durch Abkühlen. Man erhält meist große, schön blaue, durchsichtige, trikline Kristalle, die sich bei 0° zu 14,9, bei 15° zu 19,3, bei 30° zu 25,5, bei 50° zu 33,6, bei 100° zu 73,5 g CuSO_4 auf 100 g Wasser lösen. Im großen läßt man zur Darstellung heiße verdünnte Schwefelsäure bei Luftzutritt wiederholt über Kupfergranalien hinrieseln.

Obwohl die Kupfervitriollösung merklich hydrolytisch gespalten ist (bei 55° zu etwa 0,1 Proz. in $\frac{1}{2}$ n-Lösung) und demgemäß sauer reagiert, läßt sich doch Kupfer ohne gleichzeitige Wasserstoffentwicklung und ohne Bildung einwertigen Kupfers in dem der zugeführten Elektrizitätsmenge genau entsprechenden Maße elektrolytisch abscheiden, besonders zuverlässig aus der Öttelschen Lösung: 125 g Kupfervitriol, 50 g Schwefelsäure (konz.), 50 g Alkohol auf 1000 g Wasser, die deshalb zur Füllung der Kupfercoulometer dient, um aus der an der Kathode ausgeschiedenen Kupfermenge die durchgegangene Strommenge zu messen. Nach dem Faradayschen Gesetze scheiden 96500 Coulomb = 26,8 Amperestunden 1 g-Äquivalentgewicht Kupfer = 63,6 : 2 = 31,8 g Cu aus der Cuprisulfatlösung ab.

Weniger edle Metalle, wie Eisen oder Zink, fällen das Kupfer aus der Sulfatlösung, wovon man zur Gewinnung des Metalles aus den Zementwässern oder Abbrändelaugen von abgeröstetem kupferhaltigen Eisenkies sowie zur Erzeugung elektrischer Energie Gebrauch macht. Z. B. steht im Daniell- oder Meidinger-Element blank amalgamiertes Zink in Zinksulfatlösung oder in verdünnter Schwefelsäure dem Kupfer in konzentrierter Kupfersulfatlösung, durch eine poröse Tonzelle getrennt, gegenüber, und der Strom kommt in der Weise zustande, daß am negativen Pol Zink in Lösung geht und dafür am positiven Pol die äquivalente Menge Kupfer abgeschieden wird (siehe unter Zink). Die elektromotorische Kraft des Daniell-Elements beträgt 1,09 Volt, d. h. um diesen Spannungsunterschied ist das elektrolytische Lösungsbestreben des Zinks größer als das des Kupfers in dem sulfathaltigen Elektrolyten. Nach der Thomsonschen Regel ist die elektromotorische Kraft EMK abhängig von der Wärmetönung Q des chemischen Umsatzes für

$$1 \text{ g-Äquivalent nach: } \text{EMK} = \frac{Q}{23\,063} \text{ Volt.}$$

Für das Daniell-Element beträgt $Q = 25\,065$ cal und somit

$$EMK = \frac{25\,065}{23\,063} = 1,09 \text{ Volt, was mit der Erfahrung bestens überein-}$$

stimmt, weil hier die EMK von der Temperatur fast unabhängig ist. Bei den meisten anderen galvanischen Elementen trifft dies nicht zu, und es gilt dann die um den Temperaturkoeffizienten erweiterte Formel von Helmholtz, nämlich:

$$EMK = \frac{Q}{23\,063} \pm T \frac{dEMK}{dT}.$$

Bemerkenswert ist auch die von Eder und Miethe nachgewiesene Fähigkeit selbst sehr stark verdünnter Kupfersulfatlösungen, die infraroten Wärmestrahlen zu absorbieren, und zwar weit stärker als die hierfür in der Optik meist gebrauchten Alaunlösungen.

Farbloser Phosphor fällt aus der Vitriollösung bald alles Kupfer als Metall, desgleichen wirken Natriumhyposulfit und Titanosulfat reduzierend, so daß hellrotes, feinst verteiltes Kupfer in der Flüssigkeit austritt. Über die Reduktion mit unterphosphoriger Säure siehe dort.

Durch vorsichtiges Erwärmen geht der Kupfervitriol über in die blaßblauen Hydrate $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dann $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und wird schließlich bei 200° zum wasserfreien, weißen Sulfat CuSO_4 . Dieses wird an der Luft durch Wasseraufnahme wieder blau, desgleichen unter wasserhaltigem Spiritus, worauf die qualitative Prüfung des konzentrierten Alkohols beruht. Bei starkem Gluhen hinterbleibt reines Kupferoxyd.

Entzieht man dem Kupfervitriol durch alkalische Mittel einen Teil der Säure, so gelangt man zu basischen Salzen, wie $\text{Cu}(\text{CuO})_2\text{SO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Cu}(\text{CuO})_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ein sehr schön gelbgrünes, basisches Sulfat fällt aus, wenn man eine Kupfersulfatlösung mit Anilin schüttelt. Überschüssige starke Laugen führen stets zum Kupferhydroxyd (s. dort).

Ammoniakwasser gibt in einer Kupfersulfatlösung zunächst einen bläulichen Niederschlag von basischem Sulfat, bei Ammoniaküberschuß entsteht dann eine prachtvoll lasurblaue Lösung, aus der durch Alkohol das kristallisierte Ammoniaksalz $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ abgeschieden werden kann. Hierin ist das Cupriatom mit vier Ammoniakmolekülen zu einem stark basischen Komplex verbunden, ähnlich wie im Kupfervitriol selbst, $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mit vier Wassermolekülen. Ähnliche Ammoniakverbindungen geben auch die anderen Cuprisalze.

Kupfernitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus der Lösung von Kupfer in Salpetersäure nach weitgehendem Eindampfen in blauen, saulenförmigen, meist zentrisch gruppierten Prismen, die bei 26° in ihrem Kristallwasser schmelzen, an der Luft zerfließen und sich auch in Alkohol auflösen. Mit dieser Nitratlösung getränktes Papier ist nach dem Trocknen sehr leicht entzündlich. Umhüllt man die Kristalle von Kupfernitrat mit Stanniol, so tritt bald Feuererscheinung auf, indem das Zinn zu Zinndioxyd verbrannt wird.

Normales Kupfercarbonat ist nicht bekannt, tritt aber in Doppelverbindungen mit Alkalicarbonaten auf, wie z. B. das himmelblaue Natriumkupfercarbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, aus basischem

Carbonat und Natriumcarbonatlösung entsteht oder das gleichfalls blaue $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3$ aus basischem Carbonat und Natriumbicarbonat mit wenig Wasser bei 160° im geschlossenen Rohr hervorgeht.

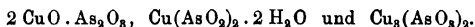
Fällt man Kupfervitriollösungen mit Natrium- oder Kaliumcarbonat in berechneten Mengen bei Zimmertemperatur, so entstehen grünlich-blaue, kolloide Niederschläge von wechselnder Zusammensetzung, die unter der Mutterlauge allmählich in das kristalline basische Carbonat, $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, übergehen. Dieses kommt in der Natur als monoklin kristallisierter, meist strahlig kristalliner Malachit vor, der als Halbedelstein wegen seiner prächtig grünen Farbe und der schönen Schichtung geschätzt ist. Der gleichfalls in der Natur sich findende, monokline, blaue Kupferlasur oder Azurit, $2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$, entsteht bei der Einwirkung von Kupfernitratlösung auf Kreide im geschlossenen Rohr bei gewöhnlicher Temperatur, wenn die entwickelte Kohlensäure 5 bis 8 Atm. Druck erreicht. Desgleichen bildet sich Kupferlasur aus dem gefällten basischen Kupfercarbonat unter 4 Atm. Kohlensäuredruck oder aus dem Doppelsalz $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ durch feuchte Kohlensäure von 40 Atm. Druck.

Kupferacetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, scheidet sich aus der Lösung von Kupferoxyd in Essigsäure in blauen, rhombischen Kristallen ab.

Blaues basisches Acetat, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wird im großen Maßstabe dargestellt durch die Einwirkung der aus gärenden Weintrestern entwickelten Essigsäuredämpfe auf Kupferplatten in Gegenwart von Luft. Der ähnlich gewonnene Grünspan ist ein Gemenge von basischen Kupferacetaten.

Schweinfurter Grün, $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, fällt beim Mischen siedend heißer konzentrierter Lösungen von arseniger Säure und Kupferacetat als intensiv grünes Kristallpulver nieder.

Scheeles Grün oder Schwedisches Grün wird durch Fällung von Kupfersulfatlösung mit Alkaliarsenit als zeisiggrüner Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung erhalten. Löst sich in Alkalilaugen mit blauer Farbe, was auf Komplexbildung hindeutet, beim Erwärmen fällt rotes Kupferoxydul aus. Unter besonderen Bedingungen wurden kristallisiert erhalten:

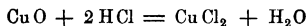


Mit organischen Amidosäuren, wie z. B. mit Glykokoll, bildet das Kupfer sehr beständige und schwer lösliche innerkomplexe Salze, indem die an sich nur schwache Salzbindung der Carboxylgruppe an das Cupriatom durch die Amidogruppe ganz außerordentlich verstärkt wird. Das graublaue Cuprisalz der α -Amino-n-Caprinsäure ist bei 18° erst in 100 000 Tln. Wasser löslich und eignet sich deshalb zum Nachweis des Kupfers auch noch bei Verdünnungen, wo die rotbraune Fällung mit Ferrocyankalium versagt.

Cuprisilikate finden sich in der Natur, wie z. B. $\text{CuSiO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ als blaugrüner Chrysokoll und $\text{CuSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ als smaragdgrüner Dioptas. Ein soda- und kalkhaltiges Cuprisilikat war das früher gebräuchliche ägyptische Blau.

In Gegenwart von Reduktionsmitteln, wie Eisenfeile, Ruß, Weinsteinkohle, lost sich Kupferoxyd in geschmolzenen Blei- und Kalkgläsern zunächst farblos auf, wahrscheinlich als Cuprosilikat. Beim Anwärmen läuft solches Glas unter Ausscheidung von feinst verteilttem Kupfer schön rot an und liefert den zum Überfangen von Glas dienenden Kupferrubin. Ein größerer Kupfergehalt führt zum intensiv hochroten, kleine Kupferwürfelchen enthaltenden Hamatnon (antikes Porporino).

Kupfer(2)-Chlorid, Cuprichlorid, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man aus der salzsauren Lösung von Kupferoxyd in grünen, rhombischen Prismen, die sich leicht in Wasser, auch beträchtlich in Alkohol und Äther auflösen. Durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom auf 150° entsteht das wasserfreie Chlorid, CuCl_2 , von braungelber Farbe, das beim Glühen in Kupferchlorur und Chlor zerfällt, unter Luftzutritt aber in Kupferoxyd und Chlor übergeht. Auf der Bildung und Zersetzung des Chlorids nach den beiden Gleichungen:



und



beruht die Darstellung von Chlorgas aus Chlorwasserstoff und Luft am Kupferoxydkontakt nach dem Deacon-Prozeß (siehe bei Chlor).

Auffallend ist die Verschiedenheit der Farbe von Kupferchloridlösungen. Sehr verdünnte, wässrige Lösungen sind hellblau gefärbt und enthalten wie Kupfersulfatlösungen überwiegend Cuprionen Cu^{++} ; konzentrierte, zumal salzsaure Lösungen erscheinen grünbraun, wohl infolge der Bildung komplexer Ionen, wie CuCl_4^{--} ; mittelstarke Lösungen zeigen die grüne Farbe des Hydrats.

Weil die Kupferhalogenide, insbesondere das Kupferchlorid, die entleuchtete Bunsenflamme intensiv blaugrün färben, kann man die freien Halogene und ihre Verbindungen in Luft und anderen Gasen äußerst empfindlich nachweisen, indem man das Gas über eine schwach erhitzte Kupferdrahtnetzrolle leitet und diese danach in die Flamme hält.

Unter den basischen Kupferchloriden sei das unter dem Namen Atakamit bekannte Mineral aus Chile und Südaustralien erwähnt, von der Zusammensetzung $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. Atakamit bildet smaragdgrüne, rhombische, meist stengelig blätterige Aggregate und wird künstlich dargestellt durch Rosten von Kupferblech in Berührung mit verdünnter Salzsäure oder Salmiaklösung. Er wird unter dem Namen Braunschweiger Grün als kaum giftige, grüne Farbe verwendet.

Kupfer(1)-, Cuproverbindungen.

Von diesen ist das rote, in regulären Oktaedern kristallisierende Oxydul, Cu_2O , als Reduktionsprodukt der Fehlingschen Lösung mittels Hydroxylamin oder Traubenzucker bereits erwähnt worden. In der Natur findet sich dieses Oxydul als Rotkupfererz; beim Erhitzen von Kupfer unter mäßigem Luftzutritt entsteht es als rote Schicht auf dem Metall. CuO verliert oberhalb 800° Sauerstoff und geht in ein Gemisch mit Cu_2O über, das bei 1100° schmilzt.

Das Hydroxydul, CuOH , tritt als bräunlichgelber Niederschlag auf, wenn Hydroxylamin in der Kälte auf alkalische Kupferoxydlösungen einwirkt, und geht beim Erwärmen in das wasserfreie, rote Oxydul, Cu_2O , über. An der Luft oxydiert sich das Oxydul schnell zum blauen Hydroxyd.

Durch Sauerstoffsäuren, wie z. B. durch verdünnte Schwefelsäure oder Phosphorsäure, wird das Kupferoxydul größtenteils gespalten in Cuprisalze und metallisches Kupfer nach: $2\text{Cu}^+ \rightleftharpoons \text{Cu}^{++} + \text{Cu}$, wobei sich ein Gleichgewicht einstellt, das durch Temperaturerhöhung zugunsten von Cu^+ verschoben wird. Wird dementsprechend eine schwach angesäuerte konzentrierte Kupfersulfatlösung mit Kupfer erhitzt, so nimmt sie dieses zu Cuprosulfat auf und scheidet beim Erkalten Kupferkriställchen wieder ab. Nur unter ganz besonderen Bedingungen, wie durch Reduktion von Kupfervitriollösungen an Kupferkathoden, kann das farblose Cuprosulfat kristallisiert erhalten werden.

Bekannt sind auch ein farbloses Cuprosulfat, das granatrote Cupro-Cuprisulfat, $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das grüngelbe $\text{Cu}_2\text{SO}_4 \cdot \text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und das hellrote basische Sulfat, $\text{Cu}(\text{Cu}_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Viel leichter zugänglich sind die Salze des Kupferoxyduls mit Halogenwasserstoffsäuren.

Das Kupfer(1)-Chlorid, Kupferchlorür, CuCl , wird am besten dargestellt durch Erwärmen von 40 g Kupferchlorid mit 40 g Kupferdrahtnetzrollen oder Kupferspänen in 400 ccm 20proz. Salzsäure, bis die anfangs dunkelbraungrüne Flüssigkeit fast farblos geworden ist. Dann gießt man in viel kaltes destilliertes Wasser ein und dekantiert das weiße, pulverig ausgefällte Chlorür wiederholt mit reinem Wasser. Aus Salzsäure kristallisiert das Chlorür in Tetraedern vom Schmelzpunkt 430° und einem Siedepunkt von ungefähr 1000° . Die Dampfdichte bei 1600 bis 1700° entspricht der einfachen Formel CuCl . Völlig trocken ist es gegen Luft und Licht beständig, im feuchten Zustande färbt es sich am Lichte violett bis schwarzblau. In Berührung mit Wasser erfolgt allmählich teilweise Hydrolyse zum Hydroxydul sowie teilweise Spaltung in Cuprichlorid und metallisches Kupfer. An der Luft oxydiert sich das feuchte Chlorür bald zu grünen basischen Chloriden. Alkalien liefern Kupferhydroxydul, CuOH .

Die farblose, salzsaure oder ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür dient in der Gasanalyse zur Absorption von Kohlenoxyd und von Sauerstoff. Nach W. Manchot hat die Kohlenoxydverbindung die Zusammensetzung $\text{CO} \cdot \text{CuCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Acetylen erzeugt in der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung eine intensiv rote Fällung von wasserhaltigem Cuproacetylid, das man völlig rein und der Formel Cu_2C_2 entsprechend aus Kupferoxydul unter Wasser und Acetylen dargestellt hat (Keiser). Wie schon beim Acetylen erwähnt wurde, verpufft das trockene Cuproacetylid beim Erhitzen oder durch Stoß und Schlag ziemlich kräftig.

Viel ausgeprägter als gegenüber dem Chlor ist die Neigung des Kupfers zur Bildung von Cuproverbindungen gegenüber dem Jod, dem Cyan, dem Rhodan und dem Schwefel. So erhält man z. B. aus Kupfersulfatlosung und Kalumjodid beim Erwärmen Cuprojodid, CuJ , als braunlichweißes Pulver neben freiem Jod. In Gegenwart von schwefliger Saure wird alles Jod als Cuprojodid gefällt, was für die Gewinnung von Jod aus den Mutterlaugen vom Chilesalpeter wichtig ist.

Cyankalium fällt aus Kupfervitriollosung zunächst einen grünen Niederschlag von Kupfercyanurcyanid, der beim Erwärmen Cyangas abgibt und weißes Cyanür, CuCN , hinterläßt. Dieses lost sich in Cyankalium auf zu dem farblosen, auch gegen Schwefelwasserstoff bestandigen Salz $[\text{Cu}(\text{CN})_4]\text{K}_2$.

Auf der Bildung von farblosem Cuprorhodanid, CuSCN , aus Kupfersalzlosungen, Rhodankalium und schwefliger Saure beruht die maßanalytische Bestimmung des Kupfers nach Volhard.

Kupfer(1)-Sulfid, Cuprosulfid, Cu_2S , findet sich als wichtiges Kupfererz, Kupferglanz, auf Kupfererzgangen neben Kupferkies, CuS_2Fe , oder auch als Impragnation in sedimentaren Gesteinen aus dem Zechstein, z. B. im Mansfelder Kupferschiefer. Cu_2S bildet rhombische, stahlgraue, glänzende Kristalle, die man auch erhält beim Verbrennen von Kupfer im Schwefeldampf oder beim Erwärmen von gefällttem Schwefelkupfer im Wasserstoffstrom auf 400 bis 500°.

Der tetragonale, messinggelbe Kupferkies, CuS_2Fe , und das braunrote, lebhaft Anlauffarben zeigende, regular kristallisierte Buntkupfererz, $\text{Cu}_3\text{S}_3\text{Fe}$, sind Sulfosalze von dreiwertigem Eisen mit einwertigem Kupfer.

Fällt man Cuprisalze mit Schwefelwasserstoff, so erhält man schwarze Ausscheidungen von wechselnder Zusammensetzung, aus denen man als einheitliches Produkt nur Cu_2S gewinnt (z. B. durch Erhitzen im Wasserstoffstrom auf 400 bis 500°). Auch aus der Lösung von gefällttem Schwefelkupfer in gelbem Schwefelammonium kristallisiert nur die rote Cuproverbindung $\text{Cu}_2\text{S}_4 \cdot \text{NH}_4$. Wohl aber findet sich Cuprisulfid, CuS , in der Natur als ziemlich seltenes Mineral, Kupferindig, in schon dunkelblauen, hexagonalen Kristallen.

Cupronitride entstehen aus Lösungen von Kupferniträt in flüssigem Ammoniak unter Einwirkung von Kalumamid als explosive Niederschläge, wie z. B. das rote $\text{Cu}_3\text{N} \cdot n\text{NH}_3$, das dunkelbraune Cu_2NH , das schwarze Cu_3N und das gleichfalls schwarze $\text{CuNK}_2 \cdot \text{NH}_3$ (E. C. Franklin).

Silber, Ag,

von argentum, Atomgewicht = 107,88 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 1, vielleicht auch 3 oder 4,

Schmelzpunkt 960,5°, Siedepunkt 1950°, spezifisches Gewicht $d_{20}^{20} = 10,492$
für im Vakuum destilliertes ungepreßtes Metall, 10,503 für bei 1000 Atm
gepreßtes, spezifische Wärme = 0,0559

Vorkommen. Auf den Silbererzgangen von Kongsberg in Norwegen, von Peru, vom Oberen See usw. findet sich gediegenes metallisches Silber in Würfel- und Oktaederform oder in haar-, auch federartig

entwickelten Gebilden. Als Silbererze sind wichtig der Silberglanz, Argentit, Ag_2S , der auch im Bleiglanz bis zu 1 Proz. enthalten ist, Silberkupferglanz, $\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{Cu}_2\text{S}$, liches Rotgiltigerz, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$, dunkles Rotgiltigerz, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$, Miargyrit, $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{Ag}_2\text{S}$, sowie die komplizierten Sulfosalze Polybasit und Fahlerz; Hornsilber, AgCl , ist in Chile häufig zu finden. Durch die lösende Wirkung von Alkalichloriden gelangt Chlorsilber in das Meerwasser, das in 100 Litern ungefähr 1 mg Silber enthält.

Gewinnung.

Die älteste und verbreitetste Methode besteht in dem Treibprozeß, indem man das Silber zunächst als Legierung mit Blei nach den hierfür gültigen Verfahren aus den Erzen ausbringt und dann auf offenen Herden durch Luft in der Glühhitze das Blei oxydiert, so daß die Bleiglätte (PbO) abfließt und das metallische Silber hinterbleibt. Das Ende der Treibarbeit (Kupellation) erkennt man daran, daß der auf der Herdsohle verbleibende Regulus von Silber aus der Bleiglätte mit starkem Glanz sich abhebt, Silberblick. Das so erhaltene Blicksilber enthält gegen 95 Proz. Silber und wird zur Reinigung im Flammenofen oxydierend geschmolzen, bis alles Blei verschlackt ist.

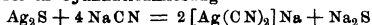
Wegen der mit der Wiedergewinnung des Bleies aus der Bleiglätte verbundenen Verluste wird die Treibarbeit erst lohnend bei mehr als 0,02 Proz. Silber im Rohblei. Um nun silberärmeres Blei (bis herab zu 0,005 Proz. Silber) anzureichern, ließ man das geschmolzene Metall in gußeisernen Kesseln bis zu $\frac{7}{8}$ seines Volumens erstarren, wobei Blei mit nur 0,001 Proz. Silber auskristallisiert, das mit Sieben abgeschöpft wird. Durch fortgesetztes Fraktionieren gelangte man so zu einer niedrigst schmelzenden Legierung mit 2,25 Proz. Silber (Eutektikum), die dem Treibherd übergeben wird. Man nennt dieses Verfahren das „Pattinsonieren“. An dessen Stelle ist das „Parkesieren“ getreten, wobei man dem Rohblei Zink zusetzt. In diesem ist das Silber viel leichter löslich als im Blei, während das Zink in dem geschmolzenen Blei sich nur in sehr geringem Grade auflöst. Bei der Abkühlung schwimmt die leicht erstarrende Zink-Silberlegierung als Zinkschaum auf dem noch flüssigen Blei. Der Zinkschaum wird in zylindrischen Gefäßen mittels Gasfeuerung destilliert, wobei reines Zink übergeht und eine gegen 4 Proz. Silber enthaltende Bleilegierung zurückbleibt, die dann der Treibarbeit zugeführt wird.

Um das vom Zinkschaum getrennte Blei von dem gelösten Zink (ungefähr 0,6 Proz.) zu befreien, bläst man Wasserdampf in die Schmelze, wodurch das Zink in Zinkoxyd übergeht.

In Ländern, wo es an Brennstoff mangelt, wie besonders in Mexiko, verwendete man das Amalgamationsverfahren oder neuerdings die Cyanidlaugerei. In ersterem werden die Erze, meist Chlorsilber und Schwefelsilber, mit Kupfersulfat und Kochsalz mechanisch verrieben, so daß Schwefelkupfer und Chlorsilber entstehen. Dann behandelt man die Mischung mit Quecksilber, welches das Chlorsilber reduziert und das Silber als Amalgam löst, aus dem durch Destillation das Silber abgetrennt wird. Ursprünglich verbrauchte man an Quecksilber die $1\frac{1}{2}$ -fache Menge des gewonnenen Silbers, weshalb dieses sehr unvollkommene Verfahren nur bei hohen Silber- und niedrigen Quecksilberpreisen sich behaupten konnte. Später röstete man die Erze chlorierend mit Kochsalz und reduzierte das Chlorsilber in rotierenden Fässern mit Eisenspänen unter schließlichem Zusatz von Quecksilber zur Amalgamierung des fein verteilten Silbers.

Auch durch Ausziehen der chlorierend gerösteten Erze mit Kochsalzlösung (Augustin-Prozeß) oder durch vorsichtiges Rosten des Sulfids bis zum wasserlöslichen Silbersulfat (Ziervogel-Prozeß), sowie endlich durch Lösen des Chlorids in Natriumthiosulfat hat man teilweise das Silber aus den Erzen konzentrierend ausgelaugt.

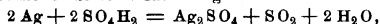
Von den nassen Verfahren hat gegenwärtig wohl nur die Cyanidlaugerei zunehmende praktische Bedeutung, die auf der Lösung von Chlor- oder Schwefelsilber in Cyannatriumlösung



und der Fällung von Silbermetall aus dem Cyanidkomplex mittels Zink oder durch Elektrolyse beruht. Besonders in Mexiko und Kanada wird viel Silber auf diese Weise gewonnen. Bedeutende Mengen Silber gewinnt man aus dem Anodenschlamm bei der elektrolytischen Kupferaffination. Diese, zusammen mit dem Treibverfahren, liefert fast 95 Proz. der Silberproduktion.

Das durch wiederholte Behandlung auf dem Treibherd feingebrennte Silber enthält noch wechselnde Mengen Gold und, sofern es aus Sudamerika stammt, auch Platin. Da früher fast alles Silber von dorthier durch die spanischen Silberflotten nach Europa kam, enthalten die alten Silbermünzen meist nicht unbedeutliche Mengen Platin.

Zur völligen Reinigung des Silbers und zur Gewinnung von Gold bzw. Platin hat man früher das Silber durch Kochen mit konzentrierter Schwefelsäure in wasserlösliches Silbersulfat übergeführt



daraus das Silber mit Eisen gefällt und den hellgrauen Silberschlamm eingeschmolzen.

Neuerdings reinigt man elektrolytisch nach dem Verfahren von Mobius. Hierzu wird das Silber in Platten gegossen, und diese werden als Anoden, in Baumwollsackchen gehüllt, in sehr verdünnter Salpetersäure gelöst und bei 1,5 Volt Spannung sowie bei 350 Amp. pro Quadratmeter an der Kathode als reines Silber abgeschieden. Der Anodenschlamm wird dann auf Gold verarbeitet.

Die Weltproduktion an Silber betrug 1909 gegen 6630 t im Werte von 420 Millionen Mark. Hieran beteiligten sich die Vereinigten Staaten mit 1670 t, Mexiko mit 2820 t, Kanada mit 870 t, Australien mit 580 t.

Für 1912 wurde die Weltproduktion auf 7117 t geschätzt, darunter die Vereinigten Staaten mit 1984, Mexiko mit 2372, Kanada mit 1093, Australien mit 557 t. Die deutsche Silberproduktion dürfte 450 t jährlich ausmachen.

Eigenschaften. Das Silber ist ein schönes Edelmetall von hervorragendem weißen Glanz, großer Polierfähigkeit und ähnlich dehnbar wie Gold, so daß es zu sehr dünnem Blattsilber ausgewalzt und zu feinen Drahten ausgezogen werden kann. Die unter der Goldschlagershaut ausgehämmerte Silberfolie ist nur 0,0027 mm dick und läßt etwas Licht durch mit blaugrüner Farbe. Feinster Silberdraht (Fühgrandraht) wiegt bei einer Länge von 2 km nur 1 g. Die Festigkeit beträgt ungefähr $\frac{3}{4}$ von der des Kupfers.

Unter Luftzutritt geschmolzen, nimmt das Silber für 1 g ungefähr 2 ccm Sauerstoff auf, wodurch der Schmelzpunkt auf 955° (statt 960,5° im luftleeren Raum) erniedrigt wird. Beim Erstarren entweicht der Sauerstoff unter „Sprätzen“ und Hinterlassung von Hohlräumen. Deshalb eignet sich reines Silber nicht zum Gießen in Formen, und man verwendet statt dessen meist Legierungen mit 10 Proz. Kupfer, wodurch auch die Härte erhöht wird.

Den Gehalt von Silberlegierungen an Silber bezieht man auf 1000 Tle., so daß z. B. eine 90proz. Legierung den Feingehalt 900 hat.

Sehr empfindlich ist das Silber gegen Schwefel oder Schwefelwasserstoffverbindungen, so daß silberne Löffel durch zwiebelhaltige Speisen mit dunklem Schwefelsilber überzogen werden. Schon die minimalen Mengen flüchtiger Sulfide, wie sie sich in bewohnten Räumen finden, lassen das Silber mit der Zeit dunkeln. Um neuen Silbergeräten das Ansehen von altem Silber zu verleihen, taucht man sie in verdünnte Kaliumsulfidlösungen oder bringt sie in einen schwefelwasserstoffhaltigen Raum. Durch verdünnte, etwa 1proz. Cyankaliumlösung kann man das Schwefelsilber leicht entfernen und so den ursprünglichen hellen Glanz wieder herstellen. Das Schwefelsilber, Ag_2S , fällt auch aus deutlich sauren Silbersalzlösungen durch Schwefelwasserstoff als schwarzer Niederschlag aus. In der Natur findet es sich als wichtigstes Silbermineral, Silberglanz, meist zusammen mit Bleiglanz.

Zum Versilbern kupferner oder aus Kupferlegierungen bestehender Gegenstände dient entweder die Feuerversilberung, wobei man Silberamalgam auf die Oberfläche streicht und durch Erhitzen das Quecksilber entfernt, oder die Versilberung auf nassem Wege. Hierzu kocht man die mit verdünnter Salpetersäure gebeizten Metallflächen mit einer Auflösung von Chlorsilber in Chlornatrium und Weinstein oder, um einen dickeren Silberüberzug zu erhalten, schlägt man das Silber auf den Gegenständen kathodisch nieder aus einer Lösung von Kaliumsilbercyanid, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{K}$.

Der hervorragend schöne, etwas rötliche Glanz des reinen Silbers hat schon J. v. Liebig veranlaßt, an Stelle der mit Zinnamalgam belegten Spiegel versilbertes Glas einzuführen; doch war einerseits der Preis des Silbers damals verhältnismäßig hoch, und andererseits zog man den grünlichen Schein der Quecksilberspiegel vor. Neuerdings haben die Silberspiegel die Quecksilberspiegel fast ganz verdrängt.

Um Glas mit einem festhaftenden, glänzenden Silberspiegel zu überziehen, kommt es nach V. Kohlschütter vor allem darauf an, das Silber in Gegenwart von solchen Stoffen aus der Lösung zu reduzieren, die das Kristallisieren der Metallteilchen hindern und diese zunächst im kolloiden Zustande erhalten. Meist dient hierfür eine ammoniakalische, mit etwas Ätznatron versetzte Silbernitratlösung, der man als Reduktionsmittel Milchsüßholz oder auch Seignettesalz zusetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur erscheint der Spiegel nach einigen Minuten, beim schwachen Anwärmen sofort, wenn man einen Überschuß von Ammoniak vermieden hat. Auch eine Mischung aus 3proz. Silbernitratlösung (20 ccm) mit 0,5 ccm Methylalkohol und 0,5 ccm Formalin eignet sich zum Versilbern von Glas bei gewöhnlicher Temperatur. Die zu versilbernden Glasflächen müssen zuvor auf das sorgfältigste poliert und von jeder Spur Fett befreit sein, was man durch Abwaschen mit Alkohol am sichersten erreicht.

Kolloides Silber.

Während energische Reduktionsmittel, wie Hydroxylamin oder Hydrazin, in alkalischer Lösung das Silber als hellgraues, kristallines Pulver ausfällen, kann man in Gegenwart von viel Seignettesalz oder Dextrin verdünnte

Silbernitratlösungen durch verdünnte Ferrosulfat-Seignettesalzlösungen, wie auch durch Formaldehyd oder Tannin als schokoladenbraunen Schlamm abscheiden, der sich nach dem Abdekantieren in reinem Wasser mit kaffeebrauner Farbe auflöst. Durch Beimengung anderer Kolloide, zumal von eiweißartigen Stoffen, wie Lysalbin- und Protalbinsaurem Natrium, steigt die Beständigkeit dieser wasserlöslichen Form des Silbers, indem das beigemengte Kolloid als Schutzkolloid wirkt (O. Paal).

Das Kollargol oder Argentum colloïdale nach Cr  d   wird auf solche Weise dargestellt und kommt in amorphen, dunklen, glänzenden Stückchen in den Handel.

Die tiefbraune Lösung in Wasser dient in der Medizin zu Ausspülungen von Wunden und entzündeten Höhlen.

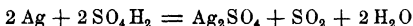
Auch durch Erhitzen von citronensaurem Silber im Wasserstoffstrom auf 100   gewinnt man, je nach den besonderen Bedingungen, kolloides Silber von gelber, roter oder blauer Farbe (Carey Lea). Grüne bis braune Silberkolloide entstehen durch Reduktion von Silbernitrat-Wasserglaslösungen mittels Formaldehyd (Kuspert), rote Lösungen mit olivgrünem Reflex durch Reduktion der Lösung von 1/4 g Silbernitrat, 1/2 g Gummi arabicum in 200 ccm Wasser mit wenig Hydrazinhydrat (Gutbier).

Neutrale Elektrolyte, wie Natriumsulfat oder Natriumnitrat, fallen das Sol; in reinem Wasser lost sich dieses wieder auf. Saure Elektrolyte, wie verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure, zerstören das Sol und scheiden gewöhnliches, unlösliches Silber ab. Kolloidgel  stes Silber wandert im elektrischen Felde langsam an die Anode und wird dort ausgeflockt. Die unter dem Ultramikroskop erkennbaren Teilchen von 100- bis 1000facher Größe der chemischen Moleküle sind demnach nicht wie die Silberionen einer Silbersalzl  sung positiv, sondern negativ geladen, indem die mit Wasser vollgesaugten Teilchen negative Ionen adsorbiert enthalten. Siehe über Kolloide unter Kieselsäure.

Auch im Glas lost sich Silber allmählich mit braungelber Farbe, wenn man Silberverbindungen der Glasschmelze zusetzt oder wenn man Silbersalzl  sungen in Glasgefäßen eingeschlossen längere Zeit über 200   erhitzt.

Als molekulares Silber bezeichnet man feinst verteiltes metallisches Silber, wie man es durch Reduktion von feuchtem Chlorsilber mit Zinkstaub, mit Traubenzucker und Natronlauge, mit Formaldehyd und Sodalösung oder durch kathodische Reduktion von Chlorsilber unter verdünnter Schwefelsäure gewinnt. Es dient, besonders in der organischen Chemie, zur Bindung der letzten Spuren freier Halogene.

Gegen Sauerstoff ist das Silber ziemlich beständig, desgleichen gegen Flu  ss  ure, Salzsäure und Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Heiße konzentrierte Schwefelsäure lost zu Silbersulfat und Schwefeldioxyd:



Salpetersäure wirkt je nach der Konzentration verschieden schnell ein unter Bildung von Silbernitrat und Stickoxyden. In der Kochhitze wirkt selbst sehr verdünnte Salpetersäure schnell losend auf das Silber. Chlor, Brom und Jod verbinden sich auch mit dichtem blanken Silber sofort zu Halogensilber. Schwefelwasserstoff und diesem verwandte Sulfide bilden, wie schon erwähnt wurde, noch bei sehr großer Verdünnung einen dunklen Überzug von Schwefelsilber.

Verbindungen des Silbers.

Silberoxyd, Ag_2O , entsteht als schwarzbraunes Pulver beim Erhitzen von feinst verteiltem Silber auf 300° unter mehr als 15 Atm. Sauerstoffdruck mit einer molekularen Bildungswärme von $+6,4$ Cal. Zur Darstellung fällt man Silbernitratlösung mit kohlensäurefreier Alkalilauge und trocknet den dunkelbraunen Niederschlag bei 50° , wobei er aber noch etwa 2 Proz. Wasser zurückhält.

Entsprechend der geringen Bildungswärme beginnt die Zersetzung nach: $2\text{Ag}_2\text{O} = 4\text{Ag} + \text{O}_2$ schon bei 160° und wird bei 250° lebhaft. Bei 300° beträgt der Dissoziationsdruck 15 bis 20 Atm. Sauerstoff. Auch im Licht wird langsam Sauerstoff entwickelt. Reduktionsmittel der verschiedensten Art führen das Oxyd in Metall über, Wasserstoff reduziert schon von 100° an, Wasserstoffperoxyd reagiert sehr energisch nach: $\text{Ag}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2\text{Ag} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Silberoxyd ist zwar in Wasser nur wenig löslich ($2,2 \cdot 10^{-4}$ Gramm-Atome Silber in 1 Liter Wasser bei 25°), aber so stark basisch, daß diese Lösung rotes Lackmuspapier bläut und selbst die stärksten Säuren, wie Salpetersäure oder Schwefelsäure, neutralisiert werden. Die meisten Schwermetalloxyde, wie die von Bi, Zn, Cu, Hg, Fe, Co, Cr, auch die von Be, Al, werden durch Silberoxyd aus ihren Salzen gefällt. An der Luft zieht das Silberoxyd Kohlensäure an. Ganz besonders stark basisch wirkt das Silberoxyd wegen der Unlöslichkeit von Halogensilber auf Chloride, Bromide und Jodide, so daß aus Natriumchloridlösung teilweise Ätznatron frei gemacht wird und selbst die gegen Ätzkalilauge beständigen organischen Ammoniumjodide, wie z. B. $(\text{CH}_3)_4\text{NJ}$, in die freien Basen, wie $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$, übergeführt werden.

Ob ein niedrigeres Oxyd, wie Ag_2O , existiert, ist mehr als zweifelhaft, wahrscheinlich sind die von Wöhler, Rose, von der Pfordten beschriebenen Produkte nur Adsorptionen von kolloidem Silber an das normale Oxyd Ag_2O .

Dagegen sind bestimmt nachgewiesen zwei höhere Oxyde, Ag_2O_2 und Ag_2O_3 , die man durch anodische Oxydation in alkalischer bzw. saurer Lösung als schwarze, metallglänzende, kristalline Produkte erhält, die schon beim Waschen mit Wasser Sauerstoff abgeben (R. Luther sowie L. Wöhler).

Aus ammoniakalischen Silberlösungen, wie sie zum Versilbern von Glas dienen, scheiden sich nach längerem Stehen dunkle Niederschläge ab, die bei Erschütterung der Gefäße ziemlich kräftig explodieren. Es handelt sich hier um das Knallsilber von Berthollet, NAg_3 oder NHAg_3 , das nicht aus Silbersalzen, wohl aber aus Silberoxyd bzw. mit Alkali versetzten Silbersalzen und Ammoniak entsteht und nach einiger Zeit von selbst, schneller auf Zusatz von Alkohol oder beim Erwärmen, in kleinen, schwarzen, glänzenden Kriställchen auftritt.

Verschieden hiervon ist das schon bei der Stickstoffwasserstoffsäure besprochene Silberazid, AgN_3 , das aus Silbernitratlösung und Natriumazid als weißer, käsiger Niederschlag ausfällt, der aus wässrigem Ammoniak umkristallisiert werden kann, bei 250° schmilzt, dann äußerst heftig explodiert und gleich dem Halogensilber lichtempfindlich ist.

Das Knallsilber im engeren Sinne des Wortes ist das Silbersalz der Knallsäure $C \cdot NOAg$ (siehe unter Kohlenstoff) und entspricht dem Knallquecksilber $(C \cdot NO)_2Hg$ (siehe unter Knallsäure).

Silbernitrat, *argentum nitricum*, $AgNO_3$, kristallisiert aus der Lösung von Silber in Salpetersäure in farblosen, rhombischen, dicken Tafeln vom spez. Gew. 4,35 und dem Schmelzpunkt $208,6^\circ$. Dieses Nitrat ist zum Unterschied von den meisten anderen Schwermetallnitraten nicht hygroskopisch, löst sich aber sehr leicht in Wasser auf mit neutraler Reaktion. Es lösen sich bei 0° 115 g $AgNO_3$, bei 20° 215 g, bei 50° 400 g, bei 100° 910 g auf 100 g Wasser. Heißer Alkohol löst $\frac{1}{6}$ seines Gewichts Silbernitrat auf.

Die wässrige Silbernitratlösung ist wie die der Alkalinitrate nicht hydrolytisch, sondern nur elektrolytisch gespalten und gibt beim Durchgang des galvanischen Stromes genau die dem Strom äquivalente Menge Silber an der Kathode ab, worauf die Verwendung zum Füllen der Silbercoulometer beruht.

Auf der Haut wirkt Silbernitrat oxydierend und atzend unter Abscheidung von dunklem Silber. Als Hollenstein, *lapis infernalis*, dienen Stengelchen von geschmolzenem Silbernitrat, um Wucherungen zu beseitigen. Auch andere organische Stoffe, wie Papier und Staubteilchen, reduzieren Silbernitrat, zumal im Lichte.

Da das Potential des Silbers gegen eine an Silberionen normale Lösung um 0,8 Volt edler ist als das des Wasserstoffs in 2-normaler Schwefelsäure, fällt mit Palladium aktivierter Wasserstoff das Silber aus, desgleichen fallen die meisten Metalle, so auch Quecksilber, letzteres unter Bildung von kristallisiertem Silber-Quecksilberamalgame (arbor Dianae = Baum der Diana genannt, wegen der zierlichen Verastelungen der Kriställchen).

Mit Lithium- und Natriumnitrat bildet das Silbernitrat isomorphe Mischungen, mit Kalium- und Thalliumnitrat Doppelsalze.

Silbernitrit, $AgNO_2$, fällt aus Silbernitrat- und Natriumnitritlösungen als gelblichweißes Kristallpulver aus, das aus heißem Wasser umkristallisiert werden kann und sich zum scharfen Abwiegen bestimmter Nitritmengen eignet.

Silbersulfat, Ag_2SO_4 , wird durch Lösen des Metalles in heißer konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Es bildet weiße, rhombische Kristalle, isomorph mit wasserfreiem Natriumsulfat, schmilzt bei 660° , löst sich in Wasser nur wenig auf (bei 100° 1 Tl. Ag_2SO_4 in 69 Tln. Wasser).

Silbersulfid, Ag_2S , fällt aus Lösungen als weißer, fast unlöslicher Niederschlag, der beim Erwärmen oder im Lichte schnell dunkelt unter Reduktion zu Silber und Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure.

Silberphosphat, Ag_3PO_4 , ist, wie schon bei der Phosphorsäure erwähnt wurde, ein gelber, amorpher Niederschlag, der unvollständig auch aus sekundären Alkaliphosphaten durch Silbernitrat unter Abspaltung freier Säure gefällt wird.



Silbercarbonat, Ag_2CO_3 , aus löslichen Silbersalzen durch Alkalicarbonat gefällt, ist ein blaßgelber, fast weißer Niederschlag, der im Licht und bei 200° zerfällt.

Silberacetat, $\text{Ag}_2\text{O}_2\text{C}\cdot\text{CH}_3$, kristallisiert in schwer löslichen (bei 20° 10,4 g auf 1 Liter), glänzenden, flachen, biegsamen Nadeln, die beim Erhitzen Essigsäureanhydrid abgeben.

Silberoxalat, $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$, fällt aus Silbernitrat- und Oxalsäurelösung als weißer Niederschlag, der sich bei 110° zersetzt und beim schnellen Erhitzen auf 140° explodiert: $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$.

Silberacetylid, Ag_3C_2 , fällt, wie schon beim Acetylen besprochen wurde, aus ammoniakalischer Silbernitratlösung durch Acetylen als weißer, käsiger Niederschlag, der sich am Lichte rasch schwärzt und beim Erhitzen, wie auch durch Stoß und Schlag explodiert. Aus Silbernitratlösung selbst fällt eine weiße, gleichfalls explosive Doppelverbindung von Silberacetylid mit Silbernitrat nieder.

Aus Triphenyläthylblei wird durch alkoholische Silbernitratlösung das leuchtend gelbe Silberphenyl-Silbernitrat, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{Ag})_2\cdot\text{AgNO}_3$, gefällt, das beim Erhitzen blitzartig verpufft und bei Zimmertemperatur, besonders schnell im Licht sich unter Schwärzung zersetzt (E. Krause).

Sehr charakteristisch und für die analytische Chemie höchst wichtig sind die unlöslichen Verbindungen von Silber mit den Halogenen und den diesen verwandten Gruppen.

Silberchlorid, Chlorsilber, AgCl , Schmelzp. 449° , Siedep. 1554° , findet sich in den oberen Schichten der Silbererzlager als Hornsilber in Würfeln kristallisiert vor, desgleichen, wie eingangs erwähnt wurde, im Meerwasser durch Kochsalz aufgelöst. Es fällt aus löslichen Chloriden oder freier Salzsäure bzw. aus den Chlorionen beim Zusammenstoßen mit Silberionen, wie z. B. mit einer Silbernitratlösung, als weißer, käsiger Niederschlag aus, der in verdünnter Salpetersäure sich praktisch nicht auflöst.

1 Liter reines Wasser löst bei 18° $1,17 \cdot 10^{-5}$ g-Mol Chlorsilber auf, bei 25° $1,8 \cdot 10^{-5}$. Durch überschüssige Chlor- oder Silberionen wird die Löslichkeit, entsprechend dem Massenwirkungsgesetz (s. bei Natriumchlorid), zunächst herabgedrückt. Höhere Konzentrationen an Chloriden wirken durch Doppelsalzbildung AgCl_2Me lösend; so z. B. löst sich 1 Tl. AgCl bei gewöhnlicher Temperatur in 2122 Tln. gesättigter KCl -Lösung, in 1050 Tln. gesättigter NaCl -Lösung, in 634 Tln. gesättigter NH_4Cl -Lösung, in 584 Tln. gesättigter MgCl_2 -Lösung.

Auch konzentrierte Silbernitratlösung löst Halogensilber auf, z. B. eine 66proz. AgNO_3 -Lösung bei 90° für 100 g AgNO_3 gegen 0,8 g AgCl . Bromsilber wird unter denselben Bedingungen viermal leichter, Jodsilber fast hundertmal leichter als Chlorsilber gelöst. Auch hier entstehen Doppelsalze vom Typus $\text{AgHal}\cdot\text{AgNO}_3$.

Sehr leicht löslich ist das Chlorsilber in Ammoniakwasser, Natriumthiosulfatlösung und Cyankaliumlösung unter Bildung von Amminsalzen, wie $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}$ oder $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}\cdot\text{AgCl}$ bzw. $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_2]\text{Na}_4$ und $[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{K}$.

Geschmolzenes Chlorsilber haftet gut an Quarz und Glas, weshalb es sich als Kitt für Entladungsröhren eignet.

Am Licht färbt sich das Chlorsilber lila, violett und zuletzt schiefergrau, indem Chlor entwickelt wird und eine Adsorptionsverbindung von kolloidem Silber an Chlorsilber hinterbleibt.

Dieses „Photochlorid“ kann auch aus Chlor und kolloidem Silber sowie aus Chlorsilber durch Reduktionsmittel, wie ammoniakalische Ferrosalzlösung, erhalten werden. Zur Darstellung von kristallisierten Silber-Photohaloiden ließ W. Reinders Chlorsilber aus ammoniakalischer Lösung im Lichte oder aus einer Lösung von kolloidem Silber auskristallisieren. Im ersten Falle erhält man Würfel und Oktaeder von indigoblaue Farbe mit etwa 1 Proz. an das Chlorsilber adsorbiertem, kolloidem Silber. Im letzteren Falle erhält man gelbe, rote, rotviolette, blauviolette bis indigoblaue Produkte, je nach der angewendeten kolloiden Silberlösung. Außer dem kolloiden Silber werden auch kolloides Gold und einige organische Farbstoffe vom Chlorsilber adsorbiert.

Die Lichtempfindlichkeit von Chlorsilber bedingt seine Anwendung zur Herstellung photographischer Kopierpapiere, in deren Albuminschicht sich rotes kolloides Silber bildet, das man durch ein Gold- oder Platinchloridbad, neuerdings auch durch ein Natriumselenitbad tont, wobei das Silber das Gold oder Platin bzw. Selen aus der Lösung fällt.

Für photographische Trockenplatten wird Bromsilber, für Kolloidumemulsionsplatten Jodsilber vorgezogen, weil beide das Chlorsilber an Lichtempfindlichkeit übertreffen.

Auf diese Verwendung in der Photographie kann hier nicht näher eingegangen werden; allgemein beruht diese jetzt fast jedem Laien geläufige Kunst auf der durch das Licht bewirkten, anfanglich kaum merkbaren Zersetzung von Halogensilber und der Verstärkung durch Reduktionsmittel, wie Hydrochinon, Eisenoxalat usw., die größere Mengen Silber abscheiden, das sich an den durch die Belichtung geschaffenen Silberkeimen ansetzt und diese bis zum sichtbaren Negativ vergrößert (Entwickler). Durch Natriumthiosulfat oder Cyankaliumlösung entfeint man das überschüssige, unverbrauchte Halogensilber und schützt so das Negativ vor weiterer Veränderung am Lichte (Fixieren).

Silberbromid, Bromsilber, AgBr , fällt aus Silbersalzen und Bromiden als käsige amorphe, gelblichweißer Niederschlag aus, der in Ammoniakwasser etwas schwerer löslich ist als das Chlorsilber, sonst aber diesem sehr ähnlich ist. Bromsilber schmilzt bei 420° zu einer orangefarbenen Flüssigkeit, die zu einer gelben, hornartigen Masse erstarrt.

Silberjodid, Jodsilber, AgJ , ist rein hellgelb gefärbt, löst sich in Ammoniakwasser fast gar nicht auf, ist leichter löslich in Thiosulfat und sehr leicht in Cyankaliumlösung. Geschmolzenes Jodsilber erstarrt bei 540° zunächst in regulären Kristallen, die bei 146° in die hexagonale Form übergehen. Die Löslichkeit in Wasser beträgt $1,5 \cdot 10^{-8}$ Mol pro 1 Liter Wasser bei 21° , ist also noch bedeutend geringer als die des Chlorsilbers.

Die enorme Schwerlöslichkeit und direkte Wagbarkeit von Chlor-, Brom- und Jodsilber ermöglichen sowohl die genaue Bestimmung dieser Halogene in ionisierbaren oder sonst reaktionsfähigen Verbindungen als auch die des Silbers. Die genauesten Äquivalentgewichtsbestimmungen gründen sich auf den Umsatz und die schließliche Wägung von Halogensilber (siehe bei Kaliumchlorat).

Silbercyanid, Cyansilber, AgCN , fällt als weißer, käsiger, dem Chlorsilber ähnlicher Niederschlag aus, wenn Silberlösungen mit äquivalenten Mengen Cyankalium zusammentreffen. Auch bei sehr starker Verdünnung wirkt ein Überschuß an Cyankalium auflösend, indem das leicht lösliche Kaliumsilbercyanid, $[\text{Ag}(\text{CN})_2]\text{K}$, entsteht.

In reinem Wasser löst sich nur $1,5 \cdot 10^{-6}$ Mol Cyansilber bei 20° auf. Beim Erhitzen von Cyansilber entweicht die Hälfte des Cyans, während Paracyansilber hinterbleibt. Salzsäure spaltet in Chlorsilber und Blausäure.

Silberrhodanid, Rhodansilber, AgSCN , ist ein gleichfalls weißer, gequollener, fast unlöslicher Niederschlag, der mit überschüssigem Rhodankalium ein lösliches Komplexsalz, $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]\text{K}$, bildet. Setzt man zu einer Silbernitratlösung Ferrisulfat und dann so lange eine Rhodankaliumlösung von bekanntem Gehalt, bis Rotfärbung eintritt, dann trifft auf 1 Mol Rhodankalium 1 Atomgewicht Silber. Hierauf beruht die Volhardsche Silbertitration.

Gold, Au,

von aurum, Atomgewicht 197,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 1,

Schmelzpunkt 1063° , Siedepunkt 2800° , spezifisches Gewicht $d_{17,6}^{17,6}$
 = 19,32 für gegossenes Gold, 19,34 für das gehämmerte Metall, spezifische Wärme 0,0316 von 0 bis 100° .

Vorkommen. Das Gold findet sich hauptsächlich als freies Metall in der Natur, und zwar auf Quarzgängen in meist feiner Verteilung, begleitet von Kupferkies, Arsenkies, Zinkblende, Bleiglanz, Antimonglanz, Silbererzen und zumal von Pyrit, FeS_2 , der Gold in so feiner Verteilung enthält, daß es direkt nicht nachgewiesen werden kann, sondern erst durch chemische Methoden daraus sich abscheiden läßt. Auf den Quarzgängen tritt das Gold oft kristallisiert auf in regulären Oktaedern mit abstumpfenden Dodekaederflächen. Mit zunehmender Tiefe nimmt der Goldgehalt der Quarzgänge meist ab, er beträgt in günstigsten Fällen gegen 100 g, meist aber nur wenige Gramm für 1 t Gestein.

Z. B. enthalten in Transvaal die bis zu 40 m mächtigen Quarzlagergänge durchschnittlich 45 g Gold für 1 t und die Quarzkonglomerate gegen 23 g Gold neben Pyrit (Witwatersandgruben). Mittels der weiter unten beschriebenen chemischen Verfahren gewinnt man meist 97 Proz. des Goldgehaltes.

Nach Verwitterung der goldführenden Gesteinsmassen wird das Gold vom Wasser weggewaschen und findet sich dann als Seifen- oder Waschgold in den Flußsand und Ablagerungen als Goldstaub, auch als Goldkörner und bisweilen in Gestalt von Goldklumpen, die wohl aus feineren Teilchen durch mechanischen Druck zusammengeschweißt wurden.

An Golderzen ist zu nennen das Tellurgoldsilber, Schrifterz, mit 25 bis 30 Proz. Gold, und das Blättererz, eine Verbindung von Gold, Kupfer und Blei mit Tellur.

Mit dem Wasser der Flüsse werden große Mengen Gold, vielleicht in kolloider Form, ins Meer gespült, so daß das Meerwasser durchschnittlich gegen 0,02 mg Gold auf 1 t enthält. An den Mündungen von Flüssen aus goldreichen Ländern, wie dem australischen Murray, soll der Goldgehalt

des Meeres bis zu 40 mg auf 1 t ansteigen. Nach H. Koch enthält das Wasser der Adria 3 bis 4 mg, das der Riviera 2,5 mg Gold im Kubikmeter.

Mit Sicherheit darf man die gesamte, im Weltmeere enthaltene Menge Gold auf 15 bis 20 Millionen Tonnen veranschlagen. Noch bedeutendere Mengen Gold und Silber durften sich nach neuesten Untersuchungen von Wagener im Tiefseeschlamm vorfinden.

Nach den geschichtlichen Überlieferungen war der Goldreichtum der alten Kulturvölker sehr groß, jedenfalls viel bedeutender, als nach dem gegenwärtigen Goldvorkommen in der alten Welt zu schließen wäre. Zweifellos sind die ehemals reichen Fundstellen in Asien und Europa fast erschöpft, und Japan, China, Persien, Indien, Korea, sowie der Ural, Siebenburgen, Schweden und Norwegen stehen hinsichtlich der Goldgewinnung weit zurück hinter Südafrika, dem Kongogebiet, Ostaustralien, Kalifornien, Kolorado und Alaska. Ob die sibirischen Goldlager an der Lena, dem Jenissei und dem Amur ergiebig und lohnend sind, muß noch abgewartet werden.

Goldgewinnung.

Für die europäische Goldgewinnung spielt die Goldwascherei aus dem Sande der Ströme, wie Rhein, Donau, Isar und einiger kleinerer Flüsse, die dem Fichtelgebirge und dem Böhmerwald entstammen, keine Rolle mehr, einerseits deswegen, weil durch die Regulierung der Flußläufe der natürliche Schlammprozess, wie ihn die Frühjahrshochwasser bewirkten, verhindert worden ist, andererseits wegen der Steigerung der Arbeitslöhne in den letzten Jahrzehnten. Dagegen ist der an sich sehr geringe Goldgehalt sulfidischer Erze, wie Pyrit, Kupferkies, Silberglanz, insofern von Bedeutung geworden, als bei der elektrolytischen Raffination von Kupfer und Silber, sowie bei der Entzinkung von Pyritabbranden nebenbei Gold erhalten wird.

Um den natürlichen Vorgang der Zertrümmerung und Schlammung goldhaltiger Schichten nachzuahmen und zu beschleunigen, bediente man sich in Kalifornien seit längerer Zeit des sogenannten hydraulischen Abbaues, indem unter starkem Druck stehende Wasserstrahlen gegen die Erdmassen geschleudert wurden und das so zerkleinerte Material in ausgedehnten Rinnen mit stellenweisem Einsatz kleiner Quecksilberbecken an dieses Metall das fein verteilte Gold abgeben konnte.

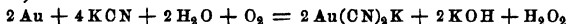
Gegenwärtig kommen die folgenden drei Verfahren in Betracht. 1. die Amalgamierung; 2. die chlorierende Auslaugung; 3. die Extraktion mit Cyankaliumlösung.

Zu 1. Bei kiesigen Erzen wird das Material zunächst gerostet und in Pochwerken mit Wasser und Quecksilber unter Zusatz von Natriumamalgam auf das gründlichste durchgearbeitet. Ein beträchtlicher Teil des Goldes entzieht sich hierbei der lösenden Wirkung des Quecksilbers und wird als „Pochtrube“ durch eine Art Waschprozeß in die reicheren concentrates und in die ärmeren tailings und slimes zerlegt.

Zu 2. Das von Plattner eingeführte Chlorverfahren setzt gleichfalls ein oxydierendes Material voraus, das dann noch chlorierend geröstet wird, um alle Metalle, außer Gold, in lösliche Chloride zu verwandeln. Schließlich wird auch das Gold durch Chlorwasser als Goldchlorid gelöst, meist unter Zusatz von Brom, und dann das Gold durch Schwefelwasserstoff, Eisenvitriol oder am einfachsten durch Filtrieren der Laugen über Holzkohle abgeschieden. Letztere schlägt das Gold auf ihrer Oberfläche nieder, und beim Verglühen der Kohle hinterbleibt das Metall. Dieses Chlorverfahren eignet sich auch zum Lösen des Goldes aus Kiesabbränden.

Zu 3. Dieses von Mac Arthur und Forrest 1888 zuerst in Australien erprobte Verfahren hat eine weit größere Bedeutung erlangt als die vorausgegangenen, zumal da die Darstellung von Cyankalium und neuerdings von Cyannatrium im technisch großen Maßstabe möglich geworden ist (siehe bei Cyankalium und Cyannatrium).

Feinst verteiltes Gold, wie es von Quecksilber nicht mehr angegriffen wird (tailings und slimes, siehe oben), löst sich in Cyankaliumlösung in Gegenwart von Luft auf unter Bildung von Wasserstoffperoxyd, nach (Bodländer):



und $2 \text{Au} + 4 \text{KCN} + \text{H}_2\text{O}_2 = 2 \text{Au}(\text{CN})_2\text{K} + 2 \text{KOH}.$

Zunächst wird das Material mit verdünnter Natronlauge gewaschen, dann mit 0,4proz. und weiterhin mit 0,1proz. Cyankaliumlösung behandelt. Aus der Lösung von Kaliumaurocyanid, $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{K}$, schlägt man das Gold mittels Zink oder durch Elektrolyse an Bleikathoden nieder.

Goldscheidung.

Das Rohgold aus den eben beschriebenen Prozessen oder aus der elektrolitischen Silber- und Kupfergewinnung enthält außer Silber öfters auch noch Platinmetalle und bisweilen Tellur. Zur endgültigen Reinigung dient gegenwärtig die Scheidung mit Königswasser oder die Goldelektrolyse. Das Königswasser löst Gold zu Goldchloridchlorwasserstoffsäure, $[\text{AuCl}_4]\text{H}$, aus der Eisenvitriol oder Eisenchlorür das Metall niederschlägt. Chlorsilber bleibt nach Verdünnen mit Wasser ungelöst, Platin und Iridium werden als Chlorosäuren zunächst vom Eisenvitriol nicht reduziert. Um das Gold elektrolitisch zu reinigen, wird das Rohmetall als Anode in einer salzsauren Goldchloridlösung aufgelöst. An den Kathoden aus reinem Goldblech scheidet sich bei 60 bis 70° aus der 3- bis 4proz. Goldlösung zusammenhängendes Feingold ab.

Die Gesamtproduktion an Gold belief sich 1910 auf 682 t im Werte von 1820 Millionen Mark; davon lieferte Transvaal für 700 Millionen, die Vereinigten Staaten für 384 Millionen, Australien für 262 Millionen Mark. 1912 wurde die Gesamtproduktion geschätzt auf 1816 Millionen Mark, darunter Transvaal mit 753 Millionen Mark. Ähnliche Zahlen gelten für 1913.

Die ganze, seit der Entdeckung Amerikas bis 1915 gewonnene Goldmenge beträgt 21 240 t im Werte von rund 55,2 Milliarden Mark.

Nach einer Schätzung des London Statist waren in allen Kulturstaaen zusammen im Jahre 1910 17 728 Millionen Mark Gold in Form von Münzen und Barren im Umlauf.

Eigenschaften. Das Gold kristallisiert im regulären System in mannigfachen Kombinationen, die meist zu moosartigen oder haarförmigen Gebilden verzerrt sind. Gut ausgebildete Kristalle erhält man aus dem Amalgam durch längeres Erhitzen auf 80° und darauf folgendes Behandeln mit verdünnter Salpetersäure. Während das gefällte Gold lehmfarben aussieht, zeigt das dichte Metall den altbekannten, prachtvollen, gelben Glanz, der schon bei dem nur 0,00014 mm dicken Blattgold hervortritt und dem Gold seit uralten Zeiten den Vorrang als Schmuckmetall vor allen anderen Metallen sicherte.

Infolge des hohen Atomgewichtes und der damit verbundenen geringen spezifischen Wärme von nur 0,0316 fühlen sich goldene Gegenstände im Vergleich mit solchen aus Silber oder Kupfer, Eisen usw. warm an.

Die Dehnbarkeit und Geschmeidigkeit ist größer noch als die des Silbers, so daß feinsten Golddraht von 2 km Länge nur 1 g wiegt und daß Blattgold sich zu 0,00014 mm Dicke ausschlagen läßt.

Auf Silber = 100 bezogen, ist die Wärmeleitfähigkeit des Goldes = 69,4, die elektrische Leitfähigkeit = 72.

Zwar siedet das Gold bei höherer Temperatur als das Kupfer, doch lehrt die praktische Erfahrung, daß Gold in gewöhnlichen Öfen sich schon bei 1100° zu verflüchtigen beginnt, weshalb in allen großen Münzen Flugstaubsammelräume angebracht sind. Geschmolzenes Gold leuchtet mit schön grüner Farbe.

Die absolute Festigkeit für gezogenen Golddraht ist 2000 bis 3000 kg auf 1 qcm.

Die Härte ist gering, so daß Feingold beim Versand oder Gebrauch sich stark abreißt und auf diese Weise große Mengen Gold im Laufe der Jahrtausende verloren gingen.

Für Münzen wird das Gold meist mit 10 Proz. Kupfer legiert, wodurch die Härte gesteigert, allerdings auch der schon gelbe Glanz nach Rot verändert wird. Ein Zwanzigmarkstück wiegt 8 g und enthält 7,2 g Gold.

Für Schmucksachen dienen Legierungen von Gold mit Kupfer und Silber, deren Goldgehalt man in Tausendteilen oder in Karaten angibt. Reines Gold ist 24 karatig, 8 karatiges Gold enthält demnach $\frac{1}{3}$ seines Gewichtes an Gold, 12 karatiges $\frac{1}{2}$ usw.

Auf dem Probierstein erkennt man den Goldgehalt daran, daß der glänzende Metallstrich beim Befeuchten mit 30 proz. Salpetersäure nicht oder nur zum Teil verschwindet.

Beim Betupfen mit Silbernitratlösung bleibt echtes Gold unverändert, während vergoldete, unedle Metalle um so schneller dunkles, metallisches Silber ausscheiden, je dünner die Vergoldung ist.

Zum Vergolden von Holz oder Tapeten dient das Blattgold. Metallwaren werden durch Aufwalzen, Plattieren vergoldet oder durch Aufstreichen von Goldamalga und nachfolgendes Erhitzen. Am vorteilhaftesten vergoldet man versilberte oder verkupferte Metallflächen auf galvanischem Wege, indem man sie als Kathoden in einer Lösung von Knallgold in Cyankalium einer Anode aus reinem Goldblech gegenüberstellt. Damit der Überzug zusammenhält, muß die Stromdichte möglichst gering gehalten werden und die Spannung so niedrig bleiben, daß kein Wasserstoff frei wird.

Porzellan und Glas vergoldet man mit Mischungen aus schwefelhaltigen organischen Ölen und Goldchlorid, die beim Erhitzen schmelzen und glänzendes Gold zurücklassen. Glas läßt sich auch mit einer Lösung von Goldchlorid in sehr verdünnter Kalilauge unter Zusatz von Alkohol und Äther vergolden.

Kolloides Gold.

Am längsten bekannt ist der Cassius'sche Goldpurpur, der in verdünnten Goldsalzlösungen durch teilweise oxydiertes Zinnchlorür als purpurbis braunrote Suspension auftritt, und zwar von solcher Farbekraft, daß man noch 1 Tl. Gold in 100 Millionen Teilen Wasser nachweisen kann. Dieser Purpur ist eine Adsorption von kolloidem Gold an Zinnsäure und dient zum Glas- und Tonfärben. Glasflüsse, zumal bleihaltige, lösen nämlich fein verteiltes Gold auf, und nach schnellem Abkühlen erhält man eine farblose, feste Lösung, die beim Anwärmen prachtig rot anläuft. 1 Tl. Gold auf 50 000 Tle. Glas gibt noch schönen Goldrubin, bei 100 000 Tln ein kräftiges, leuchtendes Rosa.

Wasserige Lösungen von kolloidem Gold entstehen bei der Reduktion von Goldchloridlösungen durch die verschiedenartigsten Reduktionsmittel, wie Phosphor, Glycerin, Hypophosphite, Nitrite und Wasserstoffperoxyd, gehen aber meist schnell in gelbliche Trübungen mit blauer Durchsicht über.

Am leichtesten erhält man das Kolloid durch Erwärmen einer verdünnten, mit KHCO_3 neutralisierten Goldchloridlösung unter Zusatz von einigen Tropfen Tanninlösung (W. A. Roth).

Ein sehr haltbares, rein rotes Goldhydrosol stellte Zsigmondy dar aus siedend heißer, mit Kaliumbicarbonat schwach alkalisch gemachter Goldchloridlösung durch Zusatz von stark verdünntem Formaldehyd. Das verwendete Wasser muß frisch destilliert sein, und die Konzentration an Gold darf nicht über 0,1 Proz. hinausgehen, sonst entstehen violette oder blaue Flüssigkeiten, die im auffallenden Licht trübe erscheinen und metallisches Gold absetzen. Nach der Dialyse kann bis zu 0,12 Proz. konzentriert werden, die Lösung wird aber hierdurch unbeständiger. Alle Elektrolyte wirken koagulierend, Essigsäure färbt violettrot, dann tiefschwarz, worauf das Gold auszufallen beginnt; Quecksilber nimmt aus dem Goldhydrosol keine Spur Gold auf, Schimmelpilze werden rot bis schwarz gefärbt. Wie das kolloide Silber, so wandert auch das Goldhydrosol im elektrischen Gefälle an die Anode und wird dort ausgeflockt.

Unter dem Ultramikroskop kann man die Goldteilchen in solchen Medien als Beugungsscheibchen sichtbar machen und findet so, daß in 1 mm³ Goldrubinglas mehrere Milliarden Goldteilchen vorhanden sind. Die kleinsten wahrnehmbaren Teilchen haben eine Masse von weniger als 10^{-16} mg und eine lineare Ausdehnung von $5 \cdot 10^{-6}$ cm. In einem hochroten Goldhydrosol beträgt die Teilchengröße $2 \cdot 10^{-6}$ cm.

Die kleinsten, im Ultramikroskop nicht mehr sichtbaren Teilchen erweisen sich nach röntgenoptischer Untersuchung als winzige Kristallwürfelchen mit etwa 4 bis 5 Goldatomen längs jeder Würfelkante.

Schöne kolloide Goldlösungen erhält man auch durch Berührung sehr verdünnter Goldchloridlösungen mit einer Wasserstofflampe, wobei das aus der Luft entstandene Nitrit reduzierend wirkt (J. Donau).

Die allgemeinst anwendbare Methode, um Metalle in kolloide Lösung überzuführen, besteht nach Bredig in der Zerstäubung dünner Drähte als Kathoden unter schwach alkalischem Wasser durch Gleichstrom von 110 oder 220 Volt bei einer Stromstärke von 8 bis 10 Amp.

Verbindungen des Goldes.

Das Gold besitzt als typisches Edelmetall sehr geringe chemische Affinität und verbindet sich direkt nur mit den Halogenen und dem Cyan zu Aurisalzen mit dreiwertigem und zu Aurosalzen mit einwertigem Metallatom.

Gold(3)-Chlorid, Goldchlorid, Aurichlorid, AuCl_3 , entsteht aus fein verteiltem Gold und Chlorgas bei 180° als gelbbraune, kristalline Masse, die in einer Chloratmosphäre bei 288° schmilzt und etwas flüchtig ist. Bei Rotglut tritt vollkommener Zerfall ein. In Wasser, Alkohol und Äther löst sich das Chlorid mit schön gelbroter Farbe, im ersteren Falle unter Bildung eines Hydrats $\text{AuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, das sich wie eine Säure $\text{AuCl}_3\text{O} \cdot \text{H}_2$ verhält und ein schwer lösliches, gelbes Silbersalz, $\text{AuCl}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{Ag}$, liefert.

Goldchloridchlorwasserstoffsäure, Chlorogoldsäure, $[\text{AuCl}_4]\text{H} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, entsteht aus dem vorausgehenden Salz durch Zugabe von Salzsäure, wobei die dunklere Farbe in reines Citronengelb übergeht, sowie stets beim Einengen der Lösung von Gold in Königswasser oder salzsäurehaltigem Chlorwasser. Die langen, hellgelben Nadeln dieser Säure zerfließen an feuchter Luft und lösen sich auch in den meisten Alkoholen, Äthern und Ölen. Die wässrige Lösung färbt die Haut

purpurrot, indem kolloides Gold gebildet wird. Oxalsäure, Ameisensäure, Kohlenoxyd, bei längerem Stehen, zumal im Lichte, auch Alkohol, sowie schweflige Säure, Hydroxylamin, Wasserstoffperoxyd scheiden metallisches Gold als lehmfarbenen Niederschlag aus, weil das Potential des Goldes um etwa 1,08 Volt edler ist als das des Wasserstoffs. Mit den Alkalien und Erdalkalien wie auch mit den zahlreichen Ammoniakbasen der organischen Chemie entstehen oft gut kristallisierende und für die präparative Trennung brauchbare Salze. Das Kaliumchloraurat oder Goldchloridchlorkalium, $[\text{AuCl}_4]\text{K} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, und das Ammoniumsalz, $[\text{AuCl}_4]\text{NH}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sind nicht nur in Wasser, sondern auch in Alkohol leicht löslich, was die Trennung von den in Alkohol unlöslichen Salzen der Platinchloridchlorwasserstoffsäure, $[\text{PtCl}_6]\text{Me}_2$, ermöglicht.

Gold(1)-Chlorid, Goldchlorur, AuCl , wird aus dem Goldchlorid durch Erhitzen auf 185° , am besten in einem trockenen Kohlendioxidstrom, erhalten als gelblichweißes Pulver, das unter Wasser schnell in Chlorid und Metall zerfällt nach $3\text{AuCl} = \text{AuCl}_3 + 2\text{Au}$.

Alkalichloridlösungen spalten im selben Sinne, doch kann man Doppelsalze, wie AuCl_2Na , als farblose, in Wasser kaum lösliche Kristalle fassen.

Die Bromgoldverbindungen entsprechen im wesentlichen den Chloriden, dagegen ist ein Goldjodid bei gewöhnlicher Temperatur nicht existenzfähig, und man erhält statt dessen immer das citronengelbe Jodur AuJ , das in Wasser noch schwerer löslich und wohl deshalb auch beständiger ist als das Chlorür und Bromur. Durch Komplexbildung wird die Beständigkeit des Jodids erhöht, und man kann Jodosalze, wie $[\text{AuJ}_4]\text{Na}$, in schwarzen, glänzenden Kristallen erhalten.

Mit Cyan bildet das Gold zahlreiche Komplexsalze, die sich von einer Auricyanwasserstoffsäure, $[\text{Au}(\text{CN})_4]\text{H}$, und von der besonders beständigen Aurocyanwasserstoffsäure, $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{H}$, ableiten. Besondere Bedeutung hat, wie oben schon erwähnt worden ist, das Kaliumaurocyanid, $[\text{Au}(\text{CN})_2]\text{K}$, das beim Auflösen von fein verteiltem Gold in Cyankaliumlösung an der Luft und als Anodenprodukt aus Gold in gelosten Cyaniden entsteht. Aus der wasserigen Lösung kristallisiert das Salz wasserfrei in farblosen, rhombischen Oktaedern, die sich in kaltem Wasser zu etwa 14 Proz. auflösen.

Goldhydroxyd, Goldsäure, AuO OH (nach dem Trocknen über Phosphorpentoxyd), wird aus Goldchloridlösung durch Soda in der Hitze gefällt, desgleichen mit Magnesiumcarbonat (Magnesia alba), oder am reinsten in der Weise dargestellt, daß man die Goldchloridlösung mit Kalilauge übersättigt und dann Chlorbarium zugebt. Es fällt so das Bariumsalz, $(\text{AuO}_2)_2\text{Ba}$, aus, das mit verdünnter Salpetersäure zerlegt wird.

Das Goldhydroxyd ist ockerbraun gefärbt, ähnlich wie Eisenhydroxyd, löst sich in starken Alkalien zu Auraten, auch in Salpetersäure sowie insbesondere in Salzsäure. Alkalichloridlösungen bilden beim Kochen lösliche Verbindungen, die sich wahrscheinlich von einer Monochlorosäure, $\text{AuO}(\text{OH})\text{ClH}$, ableiten.

Das Kaliumsalz, $\text{AuO}_2\text{K} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus der Lösung in Kalilauge beim Eindunsten im Vakuum in blaßgelben Nadeln. Auch das Bariumsalz, $(\text{AuO}_2)_2\text{Ba} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, wurde kristallisiert erhalten.

Auf der Bildung von Kalium- oder Natriumaurat beruht der äußerst energische Angriff, den metallisches Gold durch brennendes Natrium oder

Kalium erleidet, indem aus diesen zunächst die Peroxyde Na_2O_2 bzw. K_2O_2 entstehen. Schmelzende Ätzalkalien greifen dagegen Gold nicht an.

Goldhydroxydul, AuOH , fällt aus der mit schweflicher Säure bis zum Aurokaliumbromid, AuBr_2K , reduzierten Lösung von Kaliumauribromid durch verdünnte Kalilauge als dunkelvioletter Niederschlag, der in kaltem Wasser mit indigoblaue Farbe in kolloide Lösung geht. Bei 200° entsteht das Oxydul Au_2O , bei 250° erfolgt schneller Zerfall in Gold und Sauerstoff.

Goldchlorid, $(\text{AuCl}_2)_2$, aus trockenem Chlorgas und Goldpulver unter lebhafter Wärmeentwicklung als dunkelroter Körper erhalten, sowie das analoge Bromid, das dunkelolivegrüne Oxyd $(\text{AuO})_2$ und das feurig scharlachrote Sulfat $(\text{AuSO}_4)_2$, leiten sich nicht von zweiwertigem Gold ab, sondern sind Doppelverbindungen von Auro- mit Aurisalzen, womit auch die auffallende Färbung übereinstimmt nach dem Satz, daß ein im selben Molekül in mehreren Oxydationsstufen auftretendes Element farberzeugend wirkt.

Schwefelwasserstoff wirkt auf Goldchloridlösungen reduzierend und fällt metallisches Gold neben freiem Schwefel aus. Dagegen kennt man Auro-sulfosalze, wie AuSNa , die in Lösung orangefarbig sind, an der Luft aber bald Gold abscheiden und mit Säuren das Sulfür Au_2S liefern.

Mit Ammoniak verbindet sich Goldoxyd zu explosiven, unter dem Namen Knallgold bekannten Niederschlägen.

Zunächst fällt aus Goldchloridlösung mit überschüssigem Ammoniak ein Gemenge von Sesquiamminaurioxyd, $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$, und Diamidoimidodaurichlorid, $\text{ClNH}_2\text{Au} \cdot \text{NH} \cdot \text{AuNH}_2\text{Cl}$. Ist viel Salmiak zugegen, so fällt nur das Diamidogoldchlorid, $(\text{NH}_2)_2\text{AuCl}$. Längere Behandlung mit Ammoniakwasser führt schließlich zu dem einheitlichen Aminohydroxyd $2\text{Au}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{NH}_3$, das beim Trocknen in das Aminooxyd $\text{Au}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ übergeht (E. Weitz).

In Gegenwart von Ammoniumnitrat bildet sich das farblose Tetramminaurinitrat, $[\text{Au}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_3$, dem eine große Reihe ähnlicher Salze mit anderen Säuren entspricht.

Aus Goldchlorür und Ammoniakwasser scheidet sich das farblose, kristalline Ammin AuNH_2Cl ab, das durch Alkalien in einen weißen, explosiven Niederschlag übergeht.

IV. Gruppe:

Schwermetalle der Kohlenstoffgruppe.

Nach der Größe der Atomgewichte gehören auf Grund des periodischen Systems hierher Zinn und Blei. Beide sind in ihren höchsten Oxydationsstufen vierwertig, bilden aber außerdem auch sehr charakteristische Verbindungen mit zweiwertigem Metallatom. Am nächsten schließen sich beide an das Germanium an. Das Zinn zeigt zudem in seinen Fluorosalzen Beziehungen zu dem Silicium.

Wegen der äußeren Ähnlichkeit mit dem Blei und der mehrfachen analytischen Übereinstimmung mit diesem Metall kann hier angeschlossen werden das Wismut, obwohl es nach Atomgewicht und Wertigkeit als das Homologe der schon im ersten Teil besprochenen Elemente Arsen und Antimon zu gelten hat.

Zinn, Sn,

von stannum, Atomgewicht 118,7 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4,

Schmelzpunkt 231,5°, Siedepunkt 2270° (O. Ruff); spezifisches Gewicht für das weiße, tetragonale Zinn 7,286 bei 15°, für das rhombische Zinn 6,58 bei 16°, für das graue Zinn 5,8 bei 15°, für geschmolzenes und erstarrtes Zinn 7,801 bei 0°, spezifische Wärme des tetragonalen Metalles bei +18° 0,0585.

Vorkommen. Das wichtigste Mineral, der tetragonal kristallisierte Zinnstein (Kassiterit), SnO_2 , findet sich auf Zinnerzgangen der ältesten kristallinen Gesteine neben Quarz, Flußspat und Molybdänglanz, gelangt durch Zertrümmerung in die herabgespulten Gesteinsmassen und wird dort als Seifenzinnstein gewonnen, namentlich in Sachsen, Böhmen, Cornwall, Bolivia, Banka, Malakka, Australien, Mexiko und Alaska. Die alten Ägypter bezogen dieses Material für ihre Bronzen aus dem nördlichen Persien, die Phönizier holten sich das Zinn aus England.

Viel seltener findet sich in Cornwall der Zinnkies, Stannin, $\text{SnS}_4\text{Cu}_2\text{Fe}$.

Gewinnung.

Der Zinnstein läßt sich leicht mit Kohle zu Metall reduzieren und dieses sich durch Umschmelzen reinigen. Bankazinn ist so rein, daß es direkt verkaufsfähig abgegeben wird, aus anderen Vorkommnissen wird das Zinn durch Ausschmelzen auf schräger Unterlage (Seigern) und dann durch Umruhren (Polen) mit frischem, grünem Holz gereinigt, wobei auf dem verkohlenden Holz sich ein Überzug bildet von Kupfer und eisenhaltigem Zinn.

Das in Blocken gegossene Metall ist kristallin und läßt beim Biegen infolge der Reibung der Kristallflächen ein knirschendes Geräusch, das Zinngeschrei, vernehmen.

Aus dem Schmelzfluß erstarrtes Zinn bildet bei gewöhnlicher Temperatur beständige, tetragonale Kristalle, desgleichen bei der Elektrolyse von Zinnchlorurlösungen und bei der Abscheidung des Metalles durch Zink als Zinnbaum. Oberhalb 161° ist das rhombisch kristallisierte Zinn stabil, das man erhält, wenn man das fast bis zum Schmelzpunkt erhitzte Metall aus großer Höhe auf Steinplatten fallen läßt, wodurch spröde, zerklüftete Stücke entstehen. Bei 200° ist das Zinn so spröde, daß es gepulvert werden kann. Das von +18° bis 161° stabile tetragonale Zinn ist glänzend silberweiß, nur wenig härter als Blei, weicher als Gold und so dehnbar, daß es sich durch Auswalzen und nachfolgendes Ausschlagen mit Hämmern zu dem papierdünnen Stanniol ausbreiten läßt. Die Festigkeit ist gering, und ein Draht von 2 mm Dicke verträgt kaum 20 kg Belastung.

Neben den beiden metallischen Formen bildet das Zinn auch eine nicht metallische, graue, pulverige Modifikation von geringerem spezifischen Gewicht (siehe oben). Wie O. L. Erdmann 1851 an alten Orgelpfeifen aus der Schloßkirche von Zeitz zuerst beobachtete, bedecken sich Zinngegenstände bei sehr langem Aufbewahren ohne sichtbaren äußeren Anlaß stellenweise oder auch ganz mit grauen, warzenförmigen Aufblähungen, aus denen ein graues Pulver herausquillt. Diese als „Museumskrankheit“ in der Folge oft beobachtete Erscheinung läßt sich beliebig hervorrufen, wenn man weißes, metallisches Zinn mit der grauen Form „impft“, z. B. reines Bankazinn ritzt und in den

Ritz graues Zinn einstreicht, dann mit alkoholischer Pinksalzlösung befeuchtet und bei $+5^{\circ}$ 16 Tage lang verweilen läßt. Es zeigen sich dann, von der Impfstelle ausgehend, die grauen, beulenförmigen Wucherungen. Sehr anschaulich nennt man diese Zinnkrankheit die „Zinnpest“. Wie genaue Untersuchungen von Cohen lehrten, ist das graue Zinn unterhalb $+18^{\circ}$ die stabile Form, und demgemäß verfällt das weiße, metallische Zinn dieser Umwandlung allenthalben da, wo die mittlere Jahrestemperatur unter dieser Grenze liegt. Bei -15° ist die Umwandlungsgeschwindigkeit schon beträchtlich, bei -48° scheint sie am größten zu sein.

Verwendung. Bekannt ist die Verwendung von Zinn zu Geschirren, die vor der Einführung des Porzellans in Mitteldeutschland allgemein war. Gegenwärtig dient hierzu in beschränkterem Maße für Löffel, Messer- und Gabelgriffe das Britanniametall aus 8 Tln. Zinn, 1 Tl. Antimon neben etwas Kupfer und Zink. Deckel an Bierkrügen fertigt man aus Zinn mit höchstens 5 Proz. Blei; als Weichlot verwendet man die bei 220° schmelzende Legierung aus gleichen Teilen Zinn und Blei. Das Eutektikum mit 68 Proz. Zinn schmilzt bei 180° . Die zinnhaltigen Bronzen sind schon beim Kupfer erwähnt worden.

In steigendem Maße wird Zinn verbraucht zur Herstellung von Weißblech, indem weiches Eisenblech nach Abscheuern mit Salzsäure in geschmolzenes Zinn getaucht wird, so daß auf dem Eisen ein lückenloser Überzug von glänzend weißem Zinn entsteht. Da dieses um 0,27 Volt edler ist als Eisen, schützt es dieses gegen Rostbildung, aber nur so lange, als keine Verletzung der Oberfläche eintritt. Ritzt man Weißblech mit einem Nagel und setzt es dann feuchter Luft aus, so tritt an der beschädigten Stelle eine im Vergleich zu reinem Eisen beschleunigte Rostbildung auf, weil dann Zinn und Eisen unter der feuchten Oberflächenschicht sich wie die beiden Pole eines kurzgeschlossenen galvanischen Elements gegenüberstehen. Überstreicht man Weißblech mit verdünntem Königswasser, so treten infolge der kristallinen Struktur des Zinns eisblumenartige Gebilde hervor (*Moirée métallique*).

Die in rascher Zunahme begriffene Konservenindustrie hat die Nachfrage nach Weißblech und damit nach Zinn in den letzten 20 Jahren fortwährend gesteigert. Die Wiedergewinnung von Zinn aus Weißblechabfällen hat deshalb große wirtschaftliche Bedeutung erlangt; sie wird neuerdings durch Lösen des Zinns im flüssigen Chlor als Tetrachlorid durchgeführt.

Die Weiterzeugung an Zinn wird für 1913 zu 120 356 t angegeben, wovon die malaiische Halbinsel 62 000 t, Bolivia 23 000 t, Banka und Billiton 17 000 t und Deutschland, teilweise aus ausländischen Erzen, 13 000 t lieferte.

Chemisches Verhalten. Bei gewöhnlicher Temperatur wird Zinn in Berührung mit Wasser und Luft nicht angegriffen; bei längerem Erhitzen bedeckt sich aber das geschmolzene Metall allmählich mit einer grauen Schicht von Zinnoxid (Zinnasche). Bei Weißglut verbrennt das Zinn an der Luft mit heller, weißer Flamme. Verdünnte

Schwefelsäure lost beim Kochen unter Wasserstoffentwicklung langsam auf zu Stannosulfat. Dasselbe Produkt liefert heiße konzentrierte Schwefelsäure neben Schwefeldioxyd. Wasserfreie Salpetersäure greift nicht an, wasserhaltige sehr energisch, namentlich beim Erwärmen, wobei das Zinn in weiße Metazinnsäure übergeht. Dagegen lost stark verdünnte, kalte Salpetersäure das Zinn allmählich zu Stannonitrat. Salzsäure lost unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür. Alkalien lösen in der Wärme gleichfalls unter Wasserstoffentwicklung zu Stannaten.

Verbindungen.

Das Zinn tritt in den Stannverbindungen zweiwertig, in den Stannverbindungen vierwertig auf. Letztere Form ist die bestandigere, weshalb Stannosalze reduzierend wirken.

Zinn(2)-Oxyd, Zinnoxidul, Stannooxyd, SnO , entsteht als blauschwarzes oder schieferfarbenes Pulver beim Erwärmen von Zinnchlorur mit Soda oder Cyankalium. Es verglimmt beim Erwärmen an der Luft zu Zinndioxyd.

Zinn(2)-Hydroxyd, Zinnhydroxydul, Stannohydroxyd, $2\text{SnO} \cdot \text{H}_2\text{O}$, fällt aus der Chlorurlosung mit Soda als weißer Niederschlag, der sich in Alkalilaugen zu Stanniten, wie z. B. SnO_2NaH , auflöst, die sehr stark reduzierend wirken, z. B. Wismuthhydroxyd oder Kupferhydroxyd zum Metall reduzieren. Diese Stannitlösungen zerfallen beim Erwärmen in fein verteiltes und darum dunkles metallisches Zinn und Stannat. Da dieses in verdünnter Lösung mit der Zeit sich polymerisiert, wird der anfangs herrschende Gleichgewichtszustand immer weiter nach der Seite des Zerfalls verschoben.

Zinn(2)-Chlorid, Zinnchlorur, Stannochlorid, $\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, auch Zinnsalz genannt, kristallisiert aus der Lösung von Zinn in warmer, starker Salzsäure als farblose, monokline Tafeln oder Säulen, die sich in $\frac{1}{3}$ ihres Gewichtes Wasser, auch in Alkohol leicht lösen und an der Luft unter Oxydation sich trüben. Zinnchlorür ist ein ausgezeichnetes Reduktionsmittel, es fällt z. B. Silber, Quecksilber, Gold (s. Goldpurpur) aus ihren Salzen, reduziert in salzsaurer Lösung schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff, der das hierbei gebildete Zinn(4)-Chlorid als gelbes Zinnsulfid fällt; Stickoxyd wird zu Hydroxylamin reduziert. Vielfach wird Zinnchlorur verwendet, um Nitrokorper in Amine oder Diazoniumsalze in Hydrazine überzuführen, oder um weiße Muster auf gefärbten Stoffen zu erzeugen (Ätzdruck).

Beim Entwässern dieses Hydrates oder einfacher beim Erhitzen von Zinn in trockenem Chlorwasserstoffgas entsteht das wasserfreie Chlorur SnCl_2 als weiße, kristalline Masse vom Schmelzp. 250° und dem Siedep. 606° , deren Dampfdichte den einfachen Molekullen SnCl_2 entspricht.

Zinn(2)-Sulfat, SnSO_4 , kristallisiert aus der Lösung von Zinn in einem Gemisch aus 1 Vol. SO_4H_2 , 2 Vol. NO_3H (1,3) und 3 Vol. Wasser als weiße Nadeln, die sich bei 19° zu 18,8 g auf 100 g Wasser lösen.

Zinn(2)-Nitrat, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 20\text{H}_2\text{O}$, wurde bei -20° als weiße Blattchen erhalten. Die Lösung von Zinn in verdünnter Salpetersäure führt zu einem

Gemisch von Stanni- und Stannonitrat, welch letzteres reduzierend wirkt und z. B. Mercuronitratlösung in kolloides Quecksilber überführt.

Zinn(2)-Acetat, aus Zinn und fast wasserfreier Essigsäure bei langem Kochen erhalten, erinnert an das Berylliumacetat, insofern, als es gleich diesem fast unzersetzt (gegen 240°) siedet.

Zinn(2)-Sulfid, SnS , fällt als dunkelbrauner, in farblosem Schwefelammonium nicht löslicher Niederschlag aus Stannosalzlösungen durch Schwefelwasserstoff und entsteht auch beim Zusammenschmelzen von Zinn und Schwefel als metallisch glänzende, dunkle, wie Graphit abfärbende Masse vom Schmelzp. 880°.

Zinn(4)-Oxyd, Zinndioxyd, Stannioxyd, SnO_2 , kommt als tetragonal kristallisierter Zinnstein in der Natur vor. Aus dem Metall entsteht beim Glühen an der Luft dieses Oxyd als weißes Pulver (Schmelzp. 1127°), das durch Glühen im Chlorwasserstoffgas in tetragonale Kristalle übergeht und beim Schmelzen mit Phosphorsalz dem Anatas (s. bei TiO_2) ähnliche Formen annimmt. Zinndioxyd trübt Glasflüsse milchigweiß und erhöht ihre Beständigkeit gegen Temperaturwechsel und chemische Agenzien. Es dient deswegen zur Herstellung von Milchglas und Email. Als Säureanhydrid bildet es beim Schmelzen mit Alkalien Stannate. Von diesen wird das Natriumstannat, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{Na}_2$, durch Glühen von Zinn mit Soda und Natronsalpeter und Kristallisieren aus Wasser dargestellt und als lösliches „Präpariersalz“ in der Färberei verwendet. Analog zusammengesetzt ist das gut kristallisierende Kaliumstannat, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{K}_2$.

Zinnsäure, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{H}_2$ (nach Pressen auf 300 Atm.) oder $\text{Sn}(\text{OH})_4$ (im lufttrockenen Zustande), fällt aus den Lösungen der Stannate durch verdünnte Mineralsäuren oder aus Stannisalzlösungen durch Alkalien als weißer, voluminöser Niederschlag, der sich in verdünnter Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure, desgleichen in Alkalien wieder auflöst. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur oder schneller beim Erhitzen kondensiert sich die Zinnsäure unter Wasseraustritt zur Metazinnsäure, $(\text{SnO}_3\text{H}_2)_6$, die man am einfachsten darstellt durch Abdampfen von Zinn mit verdünnter Salpetersäure, wobei zunächst ein Nitrat $\text{Sn}_6\text{O}_5(\text{OH})_8(\text{NO}_3)_2$ entsteht, das bei gründlichem Auswaschen infolge von Hydrolyse alle Salpetersäure abgibt.

Die Metazinnsäure ist ein amorphes, weißes Pulver, unlöslich in Wasser, Ammoniak, verdünnter Salpeter- oder Schwefelsäure. Salzsäure verbindet sich damit zu dem in überschüssiger Salzsäure unlöslichen, in Wasser opalisierend kolloid löslichen Metazinnchlorid, $\text{Sn}_6\text{O}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2$. Auch die Alkalisalze sind kolloider Natur. Durch Kochen oder Schmelzen mit Alkalien, Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure oder starker Salzsäure entstehen wieder die einfach molekularen Stannverbindungen.

Wichtig ist die Fähigkeit der Metazinnsäure, Phosphorsäure in Form von Adsorptionsverbindungen festzuhalten, worauf die Fällung und Trennung der Phosphorsäure mittels Zinn und mäßig konzentrierter Salpetersäure in der analytischen Chemie beruhen.

Zinn(4)-Chlorid, Zinntetrachlorid, Stannichlorid, SnCl_4 , früher Spiritus fumans Libavii genannt, wird durch Verbrennen von Zinn im Chlorstrom erhalten als farblose Flüssigkeit vom Gefrierp. — 33°,

Siedep. 114° und dem spez. Gew. 2,23 bei 0° , die an feuchter Luft raucht und qualmt, indem sich verschiedene Hydrate bilden, unter denen das Pentahydrat, $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, den Hauptbestandteil des Zinn-solution, Zinnkomposition, Physik, Rosiersalz genannten Präparats bildet, das die Farber zum Avivieren, Beizen und insbesondere zum Beschweren der Seide brauchen.

Jedenfalls findet in wässriger Lösung von Zinnchlorid eine weitgehende Hydrolyse statt, doch wird diese beschränkt durch Bildung der komplexen Säure $[\text{SnCl}_6]\text{H}_2$, deren Ammoniumsalz, $[\text{SnCl}_6](\text{NH}_4)_2$, gleichfalls in der Färberei zum Beizen dient unter dem Namen Pinksalz. Auch mit Alkoholen und mit Äthern verbindet sich das Zinnchlorid, und es dient in der organischen Chemie mehrfach als kondensierendes Mittel.

Die Verwendung von Zinnchloridpräparaten und von Präpariersalz beruht darauf, daß sich Zinnsäure auf organischen Fasern als gleichmäßiger, fester Überzug niederschlagen läßt, der mit sauren Farbstoffen schon gefärbte, beständige Lacke bildet.

Mit Brom verbindet sich das Zinn zum Bromid, SnBr_4 , vom Schmelzp. $+30^{\circ}$ und dem Siedep. 201° , das dem Chlorid im Verhalten sehr nahesteht

Zinn(4)-Fluorid, SnF_4 , wurde von Ruff und Plato aus dem Chlorid und wasserfreier Flußsäure kristallisiert erhalten, es sublimiert bei 705° als strahlh. kristalline, hygroskopische Masse vom spez. Gew. 4,78 (19°), mit Wasser verbindet es sich unter Zischen und bildet sehr charakteristische komplexe Salze, wie $[\text{SnF}_6]\text{K}_2$, die den Fluorosilikaten entsprechen.

Zinn(4)-Sulfid, SnS_2 , fällt als amorpher, wasserhaltiger Niederschlag aus Stannisalzlösungen durch Schwefelwasserstoff aus und verbindet sich mit Schwefelalkalien zu löslichen Salzen einer Sulfozinnsäure, SnS_3H_2 . In schon goldfarbenen, hexagonalen, feinen Schuppen von graphitartiger Schmiegsamkeit wird dieses Sulfid dargestellt durch langsames Erhitzen von 12 Tln. Zinn, 6 Tln. Quecksilber, 7 Tln. Schwefel und 6 Tln. Salmiak in einem Kolben, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. Es dient als Musivgold (von Aurum mosaicum) für Malereizwecke, insbesondere zum Bronzieren in tiefgelben Tönen.

Entsprechend seiner Stellung im periodischen System der Elemente vermag das Zinn ähnlich wie der Kohlenstoff selbst Kohlenwasserstoffreste zu binden. Besonders leicht erhält man Zinntetraphenyl, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, und seine Homologen aus Zinnchlorid und Magnesiumbromphenyl, $\text{MgBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Auch mit Zinnchlorür entstehen auf diesem Wege Verbindungen mit zweiwertigem Zinn wie Zinnodiphenyl, $\text{Sn}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, das intensiv gelb gefärbt ist (E. Krause).

Aus einer Lösung von SnCl_2 in heißem Alkohol entsteht nach Zugabe von KOH und $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$ das Kaliumsalz der Äthylzinnsäure, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{Sn}(\text{O})\text{OK}$, neben metallischem Zinn. Die freie Säure ist unlöslich in Wasser, Alkohol, Äther, aber löslich in verdünnten Säuren und Laugen; allmählich wird sie ähnlich wie die Zinnsäure unter Polymerisation unlöslich.

Auch gegen Wasserstoff besitzt das Zinn eine, allerdings nur geringe, Affinität, denn beim Lösen von Mg_2Sn in verdünnter HCl oder SO_4H_2 läßt sich im Marshschen Apparat ein Zinnwasserstoff an der Spiegelbildung nachweisen.

Noch reicher an Zinnwasserstoff ist das an einer Bleikathode in schwefelsaurer Zinnlösung entwickelte Gas (F. Paneth)

Blei, Zeichen Pb,

von plumbum, Atomgewicht 207,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4,

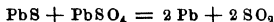
Schmelzpunkt 327° , Siedepunkt 1555° , spezifisches Gewicht 11,35 bis 11,37 bei 20° , spezifische Wärme bei gewöhnlicher Temperatur 0,03.

Vorkommen. Abgesehen von selteneren Mineralien, wie Jordanit (Bleisulfoarsenit), Bournonit (Kupferbleisulfoantimonit), Jamesonit (Bleisulfoantimonit), Bleivitriol oder Anglesit, PbSO_4 , Weißbleierz oder Cerussit, PbCO_3 , Rotbleierz, PbCrO_4 , Gelbbleierz, PbMoO_4 , Scheelbleierz, PbWO_4 , kommt als Hauptmineral in Betracht der Bleiglanz oder Galenit, PbS . Dieser bildet blaugraue, metallisch glänzende, reguläre, meist würfelförmige Kristalle und findet sich sowohl in Gängen im Schiefer wie in Nestern und Lagern im Sedimentärgestein, wie Kalkstein, Sandstein, Dolomit. Er führt 0,01 bis 0,1 Proz. Silber, was für die Silbergewinnung von großer Bedeutung ist.

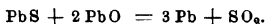
Bleiglanz wird gewonnen in Oberschlesien, besonders bei Tarnowitz, im sächsischen Erzgebirge, im Harz bei Klaustal und Goslar, in der Rheinprovinz bei Stolberg, in Westfalen (Siegerland) sowie sonst fast in allen europäischen Staaten. Auch Nordamerika, Mexiko, Brasilien, Tunis, Algier, Vorderindien, Neusüdwest, Queensland besitzen reiche Bleiglanzlager.

Gewinnung.

Bleiglanz wird entweder mit Eisen geschmolzen, wobei neben Schwefel-eisen das Metall entsteht (Niederschlagsarbeit): $\text{PbS} + \text{Fe} = \text{FeS} + \text{Pb}$, oder durch Rösten in ein Gemisch von Oxyd, Sulfid und Sulfat verwandelt, das sich dann in der Reduktionsperiode umsetzt nach den Gleichungen:



und



Die aus dem Treibprozeß (siehe bei Silber) stammende Bleiglätte wird durch Glühen mit Kohle reduziert: $2 \text{PbO} + \text{C} = 2 \text{Pb} + \text{CO}_2$. Auf diesem Wege werden weitaus die größten Mengen Blei gewonnen.

Das Rohblei oder Werkblei wird von Arsen, Antimon und Zinn durch oxydierendes Schmelzen in einem Flammofen befreit, wobei sich Bleiarseniat, -stannat und -antimoniat auf der Oberfläche bilden und abgezogen werden. Kupfer, Nickel, Kobalt und Schwefel bilden eine strengflüssige Bleilegierung, die durch Ausseigern (Ablauflassen auf schräger Unterlage) vom leichter flüssigen, reinen Blei getrennt wird.

Die Trennung vom Silber nach den Prozessen von Parkes und Pattinson sind schon beim Silber besprochen worden.

Ganz rein und frei vom Wismut gewinnt man Blei für Bleifarben durch elektrolytische Raffination unter Verwendung von Bleisilicofluorid als Elektrolyten. Im kleineren Maßstabe läßt sich ganz reines Blei darstellen durch Schmelzen von Bleiweiß (Bleicarbonat) mit dem halben Gewichte Cyankalium.

Die Weltproduktion an Blei betrug 1912 1189100 t, daran beteiligten sich die Vereinigten Staaten mit 386700 t, Spanien mit 187000 t, Deutschland mit 165000 t, Mexiko mit 120000 t, Australien mit 107400 t.

Eigenschaften. Das Blei zeigt nur auf frischen Schnittflächen einen graubläulichweißen Metallglanz, der an der Luft infolge von Oxydation bald verschwindet. Es ist weich wie Gips, läßt sich mit dem Messer leicht schneiden und gibt auf Papier einen grauen Strich. Die Duktilität ist so groß, daß man sehr dünne Blätter ausschlagen oder auswalzen und dünne Drahte ziehen kann, die aber nur geringe Festigkeit zeigen und schon bei 9 kg Belastung für 2 mm Dicke reißen. Bei gewöhnlicher Temperatur läßt sich Blei unter einem Druck von 7,5 t pro Quadratcentimeter zum Fließen bringen, was die sehr bequeme Verarbeitung zu Bleirohren ermöglicht. Da Bleigeräte niemals zersplittern können, sondern nur ausgebaucht werden, lassen sich explosive Stoffe in solchen Geräten verhältnismäßig gefahrlos handhaben, wovon man auch zur Messung der Brisanz im Bleiblock von Trauzl Gebrauch macht (siehe unter Sprengstoffe).

Scheidet man Blei aus Nitrat- oder Acetatlosung elektrolytisch bzw. durch Zink ab, so bilden sich lange Nadeln (Bleibaum) aus gestreckten Oktaedern oder schwammartige Anhaufungen (Bleischwamm).

Unter einer Lösung von 1 Mol Bleiacetat und 0,4 Mol NO_3H in 1 Liter Wasser zerfallen Streifen aus Bleiblech unter Gasentwicklung und Bildung von Bleinitrit im Laufe mehrerer Wochen zu einem grauen Pulver. Hierbei wird das aus Blei und anderen Metallen bestehende Grundgemisch des Metalls gelöst und so die kristallinen Teile von reinem Blei freigemacht (A Thiel). Absolut reines kristallisiertes Blei zeigt diese Erscheinung nicht.

Beim Schmelzen unter Luftzutritt oxydiert sich das Blei zu Bleioxyd, PbO , Bleiglätte.

Kohlensäure oder organische Säuren bilden bei Luftzutritt Bleisalze, was für die Verwendung des Metalles zu Geräten und Wasserleitungsröhren wichtig ist. Enthalt das Trinkwasser freie Kohlensäure, so löst es Bleicarbonat als Bicarbonat auf; sind aber, was meistens zutrifft, nur Bicarbonate der Erdalkalien sowie deren Sulfate zugegen, so entsteht auf der Oberfläche des Metalles eine festhaftende, unlosliche Schicht von Sulfaten und Carbonaten, die den Eintritt löslicher Bleiverbindungen in das Wasser verhindern. Reines, destilliertes Wasser löst in Gegenwart von Luft Blei als Bleihydroxyd auf, wird aber vom Blei allein nicht zersetzt, da das Potential dieses Metalles nur um 0,12 Volt unedler ist als das des Wasserstoffs. Salzsäure führt schwammförmiges Blei unter Wasserstoffentwicklung in Chlorblei über.

Giftwirkungen.

Blei als solches, wie alle seine Verbindungen, auch die in Wasser unloslichen, wird vom Organismus aufgenommen und erzeugt schwere chronische Vergiftungen, die, je nach den befallenen Organen, sich als Störungen des Allgemeinbefindens und der Ernährung kundgeben, wie bleiches Aussehen, Bleisaum am äußersten Rande des Zahnfleisches, Bleikolik, Muskelschmerzen, Krämpfe, Lahmungen. Letztere machen sich bei Arbeitern geltend, die lange Zeit mit Bleirohren, Bleilettern u. dgl.

zu tun haben, sowie bei Anstreichern, die bleihaltige Ölfarben dauernd verwenden. Besonders in dieser Form dringt das Gift allmählich durch die Haut zu den Muskeln und motorischen Nerven.

Die alten Giftmischer kannten die schleichende Wirkung der Bleiverbindungen wohl und benutzten sie, um ihre Opfer unter wenig auffälligen Symptomen zu beseitigen. Die „Erbschaftspulver“ enthielten Bleiweiß sowie auch das essigsäure Blei, den Bleizucker, der wegen seines süßen Geschmacks in Speisen und Getränken leicht unterzubringen war.

Verwendung. Außer zu Bleiröhren und Blech als Bedachungsmaterial dient Blei in der chemischen Industrie wegen seiner Beständigkeit gegen Schwefelsäure zu Pfannen, Hähnen, Bottichen und insbesondere zur Auskleidung der Bleikammern. Das hohe spezifische Gewicht und die bequeme Formbarkeit bedingen die Verwendung für die Herstellung von Geschossen. Flintenschrot wird unter Zusatz von 0,3 Proz. Arsen dargestellt, indem man das geschmolzene Metall durch Siebe treibt und die Tropfen aus großer Höhe in Wasser herabfallen läßt, so daß sie während des Falles erstarren und Kugelform annehmen können.

Das Letternmetall ist eine Legierung von Blei mit 10 bis 20 Proz. Antimon und wechselnden Mengen Zinn. Durch den Antimonzusatz wird die Härte gesteigert (deshalb auch Hartblei genannt) und die Gießbarkeit günstig beeinflusst (siehe bei Antimon).

Die zum Löten dienenden Mischungen bestehen aus Blei und Zinn.

Große Mengen reines Blei dienen zur Anfertigung der Akkumulatorenplatten (siehe bei Bleidioxyd).

Kolloides Blei.

Stellt man die Spitze eines dünnen Bleidrahtes in 1- bis 2proz. Natronlauge als Kathode der 220-Volt-Leitung einem größeren Bleiblech als Anode gegenüber, so bewirkt die konzentriert austretende negative Elektrizität die Zerstäubung des Metalles zu dunklen Wolken, die sich im Elektrolyten als grauschwarzes kolloides Blei verteilen.

Blei(2)-Reihe, Verbindungen mit zweiwertigem Blei.

Blei(2)-Oxyd, Bleioxyd, Bleiglätte, Lithargyrum, Massicot, PbO , vom Schmelzp. 906° (Doeltz) oder 879° (Schenck), entsteht in großen Mengen bei dem Treibprozeß durch Oxydation von Blei an der Luft im Flammofen als geschmolzene Masse, die beim Erkalten blättrig kristallin erstarrt und sich durch lebhaften Glanz sowie durch ein hohes spezifisches Gewicht von 9,3 bis 9,5 auszeichnet. Unter besonderen Bedingungen kann man eine rote und eine gelbe Form darstellen, letztere z. B. durch Kochen von Bleihydroxyd mit 10 Proz. Natronlauge, erstere durch längere Einwirkung von heißer konzentrierter Lauge.

Ganz reines Bleioxyd gewinnt man durch Glühen von Bleiweiß (Bleicarbonat) im Platintiegel. Porzellan wird vom schmelzenden Bleioxyd unter Bildung von leicht schmelzbaren Bleisilikaten zerstört. Auf

der Bildung bleihaltiger Gläser beruht die Verwendung von Bleioxyd in der Ton- und Glasindustrie (siehe dort)

In Wasser lost sich das Bleioxyd nicht merklich auf, wohl aber selbst in stark verdünnten Sauerstoffsäuren, wie Salpetersäure oder Essigsäure.

Als Gemisch von Bleioxyd mit feinst verteiltem Metall ist das sogenannte Bleisuboxyd, Pb_2O , zu betrachten, das beim Oxydieren des Metalles unterhalb seines Schmelzpunktes, wie auch durch Erhitzen von Bleioxalat auf 300^0 unter Luftabschluß als grauschwarzes, feines Pulver entsteht, das an der Luft beim Erwärmen zu Bleioxyd verglimmt.

Bleihydroxyd existiert in mehreren Hydraten, z. B. $2 PbO \cdot H_2O$, aus Bleiacetatlösung durch Kalilauge in stark lichtbrechenden, glänzenden, quadratischen Kristallen fällbar, und $3 PbO \cdot H_2O$, aus metallischem Blei durch Oxydation in feuchter, kohlenstofffreier Luft oder aus basischem Bleiacetat mit wässrigem Ammoniak erhältlich, in farblosen, glänzenden Oktaedern. Beide Formen verlieren das Wasser schon bei 130^0 , sind in Wasser etwas löslich mit deutlich alkalischer Reaktion, ziehen an der Luft Kohlensäure an, lösen sich in Säuren und in Laugen, wie Kali- bzw. Natronlauge oder Kalkwasser. Die alkalischen Lösungen enthalten Plumbite, PbO_2HMe , in denen das Bleihydroxyd, $Pb(OH)_2$, als ganz schwache Säure (noch schwächer als Phenol) wirkt. Alkalische Zinnoxidulösungen fallen hieraus metallisches Blei. Alkaliplumbite finden als Beizen für Baumwolle Verwendung, Calcumplumbitlösung färbt Haare, Wolle, Nägel dunkel infolge der Bildung von Schwefelblei.

Schwefelblei, PbS , als Bleiglanz in regulären Kristallen natürlich vorkommend (s. eingangs), entsteht beim Zusammenschmelzen von Blei mit Schwefel oder durch Fallen geloster Bleisalze mit Schwefelwasserstoff als braunschwarzes bis glänzend schwarzes Pulver. Auf der Bildung von Schwefelblei beruht das Dunkeln von bleihaltigen Farben in Gemalden und Olanstrichen. Kristallisiertes Schwefelblei hat das spez. Gew. 7,48, schmilzt bei 1112^0 , sublimiert im Vakuum schon oberhalb 600^0 merklich, in einer Stickstoffatmosphäre bei 860^0 (Doeltz). Wegen dieser auffallenden Flüchtigkeit bilden sich in Bleischachtofen bedeutende Ansammlungen von sublimiertem Bleiglanz.

Beim Erhitzen an der Luft entsteht ein Gemisch von Sulfat und Oxyd, die sich mit unverändertem Schwefelblei zu metallischem Blei umsetzen (siehe unter Darstellung von Blei). Salpetersäure oxydiert leicht zum Sulfat im Unterschied vom Schwefelquecksilber; Salzsäure von 10 Proz. Gehalt an spaltet in Chlorblei und Schwefelwasserstoff.

Bleisulfat, $PbSO_4$, findet sich in der Natur als Anglesit, Bleivitriol, in rhombischen Kristallen, isomorph mit Schwerspat und Aragonit, und entsteht aus Bleioxyd oder löslichen Bleisalzen durch verdünnte Schwefelsäure als weißer, pulveriger, spezifisch schwerer Niederschlag, der sich in Wasser, besonders auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure oder Alkohol, äußerst wenig lost und deshalb zur quantitativen Fällung und Bestimmung von Blei dient. Weinsäure lost in Gegenwart von überschüssigem Ammoniak leicht auf (Unterschied von Bariumsulfat).

Auf der Schwerlöslichkeit in verdünnter Schwefelsäure beruht die Widerstandsfähigkeit von Bleigefäßen gegen diese Säure (siehe Bleikammern und Konzentrierung der Schwefelsäure). Mehr als 60 proz. Schwefelsäure löst Bleisulfat auf und greift deshalb in der Hitze das Metall an.

Bei 1100° schmilzt das Bleisulfat unter teilweiser Abspaltung von Schwefeltrioxyd. Silikate, wie z. B. Glas oder Porzellan, zersetzen das Sulfat unter Bildung von Bleisilikat.

Bleichromat, PbCrO_4 , bildet das Mineral Rotbleierz und fällt aus Bleisalzlösungen durch Alkalichromate oder -dichromate als orangegelbes, amorphes Pulver, das trotz seiner Giftigkeit und beschränkten Haltbarkeit (Dunkeln von Ölgemälden, siehe bei Schwefelblei) die wichtigste gelbe Malerfarbe, Chromgelb, ist, weil weder die Farbe noch der Glanz von anderen gelben Präparaten erreicht wird.

Geschmolzenes und danach gepulvertes Bleichromat dient zur Analyse schwer verbrennlicher Kohlenstoffverbindungen. Es vermag selbst das Siliciumcarbid in der Hitze vollständig zu oxydieren und hält Halogene oder Schwefelsäure im Verbrennungsrohre zurück.

Basisches Bleichromat, Pb(PbO)CrO_4 , entsteht aus dem vor- ausgehenden Chromat durch Einwirkung verdünnter Alkalien und findet als tiefrotes Chromrot gleichfalls in der Ölmalerei Verwendung.

Ein Bleiantimoniat, durch Rösten von antimonisulfidhaltigem Bleierz dargestellt, diente den alten Assyriern als gelbe Farbe.

Bleinitrat, Bleisalpeter, $\text{Pb(NO}_3)_2$, kristallisiert aus der Lösung von Blei oder Bleioxyd in warmer verdünnter Salpetersäure als glänzend weiße Oktaeder aus, die beim Erhitzen auf 350° in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickdioxyd zerfallen (siehe dort), auf glühender Kohle verpuffen und bisweilen als Sauerstoffträger in Zündmischungen, sowie zum Imprägnieren der Luntten für Cerstahlfunkenfeuerzeuge dienen. Bleinitrat löst sich leicht in Wasser auf, bei 20° 52 g auf 100 g Wasser, bei 100° 127 g auf 100 g Wasser, ohne nennenswerte hydrolytische Spaltung zu erleiden.

Bleiacetat, Bleizucker, $\text{Pb(C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, kannten schon die griechischen Alchemisten und stellten seine Lösungen aus Bleiweiß und Essig dar. Ihre arabischen Nachfolger überlieferten auch den Nachweis solcher Zusätze zu Nahrungsmitteln (z. B. zwecks Klärung von Sirupen) mittels Schwefelwasserstoff, ohne aber die Natur des letzteren weiter zu kennen. Der Bleizucker fand besondere Beachtung wegen des intensiv süßen, hinterher metallisch zusammenziehenden Geschmacks sowie wegen seiner schleichenden Giftwirkung.

Interessant ist die Eigenschaft dieses Salzes, organische Stoffe leicht verbrennbar zu machen, so daß Papier nach dem Tränken mit Bleiacetatlösung und Trocknen sich wie Zunder entzünden läßt. Wahrscheinlich beruht dies auf der Bildung von pyrophorem, feinst verteiltem Blei während der Verbrennung (siehe unter Bleisuboxyd oben).

In wässriger Lösung zeigt das Bleiacetat keine einheitliche Salznatur, sondern es bildet komplexe Bleiacetatokationen, die durch Überchlorsäure oder Salpetersäure kristallisiert abgeschieden werden, wie z. B. $[\text{Pb}_2(\text{OH}_2\text{CO}_2)_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Pb}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2]\text{ClO}_4$ usw. (R. Weinland).

Läßt man Bleioxyd in größerer Menge, als dem Bleizucker entspricht, auf verdünnte Essigsäure einwirken, so entsteht der Bleiessig, in dem zwei basische Acetate, nämlich $\text{Pb}(\text{O}_2\text{H}_3\text{O}_2)\text{OH}$ und $\text{Pb}[\text{Pb}(\text{OH})_2](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$, enthalten sind.

Dieser Bleiessig gibt auf Zusatz von Brunnenwasser mit dem darin enthaltenen Calciumbicarbonat eine feine, weiße Trübung von basischem Bleicarbonat, die als Goulardsches Wasser wegen ihrer kühlenden Wirkung gegen leichtere Entzündungen der Augen und der Haut in großem Ansehen stand, gegenwärtig aber wie alle Bleiverbindungen medizinisch gemieden wird.

Bleicarbonat, PbCO_3 , findet sich in der Natur als Cerussit oder Weißbleierz in rhombischen, mit Aragonit, Strontianit und Witherit isomorphen Kristallen und kann dargestellt werden durch Fallen von verdünnter Bleiacetatlösung mit Kohlensäure oder aus löslichen Bleisalzen und Ammoniumbicarbonatlösung.

Viel wichtiger ist das schon etwa 550 v. Chr. bekannte Bleiweiß, ein basisches Bleicarbonat von der Zusammensetzung $\text{Pb}_3(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_2$, das nach verschiedenen Verfahren dargestellt wird, die aber zumeist auf der Einwirkung von Kohlensäure auf Bleiessig beruhen.

Die beste Ware von größter Deckkraft liefert das alte holländische Verfahren, nach welchem spiralförmig aufgerollte Bleiplatten in irdene, innen glasierte Topfe gestellt werden, die am Boden Rohessig enthalten und mit Bleideckeln locker verschlossen sind. Diese Topfe stellt man reihenweise in ein Gemisch von Pferdemist und ausgelaugter Gerberlohe. Die Faulnis dieser Stoffe entwickelt unter mäßiger Selbsterwärmung Kohlensäure, die langsam in die Tiegel eindringt und dort den Bleiessig fällt, der sich aus dem Blei, dem Essig und der Luft nach Maßgabe der Fällung immer wieder bildet, bis die Bleiplatten in die lockere Masse des basischen Carbonats zerfallen sind.

Weil diese Darstellungsweise mehrere Monate Zeit erfordert, beschleunigt man den im übrigen ähnlichen Vorgang nach dem deutschen Verfahren dadurch, daß man dünne Bleiblechstreifen in geschlossenen Kammern aufhängt, durch deren siebartigen Boden Kohlensäure aus einer Koksfeuerung zugleich mit Essigsäuredämpfen eindringt.

Das Bleiweiß besitzt von allen weißen Farben den schönsten Glanz, die größte Deckkraft und das beste Haftvermögen, weshalb es trotz seiner Giftigkeit und Empfindlichkeit gegen Schwefelwasserstoff durch andere Präparate nicht verdrängt werden kann. Nur das Lithopon (siehe bei Zink) macht für gewöhnliche Ölanstriche dem Bleiweiß neuerdings ernsthafte Konkurrenz.

Die Verwendung von Bleioxyd zu Bleiglasern, wo gleichfalls der Glanz und das Lichtbrechungsvermögen der spezifisch schweren Bleiverbindungen eine Rolle spielt, ist schon unter Glas besprochen worden.

Blei(2)-Chlorid, Bleidichlorid, PbCl_2 , Schmelzpunkt 498° , Siedepunkt 954° , fällt aus Bleisalzlösungen durch Salzsäure oder lösliche Chloride als schwer löslicher, weißer, kristalliner Niederschlag aus, der sich bei 15° in 110 Tln., bei 100° in 30 Tln. Wasser lost. Sehr verdünnte

Salzsäure drückt nach dem Massenwirkungsgesetz infolge der Erhöhung der Cl-Ionen-Konzentration die Löslichkeit herab, starke Salzsäure dagegen steigert die Löslichkeit durch Bildung komplexer Ionen PbCl_4^{2-} , denen Komplexsalze, wie $[\text{PbCl}_4]\text{K}_2$, entsprechen.

Aus heißem Wasser kristallisiert das Bleichlorid in weißen, seiden-glänzenden, rhombischen Nadeln oder Prismen, die bei 500° schmelzen und beim Erkalten zu einer hornartigen Masse erstarren. Der Siedepunkt liegt bei 954° , die Dampfdichte entspricht den Molekülen PbCl_2 .

Basische Bleichloride, wie $\text{Pb}(\text{PbO})\text{Cl}_2$, $\text{Pb}(\text{PbO})_2\text{Cl}_2$, $\text{Pb}(\text{PbO})_4\text{Cl}_2$, finden sich in der Natur und bilden im Gemenge mit Bleioxyd das als Malerfarbe benutzte Kasseler Gelb, zu dessen Darstellung man Mennige oder Bleioxyd mit Salmiak erhitzt.

Bleijodid, PbJ_2 , fällt aus Bleisalzen durch Jodide oder Jodwasserstoff als gelber, kristalliner Niederschlag aus, der aus heißem Wasser oder heißer Essigsäure in goldglänzenden, intensiv gelben, sechseckigen Blättchen kristallisiert, bei 402° schmilzt und gegen 900° siedet. Mit Jodkalium entstehen mehrere Komplexsalze, wie $[\text{PbJ}_6]\text{K} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, dünne, blaßgelbe Nadeln, aus Aceton erhalten. Tränkt man mit dieser Acetonlösung Papier und läßt es im Vakuum über Phosphorpentoxyd trocknen, so zeigt sich nur ein blaßgelber Ton. Spuren von Wasser scheiden Bleijodid ab und färben dadurch intensiv gelb (empfindliches Reagens auf Wasser).

Die Löslichkeitserniedrigung durch gleichnamige Ionen läßt sich an der wässerigen Lösung von PbJ_2 besonders schön demonstrieren. Diese Lösung ist farblos, weil sie fast nur Pb^{2+} - und J^- -Ionen enthält. Auf Zusatz von verdünnter KJ-Lösung fällt PbJ_2 in glänzend gelben Flitterchen aus, die zunächst wolkenartig in der Flüssigkeit schweben. Hier zwingt die Erhöhung der J^- -Konzentration die Bleiionen zur Bildung von nicht dissoziiertem PbJ_2 . Ein Überschuß von KJ wirkt weiterhin lösend, indem das oben genannte Komplexsalz entsteht (W. A. Roth).

Blei(4)-Reihe, Verbindungen mit vierwertigem Blei.

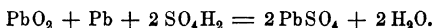
Während bei Zinn die vierwertige Stufe dem stabilen Endprodukt der Oxydation entspricht, trägt sie bei Blei einen unbeständigen Charakter und strebt unter Entfaltung starker Oxydationswirkungen in die niedere Stufe mit zweiwertigem Blei überzugehen.

Blei(4)-Oxyd, Bleidioxyd, Plumbioxyd, PbO_2 , entsteht als unlöslicher Niederschlag bei der Elektrolyse von Bleilösungen an der Anode, und zwar in saurer oder neutraler Lösung als Anhydrid, in alkalischer als kristallines Hydrat PbO_3H_2 . Für die Analyse wichtig ist die quantitative Abscheidung von Bleidioxyd aus warmer 5 bis 10 Proz. freie Salpetersäure enthaltender Bleinitratlösung an einer matten Platinanode, während als Kathode ein spiralförmiger Platindraht dient. Auf chemischem Wege erhält man das Bleidioxyd aus alkalischen Lösungen oder Suspensionen von Bleioxyd durch Hypochlorite oder Hypobromite wie auch durch Schmelzen von Bleiglätte mit Kaliumchlorat. Mennige und bleisaurer Kalk geben bei Zersetzung mit verdünnter Salpetersäure gleichfalls Bleidioxyd.

Der Übergang von Bleioxyd in Bleidioxyd entwickelt nach der Gleichung: $2\text{PbO} + \text{O}_2 = 2\text{PbO}_2 + 24\text{Cal.}$ nur wenig Wärme, und

demgemäß gibt das Dioxyd schon gegen 400° Sauerstoff ab, entzündet sich beim Reiben mit rotem Phosphor oder Schwefel, erglüht im Schwefeldioxyd- oder Schwefelwasserstoffgas, oxydiert unter Wasser salpetrige Saure zu Salpetersaure, oxydiert in verdünnt salpeter- oder schwefelsaurer Aufschlammung Manganosalze zur roten Übermangansaure, macht aus angesauerter Jodkaliumlösung Jod frei und dient als oxydierender Zusatz zu den chlorathaltigen Köpfchen der Streichholzer sowie in der Farbchemie zum Oxydieren von Leukoverbindungen, wie Leukomalachitgrün, zu den Farbstoffen. Beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsaure entsteht unter Sauerstoffentwicklung Bleisulfat. Wasserstoff wird schon bei 200° oxydiert, Wasserstoffperoxyd wird in alkalischer oder neutraler Lösung unvollständig, in salpetersaurer Lösung quantitativ oxydiert nach: $\text{PbO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{NO}_3\text{H} = \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wonach sich der Gehalt eines Bleidioxydpräparates bestimmen läßt. — Elektromotorisch ist der Übergang von Bleidioxyd in Bleinitrat wirksam zu + 1,8 Volt.

Im Bleiakкумулятор wird die geringe elektromotorische Kraft von metallischem Blei gegen verdünnte Schwefelsaure durch Gegenüberstellung einer Bleidioxydelektrode bis auf 2,04 Volt verstärkt. Man preßt hierzu in ein gitterförmiges Bleigerüst einerseits schwammförmiges Blei und andererseits in eine ähnliche Bleiplate Bleidioxyd und stellt sie in 20 proz. Schwefelsaure einander möglichst nahe parallel auf. Verbindet man diese beiden Elektroden leitend miteinander, so geht der Strom vom Dioxyd durch den Leiter zum Metall, und auf beiden Platten wird das fast unlosliche Bleisulfat gebildet nach der Wechselwirkung zwischen Dioxyd, Metall und Saure.



Da während dieser Entladung des Akkumulators Schwefelsaure gebunden wird, sinkt das spezifische Gewicht der Flüssigkeit, und man kann hieraus den Betrag der Umsetzung bemessen. Praktisch darf nur ein Teil des Dioxyds verbraucht werden, weil sonst beim Aufladen diese Elektrode gelockert wird.

Beim Laden macht man die Dioxydplatte zur Anode, die Bleiplate zur Kathode, worauf diese sich wieder mit schwammförmigem Blei, jene mit Dioxyd bedeckt und infolge der Freigabe von Schwefelsaure das spezifische Gewicht der Flüssigkeit wieder steigt. Wahrscheinlich beruht die Bildung von Bleidioxyd an der Anode auf der Entladung von SO_4^- -Ionen, deren Rest mit dem Bleisulfat Plumbisulfat liefert: $\text{PbSO}_4 + \text{SO}_4 = \text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, das hydrolytisch in Bleidioxyd und Schwefelsaure zerfällt (Dolezalek).

Die große Bedeutung des Bleiakкумуляtors zum Aufspeichern elektrischer Energie ist so allgemein bekannt, daß hier nicht näher darauf eingegangen zu werden braucht.

Man nennt das Bleidioxyd vielfach auch Bleisuperoxyd, doch ist diese Bezeichnung irreführend und unrichtig. Denn unter Superoxyden

oder Peroxyden versteht man Sauerstoffverbindungen, in denen, wie z. B. im Wasserstoffperoxyd oder Natriumperoxyd: $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ bzw. $\text{Na}-\text{O}-\text{O}-\text{Na}$, Sauerstoff teilweise an Sauerstoff gebunden ist. Im Bleidioxyd ist dies sicher nicht der Fall, da man durch Salzsäure nicht Wasserstoffperoxyd, sondern Bleitetrachlorid, PbCl_4 , und daraus weiterhin Chlor und Blei(2)-Chlorid erhält und da auch andere Salze mit vierwertigem Blei daraus hergestellt werden können. Die Struktur des Bleidioxyds entspricht unzweifelhaft der Formel $\text{Pb} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{=} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$.

Blei(4)-Chlorid, Bleitetrachlorid, Plumbichlorid, PbCl_4 , wird besser als aus dem Dioxyd und kalter, rauchender Salzsäure in der Weise dargestellt, daß man PbCl_2 in rauchender Salzsäure suspendiert und unter Eiskühlung Chlor einleitet, bis eine intensiv gelbe Flüssigkeit entstanden ist. Aus dieser scheidet man mit Salmiak das Ammoniumplumbichlorid, $[\text{PbCl}_6](\text{NH}_4)_2$, als citronengelben Niederschlag ab, der aus glänzenden Oktaedern besteht, die mit Ammoniumplatinchlorid, $[\text{PtCl}_6](\text{NH}_4)_2$, isomorph sind. Analog sind das Kaliumplumbichlorid und verschiedene Doppelsalze mit organischen Basen.

Trägt man das Ammoniumplumbichlorid in gekühlte, konzentrierte Schwefelsäure ein, so entweicht Chlorwasserstoff, und das Bleitetrachlorid scheidet sich als schwere, gelbe Flüssigkeitsschicht vom spez. Gew. 3,18 ab. Bleitetrachlorid ist dünnflüssig, erstarrt gegen -15° zu einer gelben, kristallinen Masse, raucht an feuchter Luft unter Zerfall in Chlor und Blei(2)-Chlorid; bei 105° tritt Verpuffung auf. Kleine Mengen rauchender Salzsäure führen in der Kälte zur gelben, kristallinen Säure $[\text{PbCl}_6]\text{H}_2$, wenig eiskaltes Wasser liefert ein Hydrat, viel Wasser spaltet in Dioxyd und Salzsäure.

Blei(4)-Sulfat, Plumbisulfat, $\text{Pb}(\text{SO}_4)_2$, wurde von Elbs und Fischer dargestellt durch Elektrolyse konzentrierter Schwefelsäure zwischen Bleielektroden unter Anwendung einer Tonzelle als Diaphragma. Es scheidet sich schließlich beim Erkalten in gelblichen, körnigen Kristallen ab, die durch Wasser zu Bleidioxyd und freier Säure hydrolysiert werden.

Plumbiacetat, Bleitetraacetat, $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_4$, entsteht nach K. A. Hofmann am einfachsten aus Bleidioxyd und Essigsäureanhydrid in glänzend weißen Prismen, die beim Erhitzen verpuffen und durch Wasser allmählich in analoger Weise wie das Plumbisulfat gespalten werden.

Wie das Zinndioxyd bildet auch das Bleidioxyd mit Basen Salze, Plumbate genannt, unter denen die Mennige, minium, Pb_3O_4 , seit alters als rote Farbe bekannt ist. Mennige entsteht beim Erhitzen von Bleioxyd mit Bleidioxyd im Verhältnis von 2:1, wird aber aus gelbem, pulverigem Bleioxyd (nicht der kristallinen Bleiglätte) oder noch reiner aus Bleiweiß dargestellt durch Erhitzen im Luftstrom auf etwa 500° , bis die Masse den rein feurig roten Farbenton zeigt. Aus geschmolzenem Salpeter kristallisiert die Mennige in kleinen Prismen vom spez. Gew. 9,08. Oberhalb 500° verliert die Mennige Sauerstoff, bei 555° beträgt der Dissoziationsdruck 183, bei 636° 763 mm Quecksilbersäule. Durch verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure wird die Mennige in Bleidioxyd und das betreffende Salz mit zweiwertigem Blei

gespalten; sie ist das Bleisalz der Orthobleisäure: $\text{Pb} \begin{smallmatrix} -\text{O}- \\ -\text{O}- \\ -\text{O}- \\ -\text{O}- \end{smallmatrix} \text{Pb}$. Aus

dem Vorhandensein von Blei in zwei verschiedenen Oxydationsstufen im Molekül erklärt sich die auffallende Farbe (siehe bei Turnbullsblau).

Mennige dient im Olanstrich als wichtigste rote Farbe auf Eisen, weil sie dieses passiviert (siehe bei Eisen) und zugleich ein rasches Erhärten des Oles bewirkt, so daß sich über dem Metall eine rost-schützende Decke bildet.

Auch das Calciumorthoplumbat, PbO_4Ca_2 , ist durch Kassner zu technischer Bedeutung gelangt. Es entsteht aus Bleioxyd und Kalk beim Erhitzen an der Luft als braunlich orangefarbenes Pulver, das durch Wasser bei 150° , durch verdünnte Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Abscheidung von Bleidioxyd zerlegt wird. In der Glühhitze entweicht Sauerstoff, und zwar bei 880° mit 47 mm, bei 1020° mit 350, bei 1100° mit 940 mm Dissoziationsdruck. Deshalb kann es zur Gewinnung von Sauerstoff aus der Luft dienen.

Kaliumplumbat, $\text{Pb}(\text{OH})_6\text{K}_3$, entspricht in der Zusammensetzung dem Kaliumstannat. Es wird dargestellt durch Schmelzen von 100 g Ätzkali mit 30 g Wasser in einer Silberschale und Zugabe eines wasserigen, dicken Breies von Bleidioxyd, bis sich von diesem nichts mehr auflöst. Aus der filtrierten Lösung scheidet sich das Salz nach Impfen mit dem isomorphen Kaliumstannat oder Kaliumplatinat im Vakuum über Schwefelsäure in farblosen, glänzenden Rhomboedern ab. Dieses wie das analoge Natriumsalz werden durch Wasser in Alkali und tiefbraunes, kolloides Plumbihydroxyd gespalten. Am einfachsten gewinnt man die Alkaliplumbate durch anodische Auflösung von Blei in starker Kali- oder Natronlauge (G. Grube).

Mischt man die alkalischen Lösungen von Blei(2)- und (4)-Oxyd, so fällt bei mittlerer Alkalikonzentration $\text{Pb}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und bei stärkerer Pb_3O_4 aus.

Eine auffallend starke Neigung, in den vierwertigen Zustand überzugehen, zeigt das Blei gegenüber dem Kohlenstoff. Laßt man nämlich auf Phenylmagnesiumbromid (siehe bei Magnesium) unter Äther Blei(2)-Chlorid wirken, so wird schließlich die Hälfte dieses Salzes zu metallischem Blei reduziert, während Tetraphenylblei, $\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$, entsteht. Zwischendurch tritt eine gelbbraune Färbung im Äther auf, die wahrscheinlich von Diphenylblei herührt. Mit p-Xylylmagnesiumbromid verläuft die Reaktion nicht analog, sondern es entsteht das Tri-p-xylylblei, $[\text{Pb}(\text{C}_6\text{H}_4)_3]_2$, das als zart grünlich-gelbes Kristallpulver von E. Krause isoliert wurde. Hier wirkt das Blei, sofern man von einer gegenseitigen Bindung zwischen den Bleiatomen absieht, auch als dreiwertiges Element in merkwürdiger Analogie mit dem zur selben Gruppe des Systems gehörigen Kohlenstoff, von dem man ein Triphenylmethyl, $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}$, als gleichfalls gelb gefärbte, stark ungesättigte und deshalb äußerst reaktionsfähige Verbindung kennt (Gomberg).

Wismut, Bi,

Atomgewicht 209,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3 und 5,

Schmelzpunkt 271° , Siedepunkt 1506° , im Vakuum bei 990° , spezifisches

Gewicht $d_4^{20} = 9,78$, spezifische Wärme 0,031.

Vorkommen. Wismut findet sich meist gediegen in federartigen, gestrickten, häufiger derben Stücken, bisweilen Arsen und Tellur enthaltend, auf Kobalt- und Nickelerzgangen, besonders am Schneeberg und Annaberg in Sachsen, auch in Joachimstal (Böhmen) sowie an einigen Stellen in Bolivia und Chile als im ganzen selteneres Element.

Darstellung.

Man röstet die wismut-, nickel- und kobalthaltigen Erze, wodurch Schwefel und ein Teil des Arsens verflüchtigt werden, und schmilzt dann unter Zusatz von Kohle, Eisen und schlackenbildenden Zuschlägen ein. Hierbei entstehen zwei Schichten, von denen die spezifisch leichtere aus Kobalt- und Nickelselenid, die spezifisch schwerere aus Wismutmetall besteht, das als leichter schmelzbar länger flüssig bleibt und abgestochen wird. Das Rohwismut enthält noch S, As, Sb, Pb, Ag, Fe, Ni, Co und wird durch Einsmelzen auf einer geneigten Eisenplatte abgeseigert, wobei die Beimengungen als schwerer flüssiges Gekrätze zurückbleiben. Zur weiteren Reinigung schmilzt man mit Soda und etwas Chlorat oder mit Cyankallium und wenig Schwefel. Für pharmazeutische Präparate reines Wismut wird aus dem in Wasser unlöslichen Oxalat durch Glühen dargestellt.

Die Produktion an Wismut belief sich 1910 für Bolivia auf etwa 240 t, ähnlich für Sachsen; die Vereinigten Staaten gewannen 48 t. Von 1904 bis 1909 wurden aus Potosi (Bolivia) 1220 t Wismut im Werte von 14 Mill. Mark exportiert.

Eigenschaften. Geschmolzenes Wismut hat auffallenderweise ein höheres spezifisches Gewicht als das feste Metall, nämlich 10,055 in der Nähe des Erstarrungspunktes. Beim Festwerden dehnt sich das Metall so stark aus, daß Glasröhren oder Glaskugeln dadurch zersprengt werden. Läßt man geschmolzenes Wismut in einem engen Porzellantiegel erstarren, so quillt schließlich durch die bereits fest gewordene Decke flüssiges Metall hervor.

In schön rötlich silberweißen, würfelförmlichen Rhomboedern erhält man das Metall kristallisiert, wenn man die Schmelze in einer völlig trockenen, runden Holzbüchse langsam erkalten läßt und das nur noch in der Mitte flüssig gebliebene Metall abgießt. Man findet dann die napfförmige Vertiefung mit treppenartig übereinander aufgebauten Kristallen bedeckt.

Wegen der ausgeprägt kristallinen Struktur ist das Wismut spröde und läßt sich pulvern. Die elektrische Leitfähigkeit bei niederen Temperaturen nimmt unter der Einwirkung eines Magnets stark ab (Messung der magnetischen Feldstärke nach Lenard).

Verwendung. Wismut dient zur Herstellung leicht schmelzbarer Legierungen, unter denen das bei 94° schmelzende Rosesche Metall aus 2 Tln. Wismut, 1 Tl. Blei, 1 Tl. Zinn besteht. Die bei 70° schmelzende Woodsche Legierung enthält 7 bis 8 Tle. Wismut, 4 Tle. Blei, 2 Tle. Zinn, 1 bis 2 Tle. Cadmium. Die niedrigst schmelzende Kombination aus den letztgenannten Metallen, das Eutektikum, liegt nach Lipowitz bei 15 Tln. Wismut, 8 Tln. Blei, 4 Tln. Zinn, 4 Tln. Cadmium, der Schmelzpunkt bei 60°.

Diese schon in heißem Wasser schmelzenden Legierungen dienen für Sicherungen an elektrischen Leitungen, die höher schmelzenden Legierungen auch für Sicherheitsringe an Dampfkesseln.

Für Klischees verwendet man meist die bei 180° schmelzende Mischung aus 1 Tl. Wismut, 1 Tl. Blei und 1 Tl. Zinn, die infolge ihrer Ausdehnung beim Erstarren auch die feineren Konturen der Unterlage scharf wiedergibt.

An trockener Luft ist das Wismut beständig, an feuchter Luft wird es nur oberflächlich oxydiert. Beim starken Erhitzen an der Luft verbrennt das Wismut mit schwach bläulichweißer Flamme zu einem braungelben Rauch von Wismutoxyd. Salzsäure greift nicht an, Salpetersäure oder Chlor wirken lebhaft ein. Entsprechend seiner Stellung im System der Elemente erinnert dieses Verhalten des Wismuts an das Antimon.

Hierher gehört auch der von F. Paneth geführte Nachweis, daß eine Wismut-Magnesiumlegierung mit Salzsäure im Marshschen Apparat neben Wasserstoff auch Wismutwasserstoff entwickelt. Allerdings wurde hierbei nur etwa der hunderttausendste Teil des Wismuts vergast, aber es konnte doch ein charakteristischer Wismutspiegel erhalten werden.

Ganz besonders geeignet für die Erkennung solcher geringer Mengen Wismut erwies sich die Leuchtreaktion von Donau. Dieser fand, daß CaO durch Spuren von Wismut befähigt wird, am Rand einer Wasserstoffflamme mit cyanblauem Licht aufzuleuchten. Hält man ein Stückchen CaCO_3 an einer Platinschlinge in die Flamme des nach vorstehendem Versuch entwickelten wismutwasserstoffhaltigen Gases, so tritt dieses cyanblaue Leuchten auf. Antimon erzeugt unter denselben Bedingungen eine himmelblaue Lumineszenz.

Wismutoxyd, Bi_2O_3 , kommt als Wismutocker in der Natur vor und wird durch Verbrennen von Wismut an der Luft oder durch Glühen des basischen Nitrats hergestellt. Es schmilzt bei hoher Temperatur und greift ähnlich wie das Bleioxyd Schmelztiegel und andere Silikate stark an. Kohle oder Wasserstoff reduzieren bei beginnender Glut zum Metall. Mit dem Sulfid erfolgt schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur ein dem Bleigewinnungsprozeß ähnlicher Umsatz nach $2\text{Bi}_2\text{O}_3 + \text{Bi}_2\text{S}_3 = 6\text{Bi} + 3\text{SO}_2$ (W. R. Schoeller).

Wismuthydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, wird aus Wismutsalzen durch Ammoniak oder Alkalien als weißer Niederschlag gefällt, der sich vom Bleihydroxyd dadurch unterscheidet, daß er in überschüssiger Alkalilauge kaum löslich ist. Bei 100° hinterbleibt das wasserärmere Hydroxyd BiOOH . In alkalischer Suspension wird das Hydroxyd beim Erwärmen mit Glycerin und Zucker zu dunklem Metall reduziert. Alkalische Zinnoxidullösung färbt das Hydroxyd tiefschwarz, wobei feinst verteiltes Wismut entsteht, das in Gegenwart von weinsauren Salzen in brauner, kolloider Lösung auftritt (Vanino). Nach W. Herz soll unter ähnlichen Bedingungen ein schwarzes Wismutoxydul BiO darstellbar sein.

Wismutnitrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 5\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus der eingengten Lösung von Wismut in warmer 20proz. Salpetersäure in großen, farblosen, triklinen Prismen, die sich in stark salpetersaurem Wasser leicht auflösen, durch reines Wasser aber in das schwer lösliche, glanzend weiße Flitter bildende basische Nitrat, OBiNO_3 , zersetzt werden. Unter den Namen *Magisterium Bismuti*, *Bismutum subnitricum* dient dieses Präparat seit langer Zeit als gelindes Darmdesinfiziens, sowie in der Wund- und Hautbehandlung. Für letzteren Zweck hat sich neuerdings das basisch gallussaure Wismut, *Bismutum subgallicum*, unter dem Namen *Dermatol* gut eingeführt. Neuerdings werden Wismutverbindungen als Antisiphilitika gebraucht.

Im Vergleich zu den Arsen- oder Antimonverbindungen erscheint das chemisch hiermit verwandte Wismut ungefährlich. Jedenfalls können Wismutpräparate in Mengen von mehreren Grammten ohne Schaden vertragen werden.

Wismuttrichlorid, BiCl_3 , am besten aus dem Metall im Chlorstrom dargestellt, ist eine weiße kristalline Masse vom Schmelzp. 224° und dem Siedep. 447° , die mit wenig Wasser ein kristallisiertes Hydrat, $\text{BiCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bildet, das man auch aus den salzsauren Lösungen von Wismutoxyd oder von Wismut in Königswasser beim Abdampfen erhält. Viel Wasser hydrolysiert zu dem weißen, kristallinen Wismutoxychlorid, BiOCl , das wegen seiner äußerst geringen Löslichkeit zur Trennung des Wismuts vom Kupfer und Quecksilber dient.

Wismutjodid, BiJ_3 , sublimiert aus einem Gemisch von Wismutpulver und Jod beim Erhitzen im trockenen Kohlendioxidstrom als metallglänzende, jodähnliche Blätter. Nach Birckenbach erhält man aus der mit Jod gesättigten, salzsauren Lösung von Zinnchlorür und Wismutoxyd metallisch glänzende, schwarzgrau gefärbte, hexagonal rhomboedrische Kristalle von BiJ_3 . Durch Hydrolyse entsteht das ziegelrote Oxyjodid, BiOJ , das sich zum qualitativen Nachweis von Wismut eignet. Hierfür gibt man zu der möglichst schwach salpetersauren, verdünnten Wismutnitratlösung allmählich eine 1 proz. Jodkaliumlösung, worauf ein anfangs brauner, dann gelber und zuletzt ziegelroter Niederschlag entsteht.

In Form von Doppelsalzen mit BaJ_2 oder NH_4J dient BiJ_3 als wertvolles Mittel, um organische Basen aus pflanzlichen oder tierischen Flüssigkeiten zu fällen.

Wismutsulfid, Schwefelwismut, Bi_2S_3 , kommt als Wismutglanz in stablgrauen, glänzenden Prismen vor, läßt sich aus Wismut durch Zusammenschmelzen mit Schwefel oder durch Füllen mäßig saurer Wismutsalzlösungen durch Schwefelwasserstoff darstellen. Beim Zusammenschmelzen mit Schwefelalkalien entstehen lebhaft metallisch glänzende Sulfosalze, wie BiS_2K und BiS_2Na .

Durch die Bildung eines in verdünnten Säuren fast unlöslichen Oxalats und mehr noch durch die Isomorphie des Nitrats mit den Nitraten der seltenen Erden (siehe dort die darauf beruhende Trennungsmethode) zeigt das Wismut eine zwar auffallende, aber doch nur oberflächliche Ähnlichkeit mit diesen gleichfalls dreiwertigen Elementen. Nach seinen Eigenschaften als Metall, Oxyd, Chlorid (Hydrolysierbarkeit), Sulfid schließt es sich, dem periodischen System entsprechend, an das Antimon an. Während aber dieses eine beständige fünfwertige Oxydationsstufe bildet, gelingt es nur schwierig, das Wismutoxyd höher zu oxydieren, zum Wismutdioxyd, BiO_2 , und zur Wismutsäure, BiO_3H .

Wismutdioxyd, $\text{BiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht aus chlorhaltigen Wismutlösungen beim Füllen mit Kalilauge, wie auch bei der Elektrolyse von Wismutnitratlösungen als schokoladebraunes Pulver. Wahrscheinlich ist die analytische Formel zu verdoppeln und auf ein Salz der Wismutsäure mit dem Wismutoxyd zurückzuführen: $\text{OBi} - \text{OBiO}_2$.

Wismutsäure, BiO_3H , wird beim Einleiten eines schnellen Chlorstromes in eine warme Suspension von Wismuthydroxyd in konzentrierter Kalilauge zunächst als purpurfarbenes Kaliumsalz und weiterhin durch Waschen mit Salpetersäure als freie Säure von schön roter Farbe erhalten; sie spaltet schon bei gelindem Erwärmen Sauerstoff ab und hinterläßt Bi_2O_3 . Da O. Ruff aus der Säure mittels Flußsäure und Kaliumfluorid das kristallisierte, farblose Doppelfluorid $\text{BiOF}_3 \cdot \text{KF}$ gewinnen konnte, steht die Fünfwertigkeit des Wismuts in dieser Oxydationsstufe fest. Die Fluoridlösung oxydiert Salzsäure zu Chlor, Mangansalze zu Übermangansäure und gibt mit überschüssiger, kalter, verdünnter Natronlauge fast reines Natriumwismutat.

V. Gruppe:

Metalle der Erdsäuren.

In der fünften Gruppe des periodischen Systems stehen als höhere Homologe von Stickstoff und Phosphor parallel mit Arsen, Antimon und Wismut die metallischen Elemente Vanadin, Niob und Tantal.

Vanadium, V,

Atomgewicht 51,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2, 3, 4, 5,

Schmelzpunkt 1715° , spezifisches Gewicht bei $18,7^{\circ}$ = 5,888.

Vorkommen. Das Vanadin ist weit verbreitet, findet sich aber meist nur in geringen Mengen als Begleiter von Eisenerzen, zumal den Bohnerzen, sowie in Tonen, Basalten, Trapp und in vielen Ackerboden. Die Asche der Zuckerrube, des Weinstockes, der Buche und der Eiche enthält Spuren von Vanadin, das hieraus in die früheren Sorten der Pottasche gelangte. Entdeckt wurde das Vanadin im Jahre 1830 von Sefstrom in dem aus Taberger Erzen dargestellten Eisen. Der Name stammt von Vanadis, einem Beinamen der Göttin Freya.

Als Mineralien sind zu nennen: der Mottramit (Blei-Kupfervanadinat), Vanadinit (chlorhaltiges Bleivanadinat), Roscoelit (vanadinhaltiges Kalium-Aluminiumsilikat). Besonders aus dem Roscoelit wird neuerdings in Kalifornien Vanadin für die Stahlindustrie gewonnen, da durch diesen Zusatz die Härte und Leistungsfähigkeit von Werkzeugstahl erhöht wird.

Als Zusatz zu Schutzgläsern dienen Vanadinoxide, weil sie das ultraviolette Licht vollständig absorbieren (Miethe).

Die Darstellung des Metalles bot früher außerordentliche Schwierigkeiten, weil die meisten Reduktionsmittel nur bis zu dem metallisch aussehenden Oxydul VO führen.

Nach dem bei Aluminium unter Thermit angegebenen Verfahren stellte W. Prandtl kompaktes, etwa 95 proz Vanadin dar von kristallinem Bruch und stahlgrauer Farbe, das Quarz ritzt, sich mit dem Hammer nur schwierig zerschlagen läßt und an der Luft wochenlang blank bleibt.

O Ruff erhielt aus dem Oxyd V_2O_5 mit der berechneten Menge Aluminium im elektrischen Vakuumofen das harte, eisenähnliche Metall. Im Kohletiegel bei 2800° entsteht das silberweiße Carbide VC vom Schmelzp. 2750° . Stickstoff verbindet sich mit dem Metalle zu Nitriden, die durch Ätzkalkalien in Vanadinsäure und Ammoniak gespalten werden.

Verbindungen.

Das beständigste Oxyd V_2O_5 läßt formell die Zugehörigkeit des Vanadins zur Phosphor-Arsengruppe erkennen. Es bildet ein braunrotes, unzersetzt schmelzbares, in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalichloriden flüchtiges Kristallpulver und entsteht als beständigstes Oxyd beim Glühen der anderen Oxyde an der Luft.

Von den Salzen ist wichtig das in Wasser schwer lösliche, in gesättigter Salmiaklösung unlösliche Ammoniummetavanadinat, VO_3NH_4 .

Auch das zugehörige Mercurosalz ist in Wasser sowie in stark verdünnter Salpetersäure unlöslich und eignet sich zur quantitativen Fällung der Vanadinsäure. Beim Glühen an der Luft hinterlassen beide Salze das Pentoxyd. Auch Ortho- und Pyrovanadinate sind bekannt, aber weniger beständig als die metavanadinsäuren Salze.

Die Schmelze von saurem Natrium- oder Kaliumvanadinat zeigt wie das metallische Silber die Eigentümlichkeit, beim Erkalten zu „spratzen“, d. h. es wird heftig Sauerstoff ausgestoßen. Nach W. Prandtl beruht dieser Vorgang darauf, daß die Verbindungen $5 V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot Na_2O$ oder $8 V_2O_5 \cdot V_2O_4 \cdot K_2O$, beides grauschwarze, graphitähnliche Körper, an der Luft bei dunkler Rotglut unter Aufnahme von so viel Sauerstoff schmelzen, daß alles V_2O_4 zu V_2O_5 oxydiert wird unter Bildung saurer Vanadate. Bei niedriger Temperatur kristallisieren sie aus der Schmelze unter freiwilliger Reduktion in ihrer ursprünglichen Form und geben den aufgenommenen Sauerstoff wieder ab. Auch Silbervanadat zeigt dieses merkwürdige Verhalten.

Säuert man die farblosen Lösungen von Ortho-, Pyro- oder Metavanadaten mit schwachen Säuren an, so erhält man die gelb bis gelbrot gefärbten Hexavanadate, $Na_3HV_6O_{17}$, $Na_2H_2V_6O_{17}$ usw., die mit seleniger Säure, Zinnsäure, Kieselsäure sehr mannigfaltige komplexe Salze geben. Durch Kochen von Vanadinpentoxyd mit absolutem Alkohol wurde der hellgelbe Ester $VO_4(C_2H_5)_3$ dargestellt, weiterhin auch der Trivanadinsäureester, $V_3O_9(C_2H_5)_3$, und der Hexavanadinsäureester, $V_6O_{17}(C_2H_5)_4$ (W. Prandtl).

Mit Tannin geben die wasserlöslichen Vanadate nach einiger Zeit eine grünschwarze Tinte, mit Wasserstoffperoxyd in verdünnt schwefelsaurer Lösung eine rote Pervanadinsäure, VO_4H . Reduziert man die salzsaure Lösung von Vanadinsäure mit Zink, so färbt sie sich zunächst blau, dann grün und schließlich lavendelgrauviolett, wobei Salze des vierwertigen, des dreiwertigen und des zweiwertigen Vanadins entstehen. An der Luft oxydieren sich diese niederen Oxydationsstufen wieder zum fünfwertigen Vanadin. Dieser leichte Wechsel des Oxydationsgrades bedingt die hervorragende Fähigkeit der Vanadinsalze, auf oxydierbare Objekte Sauerstoff zu übertragen. So dient ein Zusatz von 1 Tl. Ammoniumvanadat zu 10 000 Tln. Anilinchlorhydrat und Kaliumchlorat in der Anilinschwarzfärberei.

Glüht man Vanadinpentoxyd im Wasserstoffstrom bei 1700° , so hinterbleibt nicht das Metall, sondern das metallähnliche Oxydul VO . Schmelzen im Kohletiegel oder mit KCN bei 1750° führt nur bis zu V_2O_3 (glänzend schwarze Kristalle).

Die wasserfreien Chloride des Vanadins sind intensiv gefärbt: VCl_2 , apfelgrüne, glimmerglänzende, hexagonale Tafeln, in Wasser mit grauvioletter Farbe löslich; VCl_3 , glänzende, pfirsichblütenrote, dem Chromchlorid ähnliche Tafeln, die sich in verdünnter Salzsäure mit grüner Farbe lösen; VCl_4 , dunkelbraunrote Flüssigkeit vom Siedep. 154° , gibt eine blaue, wässrige Lösung.

Das Vanadinoxyltrichlorid, $VOCl_3$, entsteht aus den niederen Oxyden durch Erhitzen im Chlorstrom wie auch aus dem Pentoxyd mit Chlor unter Sauerstoffentwicklung als hellgelbe Flüssigkeit vom Siedep. 127° und der Dichte $d_4^{17.5} = 1,836$. Die Dampfdichte entspricht der Formel $VOCl_3$ und bestätigt somit die Annahme der Fünfwertigkeit des Vanadins in dieser der Säure entsprechenden Oxydationsstufe (W. Prandtl).

Von den Fluoriden stellte O. Ruff dar: VF_3 , gelbgrün; VF_4 , braungelb; VOF_3 , hellgelbliche Krusten, die schon bei 130° sublimieren; VF_5 , rein weiß, löst sich in Wasser mit rotgelber Farbe auf.

Von den Salzen der niederen Oxydationsstufen des Vanadins sind wegen ihrer Analogie zu den Eisensalzen interessant das rotviolette, mit Eisenvitriol isomorphe $VSO_4 \cdot 7 H_2O$, durch elektrolytische Reduktion an einer Queck-

silberkathode in CO_2 -Atmosphäre darstellbar; das braungelbe, dem gelben Blutlaugensalz entsprechende $[\text{V}(\text{CN})_6]\text{K}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sowie die violetten Alaune, z. B. $\text{V}(\text{SO}_4)_2\text{K} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, die man aus schwefelsaurer Vanadinsäurelösung an einer Bleikathode erhält (Piccini). An der Luft oxydieren sich diese Verbindungen sehr schnell, und sie wirken als starke Reduktionsmittel, so daß man durch Vanadin(8)-Sulfat Kupfer aus CuSO_4 -Lösung abscheiden kann.

Niobium, Nb,

Atomgewicht 93,5 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 5 und vielleicht auch 3,

Schmelzpunkt 1950° , spezifisches Gewicht 12,7, spezifische Wärme 0,071,

findet sich als Niobsäure neben Tantsäure in mehreren der bei den seltenen Erden erwähnten Mineralien. Als Ausgangsmaterial dient der Niobit (Columbit), $[(\text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3]_2(\text{Fe}, \text{Mn})$, der ziemlich verbreitet im Granit vorkommt (Bohmerwald, Ural, Sudnordwegen, Finnland, Grönland).

Darstellung.

Durch Aufschließen von Niobit mit Kaliumbisulfat und Auskochen der Schmelze mit Wasser hinterbleibt das Sauregemisch, das man am besten durch Überführung in Kaliumdoppelfluorid und fraktionierte Kristallisation reinigt. Während nämlich Kaliumfluorantantalat, TaF_7K_2 , in schwach flußsäurehaltigem Wasser bei 15° sich nur 1:200 löst, ist das Nioboxyfluorkalium, $\text{NbOF}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (perlmutterglänzende Blättchen), schon in 12 Tln. Wasser löslich. Auch das aus stark flußsauren Lösungen entstehende normale Niobkaliumfluorid, NbF_7K_2 , ist bedeutend leichter löslich als die Tantalverbindung.

Durch Abrauchen der Doppelfluoride mit Schwefelsäure und Auskochen mit Wasser gewinnt man die reinen Erdsäuren.

Um die Säure bzw. das Anhydrid Nb_2O_5 zum Metall zu reduzieren, preßt man sie mit Paraffin zu Stäbchen und glüht diese bei 1700° in Kohlepulver, wobei fest gesinterte Stücke des Tetroxyds entstehen, die im Vakuum, durch Wechselstrom auf helle Glut gebracht, das Metall hinterlassen. Auch kann man mittels Aluminium zunächst ein Metall mit ungefähr 3 Proz. Aluminium darstellen und dieses im Vakuumofen durch elektrische Heizung so hoch erhitzen, daß das Aluminium verdampft. Aus dem Fluorkaliumdoppelsalz erhält man beim Glühen mit Natrium dunkelfarbiges, pulveriges Metall, das im Vakuumofen umgeschmolzen wird.

Das metallische Niob ist glänzend hellgrau, löst sich in Säuren, auch in Königswasser nicht auf. An Härte gleicht es dem Schmiedeeisen, läßt sich aber gut walzen und schweißen.

Beim Glühen im Wasserstoffstrom entsteht der leicht entzündliche, aber nicht flüchtige Niobwasserstoff, NbH , mit Chlor entsteht das Penta-chlorid, NbCl_5 , gelbe Nadeln vom Schmelzp. 194° und Siedep. $240,5^\circ$. Das Pentafluorid, NbF_5 , bildet farblose Prismen vom Schmelzp. $75,5^\circ$ und dem Siedep. 218° .

Beim Schmelzen mit Soda und Auslaugen mit kaltem Wasser hinterbleibt zunächst das in 200 Tln. Wasser bei 14° lösliche Metaniobat, $\text{NbO}_3\text{Na} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Aus der wässrigen Lösung der Schmelze mit Kaliumcarbonat kristallisiert das Kaliumhexaniobat, $\text{Nb}_6\text{O}_{19}\text{K}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Aus den Lösungen dieser Salze fällt verdünnte Schwefelsäure oder auch schweflige Säure die Niobsäure als Gel, das in Lauge, nicht aber in Ammoniak löslich ist.

Starkes Glühen im Wasserstoffstrom führt das Niobpentoxyd in das dunkle Tetroxyd, Nb_2O_4 , über, schmelzendes Magnesium reduziert bis zum Trioxyd, Nb_2O_3 . Auch in saurer Lösung durch Zink oder in der Phosphorsalzperle bei reduzierender Flamme erfolgt Reduktion zu braunvioletter niederen Oxyd.

Der Name Niob wurde von Heinrich Rose (1844) wegen der Verwandtschaft mit dem Tantal aufgebracht, obwohl das von Hatchett (1801) entdeckte „Columbium“ mindestens teilweise aus Niob bestand.

Tantal, Ta,

Atomgewicht 181,5 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 5,

Schmelzpunkt 2850° , spezifisches Gewicht 16,6, spezifische Wärme 0,0365,

findet sich in dem mit Columbit nahe verwandten Tantalit $[(\text{Ta}, \text{Nb})\text{O}_3]_2(\text{Fe}, \text{Mn})$ in Finnland, Maine, Green-Bushes (Australien).

Die Verarbeitung auf das freie Metall ist dieselbe wie beim Niob. Am besten eignet sich hierfür die Reduktion von TaF_7K_2 mit Natrium und das Umschmelzen des so gewonnenen, dunkelgrauen Pulvers im elektrischen Vakuumofen. Vom Niob unterscheidet sich das Tantal durch seine größere Duktilität und den viel höheren Schmelzpunkt. Man hat deswegen um das Jahr 1910 größere Mengen Tantal dargestellt und als Glühdraht in den Tantalampen verwendet. Da die elektrische Leitfähigkeit ziemlich beträchtlich ist, mußte der Faden sehr lang und dünn ausgezogen sein. In neuester Zeit ist das Tantal durch das Wolfram aus diesem Gebiete verdrängt worden: doch könnte die Elastizität von Tantalblech, die stahlähnliche Festigkeit und die Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und Säuren, mit alleiniger Ausnahme von Flußsäure, dem Tantal eine ähnliche Verwendbarkeit verschaffen, wie sie heute das Platin besitzt (Siemens und Halske).

Nach O. Brunck ist das Tantal als Kathodenmaterial sogar dem Platin mehrfach überlegen, weil es weder mit Zink noch mit Cadmium sich legiert und gegen starkes Königswasser vollkommen beständig ist. Als Anode bedeckt sich das Tantal mit dunkelblauem Oxyd, Ta_2O_4 , das den Strom nicht durchläßt; doch kann man diesem Mißstand durch einen dünnen Platinüberzug abhelfen.

An der Luft erhitzt, färbt sich das Metall bei 400° blau, bei 600° grauschwarz und verbrennt schließlich mit heller Lichtentwicklung zu weißem Ta_2O_5 .

Von den Verbindungen des Tantals gilt im wesentlichen das beim Niob Mitgeteilte; doch ist das spezifische Gewicht der Tantalate beträchtlich höher als das der Niobate und beträgt für reinen Tantalit 8, für Niobit nur 5,4, so daß man hieraus den technisch wertvollen Tantalgehalt dieser in allen Mischungsverhältnissen vorkommenden Mineralien direkt ermitteln kann.

Kaliumtantalat, $\text{Ta}_5\text{O}_{19}\text{K}_8 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$, ist in Wasser ziemlich leicht löslich, das Natriumsalz, $\text{Ta}_6\text{O}_{19}\text{Na}_8 \cdot 25\text{H}_2\text{O}$, hinterbleibt dagegen beim Auslaugen einer Schmelze von Tantalpentoxyd, Ta_2O_5 , mit Ätznatron oder Soda als schwer löslicher Rückstand: 1 Tl. löst sich in 493 Tln. Wasser bei 15° , in 162 Tln. Wasser bei 100° ; in verdünnter Natronlauge oder Sodalösung ist das Salz unlöslich. Hierauf gründet sich eine Methode zur präparativen Trennung von Niob und Tantal. Man schmilzt hierfür mit Soda, laugt mit Wasser aus und sättigt die Auszüge mit Kohlendioxyd, wodurch die geringen, als Kolloid in Lösung gegangenen Tantalsäuremengen ausgeflockt werden, während das Niobat gelöst bleibt und erst durch Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als Niobsäure gefällt wird.

Das zum Unterschied von Nioboxyfluoridfluorkalium, $\text{NbOF}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, schwer lösliche Kaliumfluorantantalat, TaF_7K_2 , ist bei Glühhitze merklich flüchtig, wird aber beim Abrauchen mit Schwefelsäure ohne Verlust in das Pentoxyd, Ta_2O_5 , übergeführt.

Tantalpentachlorid, TaCl_5 , erhält man aus dem Metall im Chlorstrom oder durch Erhitzen von Tantalpentoxyd im Kohlenstofftetrachloriddampf bzw. in einem mit Chlorschwefel beladenen Chlorstrom als gelbe, kristalline Masse vom Schmelzp. 211° und dem Siedep. 242° . Erhitzt man TaCl_5 mit Aluminium unter Luftabschluß, so geht die Reduktion über TaCl_4 , TaCl_3 zum TaCl_2 . Das TaCl_3 löst sich in Wasser mit grüner Farbe, TaCl_5 bleibt als schwarzgrüner Rückstand ungelöst, während TaCl_5 zur Tantalsaure hydrolysiert wird (O. Ruff).

Tantalpentafluorid, TaF_5 , von Ruff aus dem Metall und Fluor dargestellt, bildet farblose Prismen vom Schmelzp. 97° und dem Siedep. 229° .

Die seltsame Benennung Tantal hat der Entdecker Ekeberg (1802) gewählt, „teils um dem Gebrauch zu folgen, der die mythologischen Benennungen billigt, teils um auf die Unfähigkeit des Elementes, mitten in einem Überschuß von Säure etwas davon an sich zu reißen und sich damit zu sättigen, eine Anspielung zu machen“.

Das Tantal bietet übrigens ein lehrreiches Beispiel dafür, wie ein längere Zeit fast unbeachtetes Element zu unerwartet großer technischer Bedeutung gelangen kann.

VI Gruppe:

Säuren bildende Metalle aus der sechsten Gruppe des periodischen Systems.

Hierher gehören die Schwermetalle Chrom, Molybden, Wolfram und Uran, deren niedere Oxydationsstufen Basennatur zeigen, während das höhere Oxyd, MeO_3 , als Saureanhydrid wirkt und Salze liefert, die besonders beim Chrom mehrfache Übereinstimmung mit den Sulfaten zeigen. Doch herrscht die Neigung zur Bildung von Pyrosäuren und komplexen Säuren, zumal bei Molybden und Wolfram, entschieden vor. Das Uran äußert im Trioxyd, UO_3 , sowohl sauren als auch basischen Charakter.

Chrom, Cr,

Atomgewicht 52,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2, 3, 6 und 7,

Schmelzpunkt gegen 1550° , spezifisches Gewicht 6,7.

Vorkommen. Abgesehen von Chromgranat, Chromturmalin, Rotbleierz findet sich das Chrom in einigen Mineralien der Spinellgruppe, wie im Chromspinell, und namentlich im Chromeisenerz, Chromit, $[(\text{Cr}, \text{Fe})\text{O}_2]_2(\text{Fe}, \text{Cr})$. Dieser letztere ist das Ausgangsmaterial für alle Chromverbindungen. Er bildet unregelmäßig gestaltete, zuweilen linsenförmige Ausscheidungen in Oligitgesteinen oder den aus ihnen hervorgegangenen Serpentin. Durch vollkommene Zerstörung des Muttergesteins entstehen die aus angereichertem Chromeisenerz bestehenden

Chromseifenlager. Solche werden ausgebeutet in der Türkei, in Griechenland, Bosnien und der Herzegowina, am Ural, in Kleinasien, in Norwegen, Neuseeland, Neusüdwaies, Neukaledonien, Rhodesien und in den Vereinigten Staaten von Nordamerika. Die größten Mengen, nämlich je fast 40000 t Chromeisenstein, lieferten 1910 Neukaledonien und Rhodesien, während aus Griechenland gegen 10000 t stammten.

Verwendung. Neuerdings wird viel Chromeisenstein mit Kohle im elektrischen Ofen zu Ferrochrom mit 60 Proz. Chrom reduziert, das, durch Umschmelzen auf Unterlagen aus Calciumchromit von seinem Kohlenstoffgehalt befreit, zur Herstellung von Chromstahl dient, der härter und zäher als gewöhnlicher Stahl ist.

Zur Herstellung chemischer Präparate wird das Chromerz durch Glühen mit Kalk an der Luft zu Calciumchromat oxydiert und dieses mit Pottasche oder Soda auf Alkalichromate weiter verarbeitet. Diese finden ausgedehnte Verwendung zur Bereitung der Chromfarben (der Name Chrom kommt vom griechischen Worte *χρῶμα* = Farbe her), außerdem für Chrombeizen in der Färberei und zum Gerben von Leder (Chromleder).

Die Gewinnung von metallischem Chrom gelingt nicht durch Reduktion des Oxyds mit Kohle, weil bei der hohen erforderlichen Temperatur vom Metall viel Kohle aufgenommen wird und Carbide wie Cr_7C_3 und Cr_3C_2 entstehen (O. Ruff). Bei der Elektrolyse von Chromchloridlösungen an Quecksilberkathoden entsteht ein weiches, glänzendes Chromamalgam, aus dem im Vakuum das Quecksilber abdestilliert wird, wobei das Metall hinterbleibt. Auch aus wässriger Lösung von Chromsalzen und Chromsäure kann man kathodisch blankes Chrom abscheiden.

Am schnellsten und vorteilhaftesten reduziert man Chromoxyd mit Aluminiumgriß nach dem Verfahren von Goldschmidt (s. bei Aluminium).

Chrom ist ein silberweißes, glänzendes, sehr hartes Metall, das Glas ritzt, an der Luft und auch unter Wasser sich nicht oxydiert. Gegen Salpetersäure und als Anode in verdünnter Schwefelsäure zeigt das Chrom ein sehr eigentümliches Verhalten. Es wird dadurch passiv, wahrscheinlich indem es sich mit einer Sauerstoffhaut bedeckt.

Stellt man zwei Stücke Chrommetall als Anode und Kathode in 10 proz. Schwefelsäure einander gegenüber, so löst sich an der Anode rotgelbe Chromsäure, an der Kathode unter Wasserstoffentwicklung grünes Chromisalz auf. Bringt man danach beide Stücke in verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure, so löst sich das kathodisch beeinflusste Chrom weiterhin unter Wasserstoffentwicklung zu Chromisalz, das anodisch behandelte dagegen bleibt indifferent wie ein Edelmetall. Berührt man aber das letztere unter der Flüssigkeit mit einem Zinkstab, so daß am Chrom Wasserstoff frei wird, so ist die Passivität beseitigt, und nunmehr löst sich auch dieses Stück in der verdünnten Säure. Umgekehrt wird das kathodisch aktivierte Chrom passiv, wenn man es als Anode einschaltet oder mit rauchender Salpetersäure kurze Zeit behandelt.

Öfters findet man, daß an ein und demselben Stück des Metalles aktive und passive Schichten abwechseln, so daß verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure rhythmisch, d. h. abwechselnd schneller und langsamer, mit öfters deutlichen Ruhepausen auflösen.

Verbindungen.

Das beständigste Oxyd ist das Chrom(3)-Oxyd, Chromioxyd, Cr_2O_3 , das beim Gluhen der höheren Sauerstoffverbindungen als grau-grüner, durch Wasserstoff nicht reduzierbarer Rückstand hinterbleibt, der in Wasser, Säuren und Alkalien nicht löslich ist, aber durch Abrauchen mit Schwefelsäure in Chromisulfat oder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter in lösliches Chromat übergeht. In grünen, stark glänzenden, hexagonalen Kristallen entsteht dieses Oxyd aus Kaliumdichromat durch Gluhen mit Natriumchlorid oder durch längeres Erhitzen im Wasserstoffstrom. Leitet man die Dämpfe von Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , durch ein glühendes Porzellanrohr, so scheidet sich an den Wänden ein dunkelgrünes, kristallisiertes Chromoxyd von magnetischen Eigenschaften ab, dessen Sauerstoffgehalt aber höher liegt, als der Formel Cr_2O_3 entspricht. Wahrscheinlich handelt es sich hier um ein kompliziertes Chromichromat. Chromoxyd schmilzt bei 1990° , lost sich aber leicht in Glasflüssen mit schon grüner Farbe auf. Auch der Smaragd und der Chromgranat sind durch Chromoxyd grün gefärbt. In strontiumhaltigen Glasern färbt Chromoxyd bläulich; kristallisierte, chromoxydhaltige Tonerde bildet den roten Rubin.

Ein Hydroxyd, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, fällt in sehr wasserreichem Zustande aus gelösten Chromoxydsalzen durch Ammoniak als bläulichgraugrüne Flocken aus, die sich, ähnlich wie das Aluminiumhydroxyd, in Alkalilaugen auflösen unter Bildung grüner Chromite, die in wässriger Lösung weitgehend hydrolysiert sind. Die im elektrischen Ofen dargestellten, fast schwarzen, sehr harten Chromite der Erdalkalien widerstehen metallischen Schmelzen sehr gut und dienen als Unterlagen für die Bearbeitung von geschmolzenem Chrommetall. Auch der eingangs als wichtigstes Chromerz besprochene Chromeisenstein ist ein Chromit vom Eisenoxydul.

Aus Kupferchromat erhielt Wöhler bei 900° das Cuprochromit, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{O}$, in stahlblauen, dreieckigen Blättchen, die unterhalb 870° Sauerstoff aufnehmen und das schwarze Cuprichromit, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{CuO}$, bilden. Beide Chromite sind in Salpetersäure unlöslich.

Als Guignets Grün oder Chromgrün dient in der Malerei ein wasserhaltiges Chromoxyd, $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, das man durch Schmelzen von Kaliumdichromat mit der dreifachen Menge kristallisierter Borsäure, $\text{B}(\text{OH})_3$, und Ausziehen mit Wasser darstellt.

Vom Chromoxyd leiten sich zahlreiche Salze mit Säuren ab, die manche Übereinstimmung mit den Salzen der Tonerde zeigen und Chromisalze genannt werden.

Der Chromalaun, $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{K} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert wie der Tonerdealaun in großen, regulären Oktaedern, ist aber violett gefärbt, und seine Lösungen zeigen je nach der Richtung der Lichtstrahlen von Violett nach Grün wechselnde Färbung. Er wird in großen Mengen aus den bei der Darstellung von Anthrachinon mittels Chromsäure-

Schwefelsäure abfallenden Mutterlaugen gewonnen und besitzt infolge von Beimengung organischer Stoffe meist einen unangenehmen Geruch. Neuerdings wird Chromalaun neben anderen löslichen Chromisalzen in der Gerberei viel gebraucht, um das bräunlicholivene Chromleder herzustellen.

Die meisten aus wässriger Lösung erhaltenen Chromisalze treten in verschiedenen Formen auf, je nach der besonderen Art, wie die Kristallisation erfolgt. In der Kälte entstehen graublaue, in der Hitze grüne Hydrate, die öfters vollkommen gleich zusammengesetzt sind, aber, abgesehen von der Farbe, sich durch verschiedene Reaktionsfähigkeit voneinander unterscheiden.

Das schönste Beispiel dieser Hydratisomerie findet sich beim Chromichlorid, das drei verschiedene Hydrate von der Formel $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ bildet, nämlich ein graublaues, welches blauviolette Lösungen gibt, und zwei grüne, die sich in Wasser mit grüner Farbe auflösen.

Nach den bahnbrechenden Untersuchungen von A. Werner¹⁾ über Hydrate und Ammine beruht die Bildung der Hydrate und der Metallammoniaksalze (Ammine) auf der Fähigkeit der Moleküle H_2O bzw. NH_3 , sich mit dem Metallatom zu Komplexen, d. h. zu hydratisierten oder mit Ammoniak beladenen Gebilden zu vereinigen, die ihrerseits Säurereste binden können (siehe bei Zink- und Kupfersalzen sowie in dem Kapitel über neuere anorganisch-chemische Strukturlehre).

In der wässrigen Lösung des graublauen Chlorids sind alle drei Chloratome als Ionen vorhanden, wie durch elektrische Leitfähigkeitsmessungen, kryoskopische Bestimmungen und durch das Verhalten gegen Silbernitrat (Fällbarkeit sämtlichen Chlors) nachgewiesen werden kann. Hierin gleicht nun dieses Hydrat dem Hexamminchromichlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, woraus folgt, daß die sechs Wassermoleküle im Hydrat eine ähnliche Rolle spielen wie die Ammoniakmoleküle des Ammins. Die Formel $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_3$ für das graublaue Chlorid drückt aus, daß die sechs Wassermoleküle mit dem Chromatom ein zusammenhängendes Ganzes, ein hydratisiertes Atom bilden, das als Komplex erhalten bleibt, auch wenn man die Chloratome durch andere Säurereste ersetzt. Diese sind nicht unmittelbar an das Chrom selbst gebunden, sondern mittelbar, indem das Wasser zwischen dem positiven Chloratom und den negativen Säureresten wie das Dielektrikum in einem Kondensator wirkt.

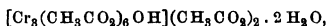
Wie weiter unten am wasserfreien Chromichlorid, CrCl_3 , gezeigt werden soll, sind die direkt an das Schwermetall gebundenen Chloratome nicht ionisierbar und nicht reaktionsfähig gegen Silbernitratlösung.

Von den beiden grünen Hydraten reagiert das eine mit zwei Chloratomen; denn aus der frisch bereiteten, salpetersäurehaltigen Lösung werden zwei Drittel des Gesamtchlors als Chlorsilber gefällt, und aus dem kristallisierten Salz kann ein H_2O ohne chemische Veränderung entfernt werden. Die Formel für dieses Hydrat ist demnach zu schreiben $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_6]\text{Cl}_2 + 1 \text{H}_2\text{O}$. Das andere grüne Hydrat enthält in Lösung nur eines von den drei Chloratomen in ionisiertem Zustande und zwei H_2O locker gebunden, woraus die Formel $[\text{Cr}(\text{OH}_2)_4]\text{Cl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ folgt.

Ähnliche Hydrate wie vom Chromchlorid kennt man auch vom Chromsulfat. Dazu kommt als neuer Typus noch ein grünes Chromsulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, das aus alkoholischer Lösung von Chromsulfat in grünen Blättchen kristallisiert und in wässriger Lösung keine Bariumsulfatfällung gibt, also die gesamte Schwefelsäure in komplexer Bindung (unmittelbar am Chrom) enthält.

¹⁾ A. Werner, Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie. 5. Auflage. Braunschweig, Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., 1923.

Noch viel komplizierteren Verhältnissen begegnet man bei den Salzen des Chromoxyds mit schwächeren organischen Säuren. Es gelingt unter keinen Umständen, ein normales Acetat oder Formiat darzustellen, sondern es entstehen immer komplexe Salze, wie z. B. das grüne Acetat



das sich von der Hexaacetatotrichrombase, $[\text{Cr}_3(\text{CH}_3\text{CO}_2)_6\text{OH}](\text{OH})_2$, ableitet, die auch mit anderen Säuren charakteristische Salze bildet (Weinland).

Die Bezeichnung Chromisulfat, Chromichlorid, Chromiacetat ist demnach nicht eindeutig wie bei den früher beschriebenen Salzen, indem, je nach dem Wassergehalt und den besonderen Bindungsverhältnissen, sehr verschiedene Formen auftreten können.

Behandelt man gefälltes Chromhydroxyd mit ammoniakalischen Lösungen von Ammoniumsalzen bei Zimmertemperatur, oder läßt man die Lösung von Chromchlorur in solcher Flüssigkeit sich an der Luft oxydieren, so entstehen die Chromamminsalze, die vom ammoniakreichsten Typus, dem Hexamminsalz, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, durch schrittweisen Ersatz von Ammoniakmolekülen gegen Wassermoleküle, wie $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{X}_3$, oder gegen Säurereste, wie $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$, sich in bunter Reihe ableiten. Auf die Bedeutung dieser Salze für die neuere anorganische Strukturlehre wird im Anschluß an die analogen Kobaltamine eingegangen werden.

Wasserfreies Chrom(3)-Chlorid, Chromichlorid, CrCl_3 , entsteht beim Glühen von Chromoxyd und Kohle im Chlorgas oder einfacher aus dem Metall und Chlor als glänzend pfirsichblutenrote Kristallblätter, die sich in Wasser zunächst nicht lösen und auch mit Silbernitrat nicht reagieren, auf Zusatz von Chromchlorur aber unter Wärmeentwicklung als Hydrat mit grüner Farbe in Lösung gehen.

Chromifluorid dient als Hydrat wie auch in Form seiner Doppelsalze wegen seiner weitgehenden Hydrolysierbarkeit für Chrombeizen in der Farberei. Das Chromhydroxyd vermag nämlich ähnliche, aber dunkler gefärbte Lacke mit sauren Farbstoffen zu bilden, wie das Aluminiumhydroxyd.

In den Chromisalzen wirkt das Chrom ähnlich wie das Aluminium als dreiwertiges Element. Durch Reduktion entstehen daraus die Chromosalze mit zweiwertigem Chrom.

Chrom(2)-Chlorid, Chromchlorur, CrCl_2 , wird durch Glühen von Chromichlorid im Wasserstoffstrom oder von metallischem Chrom in Chlorwasserstoffgas in Form von schwer flüchtigen, farblosen, glänzenden Nadeln erhalten, die sich in Wasser mit blauer Farbe auflösen. Diese Lösung stellt man einfacher dar durch Reduktion von stark salzsauren Chromichloridlösungen mittels Zinkgranalien unter Luftabschluß. Nach W. Traube gelingt auch die elektrolytische Reduktion an reinen Bleikathoden, und zwar am besten mit violetten Chromisalzlösungen.

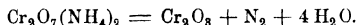
Gelöstes Chromchlorur absorbiert den Luftsauerstoff außerordentlich schnell und muß deshalb unter einer dünnen Schicht Ligroin aufbewahrt werden. Aber auch so sind diese Lösungen nicht lange haltbar, weil sie, besonders schnell in der Wärme, Wasser unter Wasserstoffentwicklung zersetzen und in Chromisalze übergehen. Salpeter, desgleichen Hydroxylamin, wird nach Zusatz von Alkali zu Ammoniak reduziert, Stickoxydul zu Stickstoff; Acetylen liefert mit den sauren Lösungen Äthylen, Maleinsäure und Fumarsäure geben Bernsteinsäure (W. Traube).

Verhältnismäßig beständig sind wegen ihrer Schwerlöslichkeit das rote Chromoacetat bzw. -formiat, $\text{Cr}(\text{CO}_2\text{H})_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$, sowie besonders das gleichfalls rote Chromomalonat, $\text{CrC}_3\text{O}_4\text{H}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$, aus denen man durch Salzsäure die blaue Chlorürlösung wieder erhält.

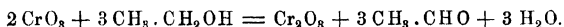
Durch Zusatz von starker Salzsäure kann man bei tiefen Temperaturen auch Hydrate des Chlorürs mit 4 und 6 Mol Wasser in blauen Kristallen abscheiden.

Die wichtigsten Chromverbindungen leiten sich vom sechswertigen Chrom ab.

Das Chrom(6)-Oxyd, Chromsäureanhydrid, fälschlich auch Chromsäure genannt, CrO_3 , wird aus den konzentrierten Lösungen der Alkalichromate mittels starker Schwefelsäure in Gestalt von karmoisinroten Prismen gefällt, die an feuchter Luft zu einer stark sauren Flüssigkeit (wahrscheinlich Pyrochromsäure, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{H}_2$, enthaltend) zerfließen. Oberhalb des Schmelzpunktes (198°) geht das Trioxyd teilweise flüchtig, die Hauptmasse zerfällt aber in Chromoxyd und Sauerstoff. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhitzt, liefert CrO_3 reinen Sauerstoff neben Chromisulfat. Die oxydierende Kraft ist sehr bedeutend, so daß beim Auftropfen von Alkohol oder Äther auf das Anhydrid Entzündung eintritt, desgleichen beim Darüberleiten von trockenem Ammoniakgas, wobei dieses zu Stickstoff verbrannt wird. Diese Reaktion läßt sich am besten so vorführen, daß man einen großen Kristall von Ammoniumdichromat mit der Bunsenflamme berührt. Unter Erglügen und hörbarem Rauschen schreitet die Zersetzung ohne weitere äußere Erhitzung durch die Masse fort, und der entwickelte Wasserdampf mit dem Stickstoff bläst graugrüne Flocken von Chromoxyd in die Luft nach dem Vorgang:



Verdünnter Alkohol wird in lebhafter Reaktion zum Aldehyd oxydiert:



In essigsaurer oder schwefelsaurer Lösung dient CrO_3 besonders zur Darstellung von Chinonen, unter denen das Anthrachinon wegen seiner Überführbarkeit in Alizarin große technische Bedeutung besitzt.

Auch die leuchtend gelbrote wässrige Lösung ist ein ausgezeichnetes Oxydationsmittel und wird unter Zusatz von Schwefelsäure zur Fällung der Zink-Kohle-Chromsäureelemente verwendet, weil sie den an der Kohle entwickelten Wasserstoff oxydiert und so die Polarisierung der Kohlelektrode verhindert.

Naszierender Wasserstoff reduziert die angesäuerten Lösungen zu Chromsalzen und weiterhin zu Chromosalzen.

Die Haut wird braun gefärbt unter Schrumpfung und späterer Erhärtung, worauf die Anwendung der Chromsäurelösungen in der Histologie zur Anfertigung von Dünnschnitten für die mikroskopische Untersuchung beruht.

Im Magen wirkt die Chromsäure wie auch ihre Salze als starkes Gift, doch warnt der stark saure, ätzende Geschmack vor unfreiwilliger Vergiftung. Bei der sehr ausgedehnten Verwendung von Chrompräparaten in der Technik muß man wissen, daß alle Chromverbindungen, wenn sie in Staubform in die

Nase gelangen, eine eigentümliche Zerstörung der Nasenscheidewand und weiterhin der tiefer liegenden Organe veranlassen. Hierfür genügt schon die dauernde Beschäftigung mit chromgebeizten Geweben, wie sie bei Näherinnen vorkommt.

Um für Oxydationszwecke aus den Chromisulfatlösungen die Chromsaure zu regenerieren, ist die Überführung in Chromate zu umständlich, und man ist deshalb allgemein zur elektrolytischen Oxydation übergegangen. Diese läßt sich veranschaulichen, indem man eine Lösung von 5 g Chromsulfat in 100 ccm Wasser, mit 12 g Schwefelsaure angesauert, in ein U-Rohr füllt und in den einen Schenkel einen Bleistab als Anode, in den anderen ein Platinblech als Kathode eintaucht. Mit 12 Volt Spannung läßt sich in ungefähr einer Stunde die Flüssigkeit an der Anode zu gelbroter Chromsaurelösung aufoxydieren.

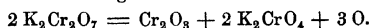
Die Salze der Chromsaure, die Chromate, gleichen nach der Formel den Sulfaten und sind auch vielfach mit diesen isomorph, wie das gelbe chromsaure Kalium, K_2CrO_4 , und das gelbe chromsaure Natrium, $Na_2CrO_4 + 10 H_2O$, dem rhombischen Kaliumsulfat, K_2SO_4 , und dem monoklinen Glaubersalz entsprechen. Auch sind Bleichromat (Chromgelb) und Bariumchromat wie die Sulfate dieser Metalle in Wasser unlöslich.

Die Darstellung der Chromate beruht, wie schon eingangs erwähnt wurde, auf der Oxydation von Chromoxyd bzw. Chromäisenstein beim Erhitzen an der Luft in Gegenwart alkalisch reagierender Stoffe, wie Soda oder Kalk. Zusatz von Salpeter oder Chlorat beschleunigt diesen Vorgang, kommt aber nur für analytische Zwecke in Betracht. Auch in wässriger Lösung kann man Chromoxyd zu Chromat oxydieren, wenn man den grünen Alkalichromiten Hypochlorite, Hypobromite, Wasserstoffperoxyd oder geschlammtes Bleidioxid zufügt. Beim Eindampfen von Chromisulfat mit Salpetersaure und Chlorat wird gleichfalls Chromsaure gebildet.

Während nun bei den sauren Sulfaten der Übergang in die Pyrosulfate nur in der Hitze und bei Wasserausschluß erfolgt, gehen die gelben Chromate beim Ansäuern der wässrigen Lösung ohne weiteres in Pyrochromate über.

Diese Pyrochromate, wie $K_2Cr_2O_7$, rotes chromsaures Kalium, und $Na_2Cr_2O_7 + 2 H_2O$, rotes chromsaures Natrium, werden vielfach auch Doppelchromate oder Dichromate genannt, weil sie im Verhältnis zum Alkali doppelt so viel Chromsaure enthalten als die normalen, gelben Chromate.

Das Kaliumdichromat, $K_2Cr_2O_7$, kristallisiert in großen, gelblich-roten, asymmetrischen, dicken Tafeln aus der warmgesättigten, angesauerten Lösung des normalen Chromats. Es schmilzt unterhalb Rotglut (bei etwa 400°) und zerfällt erst gegen 900° in kristallisiertes Chromoxyd, Sauerstoff und gelbes Chromat



Die gelbrote, wässrige Lösung reagiert sauer, schmeckt metallisch bitter und enthält im gesättigten Zustande auf 100 Tle. Wasser bei 10°

8,5, bei 20° 13, bei 40° 29, bei 100° 102 Tle. Salz gelöst. Aus angesäuerter Jodkaliumlösung macht 1 Mol Dichromat 6 At. Jod frei nach der Gleichung:

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{HJ} + 4 \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{J}_2 + 7 \text{H}_2\text{O},$$

worauf die Verwendung dieses Salzes als Urmaß in der Jodometrie beruht.

Natriumdichromat, $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 2 \text{H}_2\text{O}$, wird neuerdings dem Kaliumdichromat vorgezogen, weil es billiger und in Wasser leichter löslich ist. Zur Darstellung wird Chromeisenstein mit Kalk und etwas Soda in rotierenden, mit Generatorgas geheizten Öfen bei starkem Luftzutritt unterhalb der Sinterungstemperatur schwach geglüht. Das entstandene Calciumchromat schließt man mit heißer Sodalösung auf, dampft das Filtrat vom kohlen-sauren Kalk ein und säuert mit 70 proz. Schwefelsäure an, worauf wasserfreies Natriumsulfat ausfällt.

Aus der Mutterlauge kristallisiert schließlich das sehr leicht lösliche Natriumdichromat.

Dieses wirkt stark oxydierend und vermag z. B. Glycerin in Gegenwart von wenig Wasser (60 Tle. Natriumdichromat, 12 Tle. Glycerin, 4 Tle. Wasser) beim Verreiben zu entzünden, wobei sehr voluminöses Chromoxyd entsteht.

Mischungen von Dichromaten mit Leim finden wegen ihrer Lichtempfindlichkeit in der Photographie Anwendung. An den belichteten Stellen entstehen unter Reduktion der Chromsäure dunkle Verbindungen von Chromoxyd oder Chromichromat mit der Leimsubstanz, die in Wasser nicht löslich sind.

Wird z. B. eine Metallplatte mit dichromathaltigen Eiweiß- oder Leimschichten überzogen und nach der Belichtung unter einem photographischen Negativ mit Wasser behandelt, so werden die nicht belichteten Stellen aufgelöst und dort das Metall für eine Tiefätzung freigelegt (Autotypie). Auf diese Weise kann man auch auf Papier mittels der durch Belichtung unlöslich gewordenen Teile ein Pigmentbild erzeugen, das als Ersatz für Silberkopien dient.

Zur quantitativen Fällung von Chromsäure eignet sich das auf Zusatz von Mercuronitratlösung ausfallende, in stark verdünnter Salpetersäure nicht lösliche, schön rote Mercurochromat, Hg_2CrO_4 . Beim Glühen hinterbleibt das direkt wägbare Chromoxyd.

Beim Kochen mit wässriger Salzsäure werden die chromsauren Salze wie auch CrO_3 unter Chlorentwicklung zu Chromichloridlösungen reduziert. Erhitzt man aber das Kaliumdichromat nur kurze Zeit bis zur Auflösung mit starker Salzsäure und läßt dann erkalten, so erhält man das chlorchromsaure Kalium, ClCrO_3K , auch Péligots Salz genannt, in großen, gelbroten Säulen, die mit reinem Wasser in Dichromat und Kaliumchlorid zerfallen, aus salzsäurehaltigem Wasser aber umkristallisiert werden können. Beim Erhitzen entweichen unter teilweiser Reduktion der Chromsäure Chlor und Sauerstoff. Konzentrierte Schwefelsäure entwickelt Chromylchlorid.

Chromylchlorid, CrO_2Cl_2 , stellt man bequemer dar aus einer Schmelze von 10 Tln. Kaliumchromat mit 6 Tln. Natriumchlorid, indem man diese nach dem Erkalten zerkleinert und allmählich 20 Tle. konzentrierter Schwefelsäure zufließen läßt. Nach Beendigung der ziemlich lebhaften Reaktion destilliert man bei etwa 120° ab.

Das Chromylchlorid ist eine blutrote, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,915 bei 25°, dem Schmelzp. — 97° und dem Siedep. 118°, die auf Schwefel, Phosphor, Ammoniak, Alkohol usw. unter Entflammung einwirkt. Wird der Dampf, mit Wasserstoff gemischt, durch ein glühendes Rohr geleitet, so entsteht magnetisches Chromichromat. Geringe Mengen Chromylchlorid machen eine Wasserstoffflamme infolge der Ausscheidung von Chromoxyd leuchtend. Wasser spaltet in Salzsäure und Chromsäure.

Überchromsäuren. Während alkalische Chromatlösungen durch Wasserstoffperoxyd zu Chromaten oxydiert werden, wird in saurer Lösung Chromsäure vom Wasserstoffperoxyd unter Sauerstoffentwicklung zu Chromsalz reduziert. Zwischendurch tritt hierbei eine intensiv blaue Verbindung auf, die man in ätherischer Lösung längere Zeit beobachten kann. Hierzu überschichtet man eine mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Wasserstoffperoxydlösung mit Äther und gibt unter Umschütteln einen Tropfen Chromatlösung hinzu, worauf sich der Äther sofort intensiv blau färbt.

O. F. Wiede hat hieraus schöne, prachtvoll blaue Salze der Überchromsäure, CrO_5H , mit organischen Basen, wie Anilin, Pyridin, Chinolin, kristallisiert erhalten. Diese explodieren beim Erwärmen, bisweilen auch ohne erkennbare äußere Ursache sehr heftig und gehen in Berührung mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung bzw. teilweiser Oxydation des Amins bald in Chromhydroxyd und Chromat über.

Die Struktur läßt sich unter Annahme von siebenwertigem Chrom nach der Formel $\text{O}_5\equiv\text{CrO}\cdot\text{O}$ Me deuten.

Mit Ammoniak liefert die blaue, ätherische Überchromsäurelösung das braune, kristallisierte Ammin, $(\text{NH}_3)_3\text{CrO}_4$, von dem aus die Triamminchromsalze, $(\text{NH}_3)_3\text{CrX}_3$, zugänglich sind. Ähnlich aufgebaut ist das unter der Einwirkung von Cyankalium aus der Überchromsäure entstehende Salz $(\text{KCN})_3\text{CrO}_4$.

Einen anderen Typus von roten Perchromaten, CrO_5Me_3 , stellte E. Riesenfeld aus alkalischen Chromatlösungen mittels Hydroperoxyd dar. Namentlich das Kaliumsalz zeichnet sich durch gute Kristallisierbarkeit und Beständigkeit aus. Die Struktur ist durch die Formel $\text{O}_5\equiv\text{Cr}-(\text{O}_2\text{H})_3$ auszudrücken. Beim Ansäuern entsteht zuerst die blaue Säure von Wiede, weiterhin unter Sauerstoffentwicklung Chromsalz.

Molybdän, Mo,

Atomgewicht 96,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2, 3, 4, 5, 6 und 7,

Schmelzpunkt 2500°, Siedepunkt etwa 3600°, spezifisches Gewicht 10,2.

Vorkommen. Molybdansaures Blei, MoO_4Pb , auch Gelbbleierz oder Wulfenit genannt, findet sich meist in geringen Mengen auf Bleiglanzgangen in Karnten und an der Zugspitze. Wichtiger ist der Molybdanglanz, MoS_2 , der auf Zinnerzgangen und Wolframitlagerstätten vorkommt, z. B. im sächsischen Erzgebirge, auf der schwedischen Insel Ekholmen, in Norwegen, ferner auf Pegmatitgangen in Maine, Nevada, Oregon, in Südastralien bei Nord-Yelta, in Neusudwales und Queensland. Letzteres liefert jährlich gegen 100 t Molybdanglanz, Neusudwales 20 bis 40 t, Norwegen etwa 30 t.

Der Molybdanglanz bildet lebhaft bleigrau glänzende, biegsame Blätter, die so weich sind wie Graphit und gleich diesem abfärben. Deshalb wurde er früher mit Graphit verwechselt und wie dieser Wasser-

blei genannt. Hierher stammt auch der Name Molybdän nach dem griechischen Wort *μόλυβδος* für Blei. Noch im 16. Jahrhundert diente der Molybdänglanz zum Schreiben auf Papier. Bis vor kurzem wurde die größte Menge auf Ferromolybdän für die Erzeugung von Molybdänstahl verarbeitet. Außerdem ist das molybdänsaure Ammonium ein viel gebrauchtes Reagens auf Phosphorsäure und wird noch zum Blaufärben von Glasuren, von Leder und Gummi verwendet.

Gewinnung.

Das Metall läßt sich aus Molybdänglanz durch Zusammenschmelzen mit Kalk und Flußpat im elektrischen Ofen darstellen, wobei der Schwefel in Schwefelcalcium und Schwefeldioxyd übergeht (Muthmann und Weiss). Auch die Reduktion des Dioxyds mit Kohle oder des Chlorids im Wasserstoffstrom führt bei sehr hohen Temperaturen zum metallischen Molybdän. Dieses zeigt auf frischer Bruchfläche weißen Metallglanz, ist spröde und sehr schwer schmelzbar, verbrennt im Sauerstoffstrom bei Rotglut und wird von oxydierenden Säuren oder Schmelzen lebhaft angegriffen.

Verbindungen.

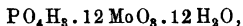
Das Molybdän(6)-Oxyd, Molybdänsäureanhydrid, MoO_3 , entsteht aus Molybdänglanz beim Rösten an der Luft oder beim Abdampfen mit Salpetersäure wie auch aus dem Ammoniummolybdat durch Erhitzen unter Luftzutritt als farblose, blätterig kristalline Masse, die bei Rotglut schmilzt und als weißer Rauch verdampft.

In Wasser löst es sich kaum auf, wohl aber in Säuren und Alkalien.

Als Hydrate sind von G. F. Hüttig nachgewiesen worden $\text{MoO}_3 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$ und $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Die Salze leiten sich von einer normalen, der Schwefelsäure und Chromsäure entsprechenden Säure MoO_4H_2 ab, gehen aber in neutraler oder schwach saurer Lösung in sehr komplizierte Polymolybdate über. So ist z. B. das beim Einengen der ammoniakalischen Lösung auskristallisierende, käufliche Ammoniummolybdat nach der Formel $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ zusammengesetzt. Nur aus dauernd stark alkalischen Lösungen kristallisieren die einfachen, normalen Molybdate.

Entsprechend der Neigung zur Bildung von Polymolybdänsäuren entstehen auch mit anderen Säuren komplexe Verbindungen. Unter diesen ist wichtig die Phosphormolybdänsäure,



weil ihr Ammoniumsalz, $\text{PO}_4(\text{NH}_4)_3 \cdot 12 \text{MoO}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, aus verdünnt salpetersaurer Lösung von Ammoniummolybdat und einem beliebigen Phosphat als schön gelber, kristalliner Niederschlag ausfällt und sich somit zum Nachweis und zur qualitativen Bestimmung der Phosphorsäure sehr gut eignet, vorausgesetzt, daß die salpetersaure Molybdatlösung im Überschuß zugegen ist, da sich sonst leichter lösliche, molybdänärmere Säuren bzw. Salze bilden. Ganz ähnlich der Phosphorsäure verhält sich hier die Arsensäure.

Zum Verstandnis der komplizierten Molybdansäuren, wie auch der später folgenden Wolframsäuren muß hier ein besonderer Abschnitt über die komplexen Säuren eingeschaltet werden.

Komplexe Säuren. Schon die Chromsäure neigt zur Bildung hoher molekularer Chromate, indem beim Ansäuern der Lösungen die Monochromate, wie CrO_4K_2 , in die Dichromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, übergehen, ohne daß ein saures Salz, CrO_4HK , auftritt. Weiterhin entstehen aus den Dichromaten in starker sauren Lösungen die Trichromate, wie $\text{Cr}_3\text{O}_{10}\text{K}_2$, und die Tetrachromate, wie $\text{Cr}_4\text{O}_{13}\text{K}_2$.

Bei der Molybdan- und bei der Wolframsäure überwiegt das Bildungsbestreben dieser komplizierteren Salze so sehr, daß die einfachen Molybdate, MoO_4Me_2 , und die einfachen Wolframate, WO_4Me_2 , nur in stark alkalischen Lösungen bestandig sind. Treten noch andere Säuren hinzu, wie im oben erwähnten Fall die Phosphorsäure oder die Arsensäure, so entstehen Gebilde von überraschender Bestandigkeit und sehr hochmolekularer Zusammensetzung.

Für den Chemiker ist sowohl dieses Streben zur Molekulvergrößerung als auch der Bau dieser Produkte zunächst rätselhaft, doch haben die theoretischen Vorstellungen von A. Werner und Miolati, gestützt und ergänzt durch die gründlichen Experimentalarbeiten von A. Rosenheim, befriedigende Aufklärung gebracht.

Weil die in Rede stehenden Verbindungen nach Bildungsweise und Verhalten übereinstimmen, nennt man sie gemeinsam Polysäuren, d. h. Säuren, die mehr als einen Säurerest im Molekül enthalten. Sind die Säurereste gleicher Natur, wie in den Polychromaten oder Polymolybdaten, so bezeichnet man diese Verbindungen als Isopolysäuren. Betheiligen sich aber am Aufbau verschiedene Säurereste, wie in den Phosphor- oder Arsenmolybdansäuren, so nennt man sie Heteropolysäuren.

Man hat früher versucht, den Bau der Polysäuren aus der Valenzlehre abzuleiten, indem man annahm, daß, wie z. B. bei der Pyroschwefelsäure, der zweiwertige Sauerstoff die Verkettung der einzelnen Säurereste bewirkt, nach der Formel $\text{HO}(\text{O}_2)\text{S}-\text{O}-\text{S}(\text{O}_2)\text{OH}$, aber man kommt so bei den höheren Polysäuren zu sehr komplizierten, kettenartigen Formeln, die nicht zu der Tatsache stimmen, daß in der Regel die hochmolekularen Gebilde viel bestandiger sind und sich leichter bilden als die einfacheren, während doch mit wachsender Länge der von den Brückensauerstoffatomen gebildeten Ketten die Wahrscheinlichkeit der Entstehung und die Bestandigkeit abnehmen mußten. Zudem sind diese Formeln ad hoc aufgestellt, durch nichts bewiesen und lassen keinen Zusammenhang finden mit den auch hierher gehörigen Halogeno- und Hydroxosäuren.

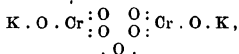
Diese, wie z. B. Kieselflußsäure, Zinnchloridchlorwasserstoff, Bleichloridchlorwasserstoff, Platinchloridchlorwasserstoff: $[\text{SiF}_6]\text{H}_2$, $[\text{SnCl}_6]\text{H}_2$, $[\text{PbCl}_6]\text{H}_2$, $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$, bzw. Orthozinnssäure, Orthobleisäure, Orthoplatinsäure. $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, enthalten statt des Sauerstoffs der wasserärmeren Säuren, wie SiO_3H_2 , SnO_3H_2 , PtO_3H_2 , Halogenatome bzw. Hydroxylgruppen in äquivalenter Zahl und entstehen durch Vereinigung der wasserärmeren Säuren mit Halogenwasserstoffsäuren bzw. mit Wasser, ebenso wie die Sauerstoffpolysäuren durch Vereinigung der Stammsäuren mit Säuremolekülen zustande kommen.

Eine brauchbare Theorie darf nicht bloß für einen Fall gelten, sondern sie muß eine gemeinsame Grundlage sein für möglichst alle verwandten Erscheinungen.

Zu einer solchen umfassenden Vorstellung gelangt man durch den einfachen, nüchternen Vergleich der Sauerstoffpolysäuren mit den Halogenosäuren. In diesen ist der Sauerstoff ersetzt durch Halogen, und zwar entweder vollständig, wie in den oben aufgezählten Fällen, oder nur teilweise, wie in den Oxyfluorotantalaten und -niobaten. Ein Halogenatom ist aber ein Säurerest ebenso gut wie die Reste der Sauerstoffsäuren CrO_4 , Cr_2O_7 , MoO_4 , WO_4 usw.

Treten nun diese an Stelle der Sauerstoffatome in den Stammsäuren oder verbinden sich die Säureanhydride CrO_3 , MoO_3 , WO_3 mit den Sauerstoffatomen der Stammsäuren zu den Säureresten CrO_4 usw., dann haben wir offenbar die Sauerstoffpoly- und -heteropolysäuren vor uns. So entstehen aus dem Chromat $[\text{CrO}_4]\text{K}_2$ das Dichromat $[\text{O}_2\text{Cr}(\text{CrO}_4)]\text{K}_2$, das Trichromat $[\text{O}_2\text{Cr}(\text{CrO}_4)_2]\text{K}_2$ und das Tetrachromat $[\text{OCr}(\text{CrO}_4)_3]\text{K}_2$; aus dem Wolframat $[\text{WO}_4]\text{K}_2$ das Metawolframat $[\text{OW}(\text{WO}_4)_2]\text{K}_2$; aus der Arsensäure $[\text{AsO}_4]\text{H}_3$ die Trimolybdänarsensäure $[\text{OAs}(\text{MoO}_4)_2]\text{H}_3$ usw.

Diese Formeln stehen keineswegs im Widerspruch mit den aus der Valenzlehre abgeleiteten Pyro- oder Anhydridformeln; denn die Valenzen von Chrom und Sauerstoff verteilen sich innerhalb des Komplexes nach der Wertigkeit der Atome. So ist z. B. die Formel $[\text{O}_2\text{Cr}(\text{CrO}_4)]\text{K}_2$ aufzulösen in die Valenzformel



die identisch ist mit der längst gebräuchlichen, auf Grund der Annahme eines Brückensauerstoffatoms entwickelten, alten Pyroformel.

Der Unterschied zwischen der alten und der neuen Auffassung vom Bau dieser Moleküle zeigt sich erst bei den höheren Gliedern von vier Säuregruppen an, indem diese nach der früheren Anschauungsweise in einer geraden, einfach dimensional Kette weiterwachsen, während die neue Theorie annimmt, daß von einem als Kern wirkenden Chrom- oder sonstigen Metallatom aus die Zweige nach den drei Dimensionen im Raume ausgehen und so einen räumlich abgeschlossenen, nicht einseitig verlängerten Komplex bilden.

Schematisch läßt sich zunächst ohne Berücksichtigung der Wertigkeit der Unterschied in der Anordnung der Metallatome und der sie verbindenden Sauerstoffatome folgenderweise darstellen:

alte Auffassung: $\text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me} \cdot \text{O} \cdot \text{Me}$,

neue Auffassung: $\begin{array}{c} \text{MeO} \cdot \text{Me} \cdot \text{OMe} \\ \text{MeO} \cdot \text{Me} \cdot \text{OMe} \end{array}$

Während die erstere unbegrenzt lange, aber vom kinetischen Standpunkte aus mit wachsender Länge immer unwahrscheinlichere Ketten voraussetzt, beschränkt die neue Theorie die Möglichkeit der Komplexbildung zunächst auf die Vereinigung von fünf Säuremolekülen, weil dann die vier Sauerstoffatome der Stammsäure $[\text{MeO}_4]\text{H}_2$ durch MeO_4 -Gruppen ersetzt sind.

Nun beweisen aber die Polymolybdänsäure $\text{Mo}_7\text{O}_{24}\text{H}_6$, die Parawolframsäure $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{H}_{10}$ und die Phosphor- bzw. Arsenmolybdän- bzw. -wolframsäure, daß noch viel mehr Säuremoleküle zu einer Polysäure sich kondensieren können, und es fragt sich, wie eine solche Erweiterung des Bauplans möglich ist.

Hierfür kommt zunächst in Betracht die Gleichwertigkeit der Reste Mo_2O_7 , W_2O_7 , also der Pyrosäurereste, mit den einfachen Säureresten MoO_4 , WO_4 . Treten erstere an Stelle der Sauerstoffatome in die Stammsäure, so können nicht nur 4, sondern auch 8 Metallatome neben dem Zentralatom im Komplex vereinigt werden.

Aber auch diese Erweiterung genügt nicht, um die Existenz der besonders beständigen 12-Molybdänphosphorsäure sowie der 12-Molybdänarsensäure und der analogen Wolframphosphor- bzw. -arsensäuren zu erklären.

Hier ist nun entscheidend der besonders von A. Rosenheim mit der Leitfähigkeitsbestimmung, der Neutralisierungszahl und mit den Guanidiniumsalzen geführte Nachweis, daß diese Säuren bzw. ihre Salze bisher falsch formuliert worden sind. Diese Säuren sind nämlich nicht dreibasisch, sondern siebenbasisch, entsprechend den Formeln $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_7$ bzw. $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_7$, oder für die gelben Ammoniumsalze $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_4(\text{NH}_4)_3$ bzw. $[\text{P}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_4(\text{NH}_4)_3$.

Danach leiten sich diese Heteropolysäuren ab von den Stammsäuren $[\text{PO}_6]\text{H}_7$ bzw. $[\text{AsO}_6]\text{H}_7$, die zwar als solche nicht bekannt sind, aber ohne Änderung der Valenz von Phosphor bzw. Arsen aus den bekannten Säuren $[\text{PO}_4]\text{H}_3$ bzw. $[\text{AsO}_4]\text{H}_3$ durch Anlagerung von Wasser hervorgehen können. Für diese Möglichkeit spricht die Erwärmung der niederen Hydrate beim Lösen in Wasser. Daß sie erst beständig werden, wenn der Sauerstoff ganz oder teilweise durch Mo_2O_7 - oder W_2O_7 -Reste ersetzt wird, ist nur die natürliche Folge der sauren Natur dieser Reste. Ebenso wie die einfachen Molybdan- oder die Wolframsäuren ungleich viel stärkere Säuren sind als das Wasser, werden sie auch die Säurenatur eines Komplexes entschieden mehr erhöhen können, als das Wasser dies vermag.

Von mehreren einfachen Säuren kennt man aber auch die Hydrate, und ihre Salze leiten sich von solchen ab, wie z. B. die Stannate, $[\text{Sn}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, die Plumbate, $[\text{Pb}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, die Platinate, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, die Perjodate, $[\text{J}(\text{O})_6]\text{H}_5$, die Tellursäure, $[\text{Te}(\text{OH})_4\text{O}_6]\text{H}_2$. Von der Überjodsaure leiten sich ab die 6-Molybdan-Überjodsaure, $[\text{J}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_5$, und die 6-Wolfram-Überjodsaure, $[\text{J}(\text{WO}_4)_6]\text{H}_5$, desgleichen von der Tellursäure die 6-Molybdan-Tellursäure, $[\text{Te}(\text{MoO}_4)_6]\text{H}_6$.

Der hypothetischen Orthokieselsäure, $[\text{SiO}_6]\text{H}_8$, entsprechen die sehr bestandigen Heteropolysäuren $[\text{Si}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$ und $[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_8$, der Orthoborsäure die Borwolframsäure, $[\text{B}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]\text{H}_9$.

Wenn die Stammsäure den höchsten Grad der Sauerstoffbeladung erreicht hat, dann nennt man die sich von ihr ableitenden Polysäuren solche der Grenzreihen.

Sind darin alle Sauerstoffatome durch Sauerreste ersetzt, dann sind die Grenzreihen als gesättigte zu bezeichnen, wie z. B. in den eben angeführten Beispielen und in den 12-Molybdan- bzw. 12-Wolframphosphaten oder -arsenaten sowie in den 12-Vanadinsäurephosphaten. Sind weniger Sauerreste vorhanden, so liegen ungesättigte Grenzreihen vor, wie z. B. in der 10-Molybdan-arsensäure, $[\text{As}(\text{Mo}_2\text{O}_7)_5\text{O}]\text{H}_7$.

Entfaltet das Zentralatom der Stammsäure nicht die höchste Basizität, wie z. B. in der 3-Molybdanarsensäure, $[\text{As}(\text{MoO}_4)_3\text{O}]\text{H}_8$, so handelt es sich um eine ungesättigte Reihe.

Für die späteren Betrachtungen über anorganische Strukturlehre ist besonders wichtig die Feststellung, daß die Stammsäuren außer dem Zentralatom 4 oder 6, aber niemals 5 oder 7 Sauerstoffatome enthalten können.

Es ist demnach gelungen, die Polysäuren auf die Hydrate der Stammsäuren zurückzuführen, indem deren Sauerstoffatome mehr oder weniger vollständig durch Sauerreste ersetzt werden, ebenso wie in den Halogenosäuren Halogenatome und in den Hydroxosäuren Hydroxylgruppen an Stelle des Sauerstoffs treten können.

Die treibende Kraft liegt, wie sich später zeigen wird, in dem Bestreben der Atome und Atomgruppen, den um ein gegebenes Zentrum verfügbaren Raum möglichst vollkommen auszufüllen. Je vollkommener

und lückenfreier diese Anordnung erreicht wird, um so beständiger sind die molekularen Gebilde (siehe auch bei Überchlorsäure und bei Salpetersäure).

Weitere Molybdänverbindungen.

Erwärmt man MoO_3 im Chlorwasserstoffgas auf 150 bis 200°, so sublimiert eine sehr flüchtige Verbindung, $\text{MoO}_3 \cdot 2 \text{HCl}$, in farblosen Kristallen.

Durch schwaches Glühen im Wasserstoffstrom wird das farblose Trioxyd zum blavioletten, kupferglänzenden Dioxyd, MoO_3 , reduziert. Verbindungen dieses niedrigeren Oxyds mit hydratischer Molybdänsäure treten als tiefblaue, amorphe Fällungen oder kolloide Lösungen auf, wenn man schwach angesäuerte Molybdatlösungen mit Reduktionsmitteln, wie Zink oder schwefliger Säure, bzw. organischen Stoffen, wie Zucker (namentlich am Lichte), behandelt.

Raucht man eine Molybdänverbindung oder ein molybdänhaltiges Erz mit konzentrierter Schwefelsäure im offenen Schälchen ab, so tritt nach dem Erkalten an feuchter Luft oder schneller beim Anhauchen eine sehr charakteristische, blaue Färbung auf.

Halogenverbindungen des Molybdäns sind in großer Zahl bekannt.

Die sechswertige Oxidationsstufe ist vertreten im Molybdänhexafluorid, MoF_6 , das O. Ruff aus dem Metall und freiem Fluor als farblose, kristalline Substanz vom Schmelzp. +17° und dem Siedep. +85° darstellte, ferner in den gleichfalls farblosen Oxyfluoriden, MoOF_4 und MoO_3F_2 , desgleichen im Oxychlorid, MoO_3Cl_2 .

Fünfwertig ist das Molybdän in dem aus dem Metall und Chlorgas entstehenden, grünschwarzen, kristallinen Pentachlorid, MoCl_5 , das bei 194° schmilzt und bei 268° siedet. Die Dichte des dunkelroten Dampfes entspricht der angenommenen Formel.

Dreiwertiges Molybdän tritt im Trichlorid, MoCl_3 , auf, das durch Reduktion des Pentachlorids mittels Wasserstoff als dunkelrotes, dem roten Phosphor täuschend ähnliches Produkt entsteht. Beim Erhitzen erfolgt Zerfall in das braune Tetrachlorid, MoCl_4 , und das gelbe, sehr schwer flüchtige Dichlorid, $(\text{MoCl}_2)_3$, dessen polymere Natur daraus folgt, daß Silbernitrat nur $\frac{1}{3}$ des Chlors fällt und durch andere Säuren Salze vom Typus $\text{Cl}_4\text{Mo}_3\text{X}_2$ entstehen. Aus der alkalischen Lösung wird durch Essigsäure das lichtgelbe Chlormolybdänhydroxyd, $\text{Cl}_4 \cdot \text{Mo}_3(\text{OH})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, gefällt. Aus der salzsauren Lösung kristallisieren gelbe Nadeln von $\text{Mo}_3\text{Cl}_7\text{H} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

Bei der elektrolytischen Reduktion von Molybdänsäure in starker Salzsäure entstehen zunächst (an platinierter Kathode ausschließlich) die smaragdgrünen Lösungen des fünfwertigen Molybdäns, aus denen durch Alkalichloride grüne, oktaedrische Kristalle, wie z. B. $[\text{MoOCl}_5]\text{K}_2$, erhalten werden. Bei vollständiger Reduktion, am besten an Blei- oder glatten Platinelektroden, entstehen die rotbraunen oder olivenfarbenen Lösungen mit dreiwertigem Molybdän, aus denen durch Alkalihalogenide rote Kristalle von $[\text{MoCl}_5\text{H}_2\text{O}]\text{K}_2$ oder $[\text{MoCl}_6]\text{K}_3$ entstehen (F. Foerster).

Von den Sulfiden des Molybdäns ist der Molybdänglanz, MoS_2 , schon eingangs besprochen worden. Von derselben Zusammensetzung ist der aus salzsauren Molybdänsäurelösungen durch Schwefelwasserstoff allmählich ausfallende, dunkle Niederschlag. Alkalische Molybdatlösungen geben beim Sättigen mit Schwefelwasserstoff sehr schön gefärbte Sulfomolybdate, wie z. B. das in prachtvoll blutroten Kristallen mit grünem Glanz sich auscheidende Ammoniumsulfomolybdat, $\text{MoS}_4(\text{NH}_4)_2$. Mit Schwefel gesättigte Ammoniumpolysulfidlösung liefert glänzend rabenschwarze Kristalle von hexasulfomolybdänsaurem Ammonium, $\text{MoS}_6\text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen Struktur wahrscheinlich der Formel $\text{S}_3 \equiv \text{Mo} - \text{S}_3 - \text{NH}_4$ mit siebenwertigem Molybdän und einer Trisulfidgruppe entspricht (K. A. Hofmann).

Besonders eigentümlich ist nach der Zahl der direkt an das Metall gebundenen Gruppen die gelbe Cyanomolybdänsäure, $[\text{Mo}(\text{CN})_6]\text{H}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, sowie ihre gleichfalls gelben, gut kristallisierenden Salze, z. B. $[\text{Mo}(\text{CN})_6]\text{K}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (A. Rosenheim) Schüttelt man Molybdatlösung mit Cyankalium und Natriumamalgam, so kristallisieren die prachtig rosenroten Salze $[\text{MoO}_3(\text{CN})_4]\text{K}_4 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{MoO}_3(\text{CN})_4]\text{Na}_4 \cdot 14 \text{H}_2\text{O}$ (K. A. Hofmann).

Die Affinität des Molybdans zum Kohlenstoff kommt auch zur Geltung in dem außerordentlich harten, metallglänzenden Carbid Mo_3C und im Molybdanhexacarbonyl, $\text{Mo}(\text{CO})_6$, das aus feinverteiltem Molybdan und Kohlenoxyd von 200 Atm. Druck bei 200° in Form von farblosen, leicht sublimierbaren Kristallen entsteht

Wolfram, W,

Atomgewicht 184,0 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 bis 6,

Schmelzpunkt 3352° , Siedepunkt etwa 4800° , spezifisches Gewicht 19,1, spezifische Wärme 0,036

Vorkommen. Neben dem Scheelit, WO_4Ca , und dem Scheelbleispat, WO_4Pb , findet sich als Wolframmineral der Wolframit, $\text{WO}_4:(\text{Mn}, \text{Fe})$, auf Zinnerzgangen sowie in den daraus hervorgegangenen eluvialen Seifen, wobei das hohe spezifische Gewicht von 7,5 und die außerordentliche Beständigkeit letztere Ansammlungsweise von Wolframit begünstigen.

In Deutschland bzw. Österreich kommen hier in Betracht die Zinnerzgänge des Erzgebirges bei Schlaggenwald, Zinnwald und Sadisdorf mit einer jährlichen Produktion von insgesamt 130 bis 240 t.

Großere Mengen Wolframit finden sich in Portugal, Spanien, Brasilien, Bolivien, Argentinien, Queensland. Die weitaus überwiegende Produktion von Wolframerzen haben die Vereinigten Staaten von Nordamerika aus den Lagerstätten von Colorado und neuerdings von Korea.

Die Weltproduktion an Wolframerzen schwankte in den Jahren 1905 bis 1912 zwischen 4000 und 7000 t pro Jahr.

Verwendung. Die größte Menge der Wolframerze wird für die Darstellung von Wolframstahl, Spezialstahl genannt, verbraucht, der wegen seiner außerordentlich hohen Härte zu Messern (zum Glasschneiden), Spitzen für Drehspindeln und Stahlbohrer gebraucht wird. Diese Wolframstähle, z. B. der Rapidstahl mit 7 bis 9 Proz. Wolfram und 2 bis 3 Proz. Chrom, werden zum Unterschied vom gewöhnlichen Kohlenstoffstahl auch bei beginnender Glut nicht enthartet und ermöglichen dadurch das Schneiden und Bohren von erhitztem Eisen

Auch in zahlreichen anderen Legierungen erhöht das Wolfram die Härte und Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende Einflüsse, so z. B. im Platinoid (60 Proz. Cu, 24 Proz. Zn, 14 Proz. Ni, 2 Proz. W), im Minargent (Cu, Ni, W), Partinium (Al, W) usw.

In neuester Zeit wird Wolfram in zunehmendem Maße als Material für Glühlampendrahte verwendet.

Darstellung von Wolframmetall.

Um zumal für die Glühlampenindustrie möglichst reines Wolfram herzustellen, wird der Wolframit mit überschüssiger Soda bei Luftzutritt im Flammofen etwa 2 Stunden lang auf 800° erhitzt. Das Natriumwolframat wird gelöst, filtriert, mit CaCl_2 gefällt und das ausgewaschene Calciumwolframat mit Salzsäure in WO_3 übergeführt. Dieses Oxyd wird wiederholt als Ammoniumwolframat gelöst und mit Salpetersäure gefällt. Aus dem so gereinigten Trioxyd WO_3 entsteht beim Glühen in Nickelschiffchen im Wasserstoffstrom bei 1200° ein größtenteils aus metallischem Wolfram bestehendes, schwarzgraues Pulver. Dieses wird in feste Stücke gepreßt und in einer Atmosphäre von Wasserstoff durch einen Strom von etwa 2500 Amp. und 220 Volt gesintert.

Neuerdings ist es der Firma J. Pintsch gelungen, die aus pulverigem Wolfram und einigen Prozenten Thorhydroxyd gepreßten Fäden dadurch zu metallisieren, daß man sie mit mäßiger Geschwindigkeit durch ein räumlich begrenztes Gebiet von 2400 bis 2600° hindurchzieht, wobei schließlich der Faden in einer Ausdehnung von vielen Metern zu einem äußerst langgestreckten, einheitlichen Wolframkristall umgewandelt wird. Seitdem man so gelernt hat, aus dem anfangs pulverigen, kaum schmelzbaren Metall elastische, dünne Fäden herzustellen, verdrängt die Wolframdrahtlampe alle anderen Metallfadenlampen, weil sie für gleichen Leuchteffekt weniger Strom verbraucht als diese.

An der Luft, sowie gegen Säuren, auch gegen Königswasser und Laugen, ist das Wolfram sehr beständig. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure oder beim Schmelzen mit Alkalien, sowie beim Glühen im Sauerstoffstrom entsteht das Trioxyd WO_3 bzw. dessen Alkalisalze. Auch ein Gemisch von Flußsäure und Salzsäure löst das Metall.

Auch zu Bogenlampen von höchster Leistung wird Wolfram wegen seines außerordentlich hohen Schmelzpunktes verwendet, und zwar als positive Elektrode, mit halbkugelförmiger Kappe, die besonders als Lichtquelle für Scheinwerfer sich eignet (Siemens und Halske).

Verbindungen.

Das beständigste Oxyd, Wolfram (6)-Oxyd, Wolframsäureanhydrid, WO_3 , ist ein gelbes, glühbeständiges Pulver, das sich in Wasser und Säuren nicht löst, aber von Ammoniakwasser oder Alkalilaugen unter Bildung von löslichen Wolframat en aufgenommen wird.

Das reine Calciumwolframat fluoresziert unter Röntgenstrahlen intensiv blau ohne Nachleuchten. Schon sehr geringe Beimengungen bewirken Verminderung der Fluoreszenz und länger anhaltendes Nachleuchten (E. Tiede).

Außer den normalen Salzen, wie WO_4K_2 , sind besonders wichtig die Parawolframate, wie z. B. $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{K}_{10} + 11\text{H}_2\text{O}$ und $\text{W}_{12}\text{O}_{41}\text{Na}_{10} + 28\text{H}_2\text{O}$, die man durch Sättigen warmer Laugen mit gefällter, hydratischer Wolframsäure oder aus den Schmelzen mit Alkalicarbonaten durch Kristallisieren gewinnt. Beim Kochen der Lösung von Parawolframat en mit der Säure entstehen die Metawolframate, wie z. B. $\text{W}_4\text{O}_{13}\text{K}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$ und $\text{W}_4\text{O}_{13}\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$.

Ähnlich wie die Molybdänsäure liefert auch die Wolframsäure sehr mannigfaltige komplexe Säuren, z. B. mit Phosphorsäure eine 12-Wolframsäurephosphorsäure, $\text{H}_7[\text{P}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, mit Kieselsäure eine 12-Wolframsäurekieselsäure, $\text{H}_8[\text{Si}(\text{W}_2\text{O}_7)_6]$, mit Jodsäure eine 6-Wolframsäurejodsäure,

$H_7[J(WO_4)_6]$, mit Borsäure eine 12-Wolframsäureborsäure, $H_9[B(W_3O_7)_6]$. An Stelle des Bors kann auch dreiwertiges Eisen treten, z. B. in dem hellgelben Ammonium-6-Wolframsäureferriat, $(NH_4)_4H_5[Fe(WO_4)_6] \cdot 9H_2O$. Sehr kompliziert sind die Vanadinsäurewolframate zusammengesetzt, wie z. B. $Na_3V_3O_9 \cdot 18NaHW_4O_{13} \cdot 36H_2O$ oder $Na_4V_6O_{17} \cdot 6NaHW_4O_{13} \cdot 36H_2O$ usw.

Durch Reduktion im Wasserstoffstrome bei beginnender Rotglut geht WO_3 in das dunkelbraune Dioxyd, WO_2 , über. Verbindet sich dieses mit hydriatischer Wolframsäure, so entsteht wie bei der Molybdänsäure ein tiefblaues, intermediäres Oxyd, z. B. in der Weise, daß frischgefällte Wolframsäure mit Zink und Salzsäure behandelt wird.

Die wegen ihres prächtigen Metallglanzes und ihrer intensiven, bunten Farben wertvollen Wolframbronzen enthalten gleichfalls das Dioxyd, verbunden mit Wolframsäure und mit Natron. Diese werden durch teilweise Reduktion von Natriumwolframat in der Schmelzhitze mittels Wasserstoff oder auch mittels Zinn, sowie durch Elektrolyse an der Kathode gewonnen, z. B. blaue Bronze, $Na_2W_5O_{15}$, purpurrote Bronze, $Na_2W_3O_9$, rotgelbe Bronze, $Na_4W_5O_{15}$, goldgelbe Bronze, $Na_6W_6O_{18}$.

Unter den Halogenverbindungen bietet zunächst Interesse das Wolframhexachlorid, WCl_6 , das aus dem Metall und Chlorgas bei dunkler Rotglut unter Ergluhen entsteht. Es bildet ein schwarzviolett, kristallines Sublimat vom Schmelzp. 275° und dem Siedep. 347° . Die Dichte des dunkelbraunroten Dampfes entspricht der angegebenen Formel.

Das Pentachlorid, WCl_5 , entsteht aus dem Hexachlorid beim Erhitzen im Wasserstoffstrom in Form von glanzendschwarzen Nadeln, die bei 248° schmelzen und bei 276° siedend. Der Dampf ist grünlichgelb gefärbt, seine Dichte stimmt auf WCl_5 .

Grüne Oxychloride mit funfwertigem Wolfram, wie z. B. $WOCl_5K_2$, wurden aus den roten Oxalaten durch rauchende Salzsäure erhalten. Die roten Oxalate entstehen aus Alkaliwolframat und überschüssiger Oxalsäure durch Reduktion mittels Zinn (O. Collenberg).

Stärkere Reduktion führt zum Tetrachlorid und schließlich zum Dichlorid.

Wolframhexafluorid, WF_6 , von Ruff aus dem pulverigen Metall und freiem Fluor dargestellt, ist ein farbloses Gas, das ungefähr sechsmal schwerer als Luft ist, bei $19,5^\circ$ flüssig wird und bei $2,5^\circ$ zu einer schneeähnlichen Masse erstarrt.

Reduziert man Kaliumwolframat mit Salzsäure und Zinn bei ungefähr 50° , bis die Färbung von Blau durch Violett, Rotbraun nach Dunkelgelbgrün übergegangen ist, und sättigt dann mit Chlorwasserstoff, so kristallisiert ein gelbbraunes Salz, $W_2Cl_9K_3$, mit dreiwertigem Wolfram. Das analoge Rubidiums Salz ist grüngelb, das Cäsiumsalz gelb gefärbt (O. Olsson).

Hieraus entsteht durch überschüssiges Cyankalium das gelbe, komplexe Cyanid $[W(CN)_8]K_4 \cdot 2H_2O$, das durch Oxydationsmittel in das hellgelbe Salz $[W(CN)_8]K_3$ übergeht.

Von besonderem Interesse sind diese Cyanide des Wolframs wie auch die des Molybdäns, weil sie acht Cyangruppen am Metallatom gebunden enthalten, während sonst die Zahl sechs als Grenzwert für die Cyano-, Chloro- und Fluorosauren gilt. Siehe später in dem Kapitel über Stereochemie der anorganischen Verbindungen.

Mit Kohle oder mit Kohlenoxyd bei hoher Temperatur bildet das Wolfram die metallisch grauen Carbide W_2C , WC und W_3C_4 .

Solche Wolframcarbide, durch ein besonderes Schmelz- und Gießverfahren in kompakte Form gebracht, dienen unter dem Namen Volomit als Ersatz von Diamant an Bohrwerkzeugen.

Die Sulfide und Sulfosalze des Wolframs sind viel unbeständiger und weniger charakteristisch als die entsprechenden Molybdanverbindungen.

Uran, U,

Atomgewicht 238,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 3, 4 und 6,

Schmelzpunkt über 1800°, spezifisches Gewicht 18,7.

Vorkommen. Abgesehen von den spärlich vertretenen Urankalk- bzw. Urankupferphosphaten, nämlich dem Kalkuranglimmer und dem Kupferuranglimmer, ist das Uranpecherz, auch Pechblende genannt, das technisch wichtigste Uranmineral. Einige Niobate und Titanate der seltenen Erden, wie Euxenit, Samarskit und Polykras, enthalten nennenswerte Mengen Uran. Im Monazit finden sich nur etwa 0,4 Proz. Uran, was aber bei der Massenverwendung dieses Minerals für die Glühlichtindustrie immerhin in Betracht kommt. Der Karnotit, ein Uranvanadinat mit fast 23 Proz. Uran, wird neuerdings in Nordamerika auf Uran verarbeitet.

Das Uranpecherz, $(\text{UO}_2)_2(\text{U}, \text{Pb}_2)_3$, bildet meist derbe, glänzend-schwarze, bisweilen nieren- und schalenförmige Ausscheidungen auf Kobalt- und Nickelerzgängen oder in zinnerzführenden Graniten. Die Gegenwart von Flußspat spricht für die Bildung aus sehr heißen Exhalationen. Der wichtigste Fundort ist Joachimstal in Böhmen, daneben kommen in Betracht Cornwall, Kolorado, Deutsch-Ostafrika (Bezirk Morogoro).

Die angegebene Formel für das Uranpecherz entspricht nur annähernd der wirklichen Zusammensetzung; denn stets finden sich neben Blei und Uran auch Eisen, Wismut und seltene Erden. In dem verwandten norwegischen Bröggerit ist Thorium zu mehreren Prozenten enthalten, so daß dieses Mineral, wie der durch Verwitterung daraus entstandene Cleveit, auch als Thoriummineral gelten darf. Die gewöhnlichen derben Uranpecherze enthalten 20 bis 30 Proz. Beimengungen an anderen Oxyden, außerdem auch noch Stickstoff und Helium.

Die komplizierte Zusammensetzung der Pechblende kann nicht mehr wundernehmen, seit man weiß, daß das Uran im radioaktiven Selbstzerfall in eine Reihe anderer Elemente übergeht, unter denen das Blei und wohl auch die seltenen Erden die Schlußglieder bilden (siehe im Kapitel über radioaktive Stoffe).

Das Uran läßt sich am reinsten darstellen durch Glühen des Chlorürs mit Natrium in einem verschlossenen Eisenzylinder. Die Reduktion mit Kohle bei hoher Temperatur führt zu einem Carbid U_2C_3 . Metallisches Uran sieht ähnlich aus wie Eisen, ist aber viel schwerer und verbrennt beim Glühen an der Luft mit starker Lichtentwicklung zum Oxyduloxyd U_3O_8 . Unter Luftabschluß läßt sich das Uran bei Weißglut zum Schmelzen bringen.

Verwendung. Uran(6)-Oxyd, UO_3 , färbt Glasflüsse intensiv gelb mit grüner Fluoreszenz; bei den hohen Temperaturen des Porzellanofens scheidet sich das schön braunschwarz färbende Oxyduloxyd U_3O_8 ab. Urancarbid und metallisches Uran sind ausgezeichnete Katalysatoren für die Synthese des Ammoniaks aus Stickstoff und Wasserstoff.

Verbindungen.

Uran(6)-Oxyd, Uranioxyd, Uransäureanhydrid, UO_3 , hinterbleibt beim Erhitzen des Nitrats oder der Verbindungen mit anderen flüchtigen Bestandteilen an der Luft als rotgelbes Pulver, das in starker Glut Sauerstoff verliert und in Uranoxyduloxyd, U_3O_8 , übergeht. Wird das Nitrat nur so weit erwärmt, als zur Austreibung der Salpetersäure erforderlich ist, so hinterbleibt beim Auswaschen mit Wasser die rein gelbe Uransäure, UO_4H_2 .

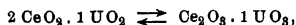
Die bestandigen Uranate leiten sich, ähnlich den Dichromaten, von der Diuransäure ab, wie z. B. das Natriumdiuranat, $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$.

Diuranate entstehen auch beim Fallen von Uransulfat- oder Urannitratlösungen mit Laugen oder Ammoniak als sehr wenig lösliche, gelbe, amorphe Niederschläge. Kohlensäure Alkalien und Ammoniumcarbonat im Überschuß bilden lösliche urankohlensäure Salze, wie $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3](\text{NH}_4)_4$ oder $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]\text{K}_4$, die eine Trennung des Urans von der Tonerde, dem Eisen und den meisten seltenen Erden ermöglichen.

Wird eine verdünnte Lösung von Urannitrat mit verdünnter Kalilauge gefällt und mit Schwefelwasserstoff gesättigt, so entsteht ein gelber, schwach saurer Niederschlag, der beim Durchleiten von Luft und Erwärmen mit Kaliumcarbonatlösung das schon lebhaft karminrote, kristalline Kaliumuranrot liefert. Dieses wie das analoge, aber dunkler gefärbte Ammoniumuranrot leiten sich nach V. Kohlschütter von der Persulfoparauransäure, $(\text{HO} \cdot \text{UO}_3)_4 \text{U} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{---} \text{S} \cdot \text{SH} \end{smallmatrix}$, ab, und zwar das erste, gelbe Produkt als saures Salz $(\text{KO} \cdot \text{UO}_3)_4 \text{U} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{---} \text{S} \cdot \text{SH} \end{smallmatrix}$, das Uranrot durch weitere Alkalibindung als $(\text{KO} \cdot \text{UO}_3)_4 \text{U} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{---} \text{S} \cdot \text{SK} \end{smallmatrix}$.

Gluht man UO_3 oder U_3O_8 im Wasserstoffstrom, so hinterbleibt UO_2 als zimtbraunes, pyrophorisches Pulver oder, bei hoher Temperatur dargestellt, als rotlich metallglänzende, kristalline Substanz. Durch Reduktion mit Kohle entstehen eisengraue Nadeln von UO_2 . Gluht man Natriumuranat längere Zeit mit geschmolzenem Magnesiumchlorid, dann erhält man UO_2 in Gestalt von glanzendschwarzen Würfeln.

Ein Gemisch von Cer- und Uransalz hinterläßt in der Magnesiumchloridschmelze das dunkelblaue, kristalline Doppeloxyd $2\text{CeO}_2 \cdot 1\text{UO}_3$, das in hydratischer Form sich bildet, wenn man Cero- und Uransalzlösungen mit überschüssiger Lauge fällt. Der zunächst lehmfarbige, gequollene Niederschlag geht nach wenigen Minuten in ein schweres, tiefblaues Pulver von der Zusammensetzung $2\text{CeO}_2 \cdot 1\text{UO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ über. Die eigenartige, tiefblaue Farbe dieser Verbindung beruht nicht auf den Einzelfärbungen der Komponenten, sondern sie ist rein konstitutiver Natur und wird bedingt durch die Gegenwart zweier leicht auswechselbarer Oxydationsstufen im selben Molekül nach dem Schema:



wie ja auch sonst die konstitutive Färbung anorganischer Verbindungen auf der Fähigkeit der Bestandteile, ihre Oxydationsstufe unter der Einwirkung der Lichtschwingungen auszuwechseln, beruhen dürfte. Beispiele ähnlicher

Art sind das vollkommen lichtabsorbierende, schwarze $U_3O_8 = 2UO_3 \cdot UO_2$, die Mennige, $PbO_2 \cdot 2PbO$, das Molybdänblau, das Wolframblau und die Wolframbronzen, das Eisenschwarz, $Fe_2O_3 \cdot FeO$, das Berlinerblau, die Tinten usw. (siehe bei Eisen) (K. A. Hofmann).

Uranyl- und Uranosalze. Vom Urantrioxyd und vom Dioxyd leiten sich auch sehr charakteristische Salze ab, in denen diese Oxyde als Basen wirken.

Uranylнитrat, $UO_2(NO_3)_2 + 6H_2O$, kristallisiert aus den salpetersauren Lösungen der Oxyde oder der Pechblende in großen, gelben, grün fluoreszierenden Prismen, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

Dieses Salz wie das entsprechende Sulfat $UO_2SO_4 \cdot 3H_2O$ und das Uranylacetat, $UO_2(C_2H_3O_2)_2 + 2H_2O$, dienen als Sensibilisatoren in der Photochemie¹⁾ und zur maßanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure, weil in Gegenwart essigsaurer Salze unlösliches Uranylphosphat gefällt wird. Ein Überschuß an Uransalz über das Verhältnis $U_1:P_1$ hinaus wird an der intensiv braunroten Färbung mit Ferrocyankaliumlösung erkannt.

Reduziert man Uranylsalze mit Zink und verdünnten Säuren, so entstehen die grünen Uranosalze. Von diesen ist das in Wasser schwer lösliche Oktohydrat des Uranosulfats, $U(SO_4)_2 \cdot 8H_2O$, mit dem Thoriumsulfat isomorph. Auch die Fällbarkeit mittels Oxalsäure und die Bildung zahlreicher komplexer Oxalate erinnert auffallend an das nach dem Atomgewicht dem Uran am nächsten stehende Thorium.

Uranhalogenverbindungen.

Beim Verbrennen von Uran im Chlorgas oder beim Glühen eines Gemenges von Uranoxydul mit Kohle im Chlorstrom entstehen das dunkelgrüne, mit rotem Dampf sublimierbare Tetrachlorid, UCl_4 , und das leichter flüchtige, braune Nadeln bildende Pentachlorid, UCl_5 .

Das Hexafluorid, UF_6 , stellte O. Ruff dar aus dem Uranpentachlorid und Fluor sowie aus metallischem Uran oder Urancarbid mit Fluor. Das hierzu am besten verwendbare Urancarbid, UC_2 , wird im Vakuumofen aus UO_2 und Zuckerkohle bei 2400° gewonnen. Das Hexafluorid bildet schwach gelbliche, monokline, an der Luft rauchende, sehr flüchtige Kristalle vom Siedep. 56°. Die Dampfdichte entspricht der einfachen Formel UF_6 . Wasser löst leicht mit gelbgrüner Farbe zu Uranylfluorid, $UO_2F_2 \cdot nH_2O$. Da Uranpentachlorid sowohl mit freiem Fluor als auch mit Fluorwasserstoff das Hexafluorid im letzteren Falle neben UF_4 bildet, ist anzunehmen, daß das sogenannte Pentachlorid eine Verbindung von UCl_4 mit UCl_5 sei.

Urantrichlorid, UCl_3 , erhielt A. Rosenheim durch Reduktion des Tetrachlorids mit reinem Wasserstoff als dunkelrote Nadeln. Die purpurrote salzsaure Lösung konnte auch elektrolytisch gewonnen werden. Konzentrierte Schwefelsäure fällt rote Kriställchen des sauren Sulfats $U(SO_4)_2H$.

¹⁾ Z. B. werden organische Säuren in Gegenwart von etwas Uransalz durch Sonnenlicht zersetzt; aus Oxalsäure entstehen CO und CO_2 , aus Essigsäure Äthan und CO_2 .

VII. Gruppe:

Mangan, Mn,

Atomgewicht 54,93 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2, 3, 4, 6 und 7,

Schmelzpunkt 1250° , Siedepunkt gegen 2000° , spezifisches Gewicht 7,4,
spezifische Wärme 0,107 bei 0° , 0,114 bei $+100^{\circ}$

Der Name Mangan ruht vom Braunstein her, der früher mit Magnet-eisen verwechselt, dann von Plinius als eine weibliche Art von Magnes aufgefaßt und später als *Magnesia nigra* bezeichnet wurde. Die Glasmacher nannten den Braunstein *Manganesa* und gebrauchten ihn als Glasseife zum Reinigen der durch Eisenoxyde gefärbten Gläser. Aus *Manganesa* ist dann der Name *Manganesium* und hieraus Mangan hervorgegangen.

Unter der Bezeichnung *Magnesia* verstand man ursprünglich sehr verschiedene, in der Gegend der Stadt *Magnesia* vorkommende Mineralien. Der Braunstein galt als minderwertiges Material und wurde darum weiblich benannt

Vorkommen. Mangan ist in der Natur zu 0,08 Proz der uns bekannten Erdoberfläche vorhanden und im Mineralreich gleich dem Eisen weit verbreitet. Für die Gewinnung kommen in Betracht die oxydischen Erze. Braunstein oder Pyrolusit, MnO_2 , der wasserhaltige Wad, der Polianit, gleichfalls MnO_2 , der Braunit, Mn_2O_3 , der Hausmannit, Mn_3O_4 , und der Manganit, $MnOOH$. Auch das Hartmanganerz, der Psilomelan, eine Verbindung von Mangandioxyd mit Bariumoxyd, wird technisch verwertet

Diese Manganerze befinden sich meist in Gesellschaft von Eisenerzen. Hauptfundorte sind Ilmenau am Thüringer Wald, Ilfeld am Harz, Gießen, Oberroßbach. Auch am Kaukasus, in Spanien, in Brasilien (Minas Geraes), Indien, Japan finden sich reiche Manganerzlager.

Von der Jahresproduktion Deutschlands an Manganerzen im Betrage von 48000 t werden gegenwärtig nur ungefähr 2000 t an chemische Fabriken abgesetzt. Die Hauptmenge dient als Zusatz in der Eisenindustrie für die Herstellung von manganhaltigem Roheisen

Die Weltproduktion an Manganerzen dürfte jährlich 700000 t erreichen

Darstellung.

Durch Reduktion von Manganoxyden mit Kohle erhält man nur ein stark kohlenstoffhaltiges Metall, das durch Umschmelzen mit Mangancarbonat unter Borax von Kohlenstoff und Silicium befreit werden kann. Die technisch wichtigen Eisenlegierungen, wie Spiegeleisen mit 5 bis 20 Proz Mangan und Ferromangan mit 30 bis 80 Proz Mangan, werden im Hochofen unter Zusatz von Kalk dargestellt, mit steigendem Mangan Gehalt muß man die Ofentemperatur und die Basizität der Schlacke erhöhen.

Am schnellsten und einfachsten gelangt man zu geschmolzenem, sehr reinem Mangan nach dem Verfahren von Goldschmidt, indem man 23 Tle. Manganoxyduloxyd mit 7 Tln. Aluminiumgrieß mittels Zundkirsche im Hessischen Tiegel abbrennt.

In kleineren Mengen gewinnt man reines Mangan durch Elektrolyse einer konzentrierten Manganchlorurlosung an einer Quecksilberkathode und Abdestillieren des Quecksilbers aus dem Amalgam im Vakuum bei 250° .

Mangan ist ein hellgraues bis stahlgraues Metall mit meist bunten Anlauffarben, ungefähr so hart wie Feldspat und so spröde, daß es im Stahlmörser gepulvert werden kann. Kleine Mengen Silicium steigern die Härte so sehr, daß auch gehärteter Stahl geritzt wird.

Im elektrischen Ofen konnte Moissan mit einem Strom von 380 Amp. und 80 Volt in 10 Minuten etwa 400 g Mangan verflüchtigen. Bei 1700° ist aber die Verdampfung noch nicht merklich.

Das Mangancarbid, Mn_3C , entsteht aus Mangan und Kohle im elektrisch geheizten Vakuumofen bei 1600°. Das mit Kohlenstoff gesättigte Mangan schmilzt unter 1240° und fängt unter 20 mm Druck bei 1590° zu kochen an. Die erstarrte Schmelze zeigt im Innern Anhäufungen von lebhaft glänzenden Nadeln des Carbids, das sehr weich ist (Härte 1 bis 2) (O. Ruff).

In der Spannungsreihe steht das Mangan zwischen Aluminium und Zink; es vermag deshalb Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zu zersetzen und wird von wässrigen Säuren schnell angegriffen. An der Luft erhitzt, verbrennt es in lockerer Form zu Oxyduloxyd, im Chlorgas zu Manganchlorür.

Verbindungen.

In der niedersten Oxydationsstufe als zweiwertiges Atom gleicht das Mangan dem Magnesium einerseits und dem zweiwertigen Eisen andererseits. In der Übermangansäure mit siebenwertigem Mangan erinnert es entfernt an das Chlor, insofern nämlich, als die formale Analogie zwischen MnO_4K und ClO_4K sich auch in der Kristallform ausprägt. Nach dem periodischen System steht das Mangan in der Gruppe der Halogene als einziger bis jetzt bekannter Vertreter des Schwermetallcharakters.

Mangan(2)-, Manganverbindungen.

Mangan(2)-Oxyd, Manganoxydul, MnO , hinterbleibt beim Glühen der höheren Oxyde im Wasserstoffstrom sowie beim Glühen des Oxalats als grünlichgraues Pulver. Aus einer Chlorkaliumschmelze kristallisiert es in graugrünen bis hellgrünen Würfel-Oktaederformen, die mit Kobaltoxydul Mischkristalle von grünbrauner Farbe bilden.

Das Hydroxydul, $Mn(OH)_2$, fällt aus Manganosalzlösungen durch Alkalilaugen als weißer Niederschlag, der sich an der Luft unter Oxydation schnell braun färbt. Hierauf beruht eine Methode zum Nachweis und zur Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs. Versetzt man nach dem Umschütteln mit angesäuerter Jodkaliumlösung, so wird das höhere Oxyd wieder zum Manganosalz mit zweiwertigem Mangan reduziert und eine dem vorher aufgenommenen Sauerstoff äquivalente Menge Jod frei gemacht, die man mittels Natriumthiosulfat titriert.

Mangan(2)-Sulfat, Manganosulfat, $MnSO_4$, wird beim Abrauchen aller Manganoxyde mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Rotglut als weißer Rückstand erhalten, der aus wässriger Lösung, je nach den besonderen Bedingungen, schwach rosenrot gefärbte Hydrate bildet.

Das Heptahydrat, $\text{MnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert zwischen $-10,5^\circ$ und $+9^\circ$, in Formen des Eisenvitriols. Das Pentahydrat, $\text{MnSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$, ist zwischen $+9^\circ$ und $+26^\circ$ unter der gesättigten Lösung beständig. Es ist isomorph mit dem Kupfervitriol.

Das Monohydrat, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ist in Berührung mit der gesättigten Lösung oberhalb 27° beständig und hinterbleibt auch beim Entwässern der anderen Hydrate als fast farblose, kristalline Masse, die erst bei 300° das Wasser verliert.

Durch Alkoholzusatz kann aus kaltgesättigter Lösung auch ein dimorphes Tetrahydrat gefällt werden.

Mangan(2)-Chlorid, Manganochlorid, MnCl_2 , aus den Manganoxiden oder dem wasserhaltigen Chlorur durch Erhitzen im Chlorwasserstoffstrom dargestellt, bildet rosenrote, blätterige, zerfließliche Kristalle, die bei 650° schmelzen und bei hoher Temperatur verdampfen. Die Dampfdichte entspricht ziemlich gut der einfachen Formel. Aus der wässrigen Lösung kristallisiert das blaßrote Hydrat $\text{MnCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Manganocarbonat, MnCO_3 , kommt in der Natur isomorph mit Kalkspat, Zinkspat, Eisenspat als hexagonal rhomboedrischer Manganpat von hellrotlicher Farbe vor, meist auf Brauneisenerzlagerstätten. Aus Manganosalzlosungen fällt durch Soda weißes, pulveriges Manganocarbonat, das sich in reinem Wasser nicht lost, wohl aber in kohlen-saurehaltigem Wasser unter Bildung von Bicarbonat. Dieses findet sich neben Calcium- und Eisenbicarbonat in manchen Mineralwassern gelöst und dürfte zur Bildung oxydischer Manganerzlager wesentlich beigetragen haben. An der Luft wird es langsam zu höheren Manganoxiden oxydiert.

Manganooxalat, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, fällt aus Lösungen von Manganosalzen durch wässrige Oxylsäure als weißes, kristallines Pulver nieder, das sich bei 25° zu $0,312 \text{ g} = 0,00218 \text{ Mol}$ in 1 Liter Wasser lost, demnach fast funfzigmal löslicher ist als Calciumoxalat und etwa doppelt so löslich als Magnesiumoxalat.

Mangan ammoniumphosphat, $\text{PO}_4\text{Mn} \cdot \text{NH}_4 + \text{H}_2\text{O}$, fällt ähnlich (aber mit anderem Wassergehalt) wie das Magnesium ammoniumphosphat aus salmiakhaltigen Mangansalzlosungen durch Natriumphosphat und Ammoniak als rotlich silberglanzender, blätteriger Niederschlag aus, der in verdünntem Ammoniakwasser nicht löslich ist und beim Glühen Manganopyrophosphat, $\text{P}_2\text{O}_7\text{Mn}_2$, hinterläßt. Auf diese Weise wird das Mangan am besten quantitativ bestimmt.

Manganocyankalium, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]\text{K}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$, wird durch Einlegen von festem Cyankalium in die konzentrierte Lösung von Manganacetat unter zeitweiligem Zusatz einiger Tropfen Wasser in tiefblauen, quadratischen Tafeln erhalten. Selbst konzentrierte Lösungen dieses blauen Salzes sind nur schwach gelb gefärbt.

Beim Kochen mit Wasser, wie auch durch freiwillige Oxydation an der Luft entsteht das Manganicyan kalium, $[\text{Mn}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, das große rote Prismen bildet, die mit Ferrieyan kalium, rotem Blutlaugensalz, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, isomorph sind.

In diesen beiden Verbindungen schließt sich das Mangan eng dem Eisen an, das nach dem Atomgewicht unmittelbar auf das Mangan folgt. Doch sind die Mangancyanide viel unbeständiger als die entsprechenden Eisencyanide und werden bei längerem Kochen mit Wasser hydrolysiert.

Mangansulfür, MnS , wird in wasserhaltiger Form aus Mangansalzlösungen durch Schwefelammonium als hell fleischfarbener, amorpher, voluminöser Niederschlag gefällt, der sich schon in sehr verdünnten Mineralsäuren, auch in Essigsäure auflöst und an der Luft schnell oxydiert. Aus konzentrierter Manganacetatlösung kann man mittels Schwefelwasserstoff unter Druck rotes, kristallines MnS abscheiden. Gibt man zu einer Manganchlorürlösung Salmiak und etwas Ammoniak und läßt die Mischung langsam zu farblosem Schwefelammonium fließen, so scheiden sich grüne bis schwarze, reguläre Kriställchen von der gleichen Zusammensetzung MnS ab. Wegen ihrer Dichte und ihrer Beständigkeit beim Auswaschen eignet sich diese Form besonders gut zur Trennung des Mangans von den Erdalkalien (W. Fischer). In der Natur kommt dieses Sulfid als Manganblende verhältnismäßig selten vor.

Mangan(3)-, Manganverbindungen.

Manganihydroxyd, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, findet sich als Manganit, das wasserfreie Oxyd Mn_2O_3 als Braunit in den Manganerzlagern. Man erhält dieses Oxyd beim kurzen Erhitzen des Dioxys an der Luft, in reinem Sauerstoff bei 565 bis 1100°.

Während durch Kali- oder Natronlauge gefälltes Manganoxyd an der Luft in schwarzes Mangandioxyd, MnO_2 , übergeht, kann man aus Lösungen von Manganchlorür und Salmiak nach Zugabe von Ammoniak durch Luft gelbbraunes, hydratisches Manganoxyd, $\text{Mn}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, abscheiden. Komplexbildende Säuren, wie H_2F_2 , HCN , $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$, lösen im verdünnten Zustand dieses Manganoxyd zu komplexen Manganverbindungen. Auch konzentrierte SO_4H_2 , PO_4H_3 , ClH , F_2H_2 lösen zu Manganisalen. Konzentrierte Salpetersäure dagegen fällt alles Mangan als MnO_2 aus (Julius Meyer).

Auch aus gefälltem Mangandioxyd erhält man durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure Manganisulfat als dunkelgrünen Schlamm, der sich durch Absaugen auf porösem Ton und Waschen mit konzentrierter, stickoxydfreier Salpetersäure annähernd reinigen läßt. Das grüne Pulver zerfließt an feuchter Luft zu einer violetten Flüssigkeit, die beim Verdünnen mit Wasser sich rotbraun färbt und sich dann durch Ausscheidung von Manganhydroxyd bräunlich trübt. Die Dreiwertigkeit des Mangans in dieser Verbindung wird bewiesen durch die Existenz von Alaunen, unter denen der Rubidiumalaun, $\text{RbMn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, und der Cäsiumalaun, beides korallenrote Kristallpulver, am leichtesten darstellbar sind.

Manganiorthophosphat, $\text{MnPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht durch Oxydation von Mangansulfatlösung in Gegenwart von Phosphorsäure und Essigsäure mittels Kaliumpermanganat bei 100° als grünlichgrauer Niederschlag, der sich in Wasser nicht löst, wohl aber in konzentrierter Schwefelsäure oder Phosphorsäure mit violetter Farbe. Diese Lösung erhält man auch beim Eindampfen von Mangansalzen mit Phosphorsäure und Salpetersäure bis 150°, wobei sich bisweilen das saure Pyrophosphat, MnHP_2O_7 , als lilafarbener Niederschlag abscheidet.

Auf der Bildung von violetter Manganphosphat beruht auch der Nachweis von Mangan mittels der Phosphorsalzperle in der oxydierenden Flamme.

Manganacetat, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, ist leicht darstellbar, und zwar in wasserfreier Form als braune Kristallmasse aus Manganonitrat, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, und Essigsäureanhydrid oder als das gleichfalls braune Dihydrat durch Einwirkung der berechneten Menge Kaliumpermanganat auf Manganacetat in Gegenwart von überschüssiger, reiner Essigsäure.

Kaliummanganioxalat, $[\text{Mn}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, entsteht als tiefrote Lösung aus einer Mischung von gefalltem Mangandioxyd und Eis mit der berechneten Menge Kaliumoxalat und Oxalsäure. Durch Fällen mit Alkohol erhält man fast schwarze, an den Kanten rot durchscheinende, monokline Prismen, die mit Kaliumferrioxalat Mischkristalle bilden.

Verbindungen mit vierwertigem Mangan.

Mangan(4)-Oxyd, Mangandioxyd, MnO_2 , findet sich in der Natur als Pyrolusit oder Braunstein, auch Weichmanganerz genannt, als Umwandlungsprodukt von Manganit im lockeren Zustande und als tetragonal kristallisierter Polianit. Zur künstlichen Darstellung erhitzt man Manganonitrat über 200° , oder man schmilzt die niederen Manganoxyde mit Kaliumchlorat. Auch aus einer Lösung von Manganonitrat in konzentrierter Salpetersäure wird durch Kaliumchlorat in der Hitze wasserfreies MnO_2 gefällt als schwarzes, kristallines Pulver, das unter Druck Metallglanz annimmt, die Elektrizität (als Leiter erster Klasse) ziemlich gut leitet und gleich dem natürlichen Braunstein zur Anfertigung von Anoden sowie, mit Metallen kombiniert, als Detektor für elektrische Wellen dient.

Auf 530° erhitzt, beginnt MnO_2 merklich zu dissoziieren nach der umkehrbaren Reaktion $4\text{MnO}_2 \rightleftharpoons 2\text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$; bei heller Rotglut hinterbleibt schließlich das Oxyduloxyd, Mn_3O_4 . Wegen dieser Sauerstoffabgabe dient der Braunstein als Oxydationsmittel, insbesondere zur Entfärbung von Glas als Glasmacherseife. Er lost sich in geschmolzenem Glas zu Manganosilikat und oxydiert dabei Kohle, Sulfide und Eisenoxydulsilikate, so daß die dunklen und grünen Färbungen gebleicht werden. Daher stammt auch der Name Pyrolusit, nämlich von $\pi\upsilon\rho$ Feuer und $\lambda\upsilon\upsilon\epsilon\iota\nu$ waschen. Solche durch Braunstein entfärbten Gläser werden langsam am Licht, schneller durch Radiumstrahlen violett gefärbt. In Gegenwart von Salpeter und bei oxydierenden Flammgasen im Glasofen werden Gläser unter Bildung von Mangansilikaten rotviolett bis blauviolett gefärbt. Braune Glasuren erzeugt man durch Gemenge von Braunstein und Eisenoxyd auf Topferwaren, oder auch farbt man so Steingut, Klinker, Ziegel usw.

In der Elektrotechnik dient der Braunstein, meist mit Koks gemischt, als depolarisierende (den Wasserstoff oxydierende) Elektrode für Leclanché- und Trockenelemente.

Auch für Zundholz- und Feuerwerkssätze wird bisweilen Braunstein als Sauerstoffträger zugegeben. Zum Erhärten von Ölen in Sikkativen wird gefällter, wasserhaltiger Braunstein viel gebraucht, weil er den Sauerstoff der Luft auf die ungesättigten Ölsäuren (Leinol, Ricinusöl, Mohnöl) überträgt und so deren Verharzung beschleunigt.

Unter Ammoniakwasser überträgt amorphes, gefälltes Mangandioxyd den Luftsauerstoff, so daß Nitrite und Nitrate entstehen.

Durch Glühen von Mangannitrat auf Asbest feinverteilter Braunstein unterhält die Oxydation von Alkohol- oder Ätherdämpfen in ähnlicher Weise wie Platinasbest.

Die katalytischen Wirkungen von kristallinem oder amorphem Mangandioxyd auf Wasserstoffperoxyd und Kaliumchlorat sind schon bei diesen Stoffen besprochen worden.

Hydratisches Mangandioxyd, auch gefällter Braunstein genannt, von brauner bis schwarzer Farbe, entsteht bei der Fällung von Manganosalzlösungen durch Ammoniak und Wasserstoffperoxyd oder durch Alkalien und Hypochlorite sowie Hypobromite, bei der Reduktion von Manganaten und Permanganaten in alkalischer Lösung sowie bei der Hydrolyse der Salze mit vierwertigem Mangan. Es wirkt in demselben Sinne, aber schneller oxydierend als das wasserfreie Dioxyd und zeigt schwach saure Eigenschaften, so daß die in Gegenwart von Alkalien oder alkalischen Erden erzielten Fällungen stets einen Teil der Base binden. Der Psilomelan oder das Hartmanganerz besteht im wesentlichen aus Bariummanganit, $(\text{MnO}_2)_2\text{BaO}$. Beim Glühen von Kaliumpermanganat hinterbleibt das schwarzbraune Kaliummanganit, $(\text{MnO}_2)_2\text{K}_2\text{O}$. Auch der Braunit, Mn_2O_3 , und der Hausmannit, Mn_3O_4 , können als Manganite aufgefaßt werden, gemäß den Formeln $\text{MnO}_2 \cdot \text{MnO}$ bzw. $\text{MnO}_2 \cdot 2\text{MnO}$. Zahlreiche Calciummanganite wurden durch Erhitzen von Mischungen aus Chlorkalcium, Calciumoxyd und Manganchlorür an der Luft erhalten, z. B. $2\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ in braunroten Kristallen, $\text{CaO} \cdot \text{MnO}_2$ in glänzend schwarzen Prismen, $\text{CaO} \cdot 3\text{MnO}_2$ in schwarzen Nadeln.

Gemische von hydratischen Calciummanganiten, darunter wohl auch $\text{CaO} \cdot 2\text{MnO}_2$, entstehen bei dem früher sehr wichtigen Weldonprozeß, in dem die nach dem alten Chlorgewinnungsverfahren aus Braunstein und Salzsäure schließlich entstandene Manganchlorürlösung mit gelöschtem Kalk und komprimierter Luft wieder oxydiert wurde, so daß der Weldonschlamm oder regenerierte Braunstein abermals mit Salzsäure Chlor liefern konnte. Gegenwärtig spielt diese Art der Chlorgewinnung und damit auch die Regeneration des Braunsteins nur noch da eine Rolle, wo nach dem alten Leblanc-Sodaprozeß Salzsäure gewonnen wird und diese auf konzentriertes Chlorgas verarbeitet werden soll.

Unter den Verbindungen von Mangandioxyd mit Säuren ist das Mangandioxydsulfat von technischem Interesse. Es wird als tiefbraune Lösung bei der anodischen Oxydation von Mangancosulfat in starker Schwefelsäure (45° Baumé) an Bleidioxyd- oder Platinanoden erhalten, sowie durch wechselseitige Umsetzung von Manganosalz und Kaliumpermanganat in starker Schwefelsäure bei 50°. Hierbei scheidet sich das Sulfat bisweilen in schwarzen Kristallen von der Zusammensetzung $\text{Mn}(\text{SO}_4)_2$ ab, die sich in 60proz. Schwefelsäure mit tiefbrauner Farbe lösen, durch Wasser aber unter Braunsteinfällung hydrolysiert werden.

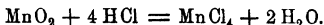
An Mangananoden lassen sich außer dem Sulfat mit vierwertigem Mangan auch Manganisulfat sowie Manganinitrat und Manganiacetat darstellen. Schließlich geht die Oxydation bis zur freien Übermangansäure.

Das Mangandioxydsulfat dient als Oxydationsmittel, um aromatische Kohlenwasserstoffe mit Seitenketten zu Aldehyden oder Säuren zu oxydieren.

Höhere Halogenverbindungen des Mangans.

Bis gegen Ende des vorigen Jahrhunderts war der Braunstein ein unentbehrliches Material zur Darstellung von Chlor aus Salzsäure.

Löst man Braunstein in kalter, konzentrierter Salzsäure, so entsteht zunächst eine tiefbraune Flüssigkeit, die neben Mangantrichlorid auch Tetrachlorid enthält, nach:



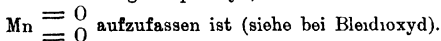
Beim Erwärmen entweicht freies Chlor, und es hinterbleibt Manganchlorür $\text{MnCl}_4 = \text{MnCl}_2 + \text{Cl}_2$.

Das Manganchlorür läßt sich nach dem Weldonverfahren, siehe weiter oben, zu Calciummanganit „regenerieren“.

Bei der Einwirkung von kaltem, mit Chlorwasserstoff gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff auf Mangandioxyd entstehen sowohl Trichlorid als auch Tetrachlorid. Ersteres wird von kaltem Äther mit violetter Farbe gelöst, letzteres hinterbleibt dabei als rötlichbrauner Rückstand, der sich nur in kaltem, absolutem Alkohol mit roter Farbe unzersetzt löst. Durch Wasser werden beide Chloride in die Oxyde und Salzsäure gespalten.

In Form der Alkalichloriddoppelsalze lassen sich diese beiden Chloride kristallisiert erhalten, wie z. B. $\text{MnCl}_3 \cdot 2 \text{KCl}$, dunkelrote Oktaeder oder Würfel, $\text{MnCl}_3 \cdot 2 \text{CsCl}$, grauschwarze, rot durchscheinende Kriställchen, und $\text{MnCl}_4 \cdot 2 \text{KCl}$, tiefdunkelrotes Kristallpulver, desgleichen $\text{MnCl}_4 \cdot 2 \text{NH}_4\text{Cl}$. Diese letzteren Salze mit vierwertigem Mangan stellt man nach R. F. Weinland am besten dar durch Eintragen einer Calciumpermanganat-Chlorkalium- bzw. Chlorammoniumlösung in stark gekühlte 40proz. Salzsäure. Das in ähnlicher Weise zugängliche Kaliumfluoromanganit, $\text{MnF}_4 \cdot 2 \text{KF}$, bildet goldgelbe, hexagonale Tafelchen, die durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur langsam, rascher in der Wärme, zu Braunstein und Flußsäure hydrolysiert werden.

Die Existenz dieser Halogenverbindungen mit vierwertigem Mangan und ihr hydrolytischer Zerfall in Mangandioxyd beweisen, daß dieses nicht als Mangansuperoxyd, sondern als wahres Dioxyd nach der Formel

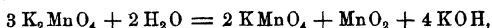


Mangansäure und Übermangansäure.

Alle Manganoxye und Manganverbindungen geben beim Schmelzen mit Atzalkalien oder Alkalicarbonaten an der Luft grüne Manganate, MnO_4Me .¹ Z. B. wird ein Gemisch von 1 Mol. MnO_2 mit mindestens 2,5 Mol. KOH durch Erhitzen im feuchten Luftstrom praktisch vollständig zu MnO_4K_2 oxydiert.

Schneller verläuft die Oxydation nach Zusatz von Chloraten oder Nitraten. Beim Eindunsten der grünen wässerigen Lösung solcher Schmelzen entsteht das Kaliummanganat in schwarzgrünen, rhombischen Kristallen, die mit Kaliumsulfat, -selenat und -chromat isomorph sind. Bei stärkerem Erhitzen zerfällt das Manganat unter Sauerstoffentwicklung, so daß bei 668° der Dissoziationsdruck von 1 Atm. erreicht wird.

Die alkalischen grünen Manganatlösungen wirken unter Braunsteinabscheidung stark oxydierend; stumpft man die alkalische Reaktion ab, so zerfällt das Manganat in Braunstein und Permanganat nach der Gleichung:



und zwar vollständig, wenn das austretende Ätzkali neutralisiert wird.

Weil hierbei die grüne Farbe des Manganats in die rote Farbe des Permanganats umschlägt, nannte man das Manganat früher mineralisches Chamäleon und übertrug diese Bezeichnung auch auf das Permanganat.

In der Technik sättigt man die Manganatlösung zur Permanganatdarstellung mit Kohlendioxyd oder mit Chlorgas. Neuerdings oxydiert man die Manganatlösung elektrolytisch zwischen Eisen- oder besser Nickelelektroden, auch kann man so aus Braunstein und Alkali direkt Permanganat gewinnen.

Kaliumpermanganat, übermangansaures Kalium, KMnO_4 , kristallisiert aus den durch Glaswolle oder Asbest filtrierten Lösungen in rhombischen Prismen, die mit Kaliumperchlorat isomorph sind und mit ihm eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden. Im frischen Zustande sind die KMnO_4 -Kristalle bronzebraun mit metallischem Glanz; an der Luft treten infolge teilweiser Zersetzung durch die Kohlensäure und den Staub violette bis stahlblaue Anlauffarben auf (G. Fester). Die Lösung in Wasser ist tiefviolettrot gefärbt und enthält im Sättigungszustande bei 10° 4,4, bei 20° 6,5, bei 30° 9,1, bei 40° 12,5, bei 75° 32,4 g KMnO_4 in 100 g Wasser.

Kaliumpermanganat ist auch in verdünnter Lösung ein sehr starkes Oxydationsmittel und findet deshalb in der präparativen wie in der analytischen Chemie, zumal in der Maßanalyse, ausgedehnte Anwendung (siehe auch bei Eisen). In saurer Lösung gibt das Permanganat an stärkere Reduktionsmittel pro 1 Mol 5 Äquivalente = 5×8 g Sauerstoff ab, indem Manganosalz und Kaliumsalz entstehen. In alkalischer Lösung wird zunächst grünes Manganat gebildet und weiterhin Braunstein abgeschieden, so daß 1 Mol Permanganat 3 Äquivalente = 3×8 g Sauerstoff liefert.

Das Oxydationspotential ist so groß, daß Kaliumpermanganat mit konzentrierter Kalilauge freien Sauerstoff entwickelt unter Bildung von grünem Manganat. Mischt man gepulvertes Kaliumpermanganat, 2 Tle., mit trockenem Glycerin, 1 Tl., so tritt alsbald Entzündung ein.

Filtrierpapier wird oxydiert und scheidet Braunstein ab, weshalb man Permanganatlösungen durch Glaswolle oder Asbest filtrieren muß.

Manganosalze werden von Permanganat in neutraler oder schwach saurer Lösung zu Mangandioxyd oxydiert; Wasserstoffperoxyd gibt mit verdünnt schwefelsaurer Lösung von Permanganat glatt Sauerstoff, worauf die gasvolumetrische Bestimmung käuflicher Wasserstoffperoxydlösungen beruht; Oxalsäure wird in Gegenwart von Manganosalzen von

verdünnt schwefelsaurer Permanganatlosung zu Kohlensäure oxydiert, desgleichen Kohlenoxyd nach Zusatz von Silbernitrat. Salpetrige Säure läßt sich quantitativ zu Salpetersäure oxydieren, schweflige Säure zu Schwefelsäure; Schwefelwasserstoff, Arsenwasserstoff, Phosphorwasserstoff lassen sich aus Gemengen mit Wasserstoff am besten durch Waschen mit Permanganatlosung entfernen.

Eine große Anzahl der in der organischen Chemie wichtigen oxydativen Darstellungsmethoden beruht auf der Verwendung von Kaliumpermanganat in saurer oder alkalischer Lösung.

Allbekannt ist die Verwendung von übermangansaurem Kalium als Gurgelmittel bei Halskrankheiten; doch ist hierfür das Wasserstoffperoxyd entschieden vorzuziehen, weil letzteres, abgesehen von der mindestens gleichwertigen Desinfektionskraft, starke Schaumbildung verursacht und so den Schleim mechanisch entfernen hilft. Zudem sind alle Manganverbindungen, besonders aber die höheren Oxyde, im Magen giftig.

Calciumpermanganat wird aus elektrolytisch dargestellter Übermangansäure mittels Kalk erhalten und kommt als tiefrotviolette, ziemlich hygroskopische Pulver in den Handel, das sich in Wasser sehr leicht löst und zum Sterilisieren von Trinkwasser dient. Das infolge der Oxydationswirkung auf die organischen Stoffe gebildete Mangandioxyd fällt zusammen mit dem kohlensauren Kalk nieder und kann durch Absitzenlassen oder Filtrieren entfernt werden.

Calciumpermanganat gibt auch als neutrales Salz den Sauerstoff viel leichter ab als das beständige Kaliumpermanganat, so daß beim Auftropfen von Alkohol sofort heftige Reaktion erfolgt, die sich bis zur Entzündung steigert. Auch Papier oder Watte können durch Calciumpermanganatpulver entflammt werden.

Die freie Übermangansäure entsteht als Lösung durch Oxydation von Manganosulfat mit gefalltem Bleidioxyd und 20- bis 30proz. Salpetersäure oder besser mit 10proz. Schwefelsäure, worauf eine gute qualitative Probe auf Mangan beruht, da die intensiv rote Farbe auch noch Spuren der Säure erkennen läßt. In reiner, wässriger Lösung erhält man Übermangansäure aus dem Bariumsalz und verdünnter Schwefelsäure; sie ist nach den Leitfähigkeitsbestimmungen eine sehr starke, einbasische Säure. Verdünnte Lösungen sind bei Ausschluß von Staub und anderen reduzierenden oder katalysierenden Stoffen (z. B. fein verteiltes Platin) ziemlich beständig und können bis zu 20 Proz. MnO_4H konzentriert werden. Beim weiteren Einengen scheidet sich unter Sauerstoffentwicklung Braunstein ab.

Mangan(7)-Oxyd, Manganheptoxyd, Übermangansäureanhydrid, Mn_2O_7 , entsteht aus gepulvertem Kaliumpermanganat und 90proz. Schwefelsäure in der Kälte als olige, dunkle, metallglänzende Flüssigkeit, die allmählich zu Boden sinkt. [Mit wasserfreier Schwefelsäure erhält man eine grüne Lösung, in der vielleicht eine Verbindung $(\text{MnO}_3)_2\text{SO}_4$ enthalten ist.] Die olige Abscheidung vom spez. Gew. 2,4 entspricht der Zusammensetzung Mn_2O_7 , bildet bei 40 bis 50° violette Dämpfe, die bei stärkerem Erwärmen unter Ausstoßen brauner Flocken

von Mangandioxyd und Sauerstoffabspaltung kräftig verpuffen. Organische Stoffe, wie Alkohol oder Äther, die man an einem Asbestlappen über die Flüssigkeit bringt, werden sogleich entzündet. Hierbei ist wohl in erster Linie der beim Zerfall von Mn_2O_7 entwickelte ozonreiche Sauerstoff wirksam. In reinem Eisessig löst sich das Heptoxyd unzersetzt, beim Verdünnen mit viel Eiswasser entsteht Übermangansäure.

VIII. Gruppe:

Metalle der achten Gruppe des periodischen Systems.

Hierher gehören einerseits die einander nahe verwandten Elemente Eisen, Nickel und Kobalt, andererseits die gleichfalls eine natürliche Familie bildenden Platinmetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin.

Eisen, Fe,

von ferrum, Atomgewicht 55,84 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2, 3, 6.

Schmelzpunkt 1525°, Siedepunkt 2450°, spezifisches Gewicht 7,86,
spezifische Wärme 0,113 bei 15°.

Die Beschreibung dieses Elementes muß hinsichtlich des metallurgischen Teiles wesentlich beschränkt werden, weil dieses außerordentlich große Gebiet im Unterricht als spezielles Studium behandelt wird und in besonderen Lehrbüchern¹⁾ eingehende Bearbeitung gefunden hat. Hier können nur die wichtigsten, allgemein interessierenden Teile gebracht werden.

Vorkommen. Die aus fernen Weltenräumen zu uns gelangenden Meteore sind etwa zur Hälfte steiniger Natur, wie Olivin (Chondrite), in untergeordnetem Maße auch von glasiger Zusammensetzung (Tektite, z. B. die Glassteine oder Moldavite, siehe unter Glas); zu etwas weniger, als der Hälfte entspricht, bestehen sie aber aus metallischem Eisen mit abwechselnden nickelhaltigen Schichten, so daß auf angeschliffenen Flächen beim Ätzen die bekannten Widmannstättenschen Figuren entstehen.

Diese Eisenmeteore, Siderite genannt (vom griechischen *σίδηρος*, Eisen), fallen meist in großen, einzelnen Stücken, deren Gewicht bei Ranchito 50000 kg betrug, während am Cañon Diablo einige bis 50 kg schwere Blöcke und viele kleine, nur 2 g schwere Stücke mit einem Gesamtgewicht von 4122 kg gesammelt wurden.

Körner von metallischem Eisen finden sich auch in tellurischen Gesteinen, wie im Basalt, im Glimmerschiefer und in vulkanischen Gängen von Grönland. Auf der Insel Disko an der Westküste Grönlands fand man lose Blöcke von metallischem Eisen, die wohl durch irdische vulkanische Tätigkeit hervorgebracht worden sind.

¹⁾ Wedding, Grundriß der Eisenhüttenkunde; Beckert, Leitfaden der Eisenhüttenkunde; Wüst und Borchers, Eisen- und Metallhüttenkunde; Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde; Mathesius, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens.

Diese natürlichen Funde boten, kalt gehämmert, dem Menschen zuerst das Material für die Herstellung eiserner Waffen, woraus sich deren frühzeitiges, aber nur vereinzeltes Auftreten während der Kupfer- und Bronzezeit erklärt. Bei den Eskimos fand Ross 1819 eiserne Werkzeuge vor, die sicher aus natürlichem Eisen stammten.

Auch aus seinen Erzen scheint das Eisen schon sehr früh an verschiedenen Orten gewonnen worden zu sein. Den Ureinwohnern von Amerika war der Gebrauch des Eisens zur Zeit der Entdeckung dieses Weltteils teilweise schon bekannt. Auf dem armenischen Hochlande, in Indien, später in Ägypten (Memphis) wurde Eisen schon vor der Bronze aus den Erzen dargestellt.

Im ganzen Altertum kannte man nur ein Herstellungsverfahren für Eisen, nämlich die Reduktion von Eisenoxyd im Rennfeuerbetrieb. Hierbei wurde in kleinen Gruben oder niedrigen aus Ton hergestellten Ofen mit Holzkohle unter Benutzung von Blasbälgen gebläht. So entstand nach einigen Stunden ein poröser, mit Schlacke durchsetzter, schwammiger Eisenklumpen, der durch Ausschmieden die Gebrauchsgegenstände lieferte. Eine höhere Kohlung wurde durch Zugabe von mehr Holzkohle oder von harzreichen Stoffen erzielt und so neben weichem Schmiedeeisen auch der härtere Rohstahl gewonnen. Weil die Eigenschaften des Eisens sowohl vom Kohlenstoffgehalt wie auch von Beimengungen an Phosphor, Schwefel, Silicium, Mangan sehr stark beeinflusst werden, konnten die Erzeugnisse der Alten nur bei besonderer Kunstfertigkeit so gute sein, daß sie der Bronze gleichkamen oder diese übertrafen. So erklären sich die Sagen von berühmten Schmieden und Schwertern sowie das Fortbestehen von Bronzewaffen neben den Eisenwaffen.

Erst zu Beginn unserer Zeitrechnung konnten die Römer das weiche Luppeneisen durch nachträgliche lokale Kohlung (siehe bei Zementation) für Lanzen spitzen und Messerschnitten in zuverlässiger Weise stählen (B. Neumann).

Die Herstellung des Gußeisens im Hochofen beginnt im 16. Jahrhundert.

Unter den Eisenerzen sind die wichtigsten: der Magneteisenstein, Fe_3O_4 , der Roteisenstein oder Eisenglanz, Fe_2O_3 , das wasserhaltige Brauneisenerz oder Limonit, $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$, Nadeleisenerz oder Goethit, FeO_2H , der Spateisenstein, FeCO_3 , und der Pyrit oder Eisenkies, FeS_2 . Außerdem ist das Eisen ein wesentlicher Bestandteil sehr vieler Silikate und Bodenarten, welche letztere durch Eisenhydroxyd oft braun bis rot gefärbt erscheinen. Auch viele Quellen enthalten Eisen als Bicarbonat gelöst.

Die höheren lebenden Organismen brauchen Eisen, z. B. die Pflanzen für die Chlorophyllbildung, die rotblutigen Tiere für den eisenhaltigen Blutfarbstoff, das Hämoglobin.

Darstellung und physikalische Eigenschaften. Chemisch reines Eisen erhält man durch Reduktion von reinem Eisenoxyd im Wasserstoffstrom bei niedriger Temperatur von ungefähr 500° als ein an der Luft verglimmendes (pyrophores), dunkelgraues Pulver, bei starker Rotglut als dichtere, aber poröse, schwammige Masse, die durch Glühen im Kalktiegel vor dem Knallgasgebläse zusammengeschmolzen wird.

Kompaktes, reines Eisen ist silberweiß und sehr polturfähig, weicher (Härte 4,5) als Schmiedeeisen, so daß es mit einem Stahlmesser sich schneiden läßt. An Zähigkeit steht es dem Nickel nahe und kann

zu sehr feinem Draht ausgezogen werden. Es erweicht in der Rotglut und läßt sich zusammenschweißen, d. h. durch Hämmern oder Pressen aus einzelnen Stücken vereinigen.

Vom Magneten werden alle Eisensorten angezogen, das Eisen ist paramagnetisch, und zwar neben dem Nickel und Kobalt viel stärker als alle anderen paramagnetischen Stoffe. Während für diese die magnetische Permeabilität nur wenig über 1 liegt, so steigt sie für Eisen bei einer Feldstärke von 2,5 Gauß bis auf 2500. Oberhalb 768° hört diese hohe Magnetisierbarkeit beim Eisen auf. Während reines Eisen nach der Entfernung des Magnets oder nach Unterbrechung des magnetisierenden Stromes seinen „temporären“ Magnetismus verliert, behalten ihn die kohlenstoffhaltigen Sorten, zumal der gehärtete Stahl, bei: bleibender oder permanenter Magnetismus. Im Vakuum läßt sich das Eisen bei der Temperatur des elektrischen Ofens leicht verdampfen. Aus dem Schmelzfluß erstarrt das reine Eisen öfters kristallin, und durch Reduktion von Eisenchlorür mittels Wasserstoff erhält man reguläre, glänzende Oktaeder. Auch Schmiedeeisen nimmt unter dem Einfluß höherer Temperaturen und mechanischer Erschütterungen allmählich kristalline Struktur an und wird dadurch brüchig.

Durch Elektrolyse wässriger Eisensalzlösungen erhält man an der Kathode stark wasserstoffhaltiges Eisen, welches spröde ist und bald rissig wird. Hiermit hängt auch die Durchlässigkeit von Eisen für Wasserstoff zusammen, wie man sie neuerdings bei der Herstellung von Ammoniak aus Stickstoff und Wasserstoff an den eisernen Umhüllungen beobachtet hat. Aus Ferrobicarbonatlösungen kann man ziemlich wasserstoffreies Eisen darstellen, besser aber nach Franz Fischer aus einer Lösung von gleichen Teilen kristallisiertem Ferrochlorid und Calciumchlorid in der 1,6fachen Menge Wasser bei 110° . An einer Kathode aus dünnem, mit einem Hauch von metallischem Arsen überzogenem Kupferblech scheidet sich das Eisen in zusammenhängenden, grauweiß glänzenden Lamellen ab, die sich leicht von der Kathode ablösen lassen. Solch chemisch ganz reines Eisen ist wenig elastisch und so schlaff, daß es hiernach eher einem Stück Papier als einem Metall ähnelt. Es besitzt aber die praktisch wichtige Eigenschaft, daß es ohne Verzögerung (Hysteresis) und ohne erheblichen inneren Arbeitsverbrauch magnetisierbar ist und deshalb als vielfache Schichtenlage sich zur inneren Ausfüllung von Elektromagneten vorzüglich eignet.

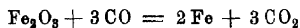
Zu allen anderen Verwendungen im großen braucht man nicht reines Eisen, sondern die im folgenden kurz beschriebenen kohlenstoffhaltigen Sorten. Man geht hierfür stets von dem im Hochofen zunächst dargestellten Roheisen aus.

Die einzelnen Teile des Hochofens sind aus der Abbildung (Fig. 98) ersichtlich.

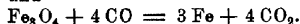
Bei der Gicht *G* werden von *P* aus die in Eisenoxyd übergeführten Erze, gemischt mit Koks und schlackenbildenden Zuschlägen (für basische Gangart setzt man Kieselsäure, für saure Gangart Kalk zu, damit sich schmelzbares Calciumsilikat, SiO_3Ca , bildet und die reduzierten Eisenteile sich vereinigen können), eingetragen, durch *L* und *D* wird heiße Luft eingeblasen, bei *A* läßt man das in *B* sich sammelnde geschmolzene Metall, bei *C* die Schlacke ab.

Die im Hochofen sich abspielenden Vorgänge sind kurz die folgenden:

In der Vorwärmezone unterhalb der Gicht wird die Beschickung bei ungefähr 400° getrocknet und dabei aufgelockert. In der folgenden Reduktionszone von *S* bis *R* werden die Stücke von Eisenoxyd durch das aus Koks und Luft unten entstandene, nach oben strömende Kohlenoxyd (Näheres siehe dort) zu lockerem Eisen reduziert:

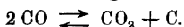


und



Die Temperatur der Reduktionszone von 500 bis 900° reicht bei weitem nicht aus, um das reduzierte Eisen zum Schmelzen zu bringen, aber in der Kohlzone *R* wird der Eisenschwamm bei etwa 850° durch die fein verteilte Kohle aus Kohlenoxyd beladen.

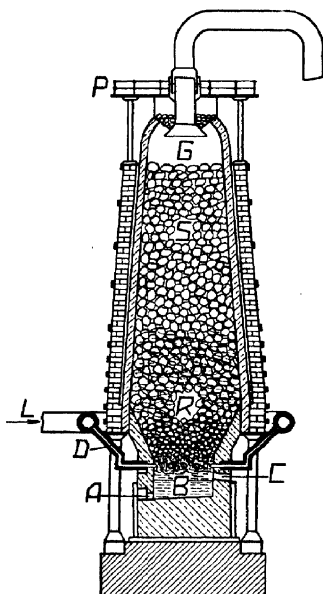
Es ist bei Kohlenoxyd ausführlich besprochen worden, daß dieses Gas mit sinkender Temperatur, besonders in Gegenwart von Eisen, zum Zerfall neigt, nach der Gleichung:



Wird die Temperatur im Hochofen zu niedrig, so kann die Kohleabscheidung zur Bildung von Kohledecken führen, die den Gang unterbrechen: „Hängen“ des Hochofens.

Durch die Aufnahme von Kohlenstoff wird das Eisen leichter schmelzbar und fließt in der 1400 bis 1500° heißen Schmelzzone zwischen *R* und *B* zusammen. Hier bildet sich auch aus Kalk und Quarz die flüssige Schlacke. Vorher wird ein Teil des Eisens zu Eisensilikat gebunden, das teilweise in die Schlacke übertritt, größtenteils aber in der Schmelzzone durch den festen Kohlenstoff des Koks zu Metall reduziert wird. Nur durch festen Kohlenstoff, nicht durch Kohlenoxyd, werden bei Weißglut reduziert Mangan, Phosphor und Silicium aus den Beimengungen der Eisenerze. Die genannten Elemente mischen sich mit dem Eisen, während der Schwefel größtenteils vom Kalk gebunden wird. Im „Gestell“ sammelt sich das Eisen unter der flüssigen Schlacke und wird aus der Abstichöffnung *A* in Formen aus

Fig. 98.



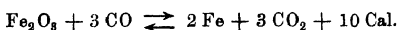
Hochofen.

Sand oder Gußeisen abgelassen, bzw. zur Weiterverarbeitung in den Konverter gebracht.

Der Hochofen erfordert ununterbrochenen Betrieb und bleibt meist mehrere Jahre in Tätigkeit; er liefert in 24 Stunden ungefähr 200 t Eisen und das gleiche Gewicht Schlacke, die für Bausteine, Schlackensteine, Pflastersteine, neuerdings auch für Zement, Hochofenzement, verbraucht wird.

Der Hochofenbetrieb muß dauernd beaufsichtigt werden, namentlich hinsichtlich der Temperatur, die man durch den Gebläsewind reguliert. Die sicherste Kontrolle bietet die Analyse der abziehenden Gase.

Diese Gichtgase enthalten normalerweise 60 Vol.-Proz. N_2 , 24 Vol.-Proz. CO, 12 Vol.-Proz. CO_2 neben wenig Wasserstoff und Methan. Daß neben Kohlendioxyd immer auch Kohlenoxyd auftritt, rührt daher, daß die Reaktion:



umkehrbar ist und bei niedriger Temperatur, wie sie an der Gicht herrscht, die Bildung von Kohlendioxyd, bei höherer die von Kohlenoxyd begünstigt ist.

Die Gichtgase dienen wegen ihres Gehaltes an brennbarem Kohlenoxyd zur Vorwärmung des Gebläsewindes.

Auf die große wirtschaftliche Bedeutung der Eisenindustrie für die chemische Industrie ist schon im Kapitel über die Kohle sowie über Ammoniak näher eingegangen worden. Indem man seit den vierziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts von der Holzkohle zum Koks überging, sind die Nebenprodukte der Kokerei, nämlich Kokereigas, Ammoniak, Teer, in immer steigendem Maße verfügbar geworden.

Während 1856 die Gesamterzeugung der Welt an Roheisen gegen 6 Mill. Tonnen betrug, hat sie sich in den folgenden 50 Jahren verzehnfacht, wie die folgenden Zahlen beweisen:

	Welt- produktion Mill. Tonnen	Davon die Vereinigten Staaten Mill. Tonnen	Deutschland Mill. Tonnen	England Mill. Tonnen
1907	60,7	26,2	13,05	10,08
1909	61,2	26,1	12,92	9,82
1910	65,96	27,7	14,8	10,4
1911	63,5	24,2	15,6	10,4
1912	—	30,2	17,87	—
1913	—	31,5	19,31	—

Übersicht über die technisch wichtigsten Eisensorten. Das chemisch reine Eisen besitzt für die Technik nur eine untergeordnete Bedeutung. Fast allein hergestellt und angewendet wird Eisen, das stark durch die natürlichen Beimengungen der Erze, sowie durch die bei der Verhüttung hineingelangten Zusätze verändert ist.

Nach Art und Grad dieser Beimengungen, sowie nach Art der Bearbeitung werden die technischen Eisensorten eingeteilt.

Das im Hochofen durch Reduktion der Eisenerze mittels Koks gewonnene Material heißt Roheisen. Infolge der starken Beimengung (insgesamt etwa 10 Proz.) von Kohlenstoff (2,3 bis 5 Proz.), Silicium, Phosphor, Schwefel und Mangan liegt sein Schmelzpunkt niedrig, zwischen 1050 und 1200°. Noch kurz unterhalb seines Schmelzpunktes ist Roheisen spröde, kann deshalb nicht vor dem Hammer geschmiedet werden, dagegen ist unmittelbar über dem Schmelzpunkte die Schmelze dünnflüssig und besonders bei einem Gehalt an Phosphor leicht gießbar. Nach dieser Eigenschaft wird Roheisen auch häufig als Gußeisen bezeichnet, und zwar unterscheidet man nach dem Aussehen Grauguß und weißes Roheisen.

Das graue Gußeisen vom spez. Gew. 7,03 bis 7,13 enthält in geschmolzenem Zustande 3,5 bis 4 Proz. Kohlenstoff gelöst, der sich beim Erstarren fast vollständig in Form von Graphit kristallinisch ausscheidet und beim Lösen in Salzsäure ungelöst zurückbleibt. Dieser Ausscheidung verdankt es seine Farbe. Sein Bruch ist grobkörnig, das Gefüge ungleichmäßig, die Festigkeit demgemäß nicht sehr beträchtlich. Vor allem ist das graue Gußeisen sehr spröde. Graugußstücke springen unter einem kräftigen Hammerschlag. Dagegen ist das graue Roheisen verhältnismäßig weich, so daß es vor dem Rohmeißel gut bearbeitet werden kann. Graugußstücke zeigen scharfe Konturen und ein gefälliges Äußere, weil das leichtflüssige Material die Formen gut ausfüllt und sich beim Erkalten nicht zusammenzieht, sondern infolge der Ausscheidung des Kohlenstoffs ein wenig ausdehnt. Graues Roheisen enthält stets viel, etwa 2,5 Proz., Silicium, da nur unter diesen Bedingungen die Ausscheidung des Graphits erfolgt. Dagegen ist sein Mangan Gehalt gering, selten über 5 Proz., weil dieses Metall größtenteils als Oxyd in die saure Schlacke geht.

Enthält Roheisen wenig Silicium und viel Mangan, so erfolgt beim Abkühlen keine Ausscheidung von Graphit, das Material behält helle Farbe und heißt dann weißes Roheisen. Dieses enthält auch in festem Zustande den Kohlenstoff gebunden, und zwar entweder als Carbidkohle oder als Härtungskohle. Beide Kohlearten bleiben ungelöst als amorphe Pulver zurück, wenn das Eisen in saurefreien Lösungsmitteln, z. B. in Kupferammoniumchlorid, gelöst wird.

Das weiße Roheisen vom spez. Gew. 7,58 bis 7,73 hat ein feinkörniges Gefüge. Es ist fester als graues Gußeisen, dabei aber so hart, daß es vor der Feile meist gar nicht, vor dem Meißel nur bei Verwendung des allerhärtesten Werkzeugstahls bearbeitet werden kann. Da es sich beim Erstarren beträchtlich zusammenzieht, füllt es trotz seines verhältnismäßig niedrigen Schmelzpunktes (1050° und höher) die Formen nicht scharf aus. Es wird deshalb nur zu solchen Gußstücken verwendet, die nachträglich bearbeitet werden (vgl. Temperguß).

Gießt man graues Roheisen in stark abgekühlte Formen, so wird durch die rasche Kühlung der Oberfläche dort die Ausscheidung des Graphits verhindert. Man erhält also Gußstücke, die innen aus grauem, oberflächlich aus weißem Roheisen bestehen (Hartguß). Nach diesem Verfahren werden die Kaliberwalzen hergestellt. Infolge ihrer glasharten Oberfläche sind sie äußerst schwer zu bearbeiten.

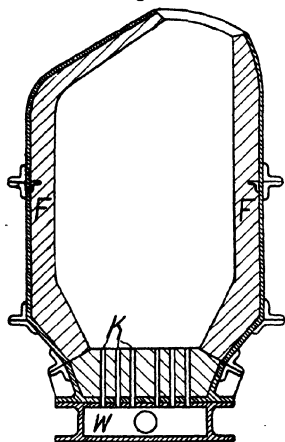
Während reines Eisen nur ausnahmsweise bis zu 4,6 Proz. Kohlenstoff zu lösen vermag, steigt die Löslichkeit durch Zusatz von Mangan erheblich, so daß man leicht ein Metall von 5 Proz. Kohlenstoff bei 6 bis 20 Proz. Mangan erhalten kann. Dieses besitzt rein weiße Farbe, erstarrt mit großblättrigem Gefüge, zeigt große, spiegelnde Flächen und heißt deshalb Spiegeleisen. Noch reicher an Kohlenstoff und Mangan ist das Ferromangan.

Das Roheisen wird durch die Weiterverarbeitung entweder in Schmiedeeisen oder in Stahl übergeführt. In ersterem Falle muß der Kohlenstoff bis auf allerhöchstens 0,6 Proz., meistens bis auf 0,05 Proz., sowie alle anderen

Beimengungen möglichst vollständig entfernt werden. Das Schmiedeeisen vom spez. Gew. 7,79 bis 7,85 besitzt einen sehr hohen Schmelzpunkt (1450 bis 1500°). Die Schmelze ist strengflüssig und zum Gießen ungeeignet. Dagegen erweicht das Schmiedeeisen schon weit unterhalb seines Schmelzpunktes und kann in diesem Zustande durch Hämmern und Pressen ausgezeichnet bearbeitet werden. Es ist außerordentlich fest, aber nicht spröde, sondern zäh und gleichzeitig weich. Beim Erhitzen und raschen Abkühlen (Abschrecken) verliert es seine Weichheit nicht; es ist nicht härtbar.

Steigt jedoch der Kohlenstoffgehalt des Schmiedeeisens über 0,6 bis etwa 1,5 Proz., so wird es härtbar; das ursprünglich weiche Material wird beim Erhitzen und raschen Abkühlen hart. Härtbares Eisen nennt man Stahl. Stahl vom spez. Gew. 7,70 bis 7,90 schmilzt etwas niedriger als Schmiedeeisen (1300 bis 1400°). Die Schmelze wird erst weit über ihrem

Fig. 99.



Bessemerbirne.

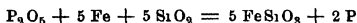
Schmelzpunkte dünnflüssig und gießbar. Trotz der durch die hohe Temperatur bedingten enormen Abnutzung der Gießformen (für jedes Stahlgußstück muß eine neue Form von Hand hergestellt werden) wird Stahlguß häufig verwendet, da das Material den äußersten Anforderungen an Festigkeit, wie sie z. B. für Lokomotivtreibräder oder Geschützrohre verlangt werden, vollauf genügt. Leichter als durch Guß ist Stahl durch Schmieden bearbeitbar, da er ebenso wie Schmiedeeisen weit unterhalb seines Schmelzpunktes erweicht. Weil die fertigen Schmiedestücke durch einfaches Abschrecken glasartig gemacht werden können, ohne aber dabei ihre Zähigkeit und Festigkeit einzubüßen, ist Stahl das geschätzteste Material für stark beanspruchte Werkzeuge. Von den zahlreichen Verfahren zur Überführung von Roheisen in Schmiedeeisen oder Stahl sind der Frischfeuer- und Puddelprozeß heute vollkommen veraltet und ohne Interesse. Fast ausschließlich angewendet werden der Konverterprozeß und das Siemens-Martinverfahren.

Im Konverterprozeß gelangt das flüssige Roheisen direkt in einen besonderen Apparat, die Bessemerbirne oder den Konverter (Fig. 99). Ein kurzer, am oberen Ende sphärisch verjüngter, in einem Mundstück endender, senkrecht zur Längsachse drehbarer Zylinder trägt einen siebartig durchlöchernten Boden, durch welchen bei *K* Luft eingeblasen wird aus der Windkammer *W*. Im Innern besitzt die Birne ein Futter *F* aus feuerfestem Material, entweder einem kieseläurereichen, mit Quarzsand gemischten Ton (saurer Futter) oder einem sehr hoch (tot) gebrannten, mit entwässertem Steinkohlenteer gebundenen Dolomit (basisches Futter; Thomasverfahren). Die Verwendung des letzteren gestattet auch die Verarbeitung von phosphorhaltigem Roheisen, die nach dem älteren Bessemerprozeß nicht möglich war, und liefert in dem Abfall des verbrauchten Futters ein wertvolles Düngemittel (Thomasmehl: Gemenge von Calciumtetraphosphat, siehe bei Calcium, mit freiem Calcium- und Magnesiumoxyd).

Die chemischen Vorgänge beim Bessemerprozeß bestehen im wesentlichen in einer Verbrennung der Beimengungen des Roheisens durch den Luftsauerstoff. Zuerst verbrennen Kohlenstoff, Silicium und Mangan, dann

erst das Eisen. Der Verlauf der Verbrennung kann oberflächlich durch Betrachtungen der aus der Mündung herausschlagenden Flamme, genau nur durch Entnahme von Schlacken- und Stahlkornproben verfolgt werden.

Phosphor kann, wie gesagt, in einer Birne mit saurem Futter nicht entfernt werden, weil in der Glühhitze Eisen in Gegenwart von Kieselsäure auf Phosphorsäure reduzierend wirkt, nach der Gleichung:



Diese Reduktion findet nicht statt, wenn die Säuren durch ein basisches Futter gebunden werden. Um dieses zu schonen, gibt man beim Thomasverfahren reichlichen Kalkzuschlag in die Birne und verwendet siliciumarmes Roheisen. Da aber gerade die Verbrennungswärme des Siliciums den glatten Verlauf des Bessemerprozesses bewirkt, ist es beim Thomasverfahren notwendig, dieses durch eine andere Wärmequelle, nämlich das verbrennbare Mangan, zu ersetzen. Man verwendet deshalb ein möglichst manganreiches Roheisen.

Das Siemens-Martinverfahren ist ein sogenanntes Mischverfahren, bei welchem ein Gemisch von Roheisen und Schmiedeeisenabfällen auf einem Herd bei beschränktem Luftzutritt durch Generatorgasfeuerung zusammen geschmolzen wird. Die Verbrennung der Beimengungen erfolgt bei hoher Temperatur und langsam, weshalb der Verlauf besser als bei dem sehr rasch arbeitenden Konverterverfahren verfolgt und die Qualität des erzeugten Materials scharfer getroffen werden kann.

Das Futter des Martinofens ist bei siliciumreichem Einsatz sauer, bei phosphorreichem basisch. Ein Gehalt von Mangan erhöht die Haltbarkeit der Herdsohle.

Außer diesen beiden wichtigsten Prozessen gibt es noch eine Anzahl seltener angewandeter Verfahren, die die Herstellung ganz bestimmter Eisenteile bezwecken. So verwandelt man bisweilen nach dem Tempergußverfahren gegossene Gegenstände aus weißem Roheisen durch Erhitzen mit gepulvertem Eisenoxyd (Roteisenstein) oberflächlich oder auch vollkommen in Schmiedeeisen, wodurch bei komplizierten Formen oder bei Massenartikeln die mühsame Einzelschmiedung von Hand vermieden wird.

Die Umkehrung des Temperns ist die Zementation; bei dieser wird Schmiedeeisen durch Erhitzen in Kohlepulver oberflächlich oder vollkommen in kohlenstoffreichen Stahl verwandelt. Schneller erreicht man eine oberflächliche Stählung durch Erhitzen mit Härtungspulvern, die im wesentlichen aus gelbem Blutlaugensalz bestehen.

In neuerer Zeit werden für sehr stark beanspruchte Maschinenteile, Schiffs- und Motorenwellen, Panzerplatten, sowie für Werkzeuge zur Stahlbearbeitung besondere Eisenlegierungen hergestellt, die außer Kohlenstoff, Silicium und Mangan noch Chrom, Nickel, Wolfram, Molybdän und Vanadin enthalten. Alle diese Metalle müssen dem Stahl am Ende seiner Verarbeitung zugesetzt werden, da sie beim Bessemer- und Martinprozeß verbrennen wurden. Zu diesem Zweck wird der Stahl mit den gewünschten Beimengungen noch einmal umgeschmolzen, und zwar unter möglichst vollkommenem Luftabschluß. Dieser wurde früher durch das sehr teure und mühsame Tiegeltußschmelzen in bedeckten Graphittiegeln, die von Hand getragen werden müssen und deshalb nur klein sein können, neuerdings weit billiger und vorteilhafter in den elektrischen Öfen erreicht. Es gibt solche mit Widerstandsheizung und Flammenbogenheizung, bisweilen sind auch beide Heizungsarten kombiniert. Bei den Öfen mit Flammenbogenheizung bildet meist das Bad selbst die eine Elektrode, so daß der Bogen zwischen Kohlenstäben und dem Metall übergeht. In neuester Zeit dient auch Wechselstrom als Wärmequelle für die Bereitung von Elektrostaht.

Ein Zusatz von Nickel macht den Stahl außerordentlich zäh; eine Legierung mit 25 Proz. Nickel kann, ohne zu zerreißen, auf die doppelte Länge auseinandergezogen werden. Chrom macht den Stahl glashart. Kombination von Nickel und Chrom (Panzerplatten) liefert ein hartes Material von hoher Zähigkeit.

Ein Zusatz von Wolfram macht den Stahl selbsthärtend, d. h. er bedarf zur Härtung keines Abschreckens, sondern es genügt dazu die gewöhnliche Abkühlung an freier Luft. Werkzeuge aus hochprozentigem Wolframstahl (bis zu 20 Proz. Wolfram) schneiden noch bei dunkler Rotglut, ohne stumpf zu werden, was ein sehr rasches Arbeiten und demgemäß erhebliche Zeitersparnis ermöglicht. Molybdän und Vanadin, ersteres bis zu 10 Proz., letzteres nur in wenigen Prozentsen zugesetzt, wirken ähnlich wie Wolfram; z. B. dient als Schnellarbeitsstahl eine Legierung von Eisen mit 0,5 bis 0,8 Proz. C, 0,2 bis 0,4 Proz. Mn und Si, 0,15 bis 2 Proz. V, 3 bis 6 Proz. Cr, 6 bis 10 Proz. Mo.

Über die Rolle, die der im Eisen gelöste Kohlenstoff spielt, haben die metallographischen Untersuchungen der letzten 15 Jahre Aufschluß gegeben.

Bei hoher Temperatur bildet sich aus Eisen und Kohlenstoff das Eisen-carbid, Fe_3C , Zementit genannt, das man als Rückstand der elektrolytischen Auflösung von angelassenem Tiegelgußstahl in 4proz. Salzsäure in Form von hellgrauen, mikroskopischen Blättchen erhält, vom spez. Gew. 7,896. Dieses verbrennt an der Luft bei 150° und löst sich in heißer, starker Salzsäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Bildung von Kohlenwasserstoffen, darunter auch solchen der Äthylenreihe. Solche Gemische mit wohl noch unbekannten, sehr übelriechenden Beimengungen entweichen auch beim Lösen von kohlenstoffhaltigem Eisen in verdünnten Säuren.

Als endotherme Verbindung zerfällt der Zementit bei langsamem Abkühlen, namentlich in Gegenwart von Silicium, unter Graphitabscheidung (vgl. graues Roheisen, Gußeisen). Wenn man demnach größere Mengen von diesem Carbid darstellen will, muß man reinstes Eisen mit Zuckerkohle im elektrischen Ofen sättigen und das Produkt durch Ausgießen auf Eisenblech oder Einfließenlassen in Wasser schnell zum Erstarren bringen. Danach wird das Eisen mit sehr verdünnter Säure gelöst und das Carbid im Rückstand erhalten.

Im Eisen (Ferrit genannt, und zwar α -Ferrit bis zum magnetischen Umschlagspunkt von 768° , β -Ferrit bis 909° , γ -Ferrit bis zum Schmelzpunkt) löst sich der Zementit bei niederen Temperaturen langsam, bei der Schmelztemperatur schnell auf, und beim Erstarren entsteht zunächst eine feste Lösung von Zementit im Ferrit, die man Martensit nennt. Unterhalb 1130° wird der Martensit mehr und mehr unter Abscheidung von Zementit entmischt, wobei der Kohlenstoffgehalt der neben Zementit vorhandenen Grundmasse von 2,2 Proz. C bis 700° auf 0,95 Proz. C sinkt. Hier liegt nun das Eutektikum von Zementit und Martensit, das von da ab unter Wärmeentwicklung in das eutektische Gemisch von Zementit und α -Ferrit, Perlit genannt, sich umsetzt. Erhitzt man wieder, so wird der Martensit zurückgebildet und bleibt bei schnellem Abkühlen erhalten, indem das unterkühlte Martensitgefüge dann auch bei gewöhnlicher Temperatur fortbesteht.

Hierauf beruht die Härtung des Stahles durch schnelles Abkühlen.

Das weiße Roheisen enthält hauptsächlich Zementit, in einer Grundlage von Martensit eingebettet, bei langsamer Abkühlung statt des letzteren Perlit.

Das graue Roheisen, Gußeisen, enthält schwarze Graphitblätter und dunklen Zementit, in hellen Perlit eingeschlossen.

Chemische Eigenschaften und Verbindungen.

Eisen ist bekanntlich ein unedles Metall, da es an feuchter Luft rostet, indem die mit Kohlensäure gesättigte, adharierende Wasserschicht zunächst wahrscheinlich Eisenbicarbonat bildet, das dann zu Eisenhydroxyd weiteroxydiert wird. Auch ohne Luftzutritt wird Wasserdampf von 200° an merklich vom Eisen zersetzt, doch schützt die zunächst nach der Gleichung: $3\text{Fe} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}_3\text{O}_4 + 4\text{H}_2$ gebildete festhaftende Schicht von Eisenoxyduloxyd vor dem weiteren Angriff des Wassers. Enthält dieses aber Magnesiumsalze, zumal Magnesiumchlorid, so lösen diese die Oxyduloxyschicht ab, und die Zersetzung schreitet fort. Hierauf beruht die schädliche Wirkung magnesiumsalzhaltiger Wasser, z. B. von Seewasser, auf Dampfkessel.

Bei Rotglut verläuft die Reaktion von Wasserdampf mit dem Eisen, zumal mit lockerem Eisendraht, so lebhaft, daß hierauf eine der Methoden zur Wasserstoffdarstellung beruht. Durch abwechselndes Überleiten von Wasserdampf und dann von kohlenoxydhaltigen Gasen, wie Luftgas oder Generatorgas, wird das Eisen oxydiert und wieder reduziert, so daß auf diese Weise eine gegebene Schicht von lockerem Eisen beliebige Mengen Wasserstoff frei machen kann.

An der Luft oxydiert sich feinst verteiltes, aus Oxalat oder Oxyd im Wasserstoffstrom unterhalb Rotglut dargestelltes Eisenpulver so rasch, daß infolge der Wärmeentwicklung die Masse erglukt und zu Eisenoxyd verbrennt. Beim Schmieden von gluhendem Eisen verbrennen die abspringenden Teile zu Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 , das deshalb auch Hammerschlag genannt wird. Verbrennt das Eisen im reinen Sauerstoff (siehe dort), so wird infolge der hohen Temperatur gleichfalls nicht Oxyd, sondern Oxyduloxyd gebildet, während beimäßigem Gluhen unter Luftzutritt Fe_2O_3 entsteht.

Verdünnte Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure lösen Eisen unter Entwicklung von Wasserstoff, der durch Beimengungen von Kohlenwasserstoffen, Siliciumverbindungen und anderen Gasen einen sehr unangenehmen Geruch besitzt

Konzentrierte Schwefelsäure und konzentrierte Salpetersäure, auch ein Gemenge von beiden, nämlich die zum Nitrieren gebrauchte Mischsäure, greifen Gußeisen nicht an, so daß man zum Versand wie auch zur Darstellung dieser Säuren eiserne Geräte verwenden kann.

Ohne diese Passivität des Eisens wäre die Entwicklung der chemischen Großindustrie kaum möglich gewesen.

Wahrscheinlich beruht diese Widerstandsfähigkeit gegen konzentrierte Säuren auf der Bildung eines dünnen Hautchens von Sauerstoff (siehe S. 109), der sich in den wasserfreien Säuren nicht löst und mechanisch den Zutritt zum Metall wehrt. Die rostschutzende Wirkung der Mennigeanstriche dürfte auf der Passivierung des Eisens durch Bildung von Oxyduloxyd beruhen.

Neuerdings erzeugt man auf Eisenblech durch Glühen in Wasserdampf diese schützende Schicht, um Konservendbüchsen ohne Verwendung von Zinn herzustellen.

Die sonstigen Schutzmittel gegen Rost oder andere chemische Angriffe, wie Einfetten, Lackieren, Ölanstriche, Verzinnen, Verzinken, Emaillieren, sind schon anderorts besprochen worden.

Um geformte schmiedeeiserne Stücke oberflächlich zu härten, kann man sie kathodisch mit Wasserstoff beladen oder glühend mit Ammoniakgas sättigen. Das Eisen nimmt sowohl Wasserstoff als auch Stickstoff auf unter Bildung von Nitriden und Hydriden, die in fester Lösung mit dem Eisen die härtende Schicht bilden. Eisen kann auch bei 350 bis 450° die Vereinigung von N_2 und H_2 zu NH_3 bewirken und bildet, mit niederen Oxyden von Molybdän oder Wolfram gemengt, einen guten Katalysator für die Ammoniaksynthese.

Große Bedeutung für die chemische Industrie hat Gußeisen mit 12 bis 18 Proz. Siliciumgehalt erlangt, das nach dem Guß mit Korundscheiben geschliffen wird. In solchen Gefäßen kann man auch verdünnte Schwefelsäure ohne weiteres eindampfen, und selbst wasserhaltige Salpetersäure greift kaum an.

Der aus 70 Proz. Fe, 23 Proz. Cr, 7 Proz. Ni bestehende, platinähnlich glänzende, sehr harte Kruppstahl V2a ist selbst gegen verdünnte etwa 30 proz. Salpetersäure bis zu 40° noch beständig und dient deshalb für Salpetersäurepumpen. Neuerdings werden auch als Ersatz für Platin zu zahnärztlichen Zwecken Gaumenplatten daraus gefertigt.

Die Verbindungen mit zweiwertigem Eisen nennt man Ferro- oder Oxydulverbindungen, die mit dreiwertigem Eisen Ferri- oder Oxydverbindungen.

Eisenoxyde.

Eisen(2)-Oxyd, Eisenoxydul, FeO , ist nicht in reinem Zustand erhalten worden. Bei allen Reduktionsversuchen von Eisenoxyd mittels trockenem CO oder H_2 , sowie beim Erhitzen von Ferrooxalat gelangt man zu Gemischen, die mehr oder weniger metallisches Eisen enthalten. Das durch Glühen von Fe_2O_3 im feuchten H_2 bei 1000° erhaltene, schwarze Produkt enthält noch erhebliche Mengen Fe_3O_4 .

Eisen(2)(3)-Oxyd, Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 , findet sich in der Natur als regulär kristallisiertes Magnetisenerz, Magnetit, in Granit, kristallinen Schiefern, Basalten, bisweilen mächtige Lager bildend, z. B. in Schweden und am Ural. Infolge der Reinheit dieses Minerals war früher der daraus hergestellte schwedische Stahl besonders hochgeschätzt. Künstliche Kristalle entstehen beim Glühen von Eisenchlorür-Chlorammonium unter Luftzutritt, sowie beim Schmelzen von Eisen-silikaten mit Kalk und beim Erhitzen von Eisenoxyd mit wasserfreiem, geschmolzenem Magnesiumchlorid neben Magnesiaferrit, $(FeO_2)_2Mg$. Beim Verbrennen von Eisen als Hammerschlag, sowie bei der Oxydation

des Metalles durch Wasserdampf bildet sich gleichfalls dieses gemischte Oxyd. Die Eisenplatten an der Sohle der Hochöfen sind nach mehrjährigem Betrieb völlig in teils derben, teils kristallisierten Magneteisenstein umgewandelt. Wegen der sehr großen Beständigkeit gegen saure oder oxydierende Reagenzien, selbst gegen Chlor, dient der bei 1550 bis 1600° geschmolzene Magnetit zur Herstellung von Magnetitelektroden (Griesheim-Elektron).

Aus Fe_2O_3 entsteht das Fe_3O_4 unter Sauerstoffentwicklung oberhalb 1200°.

Eisenoxyduloxyd schmilzt bei 1527°, Eisenoxydul bei 1420°

Während Eisenoxydul und Eisenoxyd nur gewöhnlichen Paramagnetismus zeigen, ist Eisenoxyduloxyd hochgradig ferromagnetisch, dies gilt auch von den reinsten Präparaten, wie sie S. Hilpert durch Reduzieren von Eisenoxyd mit feuchtem Wasserstoff bei 400° als tiefschwarze Pulver erhalten hat.

Nach seiner Zugehörigkeit zur Spinellgruppe ist der Magnetit oder das Eisenoxyduloxyd ein Ferrit des Eisenoxyduls von der Formel $(\text{FeO})_2 \cdot \text{Fe}$, womit auch die tiefschwarze Farbe zusammenhängt nach dem Satze, daß durch die Anwesenheit zweier Oxydationsstufen im selben Molekul verstärkte Lichtabsorption bewirkt wird.

Auch die Ferrite von Kupfer- und Kobaltoxyd sind stark magnetisch, ebenso das aus gefalltem Eisenoxyduloxyd durch Oxydation mit Persulfatlosung erhaltene, hochrote Eisenoxyd (Hilpert)

Eisen(2)-Hydroxyd, Ferrohydroxyd, Eisenoxydulhydrat, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, fällt aus Ferrosalzlösungen mit Alkalilaugen bei Luftabschluß als weißer, flockiger Niederschlag, der sich äußerst leicht oxydiert und dabei durch graugrüne, dunkelgrüne und schwarzliche Zwischenstufen hindurch in rotbraunes Ferrihydroxyd übergeht. Aus Gemischen von Ferro- und Ferrisalzen entsteht beim Kochen mit überschüssigen Alkalilaugen dichtes, pulveriges, schwarzes, wasserhaltiges Eisenoxyduloxyd, Eisenschwarz, auch Aethiops martialis genannt, das beim Entwässern in Fe_3O_4 übergeht.

Eisen(3)-Oxyd, Ferrioxyd, Eisenoxyd, Fe_2O_3 , findet sich in der Natur als hexagonal rhomboedrisch kristallisierter Eisenglanz, Hamatit oder Roteisenerz von meist glänzend schwarzer Farbe, die beim Pulvern in Braunrot übergeht. Dieses Mineral ist sehr verbreitet und vertritt im Gneis, Granit und Glimmerschiefer öfters den Glimmer (Eisenglimmer), bildet auch Lager und Gänge in älteren Formationen, die als hochwertige Eisenerzlager große Bedeutung besitzen (Saalfeld, böhmisches Erzgebirge, Elba, Schottland, Neuseeland). Außer dem derben, dichten Roteisenerz kommen auch faserige, oben abgerundete, dunkelrote Aggregate vor (roter Glaskopf). Unter dem Namen Hamatit oder Blutstein werden feinfaserige, dunkelstahlgraue, zuweilen ins Rotliche übergehende Sorten auf Schmucksteine verarbeitet.

Künstlich erhält man kristallisiertes Eisenoxyd aus dem amorphen durch Schmelzen mit Borax oder durch Überleiten von chlorwasserstoffhaltiger Luft bei starker Rotglut, desgleichen beim Zersetzen von Eisenchloriddämpfen durch Luftzutritt.

Als amorphes, braunrotes Pulver hinterbleibt Eisenoxyd beim Glühen von Eisenhydroxyd, beim Abrösten von Pyrit, sowie bei der Schwefelsäureararstellung aus oxydiertem Eisenvitriol in der Hitze (siehe bei Vitriolöl). Besonders das auf letzterem Wege erhaltene Eisenoxyd, das Caput mortuum oder der Colcothar, zeigt eine sehr gleichmäßige, feinpulverige Struktur und schön rote Farbe, weshalb es zum Polieren von Glas, Metallen, auch Edelsteinen, als Polierrot oder Englischrot, sowie als Anstrich- und Malerfarbe viel gebraucht wird (Venetianischrot, Pompejanischrot). Der Handelswert solcher Produkte ist so hoch, daß bisweilen schwefelhaltige Eisenerze, wie Magnetkies, lediglich darauf hin abgeröstet werden (Bodenmais im bayerischen Wald). Dabei läßt sich durch geeignete Zusätze und durch besondere Regulierung der Temperatur die Farbe von Hellrot bis Purpurviolett variieren. Tiefviolettcs Eisenoxyd wird z. B. erhalten beim Schmelzen von Eisenoxyd mit 6 Proz. Kochsalz, Kaliumchlorid oder Borax.

Nach L. Wöhler beruhen die Unterschiede in der Farbe nicht auf Allotropie, sondern nur auf verschiedener Korngröße.

Ferrihydroxyd, Eisenoxydhydrat, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, fällt aus Lösungen von Ferrisalzen durch Alkalien, Ammoniak oder kohlensaure Alkalien als im Überschuß dieser Reagenzien nicht löslicher, gelbbrauner, flockiger Niederschlag aus, der bei längerem Waschen mit Wasser in kolloide Lösung geht. Ein blutrotes, klares Eisenhydroxydsol erhält man bei der Dialyse der Lösungen von Eisenhydroxyd in Eisenchlorid oder Ferriacetat. Stärkere Elektrolyte, wie Alkalien, Säuren oder Salze, scheiden gallertiges, rotbraunes Hydroxyd ab.

Gefälltes Eisenhydroxyd, wie z. B. das aus Ferrisulfatlösung und Magnesia usta bereitete, bindet durch Adsorption Arsenik und dient deshalb als Gegengift; im Gemisch mit Kalk und Eisenhydroxyd wird es als Lamingsche Masse zur Reinigung des Leuchtgases von Cyan und Schwefelwasserstoff verwendet.

Beim Entwässern von gefälltem Ferrihydroxyd erhält man keine bestimmten Hydrate, sondern der Dampfdruck nimmt stetig mit dem Wassergehalt des Rückstandes ab, und dieser trocknet zu einer amorphen, dichten, braunen Masse ein, die beim Glühen das Oxyd Fe_2O_3 hinterläßt. Als Nadeleisenerz oder Goethit kommt aber das Hydrat $\text{FeO} \cdot \text{OH}$ in rhombischen Kristallen natürlich vor. Das Brauneisenerz, $\text{Fe}_4\text{O}_3(\text{OH})_6$, oder der Limonit bildet zwar keine deutlichen Kristalle, aber doch feinfaserige Aggregate von trauben- oder nierenförmiger Oberfläche, bisweilen auch tropfsteinförmige Gebilde. Er findet sich als häufigstes und für Deutschland wichtigstes Eisenerz in Sedimentablagerungen des braunen Jura (Bohnerze, Eisenoolith).

Eisenoocker und Eisenrost sind amorphes Eisenhydroxyd von wechselndem Wassergehalt.

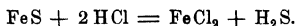
Eisensaure Salze mit dem Oxyd FeO_3 entstehen beim Sättigen eisenhydroxydhaltiger Laugen mit Chlorgas oder bei anodischer Oxydation von Eisen unter Kalilauge, sowie bei raschem Erhitzen von Eisenfeile mit dem

doppelten Gewicht Salpeter als schwarzviolette Kristalle, wie z. B. FeO_4K_2 , die sich in Wasser mit intensiv kirschroter Farbe lösen, aber bald unter Sauerstoffentwicklung Eisenhydroxyd abscheiden. Etwas beständiger ist das unlösliche, rote Bariumferrat, FeO_4Ba .

Eisensulfide.

Diese finden sich in der Natur als teilweise wichtige Eisen- und Schwefelmineralien.

Eisen(2)-Sulfid, Eisensulfur, Einfach-Schwefeleisen, FeS , kommt unter dem mineralogischen Namen Troilit in Eisenmeteoriten vor und wird dargestellt durch Zusammenschmelzen von Eisenabfällen mit Schwefel oder Pyrit als kristalline, metallglänzende, dunkle, bisweilen graugelbe Masse, die in reiner Form bei etwa 1190° schmilzt. Es dient im Laboratorium zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff mittels Salzsäure



Aus Eisensalzlosungen durch Schwefelammonium gefälltes Schwefeleisen ist grünlichschwarz, in verdünnten Mineralsäuren leicht löslich und an der Luft zu Eisenhydroxyd und Schwefel oxydierbar.

Eisen(3)-Sulfid, Eisensesquisulfid, Ferrisulfid, Fe_2S_3 , entsteht beim Glühen des vorausgehenden Sulfurs mit Schwefel oder aus fein vertheiltem Eisen im Schwefelwasserstoffstrom bei 100° als metallisch glänzende, dunkelgelbe, kristalline Substanz, die beim Zusammenschmelzen mit anderen Sulfiden kristallisierte Sulfosalze bildet, wie FeS_2K , FeS_2Na , FeS_2Ag . Auch die Mineralien Kupferkies, FeS_2Cu , und Buntkupfererz, FeS_2Cu_3 , gehören hierher.

Eisendisulfid, Zweifach-Schwefeleisen, FeS_2 ¹⁾, tritt in zwei kristallographisch und chemisch verschiedenen Formen auf, nämlich als regular kristallisierter, glanzend blaßgelber Pyrit oder Eisenkies vom spez. Gew. 4,9 bis 5,2 und als rhombischer zinnweißer Markasit oder Speerkies (so genannt wegen der spitzen Ausbildung seiner Formen) vom spez. Gew. 4,65 bis 4,88.

Beide, insbesondere der häufigere Pyrit, dienen als wichtigste Schwefelmineralien, die an der Luft bei 400 bis 500° sich entzünden und ohne äußere Wärmezufuhr zu Schwefeldioxyd und Eisenoxyd verbrennen (siehe bei Schwefeldioxyd).

Der Markasit oxydiert sich an feuchter Luft zu Eisenvitriol und Schwefelsäure viel leichter als der Pyrit, und zwar mit so beträchtlicher Wärmeentwicklung, daß hierdurch Kohlenfloze in Brand geraten können. In verdünnten, nicht oxydierend wirkenden Mineralsäuren sind beide Formen unlöslich.

Das häufige Auftreten dieser Sulfide in Sedimenten aller Formationen, auch in Steinkohlenlagern und öfters als Versteinerungsmaterial tierischer Überreste, ist durch neuere Arbeiten von V. Rodt sowie E. T. Allen erklärt worden. Danach ist die Entstehung von Bisulfid, FeS_2 , als Pyrit oder Markasit zunächst an das Zusammentreffen von Schwefelwasserstoff mit fast

¹⁾ Vielleicht ein Polysulfid $\text{Fe}:(\text{S}_2)_2$, Fe oder $\text{S}:\text{Fe}.\text{S}_2.\text{Fe}.\text{S}$.

neutralen oder schwach sauren Eisenwässern gebunden. Bei saurer Reaktion und niedriger Temperatur tritt Markasit auf, sonst entsteht der Pyrit. Markasit geht bei höherer Temperatur in Pyrit über, weshalb letzterer in heißen Wässern der Tiefe gebildet wird, ersterer in kühleren Oberflächenwässern.

Läßt man Schwefelwasserstoff auf feuchtes oder in Wasser aufgeschwemmtes Ferrihydroxyd wirken, so entsteht das Ferrisulfid, Fe_2S_3 . Dieses löst sich in verdünnter Salzsäure vollkommen unter teilweiser Abscheidung von Schwefel, geht aber unter schwach saurem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einer Woche, bei 60° in wenigen Stunden in ein Gemisch von FeS und FeS_2 über, von denen sich das letztere nicht in verdünnter Salzsäure auflöst. Diese Umlagerung unterbleibt bei völlig neutraler oder alkalischer Reaktion der Flüssigkeit.

Setzt man das feuchte Ferrisulfid bei Abwesenheit alkalischer Stoffe der Luft aus, so wird es zu Schwefel und gelbem, limonitähnlichem Eisenhydroxyd oxydiert, ohne daß nennenswerte Mengen Sulfat entstehen. Das Bisulfid, FeS_2 , dagegen gibt an feuchter Luft reichliche Mengen Eisenvitriol. Außer durch Umlagerung aus dem Trisulfid entsteht das Bisulfid aus gefälltem oder geschmolzenem Ferrosulfid beim Kochen mit Wasser und Schwefel, oder bei langsamem Zutritt von Na_2S_3 -Lösung zu einer kochenden Eisenvitriollösung, wenn alkalische Reaktion stets vermieden wird.

Der sehr kompliziert zusammengesetzte Magnetkies, $\text{Fe}_{11}\text{S}_{12}$, von hexagonaler Kristallform und bronzebrauner Farbe bildet sich aus Markasit oder Pyrit durch Dissoziation bei Temperaturen oberhalb 550° . Er dürfte als feste Lösung von Bisulfid in Ferrosulfid zu betrachten sein.

Eisensalze.

Eisen(2)-Sulfat, Ferrosulfat, Eisenvitriol, schwefelsaures Eisenoxydul, $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$, entsteht bisweilen in der Natur durch freiwillige Oxydation von Schwefeleisen, besonders von Markasit, und liefert so die Schwefelsäure der alauhaltenden Schiefer. Zur Darstellung im großen läßt man Eisenkies mit oder ohne vorausgegangene teilweise Röstung an der Luft verwittern, oder man löst Eisen in verdünnter Schwefelsäure. Auch bei der Fällung von Zementkupfer aus Kupfervitriol mit Eisen wird Eisenvitriol gewonnen. Er bildet blaßgrüne, meist monokline, bisweilen auch mit Bittersalz und Zinkvitriol isomorphe, rhombische Kristalle, die unter Verlust von Wasser verwittern und bei 300° das wasserfreie, weiße Sulfat FeSO_4 hinterlassen; doch muß hierbei die Luft abgehalten werden, weil sich der Eisenvitriol leicht zu basischem Ferrisulfat oxydiert.

1 Tl. des Salzes braucht bei 10° 1,64, bei 24° 0,87, bei 46° 0,44, bei 100° 0,3 Tle. Wasser zur Lösung. Diese reagiert schwach sauer infolge geringfügiger Hydrolyse, oxydiert sich an der Luft unter teilweiser Abscheidung von Ferrihydroxyd und basischem Ferrisulfat und wirkt dementsprechend reduzierend, z. B. auf Goldsalze oder auf Salpetersäure. Das im letzteren Falle gebildete Stickoxyd löst sich in der überschüssigen Eisenvitriollösung zu braunem Stickoxydferrosulfat, $[\text{FeNO}]\text{SO}_4$ (siehe bei Stickoxyd). Auf Grund der glatten Oxydierbarkeit verdünnt schwefelsaurer Eisenvitriollösungen durch Kaliumpermanganat nach der Gleichung:

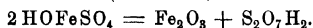


kann man den Gehalt einer Ferrosalzlösung aus dem Permanganatverbrauch bestimmen. Ferrisalze müssen zuvor durch Zink und verdünnte Schwefelsäure zu Ferrosalz reduziert werden.

Beständiger gegen den Luftsauerstoff als der Eisenvitriol und deshalb zur Einstellung der Permanganatlosung auf einen bestimmten Eisenwert geeignet ist das Ferroammoniumsulfat, $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, auch Mohrsches Salz genannt.

Diese Permanganat-Eisentitration unter Ausdehnung auf andere, durch Permanganat oxydierbare bzw. durch Eisenvitriol reduzierbare Stoffe ist eine der wichtigsten maßanalytischen Methoden.

Beim Gluhen zerfällt der Eisenvitriol nach dem Entwassern in rotes Eisenoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd. Das an der Luft entstandene basische Ferrisulfat, HOFeSO_4 , liefert hierbei Eisenoxyd und rauchende Schwefelsäure (siehe dort) nach:



Der Eisenvitriol wurde schon im Altertum in der Wundbehandlung und zum Schwarzfärben des Leders verwendet. Gegenwartig wird er für Eisenbeizen in der Farberei, zum Töten von Unkraut auf Äckern und zur Herstellung der Tinte gebraucht.

Eisentinten entstehen aus Eisenvitriollosungen nach Zusatz von Gerbsäuren, wie z. B. Tannin oder Gallussäure, unter teilweiser Oxydation an der Luft, so daß Ferri-ferro-tannate usw. zustande kommen, die als dünnflüssige Kolloide mit geeigneten Verdickungsmitteln, oft auch unter Zusatz blaufärbender Stoffe, wie Berlinerblau in oxalsaurer Lösung, in bekannter Weise verwendet werden.

Bei der amorphen Beschaffenheit der in den Tinten vorliegenden Verbindungen ist zwar deren Natur bis jetzt nicht näher aufgeklärt, doch dürfte es sich um Analoge zu den von Weinland dargestellten Salzen der violetten Dibenzocatechinferrisäure, $[\text{FeH}_2\text{O}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_2]\text{H}$, bzw. der roten Tribenzocatechinferrisäure, $[\text{Fe}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3]\text{H}_3$, und der dunkelkupferroten Disalicylatoferrisäure, $[\text{Fe}(\text{OC}_6\text{H}_4\text{CO}_2)_2]\text{H}$, handeln.

Eisen(3)-Sulfat, Ferrisulfat, schwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, als wasserfreies Salz beim Abbrauchen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure dargestellt, ist ein gelblichweißes Pulver, das an der Luft Wasser anzieht und sich sehr leicht mit brauner Farbe unter starker Hydrolyse in Wasser lost. Beim Kochen verdünnter Lösungen fallen basische Sulfate aus. Solche entstehen auch aus Eisenvitriol durch Oxydation an der Luft.

Besser charakterisiert sind die Alaune

Ferriammoniumalaun, Eisenammonalaun, $\text{FeNH}_4(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in großen, blaßamethystfarbenen Oktaedern, desgleichen der noch beständigere Rubidiumeisenalaun, während der Kalumeisenalaun nur in der Nähe des Nullpunktes kristallisiert. In wässriger Lösung zerfallen diese Alaune unter weitgehender Hydrolyse, wie sich an der braunen Farbe schon äußerlich zu erkennen gibt.

Ferrophosphat, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$, fällt aus Eisenvitriollosungen durch Natriumphosphat als weißer Niederschlag, der sich an der Luft grünlich und später blau färbt, indem ein Teil des Eisens in die dreiwertige

Oxydationsstufe übergeht. Auch das dieser Formel entsprechende Mineral Vivianit zeigt meist eine schön blaue Farbe. Es findet sich in Torfmooren und als Begleiter von Brauneisenerz oder von Brauneisenerz, woraus der Phosphorgehalt des Roheisens stammt. Dies gilt insbesondere auch vom Kakoxen (zu Deutsch „übler Gast“), einem basischen Ferriphosphat, $\text{PO}_4\text{Fe}_2(\text{OH})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Auch Arseniate, wie Skorodit, $\text{AsO}_4\text{Fe} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, und Würfelerz, $(\text{AsO}_4)_3\text{Fe}(\text{FeOH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kommen in Brauneisenerzlagerstätten vor.

Das aus Ferrisalzlösungen durch Natriumphosphat gefällte Ferriphosphat, $\text{FePO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, ist ein gelblichweißer, flockiger Niederschlag, der sich in verdünnter Essigsäure nicht löst und sich deshalb zur Trennung der Phosphorsäure von den Alkalien und Erdalkalien eignet.

Ferrocyanat, kohlensaures Eisenoxydul, FeCO_3 , bildet den gelblichen, mit Kalkspat, Dolomit, Magnesit isomorphen, hexagonal rhomboedrisch kristallisierenden Eisenspat oder Siderit, der, meist manganhaltig, aber frei von Phosphaten, ein wichtiges Eisenmineral ist (z. B. in Steiermark bei Leoben). Das aus luftfreien Ferrosalzlösungen durch Alkalicarbonate gefällte Ferrocyanat ist ein weißer, amorpher Niederschlag, der an der Luft unter Abgabe von Kohlensäure bald in Eisenhydroxyd übergeht.

In kohlensaurem Wasser löst sich das Ferrocyanat ähnlich wie die Erdalkalicarbonate als Bicarbonat auf und gelangt so in die Eisensäuerlinge oder Stahlwässer, die durch ihren tintenartigen Geschmack auffallen und gegen Bleichsucht dienen sollen (Bad Steben, Schwalbach, Levico, Roncigno, Pyrmont), wie denn auch andere Eisenpräparate, z. B. Eisenphosphat, Eisencitrat, Eisenzucker usw., medizinisch verwendet werden, um die Bildung des eisenhaltigen Blutfarbstoffs zu begünstigen, wozu wohl auch der regelmäßig vorhandene, geringe Arsengehalt beiträgt. An der Luft scheiden diese Eisenwässer wasserhaltiges Eisenoxyd ab und bilden so die als Eisenocker, Raseneisenerz, Sumpferz bekannten Ablagerungen, aus denen wahrscheinlich auch das Brauneisenerz hervorgegangen ist.

Um Eisen und Mangan enthaltende Grundwässer zum Trinken und Waschen tauglich zu machen, wird Luft durchgeleitet, so daß die Bicarbonate durch Oxydation in die gefällten höheren Oxyde übergehen.

Ferrooxalat, $\text{FeC}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$, fällt aus Ferrosalzlösungen durch Oxalsäure und lösliche Oxalate als gelbes, kristallines Pulver, das sich in 4500 Tln. kaltem Wasser und in 3800 Tln. heißem Wasser auflöst. Beim Glühen unter Luftabschluß hinterbleibt Ferrooxyd. Mit überschüssigem Alkalioxalat entstehen goldgelbe, wasserlösliche komplexe Oxalate, wie $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, die wegen ihrer reduzierenden Wirkung in der Photographie als Oxalatentwickler verwendet werden. Bei der Oxydation gehen sie über in die smaragdgrünen, komplexen Ferrioxalate, wie $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]\text{K}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$; auf der Löslichkeit von Eisenhydroxyd in saurem Kaliumoxalat beruht die Verwendung dieses Salzes zum Entfernen von Rost- oder Tintenflecken aus der Wäsche.

Ferroacetat, $\text{Fe}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, wird als Lösung gebraucht, um Leder dunkel zu färben. Ein einfaches Ferriacetat ist nicht bekannt, sondern es bilden sich statt dessen stets komplizierte Salze einer Hexaacetato-

triferribase, $[\text{Fe}_3(\text{OO}_2\text{CH}_3)_6](\text{OH})_8$, die der Chromiv Verbindung entsprechen (Weinland). Kocht man die roten Ferriacetatlösungen mit überschüssiger verdünnter Natriumacetatlösung, so fällt alles Eisen als Hydroxyd aus, worauf eine wichtige Methode zur Trennung des Eisens vom Zink und Mangan beruht.

Eisenhalogenide.

Eisen(2)-Chlorid, Ferrochlorid, wasserfreies Eisenchlorur, FeCl_2 , wird durch Gluhen von Eisen im trockenen Chlorwasserstoffstrom oder von Eisenpulver mit Salmiak in farblosen bis blaßgrünlichen, weichen Schuppen erhalten, die bei Rotglut schmelzen und sich weiterhin verflüchtigen. Beim Abkühlen des Dampfes scheiden sich glänzende, farblose, dünne Blattchen ab.

Aus der wasserigen Lösung, die man einfacher durch Lösen von Eisen in Salzsäure erhält, bilden sich hellgrüne Kristalle des sehr leicht löslichen Hydrats $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

Eisen(3)-Chlorid, Ferrichlorid, wasserfreies Eisenchlorid, FeCl_3 , aus Eisendraht im Chlorstrom unter schwachem Erhitzen dargestellt, bildet metallglänzende, grün schimmernde, dunkle Blätter oder hexagonale Tafeln von granatroter Durchsicht, die schon bei 100° etwas flüchtig sind und bei 303° den Druck einer Atmosphäre entwickeln. Die Dampfdichte entspricht bei 400° ziemlich genau der Formel Fe_2Cl_6 , von 750° an aber der einfachen Formel FeCl_3 . Ein Grund zur Verdoppelung der Formeln für die Ferrisalze, wie sie in älteren Lehrbüchern Eingang gefunden hat, besteht demnach nicht, da wir unter den durch unsere Formeln ausgedruckten Molekülen nicht irgend eine der vielen möglichen Polymerisationserscheinungen, sondern nur die kleinste existenzfähige Menge einer Verbindung verstehen.

An feuchter Luft zerfließt das Chlorid zu einem dunkelbraunen Öl, mit Wasser erfolgt unter starker Wärmeentwicklung sofortige Auflösung. Aus den rotbraunen, mit Salzsäure angesäuerten, wasserigen Lösungen kristallisiert das Hydrat $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in gelben, -strahligen Aggregaten, die beim Erhitzen größtenteils in Salzsäure und Eisenoxyd zerfallen, zum Teil aber auch als wasserfreies Chlorid sich verflüchtigen.

Salmiak kristallisiert aus Eisenchloridlösungen in roten Kristallen, über deren Natur zurzeit nichts Sicheres bekannt ist.

Infolge der weitgehenden hydrolytischen Spaltung reagieren wässrige Eisenchloridlösungen stark sauer und zeigen die rotbraune Farbe des Eisenhydroxyds. Bei der Dialyse tritt Salzsäure durch das Kolloidfilter, und kolloides Eisenhydroxyd bleibt zurück.

Auch in organischen Flüssigkeiten, wie Alkohol oder Äther, desgleichen in Benzol löst sich wasserfreies Eisenchlorid wie das ihm auch sonst ähnliche Eisenbromid auf. Beide dienen als Halogenüberträger auf aromatische Kohlenwasserstoffe (siehe bei Bromwasserstoff).

Die Lösung von FeCl_3 in Äther gibt am Licht alsbald Kristalle von $\text{FeCl}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

Das aus Eisenfelle mit Jod unter Wasser erhaltene, blaßgrüne Eisenjodür, $\text{FeJ}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, dient, mit Milchzucker vereint, als pharmazeutisches Jodeisenpräparat. Die Auflösung von Jod in Eisenjodürlösung, Liquor ferri sesquijodati genannt, gibt beim Fällen mit Kalilauge in der Wärme leicht abfiltrierbares, schwarzes Oxyduloxyd und Jodkalium (Darstellung von Jodkalium). Über Ferrifluorid siehe bei Fluor.

Von besonderem Interesse sind die Verbindungen von Eisen mit Cyan und Rhodan.

Zur Erkennung von gelösten, nichtkomplexen Ferrisalzen dient die äußerst intensive Rotfärbung mit Rhodankalium, die beim Schütteln mit Äther teilweise in diesen übergeht. Das hierbei entstehende Ferrirhodanid, $\text{Fe}(\text{SCN})_3$ ¹⁾ + $3\text{H}_2\text{O}$, verbindet sich in alkoholischer Lösung mit überschüssigem Rhodankalium weiterhin zu dem violetten, komplexen Salz $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]\text{K}_3$, das in Wasser zu Ferrirhodanid und Rhodankalium gespalten wird (A. Rosenheim).

Eisencyanür oder Eisencyanid existieren nicht, sondern statt dessen entstehen stets komplexe Verbindungen, die sich von der Ferrocyanwasserstoffsäure, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4$, oder von der Ferricyanwasserstoffsäure, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_3$, ableiten. Hieraus folgt, daß das hypothetische Eisencyanür bzw. -cyanid überaus starke Nebenvalezenz äußert.

Der bekannteste und wichtigste Vertreter dieser Klasse ist das Ferrocyankalium oder gelbe Blutlaugensalz, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$.

Gibt man Ferrosalzlösung zu einer mit etwas Alkalilauge alkalisch gemachten Cyankaliumlösung, so fällt zunächst ein rötlichbrauner Niederschlag aus, der sich beim Erwärmen in der überschüssigen Cyankaliumlösung mit blaßgelber Farbe zu gelbem Blutlaugensalz löst.

Zur Darstellung glühte man früher trockene, stickstoffhaltige tierische Substanzen, wie Hornspäne, Lederstücke, eingedampftes Blut, Schlachthausabfälle mit Eisenspänen und Pottasche unter Luftabschluß, wobei zunächst Cyankalium und Schwefeleisen entstehen, die sich beim Auslaugen mit Wasser zu Ferrocyankalium umsetzen. Neuerdings geht man zumeist von der aus Eisenhydroxyd und Kalk bestehenden Gasreinigungsmasse aus, die nach längerem Gebrauch neben Schwefel und Schwefeleisen viel Eisencyanverbindungen enthält. Beim Kochen mit Kalkmilch geht Ferrocyancalcium in Lösung, das mit Chlorkalium als schwerlösliches Kalium-Calciumsalz, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{CaK}_2$, gefällt wird. Aus diesem erhält man schließlich durch heiße Pottaschelösung das gelbe Blutlaugensalz.

Dieses kristallisiert in großen, gelben, monoklinen Kristallen, die sich in dünne, weiche Blätter spalten lassen, bei 100° das Kristallwasser verlieren und beim Schmelzen in Cyankalium, Stickstoff und Kohleeisen zerfallen. Diese früher sehr wichtige Darstellungsweise für Cyankalium hat gegenwärtig wesentlich an Bedeutung verloren, seitdem man Cyankalium sowohl als auch Cyannatrium auf direkteren Wegen erhält (siehe bei Cyankalium und Cyannatrium).

¹⁾ Vielleicht ist dieses Salz komplex nach der Formel $[\text{Fe}(\text{SCN})_6]\text{Fe} + \text{aqua}$.

Die Ferrocyanwasserstoffsäure fällt aus der mit Salzsäure angesäuerten, gesättigten Lösung von gelbem Blutlaugensalz beim Schütteln mit Äther als dessen Oxoniumsalz (siehe unter Überchlorsäure) in weißen, glänzenden Blättern aus und wird im Vakuum über Schwefelsäure als weißes, amorphes Pulver erhalten, das sich an der Luft bald blaut und sich mit Äther wieder lebhaft vereinigt zu $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{H}_4 \cdot 2\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$.

Ferricyankalium, rotes Blutlaugensalz, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, entsteht aus dem Ferrocyankalium durch Sättigen der Lösung mit Chlorgas oder durch Oxydation mit angesäuertem Permanganat sowie mit gefalltem Bleidioxyd und Kohlensäure. Es kristallisiert in braunlichroten, monoklinen Prismen, die ein goldgelbes Pulver geben. Die wässrige Lösung ist intensiv gelb gefärbt und scheidet an der Luft, zumal im Licht, allmählich ein blaues Pulver ab. Infolge der geringeren Beständigkeit wirkt rotes Blutlaugensalz zum Unterschied vom gelben im Magen unter Blausäureabspaltung giftig (siehe bei Blausäure). Alkalische Lösungen wirken stark oxydierend und machen aus Wasserstoffperoxyd allen Sauerstoff frei, indem Ferrocyankalium zurückgebildet wird. Man hat früher diese beiden Salze als Doppelsalze bezeichnet, doch kennt man weder freies Ferrocyanid noch Ferricyanid, und der Zusammenhalt innerhalb der Gruppe $\text{Fe}(\text{CN})_6$ ist so fest, daß diese als Anion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ bzw. $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in den Lösungen fortbesteht und auch bei Umsetzung mit anderen Salzen sowie in der freien Säure erhalten bleibt.

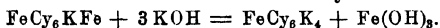
Ferrocyankalium und Ferricyankalium sind komplexe Salze mit dem elektronegativen Rest $\text{Fe}(\text{CN})_6$ und demnach als $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_4$ bzw. $[\text{Fe}(\text{CN})_6]\text{K}_3$ zu formulieren, worin nur die Kaliumatome als Kationen direkt ersetzbar sind.

Durch Belichtung werden diese Salze in wässriger Lösung hydrolytisch in umkehrbarer Weise gespalten. Bestrahlt man z. B. eine mit etwas Phenolphthalein versetzte Ferrocyankaliumlösung im direkten Sonnenlicht, so erfolgt nach wenigen Minuten starke Rotfärbung, indem freies Alkali austritt, das im Dunkeln wieder verschwindet. Bei Luftzutritt färbt sich die blaßgelbe Lösung intensiv gelb, und es scheidet sich allmählich Eisenhydroxyd ab. Bei Luftabschluß kann man auch die Bildung von niederen Eisenoxyden beobachten (O. Baudisch).

Berlinerblau und Turnbullsblau.

Im Jahre 1704 erhielt der Farbenkünstler Diesbach in Berlin einen blauen Niederschlag, als er ein zur Reinigung von Dippels Tierol gebrauchtes, geglühtes Atzkali mit einer Eisenvitriollösung zusammenbrachte. Dippel stellte dieses Blau alsbald dar durch Gluhen von Blut mit Atzkali und Fallen des wässrigen Auszugs mit angesauerter, an der Luft oxydierter Eisenvitriollösung. Von dieser Entdeckung stammt die Benennung Berlinerblau und weiterhin die Bezeichnung Cyan (*κυάνεος*, stahlblau) für die darin enthaltene Gruppe sowie der Name Blausäure für den Cyanwasserstoff.

Als Berlinerblau im engeren Sinne des Wortes bezeichnet man jetzt die blauen Niederschläge aus Ferrocyankaliumlösung und Ferrisalzen. Treffen diese in gleichmolekularen Mengen zusammen, so entsteht nach: $\text{FeCy}_6\text{K}_4 + \text{FeCl}_2 = \text{FeCy}_6\text{KFe} + 3\text{KCl}$ zunächst das kolloide sogenannte lösliche Berlinerblau, $[\text{FeCy}_6]\text{KFe}$, mit wechselndem, auch im Vakuum und in der Wärme nicht ganz zu beseitigendem Wassergehalt, deshalb wohl $[\text{FeCy}_6]\text{H}_2\text{KFe}(\text{OH})_2$. Der blaue, flockig-schleimige Niederschlag löst sich nach dem Abfiltrieren in reinem Wasser als tiefblaues Kolloid, das durch Salzlösungen wieder ausgeflockt wird und beim Trocknen kupferroten Glanz annimmt. Selbst stark verdünnte Alkalien, auch Ammoniak oder Alkalicarbonate, fallen schnell Eisenhydroxyd aus und bilden Alkalisalze des Ferrocyanwasserstoffs zurück:



Durch überschüssiges Ferrisalz wird schließlich alles Alkali gegen dreiwertiges Eisen ersetzt unter Bildung von gleichfalls amorphem, schlammigem und stets wasserhaltigem unlöslichen Berlinerblau, das sich nicht in Wasser, aber in verdünnter Oxalsäure (blaue Tinte) auflöst und gegen verdünnte Alkalien ein wenig widerstandsfähiger ist als das lösliche Blau.

Die technischen Präparate werden meist aus gelbem Blutlaugensalz mit einem Gemenge von Ferro- und Ferrisalz dargestellt und enthalten demgemäß zunächst auch zweiwertiges Eisen außerhalb des Komplexes, sie sind Ferriferrosalze der Ferrocyanwasserstoffsäure, werden aber bei längerer Einwirkung von Luft allmählich zu basischen, wasserhaltigen Ferrisalzen dieser Säure oxydiert.

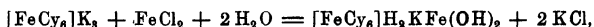
Reine Ferrosalze fallen aus luftfreier Ferrocyankaliumlösung einen weißen Niederschlag $[\text{FeCy}_6]\text{K}_2\text{Fe}$ oder $[\text{FeCy}_6]\text{Fe}_2$, der sich an der Luft zu einem Blau oxydiert, das dem Berlinerblau sehr ähnlich ist, aber doch einige Unterschiede in der Nuance und in der höheren Beständigkeit gegen Alkalien zeigt.

Hiervon verschieden ist Williamsons Violett, $[\text{FeCy}_6]\text{KFe}$, das man aus dem weißen Rückstand der Blausäurebereitung durch Oxydation mit angesäuertem Wasserstoffperoxyd erhält. Dieser weiße Rückstand $[\text{FeCy}_6]\text{K}_2\text{Fe}$ hinterbleibt beim Kochen von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Schwefelsäure als weißes, aus kleinen Würfelchen bestehendes Pulver, das erst beim Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure in Ferrosulfat, Kaliumsulfat, Kohlenoxyd und Ammoniumsulfat zerfällt. Williamsons Violett ist ein purpurblauviolett, schweres, wasserfreies Pulver, das sich in Oxalsäure nicht löst und von Laugen nur langsam in Eisenhydroxyd und Ferrocyanalkali gespalten wird.

Als Turnbullsblau unterscheidet man vom Berlinerblau die Fällungen von Ferricyanalkalium mit Ferrosalz, obwohl letztere beim Zusammentreffen die Oxydationsstufe wechseln und somit beide Ferrisalze des Ferrocyanwasserstoffs sind.

Die Reduktion von Ferricyanalkalium durch Ferrosalz läßt sich nach M. Hannik zeigen, indem man 10 g NH_4SCN in 10 g Wasser löst, 20 mg FeSO_4 -Pulver einstreut und nun etwa 20 mg FeCy_6K_8 zufügt. Hierbei tritt sofort die blutrote Farbe von Ferrirhodanid auf, und beim Eingießen in Wasser fällt blaues Ferriferrocyanid aus.

Werden demgemäß die Mengenverhältnisse so gewählt, daß 1 Mol Ferrosalz auf 1 Mol Ferricyankalium trifft



so ist dieses sogenannte lösliche Turnbullsblau identisch mit löslichem Berlinerblau, während bei überschüssigem Ferrosalz Niederschläge entstehen, die außerhalb des Ferrocyanokomplexes auch zweiwertiges Eisen gebunden halten und als Pariserblau vom unlöslichen Berlinerblau sich anfangs nach Farbe und Lichtbeständigkeit etwas unterscheiden. Nach vollkommenem Auswaschen unter Luftzutritt verschwinden unter vollständiger Oxydation des extraradikal gebundenen Eisens diese geringfügigen Unterschiede mehr und mehr; doch gelingt es wohl kaum, bei verschiedenen Ausgangsmaterialien, wie Ferrocyankalium und Ferrisalz einerseits, Ferricyankalium und Ferrosalz andererseits, hinsichtlich der Deckkraft und der Verteilungsfähigkeit vollkommen identische Präparate zu erhalten, was bei der kolloiden Beschaffenheit dieser Stoffe auch nicht zu verwundern ist.

Alle blauen Eisencyanverbindungen enthalten das Eisen sowohl in der Ferro- wie auch in der Ferriform, und hierauf beruht auch ihre Farbe, nach dem schon an vielen vorhergehenden Beispielen erläuterten Satz, daß konstitutive Färbung auf der Anwesenheit zweier Oxydationsstufen eines Elements in demselben Molekul beruht (vgl. Mennige, Molybdanblau, Wolframbronzen, Eisentinten, Hammerschlag, das tiefblaue Casium-Antimono-Antimonichlorid, $\text{Cs}_4\text{Sb}^{\text{III}}\text{Sb}^{\text{V}}\text{Cl}_{12}$, und die tiefgefärbten Alkali-Ferro-Ferribromide, wie $\text{KFe}^{\text{II}}\text{Fe}_2^{\text{III}}\text{Br}_9 + 3\text{H}_2\text{O}$, von Walden).

Demgemäß gibt Ferrocyankalium mit oxydfreiem Ferrosalz, wie erwähnt, einen weißen Niederschlag, und Ferricyankalium mit oxydul-freiem Ferrisalz nur eine braune Lösung

Eisenblaupapier enthält Alkaliferrioxalat und Ferricyankalium neben überschüssigem Alkalioxalat. Im Dunkeln bleibt dieses Papier gelb, im Licht tritt infolge teilweiser Reduktion des $[\text{FeCy}_6]\text{K}_3$ grüne, dann graublaue Färbung auf, die nach dem Wassern rein blau wird.

Aus Ferrocyankaliumlösung und Cuprisalzen fallen rotbraune, amorphe Niederschläge aus, die im wesentlichen wasserhaltige Cuprisalze der Ferrocyanwasserstoffsäure mit wechselndem Alkaligehalt sind und als Hattchettts-Braun bezeichnet werden.

Nitroprussidnatrium, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{Na}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, entsteht beim Erwärmen von gelbem Blutlaugensalz mit verdünnter Salpetersäure und schließlichen Neutralisieren mit Soda in granatroten, rhombischen Prismen. Die rotlichbraune Lösung wird durch Alkalisulfide vorübergehend intensiv rotviolett gefärbt, indem wohl eine Schwefelstickeroxydverbindung, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]\text{Na}_4$, auftritt. Freie Alkalien verhindern diese Reaktion, indem die beständige, intensiv rotlichgelbe Nitritverbindung entsteht, wie z. B. das Prussonitritnatrium, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, gelbrote, monosymmetrische Tafeln.

Konzentriertes Ammoniak verdrängt die Nitritgruppe unter Bildung von Prussoammoniaknatrium, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NH}_2]\text{Na}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe, feine Nadeln.

Alkalische Natriumsulfitlösung liefert das Prussosulfitnatrium, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{SO}_3]\text{Na}_6 + 9\text{H}_2\text{O}$, hellgelbe, radial vereinigte Nadeln; Arsenitlösung bildet das analoge Prussoarsenitnatrium, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{AsO}_3]\text{Na}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$, rötlichgelbe, büschelig vereinte Nadeln.

Durch Hydroxylamin oder Phenylhydrazin sowie durch längere Einwirkung von Schwefelwasserstoff wird die Nitritgruppe in alkalischer Lösung entfernt und durch Wasser ersetzt, so daß Prussoaquaonatrium, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{H}_2\text{O}]\text{Na}_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, gelbe Prismen, entsteht.

Kohlenoxyd kann in mehrere der soeben erwähnten Prussosalze neben den fünf Cyangruppen eintreten unter Bildung von Prussokohlenoxydkalium, $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{CO}]\text{K}_3$, auch Carbonylferrocyanalkium genannt, das mit Eisenchlorid einen violetten Niederschlag gibt. Auch aus der Gasreinigungsmasse konnte diese Verbindung erhalten werden.

Durch Oxydation mit Brom gehen die Prussosalze in Prussisalze über, die sich vom Ferricyanwasserstoff durch Ersatz einer Cyangruppe gegen NO_2 , H_2O , NH_3 ableiten und intensiv gefärbt sind.

Wie der Vergleich der Prusso- und Prussisalze mit Ferrocyanalkium und Ferricyanalkium lehrt, bleibt nach dem Ersatz einer Cyangruppe durch sehr verschiedenartige Reste oder Gruppen, wie NO , NO_2 , NH_3 , H_2O , SO_3 , AsO_3 , CO , doch der Komplex zahlenmäßig erhalten, indem die Summe der noch vorhandenen 5 Cyanreste mit dem einen auswechselbaren Rest oder Molekül die Zahl 6 ergibt (K. A. Hofmann). Bei der Erörterung über die neue anorganische Strukturlehre wird darauf nochmals zurückzukommen sein.

Eisencarbonyle.

Die schon im Carbonylferrocyanalkium zutage tretende Fähigkeit des Ferroatoms, Kohlenoxyd zu binden, zeigt sich in verstärktem Maße und noch deutlicher, wenn man Kohlenoxyd über feinverteiltes, bei 400° aus Eisenoxalat im Wasserstoffstrom erhaltenes Eisen leitet. Bei gewöhnlicher Temperatur entsteht dabei das Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, als gelbe Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,47 bei 0° , dem Siedep. für 749 mm = $102,9^\circ$ und dem Erstarrungsp. — 21° . Bei 140° beginnt die Dissoziation in Eisen- und Kohlenoxyd. Konzentrierte Schwefelsäure spaltet in Ferrosulfat, Kohlenoxyd und Wasserstoff. Im Sonnenlicht scheiden sich schöne, gelbe Kristalle $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ab, die bei 100° im Wasserstoffstrom unter Zerfall wieder das Pentacarbonyl liefern.

Erwärmt man die Lösung von $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ in Äther oder Petroläther, so färbt sie sich grün, und beim Abkühlen kristallisiert das dunkelgrüne $\text{Fe}(\text{CO})_4$ aus. Letzteres entsteht auch aus der braunen Lösung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Alkalilauge durch Luftsauerstoff. Bei saurer Zersetzung verhalten sich diese Eisencarbonyle so, als beständen sie aus metallischem Eisen neben Kohlenoxyd (H. Freundlich).

Aus der Bildungsweise dieser Eisencarbonyle erklärt sich wohl die längst bekannte Tatsache, daß erwärmte Eisenplatten in Zimmeröfen für Kohlenoxyd durchlässig sind, sowie das Auftreten eines Eisenoxydbeschlages an Auerstrümpfen, wenn zur Gasbeleuchtung stark kohlenoxydhaltiges Gas, wie Wassergas, durch eiserne Rohre geleitet wird.

Stickoxydeisenverbindungen.

Der einfachste Vertreter dieser merkwürdigen Klasse liegt in der braunen Stickoxydferrosulfatlösung vor, wie sie bei dem bekannten Nachweis von Salpetersäure mittels Eisenvitriol und Schwefelsäure auftritt. Wahrscheinlich hat diese Verbindung die Zusammensetzung $[\text{Fe}(\text{NO})]\text{SO}_4$. Auch im Nitroprussidnatrium, $[\text{FeNO}(\text{CN})_5]\text{Na}_2$, ist Stickoxyd an Eisen gebunden.

Noch merkwürdigere Eisennitrososalze entstehen aus verschiedenen Schwefeleisenverbindungen. Sättigt man z. B. eine Lösung von Eisenvitriol in überschüssigem Thiosulfat mit Stickoxyd, so erhält man sehr schön kristallisierte Eisendinitrosithiosulfate, wie Kaliumeisendinitrosithiosulfat, $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3]\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, bronzeglanzende, rotbraune Blättchen, oder $[\text{Fe}(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_3]\text{Rb} + \text{H}_2\text{O}$, diamantglänzende, schwarze Spieße (Hofmann und Wiede).

Bei längerem Durchleiten von Stickoxyd durch eine Aufschlammung von gefälltem Schwefeleisen in verdünnten Alkalisulfiden entstehen die schwarzen Salze von Heptanitrosoeisensulfid, z. B. $[\text{Fe}_2(\text{NO})_7\text{S}_2]\text{K}$, glänzend rabenschwarze Nadeln, desgleichen das Natrium- und das Ammoniumsalz, die sich außer in Wasser auch in Alkohol mit tieferer Farbe auflösen.

Trotz der durch neuere Arbeiten völlig sichergestellten, sehr komplizierten Zusammensetzung entstehen diese letzteren, von Roussin entdeckten Salze sehr leicht unter verschiedenartigen Bedingungen, wie z. B. beim Eintropfen von Eisenvitriol in heiße Lösungen von Nitriten und Alkalisulfiden. Das Ammoniumsalz bildet sich auch aus in Wasser aufgeschlämmtem, gefälltem Schwefeleisen und Stickoxyd oder aus Eisenhydroxydul, Schwefelkohlenstoff und Stickoxyd, wobei letzteres durch teilweise Reduktion das zur Salzbildung erforderliche Ammoniak liefert. Einfacher zusammengesetzt sind die aus den vorhergehenden Salzen durch starke Alkalilauge hervorgehenden Tetranitrosoeisensulfidsalze, wie das rotbraune $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2]\text{K}_2$. Der entsprechende Äthylester, $[\text{Fe}_2(\text{NO})_4\text{S}_2](\text{C}_2\text{H}_5)_2$, schwarze, hexagonale Platten, und der Phenylester, glänzend schwarze Blätter, entstehen auch direkt aus Gemischen der betreffenden Mercaptane mit Eisenvitriol und Alkalilauge beim Sättigen mit Stickoxyd. Die Molekularformeln sind durch kryoskopische Bestimmungen festgestellt worden (Hofmann und Wiede).

Nickel, Ni,

Atomgewicht 58,68 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4, vielleicht auch 1,

Schmelzpunkt $1452,3^\circ$, Siedepunkt 2840° unter 30 mm, spez. Gew. 8,8

Vorkommen. Mit Eisen zusammen findet sich metallisches Nickel im Meteoreisen in regelmäßig abwechselnden Schichten. Als Erze kommen in Betracht der Millerit oder Haarkies, NiS , auf amerikanischen Kupferkiesgängen, Arsennickel oder Rotnickelkies, NiAs , Antimonnickel, NiSb , Arsennickelkies, $(\text{Ni}, \text{Fe})\text{AsS}$, Antimonnickelkies, NiSbS , Speiskobalt, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$, Chloanthit, $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$ (regulär), Weißnickelkies, $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})\text{As}_2$ (rhombisch). Diese arsenhaltigen Erze finden sich auf den Kobalt- und Nickelerzgängen, meist zusammen mit Wismut, im sächsischen Erzgebirge und bei Frankenstein in Schlesien. Als wasserhaltiges Silikat, $\text{SiO}_4(\text{Ni}, \text{Mg})\text{H}_2$, mit dem Namen Garnierit

kommt Nickel, zumal in Neukaledonien, vor. Außerdem enthalten der Magnetkies und manche Eisenkiese Nickel, desgleichen die Olivine und Serpentine.

Gegenwärtig stammt der weitaus größte Teil des Nickels aus den kanadischen Magnetkiesen und den neukaledonischen Garnieriten.

Darstellung.

Die zumal bei den arsenhaltigen Erzen komplizierte Gewinnung von Nickel beruht zunächst auf der Konzentrierung durch teilweise Röstung, wodurch die Arsen, Nickel und Kobalt enthaltende Nickelspeise entsteht. Diese wird durch Schmelzen mit Soda und Salpeter vom Arsen befreit und das Oxyd als Sulfat gelöst. Hieraus fällt man durch Schwefelwasserstoff Kupfer, Blei und Wismut, dann durch Chlorkalk Eisen und Kobalt und zuletzt das Nickel als Carbonat oder Hydroxydul, woraus dann durch Pressen und Glühen mit Kohle das Würfelnickel dargestellt wird.

Bei schwefelhaltigen Erzen kann man, ähnlich wie bei Kupfer, zunächst einen Nickelstein, NiS, abscheiden, der zu Nickeloxyd abgeröstet wird.

Aus Garnierit und anderen neukaledonischen Erzen, die weder Arsen noch Schwefel und meist nur sehr wenig Kobalt enthalten, stellt man unter Gipszusatz ein Kohle und Eisen enthaltendes Gußnickel dar, das direkt zu Nickelstahl verarbeitet wird, oder man schmilzt reduzierend mit Gipszusatz und konzentriert den Nickelstein durch teilweises Rösten und erneutes Niederschmelzen zu goldgelbem Schwefelnickel, NiS, das endlich mit Luft zu NiO verblasen und durch Kohle zu Nickelpulver reduziert wird, aus dem man wie oben das Würfelnickel darstellt. Aus schwefelhaltigen Nickelerzen wird gleichfalls ähnlich wie bei Kupfer zunächst Schwefelnickel abgeschieden.

Die Chinesen kennen seit alter Zeit nickelhaltige Legierungen, aber das reine Metall wurde erst von Cronstedt 1751 abgeschieden. Der Name kommt von der spottweisen Bezeichnung Kupfernickel her, womit man das Arsennickel, NiAs, belegte, weil die früheren Bergleute trotz dem kupferähnlichen Metallglanz daraus kein Metall erhalten konnten. Die Enttäuschung darüber, daß an Stelle eines zu erwartenden glänzenden Metallregulus nur ein dunkles Pulver entstand, weckte den Aberglauben, daß die bösen Berggeister, Nickel und Kobolde genannt, hierbei ihr Spiel trieben. So kam auch der Name Kobalt für das dem Nickel verwandte Metall auf.

Über die gegenwärtig dargestellten Nickelmengen gibt die folgende Zusammenstellung Aufschluß.

	Welt- produktion Tonnen	Davon			
		Nordamerika Tonnen	England Tonnen	Deutschland Tonnen	Frankreich Tonnen
1907	14 100	6500	3200	2600	1800
1908	12 800	6000	2800	2600	1400
1909	16 100	9000	2800	3100	1200
1910	20 100	—	—	4500	—
1911	24 500	—	—	5000	—

Das Würfelnickel enthält gegen 2 Proz. Kohlenstoff und ist deshalb, ähnlich wie das Gußeisen, leichter schmelzbar als das reine Metall, aber auch so spröde, daß es sich nicht direkt verarbeiten läßt. Durch Glühen mit Braunstein erhält man ein kohlenstoffreies Nickel von 1 bis 2 Proz. Mangan-gehalt, der beim Umschmelzen als Manganoxyd austritt.

Metallisches Nickel zeigt gelblichweißen Metallglanz, ist hart wie das Eisen und gleich diesem schmied- und schweißbar, aber fester als Eisen und erhöht in Gemischen mit Stahl dessen Harte, Festigkeit und Zähigkeit sehr bedeutend. Der für Gewehrläufe und Geschützrohre sowie für Panzerplatten neuerdings viel verwendete Nickelstahl verbraucht den größten Teil der gesamten Nickelproduktion. Die Ähnlichkeit mit dem Eisen zeigt sich auch in der starken Magnetisierbarkeit des Nickels. Doch liegt der Umwandlungspunkt in das schwach paramagnetische Metall für Nickel schon bei 340° , für Eisen bei 768° . An Dehnbarkeit nähert es sich dem Kupfer. Die Legierungen mit diesem Metall sind schon dort besprochen worden. Wegen der Widerstandsfähigkeit gegen feuchte Luft und der Polierbarkeit wird Nickelblech, auf Stahl geschweißt (plattiert) oder galvanisch niedergeschlagen, vielfach für Haus- und Küchengeräte gebraucht. Dabei ist aber zu beachten, daß verdünnte Essigsäure Nickel auflöst und hierdurch nicht unbedenkliche Vergiftungserscheinungen im Magen und Darm hervorgerufen werden können.

Bei 2100° lost Nickel Kohlenstoff leicht auf zu dem Carbid Ni_3C , das beim Abkühlen in noch viel höherem Maße zerfällt als das Eisencarbid.

Besonders leicht verbindet sich fein verteiltes Nickel mit dem Kohlenoxyd bei 80 bis 100° zu dem von Mond, Langer und Quincke entdeckten Kohlenoxydnickel oder Nickeltetracarbonyl, $\text{Ni}(\text{CO})_4$, einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit vom spez. Gew. 1,32 bei 17° , dem Siedep. $+43^{\circ}$ und dem Erstarrungsp. -25° . Der Dampf zerfällt an heißen Metallflächen unter Bildung eines glänzenden Nickelspiegels, und man hat versucht, in dieser Weise andere Metalle zu vernickeln, doch ist die dünne Metallschicht verhältnismäßig spröde, wahrscheinlich infolge eines Kohlenstoffgehalts. Bei raschem Erhitzen wird aus dem Dampf Kohle abgeschieden nach $\text{Ni}(\text{CO})_4 = \text{Ni} + 2\text{CO}_2 + 2\text{C}$.

Vielleicht ruht der Nickelgehalt mancher vulkanischer Gesteine, wie zumal der des Olivins, von dem Eindringen des Dampfes von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in das glutflüssige Magma her.

Während Benzol und die meisten organischen Flüssigkeiten das Nickeltetracarbonyl leicht auflösen, tritt mit Wasser, verdünnten Säuren oder Alkalien weder Lösung noch Reaktion ein, konzentrierte Schwefelsäure bewirkt Entflammung. Der mit Luft gemengte Dampf explodiert in Berührung mit einem glühenden Körper heftig und oxydiert sich beim Aufbewahren in feuchter Luft allmählich.

Infolge der Abscheidung von Nickel brennt das Nickelkohlenoxyd mit leuchtender Flamme und kontinuierlichem Spektrum. Die physiologischen Wirkungen gleichen denen des Kohlenoxyds.

Da das optische Brechungsvermögen des Nickels in dieser Verbindung drei- bis viermal größer ist als in den Salzen mit zweiwertigem Nickel, scheint hier achtwertiges Metall vorzuliegen, wie ja auch die Platinmetalle Ruthenium und Osmium, die gleich dem Nickel zur achten Gruppe des periodischen Systems gehören, dem Sauerstoff gegenüber diese höchste Wertigkeit entfallen. Danach ist die Formel zu $\text{Ni}(=\text{CO})_4$ anzunehmen.

Das Nickel lost sich beim Erwärmen in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung, in verdünnter Salpetersäure unter Abgabe von Stickoxyden zu Salzen des zweiwertigen Elementes

Da nur diese Oxydationsstufe beständig ist, gestaltet sich die Chemie des Nickels wesentlich einfacher als die der vorausgehenden Elemente.

Nickeloxyd, Nickeloxydul, NiO , hinterbleibt beim Glühen des Hydroxyduls, Nitrats oder Carbonats als grünlichgraues, in Wasser unlösliches Pulver. Durch Zersetzen einer Mischung des Sulfats mit Kaliumsulfat bei heller Rotglut erhält man das Oxyd in kleinen, dunkelgrünlichen Kristallen. Grüne, isomorphe Mischungen mit dem regulären Magnesiumoxyd entstehen aus Magnesiumchloridschmelzen. Wasserstoff reduziert leicht zu grauem, an der Luft entzündbarem Nickel, bei höherer Temperatur zu gesintertem Metall. Aus dem Oxyd, dem Carbonat oder Borat bei möglichst niedriger Temperatur durch Wasserstoff reduziertes, feinstverteiltes Nickel nimmt beträchtliche Mengen Wasserstoff auf und aktiviert diesen in so hohem Maße, daß er fähig wird, sich an ungesättigte Kohlenstoffverbindungen anzulagern. Diese von Sabatier aufgefundene Hydrierungsmethode dient, außer zur Gewinnung von Hexahydrobenzol, Hexahydrophenol, Tetralin = Tetrahydronaphthalin u. dgl., insbesondere zur Fetthärtung, indem die Fettsäuren der flüssigen Fette und Öle zu Palmitin- oder Stearinsäure reduziert werden, deren Glycerinester die festen Fette bilden. Hierfür gibt man zu dem Öl oder flüssigen Fett etwas Nickelcarbonat oder Nickelborat und leitet bei Temperaturen über 120° Wasserstoff unter Druck hinzu.

Die Wasserstoffübertragung verläuft um so schneller, je feiner verteilt das Nickel ist, weshalb teilweise reduziertes Nickeloxyd bzw. Nickelcarbonat usw. wirksamer ist als das durch völlige Reduktion dichter gewordene Metallpulver. Auflockern durch beigemengte Kieselgur wirkt gleichfalls günstig.

Am wirksamsten ist das von W. Schlenk und Th. Weissselfelder beschriebene Nickelhydrid, NiH_2 . Setzt man wasserfreies NiCl_2 in N_2 -Atmosphäre zu Grignardschen Lösungen, z. B. Phenylmagnesiumbromid in Äther, so entsteht ein dunkelbraunes Sol, welches das Nickel in kolloider Verteilung enthält. Dieses Sol nimmt gasförmigen H_2 begierig auf und läßt dabei unter Entfärbung der Lösung einen tiefschwarzen Niederschlag ausfallen. Da hierbei auf 1 Atom Ni gegen 4 Atome H gebunden werden, ist die Bildung von NiH_4 wahrscheinlich; nach dem Trocknen im H_2 -Strom hinterbleibt NiH_2 .

Man darf demnach die hydrierende Wirkung des Nickels auf die Bildung eines leicht zersetzlichen und deshalb Wasserstoff übertragenden Nickelhydrides zurückführen.

Das Nickelhydroxydul, Ni(OH)_2 , fällt durch Alkalilauge aus Nickelsalzlösungen als apfelgrüner, voluminöser Niederschlag, der sich zum Unterschied von Mangan- oder Eisenhydroxydul nicht an der Luft oxydiert. Auch Wasserstoffperoxyd wirkt nicht oxydierend, wohl aber Alkalihypochlorit oder -hypobromit, wobei braunschwarzes, dichtes und deshalb gut filtrierbares Dioxyd, NiO_2 , ausfällt.

In dem von Edison angegebenen Eisen-Alkalilauge-Nickel-Akkumulator wirkt dieses Dioxyd neben einem niedrigeren Oxyd, $\text{Ni}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, als Sauerstoffelektrode, die im arbeitenden Akkumulator Sauerstoff zur Oxydation der Eisenelektrode abgibt und beim Laden wieder aufoxydiert wird.

Auch durch schwaches Erhitzen von Nickelnitrat oder Nickelchlorat entstehen zunächst höhere Nickeloxyde, die beim Glühen in das Oxydul über-

gehen. Säuren spalten aus den höheren Oxyden Sauerstoff ab und lösen zu Salzen mit zweiwertigem Nickel; Salzsäure entwickelt Chlor, Ammoniak wird zu Stickstoff oxydiert. Die tiefrote Lösung, die man aus einem Gemisch von Nickelsalz mit Kahumbicarbonatlösung beim Einleiten von Ozon erhält, ist nach O. Tubandt kein Nickelsalz, sondern nur eine kolloide Suspension von Nickeldioxyd, wie sie auch durch anodische Oxydation von Nickelkaliumcarbonatlösungen entsteht.

Zwar spricht die Unfähigkeit des Nickeldioxyds, Salze zu bilden, sowie das Auftreten von Wasserstoffperoxyd unter der Einwirkung von Blausäure oder Phosphorsäure für eine superoxydartige Struktur, aber O. Tubandt erhielt aus Nickelhydroxydul mit konzentriertem Wasserstoffperoxyd ein grünes Superoxyd $\text{NiO}_2 \cdot \text{aq.}$ und nicht das braunschwarze Dioxyd. Dieses ist demnach ein Oxyd von vierwertigem Nickel, entsprechend der Formel $\text{Ni} \equiv \text{O}_2$.

Die Salze des Nickels, wie Nickelnitrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, Nickelsulfat, $\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, Nickelchlorur, $\text{NiCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, bilden schon hellgrüne, in Wasser leicht lösliche Kristalle; die wasserfreien Salze sind gelb gefärbt. Normales Nickelcarbonat, NiCO_3 , fällt aus Nickelsalzlösungen durch Alkalibicarbonat, verliert aber leicht Kohlensäure und geht in hellgrünes basisches Carbonat über; dieses entsteht auch durch Fällung mittels Soda direkt.

Überschüssiges Ammoniak löst Nickelsalze zu blauen Lösungen, aus denen schon gefärbte Ammine auskristallisieren, wie z. B. Nickelhexamminchlorur, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_2$, blaue Oktaeder, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6\text{Br}_2$, blauviolette Oktaeder, Tetramminnickelsulfat, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, dunkelblaue Prismen, Tetramminnickelnitrat, $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_3)_2 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, saphirblaue Oktaeder.

Schwefelnickel, NiS , bildet als Mineral Millerit oder Haarkies rhomboedrische, dünne, messinggelbe Prismen, die auf Kupferkiesgangsen vorkommen. Auch die kanadischen Magnetkiese enthalten Schwefelnickel und liefern gegenwärtig mehr als die Hälfte der ganzen jährlichen Nickelproduktion.

Das aus Nickelsalzlösungen durch Schwefelammonium gefällte, braunschwarze, wasserhaltige Schwefelnickel ist zum Unterschied vom gefällten Schwefeleisen, -mangan oder -zink in kalter, 5proz. Salzsäure nicht löslich, wird aber von Schwefelammonium als Kolloid mit brauner Farbe aufgenommen und durch verdünnte Essigsäure wieder abgeschieden.

Ein schwefelreicheres Sulfid Ni_3S_4 entsteht aus Nickelsalzlösungen und Alkalipolysulfiden bei 160° oder aus Natriumbisulfid und Nickel bei 200° in dunklen, würfelförmigen Rhomboedern.

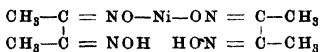
Ob der beim Glühen von Nickelsulfat im Wasserstoffstrom hinterbleibende, metallglänzende, lichtgelbe Rückstand von der Zusammensetzung Ni_3S eine einheitliche chemische Verbindung ist, steht zurzeit nicht fest.

Nickelcyanur fällt als grünlicher, wasserreicher Niederschlag aus Nickelsalzlösungen durch Cyankalium und löst sich im überschüssigen Cyankalium mit gelber Farbe auf zu Nickelcyanurcyankalium, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, das zwar nach seiner von den übrigen einfachen Nickelsalzen abweichenden dichromatahnlichen Farbe als komplexes Salz anzusprechen ist, aber beim Erwärmen mit Bromwasser und Laugen unter Abscheidung von braunschwarzem Nickeldioxyd zersetzt wird. Schüttelt man die gelbe Lösung mit Kalium- oder Natriumamalgam in einer Wasserstoffatmosphäre, so nimmt sie eine rote Farbe an, indem das Cyanur mit einwertigem Nickel, $[\text{NiCy}_3]\text{K}_2$, entsteht. Beim Erwärmen entwickeln diese reduzierten Lösungen Wasserstoff, scheiden auch metallisches Nickel ab und verbrauchen beim Titrieren so viel Jod, als der angegebenen Formel entspricht (J. Bellucci).

Andere Verbindungen mit einwertigem Nickel sind bis jetzt nicht dargestellt worden; das angebliche Suboxyd $\text{Ni}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das durch teilweise Reduktion von NiO aq. bereitet wird und besonders kräftig hydrierend wirkt, ist nur ein Gemisch von metallischem Nickel mit hydratischem NiO .

Zur Absorption von Benzol aus Gasen eignet sich eine ammoniakalische Lösung von Nickelcyantr. Es scheiden sich weiße, würfelförmliche Kristalle von $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ab, aus denen in der Hitze alles Benzol unverändert entweicht. Auch Thiophen, Furan, Pyrrol werden an Stelle von Benzol aufgenommen, nicht aber deren Substitutionsprodukte, woraus man schließen darf, daß engbegrenzte räumliche Bedingungen die Aufnahme in den lückenhaften Komplex $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3$ ermöglichen (K. A. Hofmann).

Zum Nachweis und zur Trennung des Nickels, insbesondere von Zink und Kobalt, eignen sich das Dicyandiamidsalz, $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_5\text{C}_2\text{O})_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, das aus salmiakhaltigen Nickelsalzlösungen durch Zusatz von Dicyandiamidsulfat und etwas Kalilauge als unlöslicher, gelber, kristalliner Niederschlag ausfällt (H. Grossmann), sowie das prachtvoll rote Dimethylglyoximnickel



von Tschugajew.

Zur quantitativen Fällung wird die heiße, verdünnte Nickelsalzlösung mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylglyoxim versetzt und dann tropfenweise Ammoniak zugegeben, bis die Flüssigkeit schwach danach riecht. Der leuchtend rote, kristalline Niederschlag wird heiß abgesaugt und bei 90° trocken gewogen (O. Brunck). Die Farbe ist so intensiv, daß man noch $\frac{1}{100}$ mg Nickel zu erkennen vermag. Trotz ihrer komplizierten Zusammensetzung ist diese Verbindung so beständig, daß sie oberhalb 120° sublimiert werden kann.

Kobalt, Co,

Atomgewicht 58,97 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 3,

Schmelzpunkt 1490° , Siedepunkt 2375° unter 30 mm, spezifisches Gewicht 8,8.

Vorkommen. Das Kobalt ist ein regelmäßiger Begleiter des Nickels und findet sich neben diesem, aber in bedeutend geringerer Menge im Meteoreisen und auf den Nickelerzgängen als Speiskobalt, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$, Kobaltglanz, $(\text{Co}, \text{Fe})\text{AsS}$, Kobaltarsenkies, $(\text{Fe}, \text{Co})(\text{As}, \text{S})_2$, Safflorit, $(\text{Co}, \text{Fe}, \text{Ni})\text{As}_2$, Kobaltnickelkies, $(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe})_8\text{S}_4$, sowie als Kobaltmanganerz verbunden mit Mangandioxyd.

Die Bezeichnung Kobalt wurde schon von Paracelsus auf Erze angewendet, die trotz ihrem vielversprechenden Äußeren bei der damals unvollkommenen Verhüttung kein Metall gaben. Später wurden darunter Mineralien verstanden, welche Glas blau färbten. Brandt stellte 1735 zuerst das unreine Metall, den „Kobaltkönig“, dar, dessen Strengflüssigkeit und Magnetisierbarkeit er hervorhob.

Gewinnung.

Zur technischen Darstellung des Metalles geht man von dem durch Rösten größtenteils arsenfrei gemachten Zaffer oder Safflor aus, der im wesentlichen aus den Oxyden und Arseniden von Kobalt, Eisen, Nickel, Wismut, Kupfer besteht. Nach einem der Kupferkonzentrierung ähnlichen Verfahren wird Arsenkobalt als Kobaltspeise angereichert. Diese wird nach völligem Abrösten in Salzsäure gelöst und die Lösung fraktioniert mit

Kalkmilch und Chlorkalk gefällt. Aus den mittleren Anteilen wird dann zur völligen Reinigung das Kobalt als Kaliumkobaltinitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$, abgeschieden und schließlich das Oxyd im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert.

Neuerdings wird Kobalt besonders in Kanada aus silberführenden Erzen gewonnen. Auch in Queensland hat man kobaltreiche Erze gefunden. Zur Trennung vom Nickel dient wiederholte Fällung der Chloridlösung mit Chlorkalk.

Verwendung. Für die Hauptverwendung, die das Kobalt zurzeit findet, nämlich zur Darstellung von blauem Kobaltglas (gepulvert unter dem Namen Smalte als Malerfarbe gebräuchlich) und zum Blaufarben von Porzellan glasuren oder Emails, ist indessen eine umständliche Reinigung nicht erforderlich, und man kann meist ohne weiteres den Zaffer den Glasschmelzen oder Glasuren zusetzen.

Wahrscheinlich enthält die Smalte als farbende Bestandteile die blauen Silikate $3\text{SiO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{O}$ und $4\text{SiO}_2 \cdot \text{CoO} \cdot \text{K}_2\text{O}$, wenigstens kann man diese kristallisiert darstellen aus den Komponenten in einer Schmelze von Kaliumfluorid und -chlorid (A. Duboin).

Seit langer Zeit ist eine blaue Kobaltfarbe, das Coeruleum oder Bleu-celeste, bekannt, die man aus Kobaltoxyd, Zinndioxyd und Kieselsäure darstellte. Nach J. A. Hedvall liegt hierin ein Gemisch von blauem Kobaltorthosilikat, SiO_4Co_2 , mit dem dunkelgrünblauen Orthostannat, SnO_4Co_2 , vor. Später wurde neben der Smalte viel verwendet das aus Tonerde oder besser aus Aluminiumsulfat und Kobaltnitrat beim Glühen entstehende Thenardsblau, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CoO}$, ein Kobaltaluminat, das aus einer Borsäureschmelze nach der Art der Spinelle in Oktaedern kristallisiert. Unter geschmolzenem Kaliumchlorid kann man bei 1200° auch ein grünes Kobaltaluminat, $4\text{CoO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$, erhalten.

Ungeachtet ihrer weit größeren Beständigkeit, namentlich gegen Säuren, sind die Kobaltfarben allmählich von dem viel intensiver und leuchtender blauen Ultramarin größtenteils verdrängt worden, so daß schon für das geringfügige jährliche Angebot an Kobalt (1910 etwa 380 t Metall) zeitweise keine ausreichende Verwendung sich fand.

Eine Legierung von 75 Proz. Kobalt mit 25 Proz. Chrom, Stellite genannt, vom Schmelzp. 1650° zeigt große Härte, Schwerschmelzbarkeit und Widerstandsfähigkeit gegen korrodierende Einflüsse, läßt sich zu feinen Blechen verarbeiten und soll sich zur Herstellung von chemischen Geräten und Gewichten eignen.

Mit Eisen liefert Kobalt ausgezeichnete Werkzeug- und Magnetstähle.

Reines Kobalt wird aus seinen Oxyden oder aus dem Oxalat im Wasserstoffstrom schon bei 400° als grauschwarzes, pyrophores Pulver erhalten, das erst bei Weißglut zum kompakten Metall zusammenschmilzt. Dieses ist glanzend stahlgrau und ferromagnetisch.

Das Lösungspotential von Kobalt liegt nur wenig oberhalb dem des Nickels, weshalb das Metall gegen feuchte Luft oder Säuren sich ähnlich wie Nickel verhält.

Verbindungen.

Mit Kohlenstoff gesättigte Kobaltschmelzen enthalten ähnlich wie Eisen und Nickel das Carbide Co_3C , das aber beim Abkühlen wohl vollständig zerfällt.

Erhitzt man pulverförmiges, bei niedriger Temperatur reduziertes Kobalt im Kohlenoxydgas unter 100 Atm. Druck auf 150 bis 200°, so entsteht nach L. Mond das Kobalttetracarbonyl, $\text{Co}(\text{CO})_4$, vom Schmelzp. 51° in orangefarbenen Kristallen. Gleich dem Nickelcarbonyl löst sich das Kobaltcarbonyl in Alkohol, Äther, Benzol, Schwefelkohlenstoff, aber nicht in Wasser, ist auch gegen verdünnte Säuren ziemlich beständig, zerfällt jedoch schon beim Schmelzpunkt in Kohlenoxyd und das schwarze, aus Benzol kristallisierbare Tricarbonyl, $\text{Co}(\text{CO})_3$.

Die Oxyde und Salze vom Kobalt enthalten zwei- oder dreiwertiges Metall und werden als Kobalto- oder Kobaltoxydulverbindungen von den Kobalti- oder Kobaltoxydsalzen unterschieden.

Kobaltoxydul, CoO , hinterbleibt beim heftigen Glühen des Carbonats bzw. der anderen Oxyde oder beim Erhitzen des Metalles im Wasserdampfstrom als hellolivfarbenedes Pulver; beim Schmelzen von Kobaltoxyden mit Magnesiumchlorid unter beschränktem Luftzutritt entstehen isomorphe Mischungen von CoO mit Magnesiumoxyd als rosenrote Oktaeder oder Würfel (Magnesiarot).

Aus Kobaltoxyden und Zinkoxyd entsteht schon bei Rotglut und ohne Gegenwart von Flußmitteln Rinmansgrün als interessantes Beispiel für die schnelle gegenseitige Durchdringungsfähigkeit fester, nicht geschmolzener Stoffe. Unter Flußmitteln, wie Chlorkalium, kristallisiert Rinmansgrün hexagonal, aber von wechselnder Zusammensetzung, indem zwischen dem hexagonalen Zinkoxyd und dem sonst regulären Kobaltoxydul eine isodimorphe Reihe von Mischkristallen sich bildet (A. Hedvall).

Kobalhydroxydul, Kobaltohydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_2$, fällt aus Kobaltosalzen durch Alkalilaugen als rosenroter Niederschlag, nachdem zunächst ein blaues basisches Salz aufgetreten ist. An der Luft erfolgt langsame Oxydation zu braunem Kobaltihydroxyd, $\text{Co}(\text{OH})_3$. Schneller und vollständiger entsteht dieses in Gegenwart von Hypochloriten oder Hypobromiten, wobei aber teilweise auch Kobaltdioxyd, CoO_2 , in hydratischer Form gebildet wird.

Von diesem Dioxyd scheinen sich Salze mit Alkalien und Magnesia abzuleiten. So entstehen z. B. aus Kobaltoxyd und Magnesia im elektrischen Ofen bisweilen granatrote, metallglänzende, harte Kristalle. Das sogenannte Kaliumkobaltit von der komplizierten Zusammensetzung $\text{Co}_3\text{O}_8 \cdot \text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ wird durch Schmelzen von Kobaltoxyden mit Ätzkali unter Luftzutritt bei der Verflüchtigungstemperatur des Alkalis und Auswaschen mit Wasser als metallglänzende, schwarze, sechseckige, rhombische Kristalle erhalten. Mit Säuren bilden diese höheren Oxyde unmittelbar keine Salze, sie lösen sich in verdünnter Schwefelsäure oder Salpetersäure unter Sauerstoffentwicklung, in Salzsäure unter Chlorentwicklung zu Kobaltosalzen.

Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4 , entsteht bei starkem Glühen der Oxyde und Hydroxyde sowie des Oxalats, des Carbonats und Nitrats an der Luft als schwarzes Pulver, das in einer chlorwasserstoffhaltigen Atmosphäre bei hoher Temperatur in harte, glänzend stahlgraue, nicht magnetische Oktaeder übergeht, die von verdünnten Säuren kaum angegriffen werden. Erhitzt man Kobaltnitrat nur so hoch, als zum Austreiben der Stickoxyde erforderlich ist, so hinterbleibt das Kobaltioxyd, Co_2O_3 , als braunschwarzes Pulver, das beim Glühen in das Oxyduloxyd, Co_3O_4 , übergeht.

In sehr starker Glut hinterlassen alle Kobaltoxyde das Oxydul CoO .

Kobalt(2)-, Kobaltosalze.

Kobaltonitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus den salpetersauren Lösungen von Kobaltoxyden, Kobaltcarbonat oder Kobaltmetall in roten Säulen oder monoklinen Tafeln.

Kobaltosulfat, $\text{CoSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, bildet rote, monokline Prismen, die sich bei 10° zu 30,5, bei 20° zu 36,2 Tln. CoSO_4 auf 100 Tle. Wasser lösen, beim Erwärmen unter Wasserverlust rosenrote, hellere Färbung annehmen und bei 300° als wasserfreie, wägbare Form hinterbleiben.

Kobaltchlorur, $\text{CoCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$, himbeerrote, monokline Säulen, besitzt die merkwürdige Eigenschaft, schon bei gelindem Erwärmen auf 30 bis 35° , z. B. schon in der warmen Hand, eine tiefblaue Farbe anzunehmen. Hierauf beruht die Verwendung einer verdünnten Kobaltchlorurlösung als sympathetische Tinte, indem die Schriftzüge zunächst kaum wahrnehmbar sind, beim Erwärmen aber sich schon blau entwickeln, oder zu Wetterbildern und Wetterblumen, die schon bei gewöhnlicher Temperatur einen um so blauerem Farbenton annehmen, je trockener die Atmosphäre ist.

Das wasserfreie Kobaltchlorur, CoCl_2 , entsteht aus dem Hydrat oberhalb 140° oder aus dem Metall bzw. dem Sulfur im Chlorstrom. Es ist blaßblau gefärbt und sublimiert beim Erhitzen, ohne zu schmelzen, in leinblutblauen Kristallfittern.

Eine ähnliche Farbenänderung, wie sie das wasserhaltige Kobaltchlorur beim Erwärmen zeigt, kann man auch an den übrigen Kobaltsalzlösungen wahrnehmen, wenn man rauchende Salzsäure im Überschuß zugibt, am besten bei gleichzeitigem Zusatz von Alkohol. Am intensivsten blau gefärbt und zum Nachweis kleiner Mengen von Kobaltsalzen besonders geeignet ist die alkoholische Lösung in überschüssigem Rhodanammonium.

Zur Erklärung des Farbenumschlages hat man vielfach angenommen, daß die roten Lösungen wasserreiche Hydrate, die blauen dagegen wasserarme oder sogar wasserfreie Salze enthielten. Dagegen ist aber einzuwenden, daß für Kobaltchlorur, wie oben angegeben wurde, schon eine sehr geringe Temperatursteigerung genügt, um ein viel intensiveres Blau hervorzurufen, als das wasserfreie Chlorur in Wirklichkeit zeigt. Auch läßt sich so nicht erklären, warum Kobaltsulfat in allen Entwässerungsstufen rot bis rosa, aber niemals blau erscheint. Nach den Ergebnissen von A. Hantzsch enthalten die blauen Lösungen von Kobaltrhodanur neben monomolekularem Salz das intensiv blaue Komplexsalz $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Co}$, das den anderen gleichfalls blauen Doppelsalzen $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{K}_2$ und $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{Hg}$ entspricht.

Ähnliche Produkte mit komplexen Ionen, wie etwa CoCl_4' , dürften auch in dem blauen Chlorurhydrat anzunehmen sein, wogegen die mit Wassermolekülen beladenen Ionen $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ rosa gefärbt sind.

Über die besondere Anordnung der Kobaltsalzmoleküle in der blauen Smalte oder in der blauen Kobaltphosphorsalzperle kann man sich bei der komplizierten Natur dieser festen Stoffe keine nähere Vorstellung machen. Auch ist daran zu erinnern, daß die Färbung farbgebender Stoffe von dem Lösungsmittel ganz wesentlich modifiziert wird (siehe z. B. bei Jod).

Kobaltocarbonat, CoCO_3 , entsteht aus Kobaltchlorürlösung und Calciumcarbonat oder einer mit Kohlensäure gesättigten Natriumbicarbonatlösung bei 150° in hellroten Rhomboedern. Das violette Hydrat $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ geht aus dem anfangs amorphen Niederschlag von Kobaltnitrat mit Natriumbicarbonatlösung bei längerem Stehen in der Kälte hervor.

Die mittels Soda oder Pottasche gefällten Niederschläge sind basische Carbonate von blauer, violetter bis pfirsichblütenroter Färbung.

Kobaltooxalat, $\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, fällt aus Kobaltosalzen durch Oxalsäure fast vollständig aus als rosafarbenes Pulver, das sich in Wasser oder verdünnter Oxalsäure nicht löst, aber mit Alkalioxalaten lösliche Doppelsalze, wie $\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{K}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, bildet.

Sehr charakteristisch und zur Trennung des Kobalts von Eisen, Nickel, Zink geeignet ist der tiefrote Lack mit α -Nitroso- β -Naphthol, der aus 10 proz. essigsaurer Lösung dieses Reagens mit Kobaltosalzen gefällt wird und bei vorsichtigem Verbrennen mit nachfolgendem Glühen an der Luft Co_3O_4 hinterläßt.

Kobalt(3)-, Kobaltisalze.

Das Kobaltihydroxyd löst sich, wie oben schon erwähnt wurde, in Mineralsäuren unter Entwicklung von Sauerstoff bzw. von Chlor lediglich zu Kobaltosalzen. Beständige Salze mit dreiwertigem Kobalt sind stets komplexer Natur, und diese komplexen Verbindungen entstehen aus den entsprechenden Kobaltosalzen schon bei der Oxydation an der Luft, manche auch unter Zersetzung des Wassers. Von nicht komplexen Kobaltisalzen läßt sich das

Kobaltisulfat, $\text{Co}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, durch anodische Oxydation einer mit Kobaltosulfat gesättigten achtnormalen Schwefelsäure bei 0° an einer Platinanode erhalten. Die blaugrünen Kristallblättchen lösen sich in Wasser nur unter Sauerstoffentwicklung und Rückbildung von Kobaltosulfat. Der zugehörige Ammoniumkobaltialaun bildet tiefblaue, reguläre Oktaeder.

Kobalticyankalium, $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_3$, entsteht beim Zusatz von überschüssigem Cyankalium zu Kobaltosalzlösungen aus dem zunächst gebildeten, sehr unbeständigen, dunkelvioletten Kobaltocyankalium, $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{K}_4$, durch Luftsauerstoff oder Zersetzung von Wasser unter Wasserstoffentwicklung als blaßgelbe, monokline Kristalle, die mit Ferricyankalium isomorph sind, vor diesem sich aber durch eine weit größere Beständigkeit auszeichnen. Bromwasser und Lauge sind zum Unterschied von Nickelcyanüricyankalium wirkungslos, auch geschlammtes Quecksilberoxyd greift zum Unterschied von den Eisencyaniden die Lösung beim Kochen nicht an, Mercuronitrat fällt das Mercurosalz, $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{Hg}_2$, als weißen Niederschlag, der beim Glühen im Wasserstoffstrom das Metall hinterläßt. (Wichtige Methode zur Bestimmung von Kobalt neben Nickel.)

Auch die freie Säure $[\text{Co}(\text{CN})_6]\text{H}_3$, aus dem Kupfer- oder Bleisalz mittels Schwefelwasserstoff abgetrennt, ist sehr beständig, bildet farblose, stark saure Nadeln und kann in einen Ester übergeführt werden.

Kobaltikaliumnitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3 \cdot 1$ oder $2\text{H}_2\text{O}$, fällt aus Kobaltosalzlösungen und überschüssigem Kaliumnitrit bzw. Natriumnitrit und Kaliumchlorid nach dem Ansäuern mit verdünnter Essigsäure als gelbes Kristallpulver nieder. Hierbei wird das zunächst entstandene Kobaltokaliumnitrit von der freigemachten salpetrigen Säure zum

Kobaltisalz oxydiert. Bei 15° braucht das Kaliumsalz die 1120 fache, das analoge Rubidium- und Cäsiumsalz die 20 000 fache Menge Wasser zur Auflösung.

Als Reagens auf die Salze von Kalium, Rubidium und Cäsium dient am besten die braungelbe Lösung des leicht löslichen Natriumsalzes, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Na}_3$, die man aus 30 g kristallisiertem Kobaltnitrat und 50 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser unter Zusatz von 10 ccm Eisessig bereitet. Die mit Kaliumsalzen entstehenden, gelben Niederschläge enthalten außer Kalium meist auch Natrium und sind deshalb zur Wägung nicht geeignet. Die Silberkaliumsalze $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_2\text{Ag}$ und $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{KAg}_2$ sind noch viel schwerer löslich als die vorausgenannten. Gibt man demnach zur Natriumkobaltnitritlösung zunächst etwas Silbernitrat, so wird hierdurch die Empfindlichkeit der Reaktion ganz außerordentlich gesteigert. Man erkennt so noch 1 Tl. Kalium in 10 000 Tln. Wasser an dem sofort ausfallenden, gelben Niederschlag. Rubidium und Cäsium sind noch bei 0,7, Thallium bei 0,3 Tln. auf 10 000 Tle Wasser nachweisbar. Ganz unlöslich ist das Mercurosalz, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{Hg}_3$ (L. L. Burgess).

Die auffallende Beständigkeit des Komplexes $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ ergibt sich unter anderem auch aus der Existenz eines gelben Natriumhydrazinsalzes, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{NaN}_2\text{H}_6$, das erst bei langem Verweilen im Vakuum eine Reaktion zwischen Hydrazin und den Nitritgruppen zeigt unter schließlicher Bildung von Natriumnitrosohydrazinkobaltnitrit, $[(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NONH}_2)]\text{Na}$. Bei schwach alkalischer Reaktion greift das Hydrazin tiefer in den Komplex ein unter Bildung von Hydroxodinitritohydrazinkobalt, $[\text{HO}(\text{NO}_2)_4\text{CoN}_2\text{H}_4\text{NH}_2]_2$, das beim Erhitzen heftig verpufft.

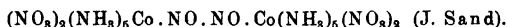
Auch der Ersatz von Nitritgruppen gegen Hydroxyl gelingt durch Einwirkung von Guanidincarbonat auf Kobaltinatriumnitritlösungen. Je nach den besonderen Bedingungen entsteht $[\text{Co}(\text{NO}_2)_5(\text{OH})_3] \cdot 3\text{CN}_2\text{H}_6$, granatrote Prismen, oder das gleichfalls rote, entsprechende Natriumguanidinumsalz (K. A. Hofmann).

Kobaltammine.

Die soeben beschriebenen Kobaltverbindungen enthalten das dreiwertige Kobaltatom als Bestandteil saurer Komplexe. Viel zahlreicher sind die Kobaltisalze, in denen basische Komplexe aus dem Kobaltatom mit Ammoniak und ammoniakähnlichen Aminen vorliegen.

Auch die Kobaltosalze nehmen Ammoniak auf und bilden Kobaltamminsalze, wie z. B. $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{NH}_3$ oder $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{NH}_3$, aber diese Verbindungen sind unbeständig, verlieren in trockenem Zustande leicht einen Teil des Ammoniaks und oxydieren sich in wässriger Lösung schon an der Luft zu den sehr bestandigen Kobaltamminen.

Wie hier der Sauerstoff zunächst einwirkt, zeigt das Kobaltotetramminrhodanid, $\text{Co}(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_4$, das aus ammoniakalischer Lösung an der Luft ein Oxykobaltiak, $(\text{SCN})_2(\text{NH}_3)_5\text{Co} \cdot \text{O}_2 \cdot \text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{SCN})_2$, abscheidet, das mit Wasser unter Sauerstoffentwicklung wieder zerfällt. Der Sauerstoff wird demnach anfänglich nur zum unbestandigen Superoxyd gebunden, ähnlich wie auch Stickoxyd von einer ammoniakalischen Kobaltnitratlösung aufgenommen wird, zu



Weiterhin gibt aber das Primäroxid je nach den besonderen Bedingungen Kobaltiammine mit stabilem dreiwertigen Kobalt. Diese sind so außerordentlich zahlreich, daß ein näheres Eingehen hier nicht möglich ist. Die hohe wissenschaftliche Bedeutung dieser von Jörgensen und von A. Werner gründlich erforschten Körperklasse wird in dem besonderen Kapitel über die neuere anorganische Strukturlehre dargelegt werden.

Kurze Übersicht über die wichtigsten Kobaltammine.

1. Mit dreiwertigem, positivem Radikal. Die außerhalb des Komplexes stehenden, mit X bezeichneten Säurereste sind sämtlich ionisierbar.
 - Hexamminkobaltisalze oder Luteokobaltsalze,
 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, gelb gefärbt;
 - Aquopentamminkobaltisalze oder Roseokobaltsalze,
 $[\text{H}_2\text{O Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_3$, rosenrot;
 - Diaquotetramminkobaltisalze oder Tetramminroseokobaltsalze,
 $[(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_3$, hochrot;
 - Triaquotriamminkobaltisalze oder Triamminroseokobaltsalze,
 $[(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{X}_3$;
 - Tetraquodiammin- oder Diamminroseokobaltsalze,
 $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_3$.
2. Mit zweiwertigem, positivem Radikal. Die innerhalb des Komplexes stehenden Halogenatome oder Säurereste sind im Gegensatz zu den außerhalb stehenden, mit X bezeichneten Säureresten nicht ionisierbar, durch die üblichen Fällungsreaktionen nicht aufzufinden und bleiben beim Übergang von Nitrat in Chlorid, Sulfat oder Carbonat erhalten.
 - Chloropentamminkobaltisalze, Chloropurpureokobaltsalze,
 $[\text{Cl Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$, purpurrot;
 - Bromopentamminkobaltisalze, Bromopurpureokobaltsalze,
 $[\text{Br Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$, purpurrot;
 - Nitratopentamminkobaltisalze, Nitratopurpureokobaltsalze,
 $[\text{NO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$, purpurrot;
 - Nitritopentamminkobaltisalze, Xanthokobaltsalze,
 $[\text{NO}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_5]\text{X}_2$, braungelb;
 - Chloroaquotetramminkobaltisalze, Chloropurpureotetramminkobaltsalze,
 $[\text{Cl H}_2\text{O Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}_2$;
 - Chlorodiaquotriamminkobaltisalze, Chloropurpureotriamminkobaltsalze,
 $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{X}_2$;
 - Chlorotriaquodiamminkobaltisalze, Chloropurpureodiamminkobaltsalze,
 $[\text{Cl}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{X}_2$.
3. Mit einwertigem, positivem Radikal. Von den Halogenatomen oder Säureresten ist nur der außerhalb des Komplexes stehende ionisierbar.
 - Dichlorotetramminkobaltisalze, Dichloropraseokobaltsalze,
 $[\text{Cl}_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, grün;
 - Dinitritotetramminkobaltisalze, Croceokobaltsalze,
 $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, stereoisomer mit den
 - Dinitritotetramminkobaltisalzen, Flavokobaltsalzen,
 $[(\text{NO}_2)_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, gelb;
 - Carbonatotetramminkobaltisalze,
 $[\text{CO}_3\text{Co}(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, violettrot;

- Dichloroaquotriamminkobaltsalze, Dichrosalze,
 $[\text{Cl}_2\text{H}_2\text{OCo}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$, von Grun nach Rotbraun dichroitisch;
 Dichlorodiaquodiamminkobaltsalze, Dichlorodiamminpraseokobaltsalze,
 $[\text{Cl}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_3]\text{X}$.
4. Nichtdissozierende Verbindungen, alle drei Saueräquivalente sind innerhalb des Komplexes gebunden
- Trinitrotriamminkobalt, Triamminkobaltnitrit von Gibbs,
 $[(\text{NO}_2)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]$, orangegelb; stereoisomer mit
- Trinitritotriamminkobalt, Triamminkobaltnitrit von Erdmann,
 $[(\text{NO}_2)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]$, orangegelb,
- Trinitratotriamminkobalt, Triamminkobaltnitrat,
 $[(\text{NO}_3)_3\text{Co}(\text{NH}_3)_3]$.
5. Verbindungen mit einwertigem, negativem Kobaltiradikal.
- Tetranitritodiamminkobaltsaures Kalium, Kaliumdiamminkobaltnitrit,
 $[(\text{NO}_2)_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{K}$, braun,
- Dinitritooxalatodiamminkobaltsaures Kalium,
 $[(\text{NO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{Co}(\text{NH}_3)_2]\text{K}$.

Diese Zusammenstellung, die noch durch viele ähnliche Beispiele erweitert werden konnte, gibt zunächst einen Begriff von der außerordentlichen Variierbarkeit der Kobaltkomplexe, die erhöht wird durch die Möglichkeit, an Stelle von Ammoniak das zweibasische Äthylendiamin, $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$, einzuführen, wobei meist ausgezeichnet kristallisierende und sehr beständige Analoge entstehen.

Sie läßt klar erkennen:

1 daß die Wertigkeit des Kobaltatoms konstant $= 3$ bleibt, unbeeinflusst von dem Funktionswechsel der Sauerreste oder Halogenatome,

2 daß zum Aufbau des Komplexes neben den Ammoniakmolekülen auch die Moleküle des Wassers dienen können, woraus folgt, daß zwischen Amminen und Hydraten kein prinzipieller Unterschied besteht, wenn auch die Beständigkeit oft sehr verschieden groß ist.

Diese Analoge zwischen Hydraten und Amminen wurde schon bei den Salzen von Zink und Kupfer betont, und in den Hydraten von Chromchlorid lernten wir Verbindungen kennen, die den Hexamminen, den Chloropentamminen und den Dichlorotetramminen genau entsprechen.

Die unter 5. gebrachten Beispiele zeigen weiter, daß von den Kobaltamminen Übergänge zu den komplexen Salzen, zumal zum Kobaltkaliumnitrit, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]\text{K}_3$, bestehen, so daß demnach auch diese Gruppe von Salzen keine Sonderstellung einnimmt und derselben gesetzmäßigen Ordnung unterliegt wie die Amminosalze.

3. Die Ersetzbarkeit der im valenzchemischen Sinne gesättigten, nullwertigen Wasser- oder Ammoniakmoleküle gegen ungesättigte, ein- oder zweiwertige Sauerreste im Komplex lehrt weiter, daß dessen Aufbau von allgemeineren Kräften bewirkt wird, als die von der Valenzlehre angenommenen sind. Diese kommt zwar nach 1 vollständig zur Geltung, aber sie vermag das Zustandekommen der Komplexe nicht zu erklären. Sie bedarf hierzu einer wesentlichen Erweiterung, die sich kurz dahin ausdrücken läßt:

Auch nach der Absättigung der Valenzkräfte sind noch Kräfte vorhanden, welche nichtionisierbare Bindungen und damit die Komplexbildung bewirken. Diese Kräfte unterscheidet A. Werner von den Hauptvalenzen als Nebenvalenzen. Während erstere in den Ionen durch elektrische Ladungen repräsentiert werden können, ist dies bei den Nebenvalenzen nicht der Fall. Der Grund hierfür liegt einfach in der Unteilbarkeit des elektrischen Elementarquantums, nämlich des positiven oder negativen Elektrons. Eine Hauptvalenz entspricht einem solchen Elektron und wird höchstwahrscheinlich auch von ihm verursacht. Nebenvalenzen dagegen sind Teilbeträge

der bindenden Kraft und können als solche nicht als Ganzes auftreten. Im Sinne der bei der Einleitung zu den Metallen gegebenen theoretischen Entwicklungen kann man sich vorstellen, daß eine Hauptvalenz stets einem Elektron entspricht, und daß die von diesem ausgehenden Wirkungen nicht nur in das Feld eines unmittelbar entgegenstehenden und entgegengesetzt geladenen Elektrons fallen, sondern teilweise auch, als Nebenvalenzen, in anderen Feldern endigen.

Noch verständlicher, wenn auch zunächst noch hypothetischer Natur ist die Vorstellung, nach der man ein komplexes Salz, sei es Hydrat, Ammin oder komplexe Säure, als Kondensator auffaßt, in welchem die Wasser- oder Ammoniakmoleküle bzw. die innerkomplexen Säurereste die Rolle des Dielektrikums spielen:

4. Summiert man die Anzahl der außer dem Kobaltatom im Komplex gebundenen Moleküle, Reste oder Atome, so findet man stets die Summe gleich 6. Nur hat man für die Carbonate (CO_3)- oder für die Oxalato (C_2O_4)-Gruppe die auch nach der Wertigkeit gegebene Zahl 2 einzusetzen. Diese Zahl, die angibt, wie viele Moleküle, Reste oder Atome außer dem zentralen Metallatom erforderlich sind, um einen vollen Komplex auszubauen, nennt Werner die Koordinationszahl. Sie beträgt hier, wie in den meisten früher besprochenen Fällen, sechs. Siehe z. B. die Fluorsäuren von Silicium, Titan, die Chlorosäuren von Zinn, Blei, später auch von Platin, die Hydroxosäuren von Zinn und Blei oder Platin und vor allem die Cyanosäuren vom Eisen und Kobalt sowie das Kobaltkaliumnitrit.

Die tiefere Bedeutung dieser Koordinationszahl wird im Kapitel über neuere anorganische Strukturlehre klargelegt werden.

Platinmetalle.

Diese Elemente bilden eine natürliche Familie sowohl wegen des gemeinsamen Vorkommens in der Natur als auch wegen ihrer vielfach übereinstimmenden physikalischen und chemischen Eigenschaften. Sie sind sämtlich schwer schmelzbar, von hohem spezifischen Gewicht und zeigen mit Ausnahme von Osmium große Beständigkeit gegen chemische Agenzien, so daß die Mehrzahl unter die edelsten Metalle zu zählen ist. Im gebundenen Zustande neigen sie wegen ihrer geringen Elektroaffinität ganz besonders stark zur Komplexbildung, und ihre salzartigen Verbindungen geben nur in den seltensten Fällen normale Ionenreaktionen. Die Chemie der Platinmetalle ist deshalb außerordentlich kompliziert und mannigfaltig; sie erfordert ein besonderes Studium und kann hier nur teilweise berücksichtigt werden.

Nach dem spezifischen Gewicht teilt man die Platinmetalle ein in die leichten Platinmetalle Ruthenium, Rhodium, Palladium vom spez. Gew. 12,26 bis 11,5 und in die schweren Platinmetalle Osmium, Iridium, Platin vom spez. Gew. 22,5 bis 21,4.

Vorkommen. Mit Platina, dem Deminutivum des spanischen Wortes Plata = Silber, bezeichnete man die zuerst in Südamerika im Sande der Flüsse aufgefundenen Metallkörner, deren Natur Wollaston (1803), Tennant (1804), Claus (1845) analytisch erforschten.

Die Platinmetalle kommen nur im gediegenen Zustande, vereint und meist mit Eisen, Kupfer, Blei legiert, vor als Körner oder seltener in Klumpen bis zu 8 kg Gewicht. Als Muttergestein ist der Olivin anzusehen, der neben Chromeisenstein an einigen Orten, wie am Ural, deutlich erkennbare Körner von Platinerz enthält. Es scheint, daß das ursprüngliche Platinerz im wesentlichen aus Eisen, Chrom und den Platinmetallen bestanden hat und später bei höherer Temperatur teilweise oxydiert worden ist, wodurch die Platinmetalle angeeichert wurden. Indem der Olivin durch Wasser in Serpentin umgewandelt und dieser weiterhin zertrümmert wurde, gelangte das Platinerz in den Schutt und Sand, wo es durch fließende Gewässer seinem hohen spezifischen Gewicht entsprechend zusammen mit Gold, Chromeisenstein, Magnet-eisen, Titaneisen sich stellenweise ansammelte. Aus diesem natürlichen Schwemmprozess stammen alle gegenwärtig ausgebeuteten Platinlagerstätten. Diese finden sich am Ural bei Nischney-Tagilsk, in den brasilianischen Provinzen Matto Grosso und Minas Geiaes, Columbien, Mexiko, Borneo, Tasmanien, sowie von geringerer Ergiebigkeit im Goldsand von Kalifornien, Kanada, Nord-Carolina, in den Nickelerzlagern von Sudbury, Ontario, Kanada. Auch die goldführenden Sande des Rheines und des Harzgebirges enthalten etwas Platin.

Sehr kleine Mengen Platin kommen wohl auch in Silbererzen vor, weshalb alles Silber, das nicht aus der Scheidung stammt, platinhaltig ist. Dies gilt besonders für das südamerikanische Silber.

Zur Aufbereitung bedient man sich eines mechanischen Waschverfahrens, das bei dem hohen spezifischen Gewicht der Platinkörner leicht ausführbar ist.

Die jährlich gewonnenen Mengen Platinerz hängen ab von der Ergiebigkeit der Regenfälle, welche die natürlichen und künstlichen Schwemmprozesse bewirken, und sind deshalb starken Schwankungen unterworfen. Da in den letzten 20 Jahren die Nachfrage größer geworden ist als die Produktion, sind die Preise für die Platinmetalle in dauerndem Ansteigen. Weit aus die größten Platinmengen lieferte der Ural, weshalb das Versagen der russischen Wirtschaft die Platinpreise in den letzten Jahren sehr stark in die Höhe trieb.

Die jährliche russische Platinproduktion fiel 1914 bis 1921 von 4886 kg auf 205 kg und stieg 1922 auf 705 kg. Columbien lieferte 1922 etwa 1050 kg. Die gesamte Platingewinnung kann für 1922 auf 2300 kg geschätzt werden.

Die Mengenverhältnisse der einzelnen Platinmetalle, wie sie im Erz gefunden werden, sind zwar nicht gleichmäßig und wechseln nach Herkunft und nach der angewandten Analysenmethode, doch liegen sie ungefähr in der Nahe folgender Zahlen, die für einen Platinklumpen aus Nischney-Tagilsk bestimmt wurden: 87,3 Proz. Pt, 0,7 Proz. Ir, 0,3 Proz. Rh, 0,5 Proz. Pd, 0,4 Proz. Ru, 0,9 Proz. Osmium-Iridium, 9 Proz. Fe.

Die technische Trennung dieser Metalle beruht zunächst auf der Behandlung mit Königswasser, wobei etwas Osmium als Tetroxyd verflüchtigt wird und Osmium-Iridium größtenteils zurückbleibt, während die anderen Metalle in Lösung gehen. Zu dieser Lösung setzt man Kalkmilch, bis die saure Reaktion größtenteils abgestumpft ist, wodurch Eisen, Kupfer, Iridium, Rhodium und ein Teil des Palladiums als Hydroxyde gefällt werden; das Filtrat wird eingedampft und geglüht, so daß metallisches Platin mit etwas Palladium und Spuren der anderen Platinmetalle hinterbleibt.

Vollständiger gelingt die Reinigung des Platins durch Abdampfen der Königswasserlösung bis auf 125° (um den Iridiumchloridchlorwasserstoff $[\text{IrCl}_6]\text{H}_2$ in Iridiumtrichlorid überzuführen) und Fällern von Platinchloridchlorwasserstoff mit Salmiak als Platinsalmiak, $[\text{PtCl}_6](\text{NH}_4)_2$, der durch Glühen in Platinschwamm übergeführt wird, aus dem dann im Kalktiegel mit dem Knallgasgebläse das geschmolzene Platin hervorgeht. Die Rückstände, welche nach dem Auflösen des Erzes in Königswasser hinterbleiben, und die Mutterlaugen nach der Ausfällung von Platinsalmiak dienen als

Rohmaterial für die Gewinnung der anderen Platinmetalle. Hierauf, wie auf die neuerdings gebräuchlichen Verfahren zur Darstellung von völlig reinem Platin, wie solches Heraeus in Hanau zu Platingeräten verarbeitet, kann hier nicht näher eingegangen werden.

Platin, Pt,

Atomgewicht 195,2 (Sauerstoff = 16), Wertigkeit 2 und 4,
vielleicht auch 6,

Schmelzpunkt 1764° , spezifisches Gewicht 21,4 bis 21,48,
spezifische Wärme 0,0314 bis 0,0324.

Eigenschaften. Reines Platin ist grauweiß, metallglänzend, etwa so weich wie Kupfer und sehr dehnbar, so daß es in dünne Bleche und Folien ausgehämmert oder gepreßt und zu sehr feinen Drähten ausgezogen werden kann. In der Weißglut läßt es sich schweißen, weshalb man früher den aus Platinsalmiak erhaltenen Platinschwamm, ohne ihn zu schmelzen, durch Hämmern und Pressen auf Platingeräte verarbeiten konnte. Ein Gehalt an Iridium macht das Platin spröder und härter, auch widerstandsfähiger gegen chemische Agenzien. Geschmolzenes Platin nimmt Sauerstoff auf und gibt ihn beim Erkalten unter Spratzen wieder ab. Rotglühendes Platin läßt Wasserstoff im Gegensatz zu anderen Gasen leicht hindurchdiffundieren.

Verwendung. Als Edelmetall wurde das Platin in Rußland zeitweise zu Münzen verarbeitet, doch hat der schwankende Preis und die steigende Nachfrage von seiten der Industrie diesen Versuch bald zwecklos erscheinen lassen. Zur Fassung von Edelsteinen eignet sich das Platin wegen seines weißen Glanzes und seiner Beständigkeit gegen Schweiß, Schwefelwasserstoff usw. gut, und diese Verwendung ist teilweise schuld an der Preissteigerung der letzten Jahrzehnte. Außerdem wird viel Platin verbraucht für Zahnplomben und feinere chirurgische Instrumente, wie Glühdrähte zum Ausbrennen von Wucherungen.

Größere Mengen Platin dienten früher zum Plattieren der Spitzen von Blitzableitern, um diesen eine rostfreie, gut leitende Oberfläche zu verleihen. Die Verwendung von Platin als Elektrodenmaterial für elektrolytische Prozesse strebt man des hohen Preises wegen zwar möglichst einzuschränken und dieses durch andere Materialien, wie Graphit oder geschmolzenen Magnetit, zu ersetzen, ist aber für einige Zwecke, wie z. B. die Darstellung von Perchlorat, doch auf Platinanoden angewiesen.

Unersetzlich ist das Platin als Gerätemetall für den Chemiker wegen seines hohen Schmelzpunktes und wegen seiner Beständigkeit gegen alle Säuren mit Ausnahme vom Königswasser. Auch Alkalicarbonat greifen im Schmelzfluß kaum an, wohl aber Ätzalkalien, Salpeter, Sulfide, Thiosulfate, Cyankalium, Phosphate und Silikate, diese beiden in Gegenwart von Kohle. Letztere allein bewirkt schon eine Auflockerung des Gefüges, und beim Glühen eines Platintiegels auf einem rußenden Brenner wird das Metall grau und brüchig.

Silicium und wohl auch alle Metalle legieren sich mit dem Platin bei Rotglut und bewirken das Durchschmelzen der Geräte, weil diese Legierungen sämtlich leichter schmelzbar sind als das reine Metall. Schmelzendes Lithiumchlorid oder Magnesiumchlorid greifen Platintiegel stark an und bewirken die Absonderung schön ausgebildeter, regulärer Platinkristalle.

Bei der Verwendung von Platintiegeln für die quantitative Bestimmung von Glühruckständen ist zu beachten, daß manche Platingeräte älterer Darstellung unter anderen Platinmetallen auch Osmium und Ruthenium enthalten, die bei längerem Glühen an der Luft als Tetroxyde verflüchtigt werden und dadurch einen erheblichen Gewichtsverlust verursachen können. Deshalb sind Platintiegel vor dem Gebrauch durch Ausschmelzen mit Kaliumsulfat und längeres Glühen vor dem Gebläse zunächst auf konstantes Gewicht zu bringen. Oberhalb 1100° erleiden auch die gereinigten Metalle Platin und Iridium einen fortschreitenden Gewichtsverlust, der mit wachsendem Sauerstoffdruck der Umgebung zunimmt und auf der Bildung flüchtiger Oxyde beruhen dürfte. Palladium geht wohl als solches flüchtig, da die Gewichtsabnahme von der Natur des umgebenden Gases unabhängig ist.

Katalytische Wirkungen. Wesen der Kontaktkatalyse. Wichtig ist die Erfahrung, daß die Platinmetalle Verbrennungsvorgänge sehr stark beschleunigen, weshalb die Veraschung von Filtern in Platintiegeln schneller verläuft als in Porzellantiegeln. Hierher gehören auch die früher schon erwähnten Verwendungen des Platinkontakts zur Entzündung von Wasserstoff an der Luft, zur Darstellung von Schwefeltrioxyd aus Schwefeldioxyd und Luft, zur Darstellung von Stickoxyd aus Ammoniak und Luft und die Bildung von Ammoniumnitrit unter ähnlichen Bedingungen. Diese katalytischen Wirkungen der Platinmetalle sind so außerordentlich stark, daß sich darauf ein höchst empfindlicher Nachweis dieser Stoffe gründen läßt.

Nach L. J. Curtman tränkt man mit der Königswasserlösung des Metalles dünnes Asbestpapier und erhitzt dasselbe zur Rotglut. Dieses Asbestpapier wird dann in den kalten Gasstrom eines Bunsenbrenners mit offener Luftzufuhr gebracht. Ist Platinmetall zugegen, so beginnt das Asbestpapier zu glühen, und zwar, wenn (unter günstigsten Umständen) von Platin nicht weniger als 0,002 mg, von Palladium nicht weniger als 0,0005 mg, von Iridium 0,005 mg, von Rhodium 0,001 mg zugegen ist. Osmium und Ruthenium sind unwirksam.

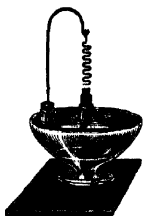
Sehr einfach läßt sich die Kontaktwirkung des Platins vorführen, wenn man einen Platintiegel in einem weiten Tondreieck aufhängt, mit einem Bunsenbrenner zum Glühen bringt, dann die Flamme für einige Sekunden abstellt und abermals das Leuchtgas-Luftgemisch gegen den Tiegelboden aufsteigen läßt. Dieser wird bald hellglühend, ohne daß sich das Leuchtgas, welches nur am Tiegel verbrannt wird, entzündet (Oberflächenverbrennung).

Die Platinräucherlampen (Fig. 100, s. f. S.) sind gewöhnliche Spirituslampen, über deren Dochtende eine Spirale aus dünnem Platindraht oder ein Zylindermantel aus Platindrahtnetz angebracht ist. Zündet man die mit einem Gemenge von Alkohol und Äther gefüllte Lampe an und löscht sie aus, sobald das Platin glüht, so bleibt dieses dennoch glühend, indem die Dämpfe an seiner Oberfläche weiter oxydiert werden. Durch Beimischung von Methylalkohol oder wohlriechenden Essenzen werden Formaldehyd oder andere

flüchtige Stoffe als Dämpfe im Zimmer verteilt, weil diese Art der Verbrennung nur eine unvollständige ist.

Je feiner verteilt das Platin ist und je geringer die Wärmeleitung dadurch wird, um so wirksamer sind solche Kontakte. Dünne, oberflächlich durch Eintauchen in Platinchloridlösung und Glühen gerauhte

Fig. 100.



Räucherlampe
nach Davy.

Platindrähte oder Drahtnetze eignen sich deshalb besser als dickere, blanke Stücke. In dem durch Tränken von Asbest mit 1- bis 2proz. Platinchloridlösung und Glühen hergestellten Platinasbest sind die genannten Bedingungen noch besser erfüllt. Auch Platinschwamm, aus Platinsalmiak durch schwaches Glühen hergestellt, ist ein guter Kontakt für Verbrennungsreaktionen. Noch wirksamer und besonders für Reaktionen in wässrigen Flüssigkeiten geeignet ist der Platinmohr. Diesen stellt man am besten dar durch Reduktion einer 10proz. Platinchloridlösung mit Formaldehyd und Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur. Nach 12 Stunden wird abfiltriert und so lange mit Wasser gewaschen, bis das Platin an-

fängt, als schwarze Flüssigkeit durchzulaufen. Dann wird auf porösem Ton abgesaugt und das kohlschwarze Pulver im Vakuum über Phosphor-pentoxyd getrocknet.

Am wirksamsten, zumal gegen Wasserstoffperoxyd (siehe dort), ist das braune, kolloid gelöste Platin. Dieses gewinnt man entweder nach Bredig durch kathodische Zerstäubung von dünnem Platindraht unter schwach alkalischem Wasser oder durch Reduktion einer sehr verdünnten Platinchloridlösung (1:2000) mit Hydrazinhydratlösung gleicher Konzentration in Gegenwart von 0,5 Proz. arabischem Gummi oder Dextrin (Gutbier). Als rotes, dem Goldpurpur von Cassius entsprechendes Kolloid erhält man nach L. Wöhler das Platin durch Reduktion sehr verdünnter Platinchloridlösungen mit zinnchloridhaltigem Zinnchlorür.

Fein verteiltes Platin nimmt erhebliche Mengen Wasserstoff auf und aktiviert diesen, so daß man hierdurch ähnliche, wenn auch schwächere Reduktionswirkungen in Flüssigkeiten herbeiführen kann, wie mit Palladium oder Nickel.

Ein schlimmer Übelstand ist die große Empfindlichkeit aller aus Platin oder Platinmetallen bestehenden Kontakte und Katalysatoren gegen Kontaktgifte, wie Kohlenoxyd, Cyanwasserstoff, Phosphor, Arsen und Schwefelwasserstoff oder organische Schwefelverbindungen. Diese Gifte vermögen schon in außerordentlich kleinen Mengen die Wirksamkeit aufzuheben, besonders für Reaktionen bei mittlerer Temperatur (siehe unter Wasserstoffperoxyd und Schwefeltrioxyd-Kontaktprozeß), wahrscheinlich dadurch, daß sie von der Oberfläche des Kontaktes vorzugsweise adsorbiert werden und somit die anderen Stoffe aus der wirk-samen Zone verdrängen.

Wesen der Katalyse.

Wie im vorausgehenden oftmals bemerkt wurde, können chemische Reaktionen, die dem Energiegefalle entsprechend unter Wärmeentwicklung verlaufen sollten, durch die Tragheit der Stoffe gehindert oder verlangsamt sein. Diese Tragheit beruht darauf, daß nicht die freien Atome (wie in statu nascendi) der Reaktion zu Gebote stehen, sondern die in sich mehr oder weniger abgesättigten Moleküle, z. B. H_2 , O_2 , N_2 , H_2O_2 , $ClOK$, ClO_3K usw. Um die tragen Moleküle in Tätigkeit zu bringen, hat man als allgemeinstes Mittel die Steigerung der Temperatur kennengelernt, indem durch die erhöhte Energie der Wärmebewegung die Molekülverbände gelockert werden, so daß die Atome frei austreten oder wenigstens teilweise mit ihren Kräften nach außen wirken können.

Vielfach ist man aber gezwungen (siehe die NH_3 - und SO_3 -Synthese), Reaktionen schon bei niederen Temperaturen mit praktisch hinreichender Geschwindigkeit verlaufen zu lassen, und hierzu verwendet man die Katalysatoren. Diese kann man einteilen in 1. Übertrager- und in 2. Kontakt-Katalysatoren.

1. Erstere setzen sich mit wenigstens einem der Ausgangsstoffe um und geben den wirksamen Bestandteil an den anderen Reaktionsteilnehmer ab, wobei sie selbst zurückgebildet und zur Fortsetzung der Reaktion befähigt werden, so daß kleine Zusätze solcher Stoffe genügen, um beliebig große Mengen des Reaktionsgemisches umzusetzen. Hierher gehört die Übertragung von Sauerstoff an schweflige Säure durch Stickoxyd in der Bleikammer oder die Übertragung von Sauerstoff an mannigfaltige oxydierbare Stoffe durch Osmium- bzw. Vanadinoxid aus Chloraten sowie die Übertragung von Sauerstoff aus Hydroperoxyd durch Eisensalze oder Peroxydase usw.

Leitet man H_2/O_2 -Gemische über Kupfer bei etwa 250° , so findet die Wasserbildung mit bedeutender Geschwindigkeit statt, weil das Kupfer zu Kupferoxyd oxydiert wird und dieses den Wasserstoff oxydiert bei Temperaturen, wo die unmittelbare Umsetzung zwischen O_2 und H_2 noch sehr langsam verläuft.

Auch die Hydrierung ungesättigter Verbindungen mittels Nickel kann hierher gerechnet werden, seitdem W. Schlenk die Nickelhydride NiH_4 bzw. NiH_2 als Übertrager des Wasserstoffs nachgewiesen hat. Wahrscheinlich ist auch die katalysierende Wirkung kleiner Mengen Wasserdampf auf H_2/O_2 - und CO/O_2 -Gemische auf Übertragung von Sauerstoff oder Wasserstoff durch das Wasser zurückzuführen.

2. Während bei 1. die Katalyse durch die intermediäre Bildung von reaktionsfähigen Zwischenprodukten aus dem Übertrager leicht verständlich ist, erscheint das Verhalten der Kontaktkatalysatoren zunächst ratselhaft. Diese, wie z. B. der Braunstein bei der Chloratzersetzung, das Platin bei der Hydroperoxydspaltung, bei der SO_3 -Synthese im Kontaktprozeß, bei der Entzündung von Wasserstoff an der Luft, das Eisen bei der Ammoniaksynthese usw. bleiben während

der Reaktion nachweislich unverändert, und selbst wenn man hier vielleicht noch die intermediäre Bildung von Oxyden oder Hydriden aus der Kontaksubstanz annehmen wollte, so haben sich doch so viele überaus träge Stoffe wie Kohle, SiO_2 , Al_2O_3 , ThO_2 als vorzügliche Katalysatoren bewährt, daß man sich doch mit der Tatsache einer Katalyse durch bloßen Kontakt abfinden muß.

Diese beruht gewiß zunächst auf der durch die Oberflächenkräfte des Kontaktes bewirkten Adsorption. Durch diese werden die Reaktionsteilnehmer an der Oberfläche mit sehr hohem Druck verdichtet; doch reicht die so bewirkte Konzentrationsteigerung an sich noch nicht aus, um die Reaktionsgeschwindigkeit auf solche Höhe zu bringen, wie sie vielfach beobachtet wird. Wir dürfen aber folgern, daß die Verdichtung an der Oberfläche in der Weise geschieht, daß ein Teil der chemischen Bindungskräfte in den adsorbierten Molekülen von den aus der Oberfläche des Kontaktes heraustretenden Kräften erfaßt und neutralisiert wird. So wird dann innerhalb der adsorbierten Moleküle der Zusammenhang ihrer Atome gelockert, wie dies die Wärmeenergie höherer Temperaturen auch bewirkt, und damit ist den infolge der Lockerung teilweise freien Atomen die Möglichkeit gegeben, sich mit den gleichfalls teilweise freien Atomen des anderen Reaktionsteilnehmers zu verbinden, wodurch ja die Reaktion gegeben ist. So ersetzt der Kontakt die höhere Temperatur und läßt die Reaktion bei niederer Temperatur mit einer Geschwindigkeit verlaufen, die ohne ihn erst bei höherer Temperatur zu erreichen wäre.

In gewissem Sinne gleicht hierin der Kontakt einem Lösungsmittel, und wir wissen ja längst, daß solche die Reaktionsfähigkeit vielfach erst herbeiführen oder wenigstens erhöhen. Siehe z. B. die Bildung einer echten Säure aus NO_3H , HCl , HBr und die große Zahl der Ionenreaktionen mittels des Wassers oder die Bildung von Sulfurylchlorid aus SO_2/Cl_2 mittels Kampfer.

Man kann den Kontakt als zweidimensionales Lösungsmittel ansehen, das in der Kontaktfläche ähnliches leistet wie eine Flüssigkeit im Lösungsraum. Auch die Beweglichkeit der adsorbierten Stoffe in der Kontaktebene ist nachgewiesen worden (M. Volmer).

Platinverbindungen.

Obwohl das kompakte Metall ein ausgesprochenes Edelmetall ist, vermag doch feinst verteiltes Platin schon bei 100° gegen 2 Proz. Sauerstoff aufzunehmen. In reinem Zustande sind bekannt das Oxydul, PtO , dessen Hydroxyd aus Kaliumplatinchloridlösung mittels Laugen als schwarzer Niederschlag gefällt wird, das Platin(4)-Oxyd, PtO_2 , aus dem gelblichbraunen Hydroxyd durch gelindes Erhitzen dargestellt, und das Platin(6)-Oxyd, PtO_3 . Letzteres wurde von L. Wöhler durch anodische Oxydation einer Lösung des Dioxydhydrats in Kalilauge als goldglänzende, alkalibaltige Blättchen erhalten, die durch verdünnte Essigsäure das rotbraune Trioxyd ergeben. Dieses verliert schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Wasser Sauerstoff

und bestimmt nach F. Förster (Lehrbuch der Elektrochemie) zusammen mit dem Dioxidhydrat das Potential von Platinanoden in Sauerstoff entwickelnden Elektrolyten

Platin(4)-Chlorid, Platinchlorid, PtCl_4 , wird durch Erhitzen von Platinchloridchlorwasserstoff im Chlorstrom auf 350 bis 370° als rostbraune Masse erhalten, bei 435° entsteht das schwarzgrüne Trichlorid, PtCl_3 , bei 580° das braungüne Dichlorid, PtCl_2 (L. Wohler).

Dampft man die Königwasserlösung von Platin mit Salzsäure wiederholt zur Trockne, so entsteht die gelbe Chloroplatinsäure oder der Platinchloridchlorwasserstoff, $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, der sich in Wasser, Alkohol, Äther leicht löst und mit Ammonium, Kalium, Rubidium, Cäsium die dort schon erwähnten gelben, oktaedrischen Kristalle bildet, die nach der angegebenen Reihenfolge in Wasser zunehmend schwerer löslich sind und durch Alkohol quantitativ gefällt werden. Das Natriumplatinchlorid, $[\text{PtCl}_6]\text{Na}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, dagegen kristallisiert nur aus sehr konzentrierter wässriger Lösung in großen, orangegelben, triklinen Prismen, die sich auch in Alkohol auflösen.

Platinchloridchlorwasserstoff ist erheblich schwieriger zum Metall zu reduzieren als Goldchlorid. Während letzteres durch salpetrige Säure, schweflige Säure, Oxalsäure, Eisenvitriol, salzsaures Hydroxylamin in Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur alles Gold ausscheidet, muß ersterer zur vollständigen Reduktion mit Ameisensäure wiederholt abgedampft werden. Obwohl das Potential des Platins um etwa 0,86 Volt edler ist als dasjenige des Wasserstoffs, wirkt dieser doch erst nach längerer Zeit im Sonnenlicht reduzierend. Dabei macht man die interessante Beobachtung, daß zunächst keine sichtbare Veränderung erfolgt, sowie aber Spuren von Platin sich gebildet haben, schreitet die Reduktion schnell fort, weil der im Platin gelöste Wasserstoff infolge seines metallischen Zustandes weit wirksamer ist als der gasförmige, molekulare.

Zink, Eisen und andere unedle Metalle scheiden pulveriges, schwarzes Platin ab, Hydrazin und Formaldehyd in alkalischer Lösung geben zunächst braunes, kolloides Platin.

Die komplexe Natur der Chloroplatinsäure ergibt sich aus dem Verhalten gegen Silbernitrat, das zunächst kein Chlorsilber, sondern das gelbe Silbersalz, $[\text{PtCl}_6]\text{Ag}_2$, ausfällt. Dieses wird zwar durch warmes Wasser zerlegt, aber man erhält nicht das nach der Gleichung $[\text{PtCl}_6]\text{Ag}_2 = 2\text{AgCl} + \text{PtCl}_4$ erwartete Platinchlorid, sondern statt dessen die in großen, monoklinen Prismen kristallisierende Dihydroxotetrachloroplatinsäure, $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{H}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, deren Alkalisalze im Sonnenlicht und bei alkalischer Reaktion in der Wärme schließlich übergehen in die Verbindungen der Hexahydroxoplatinsäure, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$.

Aus dem Silbersalz der Tetrachloroplatinsäure, $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]\text{Ag}_2$, entsteht bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad neben Chlorsilber die Dichloroplatinsäure, $[\text{PtCl}_2(\text{OH})_4]\text{H}_2$. Diese liefert mit überschüssigem Ammoniak in der Wärme einen rotbraunen Niederschlag von Knallplatin, $\text{NH}_3[\text{Pt}(\text{OH})_6]$, der sich bei schwachem Erhitzen schwärzt und dann explodiert. Mit Pyridin entsteht auch ein braunes Knallplatin, $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}[\text{Pt}(\text{OH})_6]_2$.

Wie bei dem vierwertigen Zinn und Blei erhält sich demnach auch beim vierwertigen Platin der Komplex $[\text{MeX}_4]\text{H}_2$, wenn man von der Chlorosäure zur Hydroxosäure übergeht. Es besteht demnach kein prinzipieller Unterschied zwischen Sauerstoffsäuren und den früher als

Doppelverbindungen (oder Molekülverbindungen) angesehenen Chlorosäuren. Beide sind nach derselben Gesetzmäßigkeit und von denselben Kräften aufgebaut. Die Koordinationszahl 6 ist hier wie bei den Kobaltkomplexen maßgebend.

Platin(2)-Chlorid, Platinchlorür, PtCl_2 , wird am besten dargestellt aus der Chloroplatinsäure durch Erhitzen auf 240° als braunes, in Wasser unlösliches Pulver. Im Kohlenoxydstrom bilden sich beim Erwärmen schön gelbe, etwas flüchtige Verbindungen: $\text{PtCl}_2 \cdot \text{CO}$; $\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{CO}$; $2 \text{PtCl}_2 \cdot 3 \text{CO}$. Auch Phosphortrichlorid wird angelagert zu $\text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$; $\text{PtCl}_2 \cdot 2 \text{PCl}_3$; $2 \text{PtCl}_2 \cdot \text{PCl}_3$, aus denen durch teilweise Hydrolyse die platinchlorürphosphorigen Säuren, wie $\text{PtCl}_2 \cdot \text{P}(\text{OH})_2$, hervorgehen.

In Salzsäure oder Kaliumchloridlösungen wird Platinchlorür gebunden zu Platinchlorürchlorwasserstoffsäure, Tetrachloroplatosäure, $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$, oder Platinchlorürchlorkalium, Kaliumtetrachloroplatat, $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$. Dieses Salz wird am einfachsten durch längeres Kochen von Kaliumplatinchlorid mit Kaliumoxalatlösung dargestellt und kristallisiert in schön granatroten Prismen.

Durch Umsetzen mit Kaliumnitrit entsteht daraus Kaliumplatinnitrit, Kaliumtetranitritoplatat, $[\text{Pt}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$, in farblosen, monoklinen Kristallen; mit Kaliumsulfid das Kaliumplatosulfid, Kaliumtetrasulfitoplatat, $[\text{Pt}(\text{SO}_3)_4]\text{K}_6$, in schwach strohgelben, sechsseitigen Prismen; mit Cyankalium das Kaliumplatincyanür, Kaliumtetracyanoplatat, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{K}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$, in rhombischen Kristallen, die bei durchfallendem und quer auf die Säulenachse treffendem Licht gelb, bei in der Richtung der Achse auffallendem Licht lebhaft blau erscheinen.

Dieser prächtige Pleochroismus (Mehrfarbigkeit) zeigt sich auch bei den anderen Salzen der Cyanoplatosäure, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{H}_2$, wie dem Bariumsalz, $[\text{Pt}(\text{CN})_4]\text{Ba} + 4 \text{H}_2\text{O}$: tief zitronengelbe, durchsichtige Kristalle, welche auf den Prismenflächen violettblau schillern, in der Achsenrichtung mit gelbgrüner Farbe durchsichtig sind. Dieses Salz wird, auf steifem Karton aufgetragen, gebraucht, um Kathodenstrahlen, Röntgenstrahlen und die α - oder β -Strahlen der radioaktiven Stoffe als gelbgrünes Fluoreszenzlicht sichtbar zu machen.

Sehr charakteristische Ammine vom zweiwertigen Platin erhält man bei der Einwirkung von Ammoniak auf Platinchlorürchlorkalium, $[\text{PtCl}_6]\text{K}_2$.

Zunächst entsteht das grüne, unlösliche Salz von Magnus, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{PtCl}_4$, dann das farblose erste Chlorid von Reiset, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$, hieraus beim Erhitzen das zweite Chlorid von Reiset, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Mit Ammoniumcarbonat statt Ammoniak erhält man das isomere gelbe Chlorid von Peyrone, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Ferner ist bekannt das orangegelbe Salz von Cossa, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_3]\text{K}$, aus Kaliumplatinchlorür und den vorausgehenden zugänglich.

Auch das Hydroxylamin kann in den Platinkomplex eintreten, wie das Salz von Tschugajew erweist: $[(\text{NH}_2\text{OH})_2\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$. Durch Salzsäure geht dieses über in $[\text{NH}_2\text{OHPtNH}_3]\text{Cl}_2$ und weiterhin in Cossas Säure $[\text{PtNH}_3]\text{Cl}_2\text{H}$.

Ähnlich wie mit Ammoniak verbindet sich das Platinchlorür auch mit organischen Sulfiden, wie Methylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, zu ausgezeichnet kristallisierten Komplexsalzen. Man kennt, wie bei Reisets zweitem Chlorid und Peyrones Chlorid, zwei isomere Formen von $[\text{Cl}_2\text{Pt} \cdot 2(\text{OH}_2)_2\text{S}]$, und auch das Analoge zum grünen Salz von Magnus, $[\text{Pt} \cdot 4(\text{CH}_3)_2\text{S}]\text{PtCl}_4$, ist bekannt.

Überblickt man diese komplexen Platosalze, so erkennt man, daß hier neben dem zentralen Platinatom stets vier Moleküle, Reste oder Atome, den Komplex aufbauen. Die Koordinationszahl ist 4. Auch

sieht man, daß Ammoniak, Chlor, Cyan, Nitrit- und Sulfitgruppen sowie Alkylsulfid einander hinsichtlich der Komplexbildung äquivalent sind. Wie bei den Kobaltkomplexen gehören Ammine und komplexe Salze zu demselben einheitlichen Verbindungstypus, und es gilt das dort Gesagte auch hier. Die Bedeutung der Komplexzahl 4 wird in dem Kapitel über anorganische Strukturlehre erläutert werden.

Bei den vom vierwertigen Platin abgeleiteten Amminen, wie $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_4$, $[\text{Pt}(\text{N H}_2)_5\text{Cl}]\text{Cl}_3$, $[\text{Pt}(\text{N H}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$, $[\text{Pt}(\text{N H}_3)_3\text{Cl}_3]\text{Cl}$, $[\text{Pt}(\text{N H}_3)_2\text{Cl}_4]$, $[\text{PtNH}_3\text{Cl}_5]\text{K}$ und der Hexachloroplatinsäure, $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$, sowie der Hexahydroxoplatinsäure, $[\text{Pt}(\text{OH})_6]\text{H}_2$, ist der schrittweise Übergang vom Ammin zur Säure noch deutlicher zu erkennen

Hier ist aber wie bei den Kobaltkomplexen die Koordinationszahl = 6.

Palladium, Pd, Atomgewicht 106,7 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt 1557°, spezifisches Gewicht 11,5.

Außer im Platinerz findet sich Palladium mit Gold legiert in der sogenannten Jacutinga der brasilianischen Itabirite, sowie neben Gold und Selenblei zu Tilkerode am Harz und in sehr geringer Menge fast in jedem Silber aus der Treibarbeit.

Die Trennung vom Gold sowie von den aus der Mutterlauge des Platinsalmiaks mit Kupfer oder Zink gefallten Metallen beruht auf der Löslichkeit von Palladium in heißer Salpetersäure, sowie auf der Fällbarkeit als rotes Kaliumchloropalladat, $[\text{PdCl}_2]\text{K}_2$, und auf der keinem anderen Metall sonst zukommenden Fähigkeit, aus Quecksilbercyanidlösung das Cyan glatt zu fallen als unlösliches Palladiumcyanur. Vom Silber läßt sich das Palladium als lösliches Chlorur leicht trennen.

Palladium ist ein silberweißes Metall von so starkem Glanz, daß es, auf Silber galvanisch niedergeschlagen, dessen Lichtreflexion und Haltbarkeit erhöht. Beim Erhitzen an der Luft läuft das Palladium unter Oxydation mit bunten Irisfarben an; von Säuren wird es viel leichter gelöst als die anderen Platinmetalle und nähert sich hierin am meisten dem Silber. Warme Salpetersäure löst zu Palladonitrat, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, das aus der dunkelbraunen Lösung in langen, braungelben, äußerst zerfließlichen Prismen auskristallisiert. In kochender Schwefelsäure ist es wenig löslich, leichter in schmelzendem Kaliumbisulfat. Fein verteiltes Palladium wird auch von Salzsäure unter Luftzutritt, schneller von Königswasser, gelöst zur braunen Chlorosäure, $[\text{PdCl}_2]\text{H}_2$, deren Lösung aber schon beim Kochen Chlor abgibt und in Palladiumchlorur, PdCl_2 , übergeht.

Palladiumchlorür, $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert aus der wasserigen Lösung in rotbraunen, zerfließlichen Kristallen. Das wasserfreie, im Chlorstrom aus dem Metall dargestellte Chlorur ist granatroth gefärbt.

Kaliumpalladiumchlorür, $[\text{PdCl}_4]\text{K}_2$, kristallisiert in braungelben, mit Kaliumplatinchlorur isomorphen Säulen.

Die braune Lösung von Palladiumchlorür ist namentlich in Gegenwart von Natriumacetat sehr empfindlich gegen reduzierende Einwirkungen und färbt sich, in Papier aufgesaugt, in einer Atmosphäre von Leuchtgas, Kohlenoxyd, Äthylen, Wasserstoff bald schwarz.

Kaliumhexachloropalladeat, $[\text{PdCl}_6]\text{K}_2$, kristallisiert aus der mit Chlor gesättigten Lösung in kleinen, roten Oktaedern, die beim Erwärmen oder längeren Kochen mit Wasser Chlor abgeben und in das Chlorür übergehen.

Palladiumjodür, PdJ_2 , fällt aus Palladiumsalzlösungen durch Jodkalium als schwarzer, charakteristischer Niederschlag aus, der in Wasser und Alkalien unlöslich ist, sich aber im Überschuß von Jodkalium mit dunkelbrauner Farbe auflöst.

Kalümpalladonitrit, $[\text{Pd}(\text{NO}_2)_4]\text{K}_2$, scheidet sich als gelber, kristalliner Niederschlag ab, der in viel Wasser löslich ist.

Palladiumcyanür, $\text{Pd}(\text{CN})_2$, wird aus den Palladiumsalzlösungen durch Quecksilbercyanid als amorpher, gelblichweißer Niederschlag gefällt, der in Wasser unlöslich, in Salzsäure schwer, in Ammoniak leicht löslich ist. Obwohl das Quecksilbercyanid in wässriger Lösung keine Cyanionen enthält, fällt es aus Palladiumsalzen Palladiumcyanür dennoch sofort aus, ein Beweis gegen die öfters aufgestellte Behauptung, daß zum schnellen Umsatz in wässrigen Lösungen nur die betreffenden Ionen befähigt seien (siehe bei Quecksilbercyanid).

Mit Ammoniak liefert das Palladiumchlorür eine Reihe von Palladosamminen, die den Amminen des zweiwertigen Platins vielfach entsprechen, aber gegen Säuren und heißes Wasser unbeständiger sind als diese.

Besonders charakteristisch ist das gelbe Palladosamminchlorid, $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$, weil es in kaltem Wasser fast unlöslich ist und aus der Lösung im Ammoniakwasser durch Salzsäure wieder abgeschieden wird. Mittels dieser Verbindung kann man das Palladium vorteilhaft reinigen. Beim Erhitzen hinterbleibt Palladiumschwamm.

Die wichtigste Eigenschaft des Palladiums ist seine Fähigkeit, sich mit Wasserstoff (siehe dort) sehr leicht zu legieren und dabei diesen wirksam zu aktivieren.

Selbst blankes Palladiummetall nimmt als Blech oder Draht nach dem Erwärmen auf 100° beim Abkühlen etwa das 600fache Volumen gasförmigen Wasserstoff auf, ohne dabei sein metallisches Aussehen zu verändern. Am schnellsten und vollständigsten läßt sich Palladiumblech als Kathode in verdünnter Schwefelsäure mit Wasserstoff sättigen, wobei aber infolge der immerhin nicht ganz unbedeutlichen Volumenausdehnung das Blech sich krümmt und leicht Risse bekommt. Solches Blech gibt, in eine Flamme gehalten, den Wasserstoff brennend wieder ab. Palladiumschwamm absorbiert 850 Vol. Wasserstoff bei Normaldruck und 15° . Bei niedriger Temperatur nimmt die Menge des aufgenommenen Wasserstoffs zu, und dieses Plus entweicht bei gewöhnlicher Temperatur wieder. Bei 40 bis 50° ist fast alles Gas entwichen; doch lassen sich die letzten Reste erst bei schwacher Glut austreiben. Bringt man pulveriges oder sonst lockeres Wasserstoffpalladium an die Luft, so verbrennt es mit glänzender Feuererscheinung (A. Gutbier).

Nach O. Paal nimmt Palladiummohr in wässriger Suspension das 1200fache Volumen Wasserstoff auf, während es in trockener Form nur das

870fache Volumen zu absorbieren vermag. In kolloider Lösung kann 1 Vol eines Präparats mit etwa 50 Proz. Pd das nahezu 3000fache Volumen Wasserstoff aufnehmen.

Auch Legierungen von Palladium mit Silber (bis zu 40 Proz.) nehmen Wasserstoff mindestens so leicht auf wie das reine Metall. Stets ist die von der Legierung gelöste Wasserstoffmenge proportional der Quadratwurzel aus dem Gasdruck und nimmt mit steigender Temperatur ab (A. Sieverts).

Mit fein verteiltem und noch besser mit kolloid gelostem Palladiumwasserstoff haben C. Paal sowie Skita zahlreiche wichtige Reduktionen organischer Verbindungen durchgeführt. Für technische Zwecke ist aber die Reduktion mit Nickel und Wasserstoff vorzuziehen.

Palladiumschwarz wirkt auch als Katalysator bei Oxydationsprozessen, und zwar nach H. Wieland in der Weise, daß durch das Palladium zunächst dem Objekt Wasserstoff entzogen wird, der dann durch Luftsauerstoff oder andere Oxydationsmittel zu Wasser oxydiert wird. Durch solche primäre Dehydrierung wird Kohlenoxyd über das intermediäre Hydrat, nämlich über die Ameisensäure hinweg, zu Kohlendioxyd, und die Aldehyde werden über die Hydrate zu den Carbonsäuren oxydiert. Auch Traubenzucker wird bis zu Kohlensäure oxydiert.

Iridium, Ir, Atomgewicht 193,1 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt 2350°, spezifisches Gewicht 22,4.

Im Platinerz ist das Iridium teilweise mit dem Platin legiert, teilweise mit dem Osmium zu Osmiridium vereinigt. Letzteres kommt auch neben dem Platinerz als selbständiges Mineral vor und hinterbleibt beim Auflösen von Platinerz im Königswasser größtenteils ungelöst.

Der in Königswasser lösliche Teil des Iridiums fällt auf Zusatz von Salmiak mit dem Platinsalmiak gemischt als rotschwarzer Iridiumsalmiak, $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_2$, aus. Schon geringe Mengen Iridium lassen sich neben viel Platin an der roten Farbe der Salmiakfällung erkennen. Das Osmiridium wird zunächst mit Zink geschmolzen und durch Lösen dieses Metalles in Salzsäure als feines, schwarzes Pulver abgeschieden. Dieses geht im Gemenge mit Kochsalz durch Erhitzen im Chlorstrom auf 300 bis 400° in die Chloride über und liefert dann mit Salmiak gleichfalls den Iridiumsalmiak.

Zur Trennung von Platin- und Iridiumsalmiak kann man die erheblich größere Löslichkeit des letzteren in Wasser benutzen, oder man kocht mit Kaliumchloridlösung und sehr verdünntem Kaliumnitrit, wodurch das Iridiumchlorosalz zu Iridiumtrichlorid reduziert wird, das mit olivengrüner Farbe in Lösung geht und beim Einengen des Filtrats als Kalumiridiumtrichlorid, $[\text{IrCl}_6]\text{K}_3$, auskristallisiert, während das Platinsalz als rötlich orangefarbenes Pulver zurückbleibt. Auch kann man den gemischten Platiniridiumalmiak durch schwaches Glühen in Metallschwamm verwandeln, diesen wieder in Königswasser lösen und durch Eindampfen bis 125° den Iridiumchloridchlorwasserstoff in Iridiumtrichlorid überföhren, das dann zum Unterschied von dem unverändert gebliebenen Platinchloridchlorwasserstoff durch Salmiak nicht gefällt wird.

Iridium ist ein weißes, sprödes Metall, das wegen seines hohen Schmelzpunktes für Geräte dient (Iridiumrohre, Iridiumschiffchen), in denen man durch elektrische Widerstandsheizung Bestimmungen bei hohen Temperaturen ausführen kann. Die neuerdings von Johnson und Matthey (London) in den Handel gebrachten Iridiumtiegel sind gegen Phosphate, Silikate, Kohle, Königswasser widerstandsfähig. Das

fein verteilte, nicht geschmolzene Iridium ist tiefschwarz gefärbt und dient zum Schwarzfärben auf Glas oder Porzellan, indem man das Hydroxyd aufträgt und dann stark glüht.

Legierungen von 10 bis 20 Proz. Iridium mit Platin sind härter als reines Platin, auch widerstandsfähiger gegen chemische Agenzien und werden deshalb auch auf Platingeräte verarbeitet. Iridiumspitzen bzw. aufgelöste Iridiumkörnchen bilden die Spitzen aller Goldschreibfedern wegen der Härte des Iridiums.

Nach dem Glühen ist Iridium selbst in starkem Königswasser unlöslich. Im Chlorstrom entstehen je nach der Temperatur und dem Verteilungsgrade des Metalles das braune Tetrachlorid, IrCl_4 , das dunkelolivengrüne Trichlorid, IrCl_3 , und schließlich (bei 770°) das braune, gegen Säuren und Basen beständige Dichlorid, IrCl_2 , vielleicht auch ein kupferrotes Monochlorid, IrCl (L. Wöhler).

Durch eine Schmelze von Ätzkali und Salpeter wird das Iridium oxydiert und danach von Königswasser gelöst. Am vollständigsten gelingt die Aufschließung beim Erhitzen des mit Kochsalz gemengten, fein verteilten Metalles im feuchten Chlorstrom.

Beim Schmelzen von Iridium mit Salpeter oder Natriumperoxyd, wie auch durch anodische Oxydation einer alkalischen Dioxysuspension entsteht Iridiumtrioxyd, das mit verdünnter Schwefelsäure schon in der Kälte Sauerstoff entwickelt.

Die schwarzroten Lösungen von Iridiumtetrachlorid bzw. seiner Chlorsäure, $[\text{IrCl}_6]\text{H}_2$, und seiner Chlorosalze werden durch salpetrige Säure oder Schwefelwasserstoff zu olivengrünem Trichlorid reduziert. Letzteres fällt erst nach längerer Zeit das Sulfid Ir_2S_3 als braunen Niederschlag aus.

Versetzt man die Tetrachloridlösung mit Kalilauge, so fällt anfangs das dunkelrote Kaliumhexachloroirideat, $[\text{IrCl}_6]\text{K}_3$, aus, das sich aber in überschüssiger Lauge mit olivengrüner Farbe löst. Beim Erwärmen wird die Farbe heller, dann rosa und violett, bis zuletzt intensiv blaues Hydroxyd, $\text{Ir}(\text{OH})_4$, ausfällt. Auch das grünliche Hydroxyd, $\text{Ir}(\text{OH})_3$, oxydiert sich leicht an der Luft zum höheren, blauen Oxyd.

Von diesem Farbenwechsel stammt der Name Iridium (vgl. Iris).

Unter den zahlreichen komplexen Iridiumamminen ist besonders charakteristisch das Chloropentamminiridiumchlorid, $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, das beim Umkristallisieren der Produkte von Iridiumtrichlorid oder -tetrachlorid mit Ammoniak aus verdünntem heißen Ammoniakwasser entsteht und in bräunlichgelben, oktaedrischen Kristallen sich abscheidet, die isomorph sind mit den analogen Verbindungen von Kobalt und Rhodium. Da 1 Tl. zur Lösung bei gewöhnlicher Temperatur ungefähr 150 Tle. Wasser erfordert, eignet sich dieses Salz besonders zur völligen Trennung des Iridiums von den anderen Platinmetallen, mit Ausnahme von Rhodium.

Rhodium, Rh, Atomgewicht 102,9 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt 1970° , spezifisches Gewicht 12,1.

Außer in dem Platinerz findet sich Rhodium mit Gold zusammen in geringer Menge in Mexiko. Die Trennung von den bei der Fällung des Platinsalmiaks in der Mutterlauge bleibenden anderen Platinmetallen, zumal von Iridium, beruht auf der Fällung des letzteren als Chloroirideat, $[\text{IrCl}_6](\text{NH}_4)_2$, und der Kristallisation des Rhodiumsalzes

$[\text{RhCl}_6](\text{NH}_4)_3$, sowie schließlich auf der Schwerlöslichkeit des kristallinen Chloropentamminrhodiumchlorids, $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Dieses ist von hellgelber Farbe zum Unterschied von den rosenroten Rhodiumchlorosalzen. Nach der Farbe der letzteren wurde das Metall Rhodium genannt von $\rho\acute{o}\delta\epsilon\omicron\varsigma$ = rosenrot.

Das Natriumsalz, $[\text{RhCl}_6]\text{Na}_3 + 12\text{H}_2\text{O}$, kristallisiert in tiefroten, leicht löslichen Prismen, das Kaliumsalz, $[\text{RhCl}_6\text{H}_2\text{O}]\text{K}_3$, in roten Blättern.

Während das wasserhaltige, dunkelrote Chlorid $\text{RhCl}_3 + 4\text{H}_2\text{O}$ sich in Wasser und Alkohol leicht auflöst, ist das mittels konzentrierter Schwefelsäure daraus dargestellte, auch direkt aus Rhodiumpulver und Chlor erhaltene, wasserfreie Chlorid RhCl_3 ein braunrotes, in Wasser, Salzsäure und Königswasser zunächst unlösliches Kristallpulver (vgl. Chromchlorid).

Versetzt man die Lösung von Rhodiumchlorid mit überschüssiger Kalilauge, so färbt sie sich allmählich gelb, aber es entsteht auch beim Erhitzen keine Fällung. Tröpfelt man Alkohol in die alkalische Lösung, so entsteht schon bei gewöhnlicher Temperatur eine schwarze Fällung von Rhodium, während die übrigen Platinmetalle unter diesen Umständen erst beim Erhitzen abgeschieden werden. Auch Ameisensäure fällt in der Hitze Rhodiummohr. Überschüssige Ameisensäure wird von diesem zu Kohlensäure und Wasserstoff katalysiert. Beim Kochen mit Hydrazinhydrat werden auch die Rhodiumamine quantitativ zu metallischem Rhodium reduziert (A. Gutbier).

Kompaktes Rhodium ist ein glänzend silberweißes, sehr dehnbares und hammerbares Metall, das von keiner Säure, selbst nicht von Königswasser angegriffen wird. Auch eine Legierung von 30 Proz. Rhodium mit 70 Proz. Platin widersteht diesem Reagens. Schmelzendes Kaliumbisulfat wirkt aber auf Rhodium kraftig ein, und danach löst Wasser ein gelbes Doppelsulfat, das sich auf Zusatz von Salzsäure rot färbt. Im Gemisch mit Natriumchlorid wird Rhodium von Chlorgas bei erhöhter Temperatur in die oben erwähnten löslichen, roten Doppelsulfate übergeführt.

In dem Thermolement von Le Chatelier besteht der eine Draht aus Platin, der andere aus Rhodiumplatin. Man kann an der Verbindungsstelle unter Einschalten eines Galvanometers in den Stromkreis Temperaturen bis zu 1500° messen.

Kleine Mengen von Rhodium neben Gold, Wismut und Antimon dienen zur Herstellung des beim Gluhen auf Porzellan erzeugten Glanzgoldes.

Osmium, Os, Atomgewicht 190,9 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt gegen 2500° , spezifisches Gewicht 22,5.

Osmium wird beim Auflösen von Platinerz oder beim Aufschließen des hierbei bleibenden Rückstandes bzw. des natürlichen Osmiumiridium mit Natriumchlorid im feuchten Chlorstrom als Tetroxyd verflüchtigt und daraus mit Salzsäure und metallischem Quecksilber bzw. Zink oder mit Schwefelammonium gefällt. Diese Niederschläge hinterlassen beim Erhitzen im Wasserstoffstrom das Metall als schwarzes Pulver, das unter dem Polierstahl Metallglanz annimmt.

Kompaktes Osmium hat bläulichweißen Metallglanz, ähnlich wie das Zink, und ist der spezifisch schwerste aller Stoffe. Aus der Legierung mit Zink hinterbleibt beim Abdestillieren des letzteren und Gluhen

des Rückstandes im Kohletiegel vor dem Knallgasgebläse das Metall als metallisch glänzende, Glas ritzende Masse, die von Königswasser nicht angegriffen wird.

Wegen des sehr hohen Schmelzpunktes wurde zeitweise Osmiumdraht für Glühlampen verwendet, dann aber durch Tantal ersetzt, das neuerdings von Wolfram verdrängt wird.

Die wichtigste Osmiumverbindung und eine der merkwürdigsten Verbindungen überhaupt ist das Osmium(8)-Oxyd, Osmiumtetroxyd, OsO_4 . Schon an der Luft oxydiert sich fein verteiltes Osmium, bisweilen unter Selbstentzündung, zu diesem flüchtigen und stark nach Chloroxyd riechenden, höchsten Oxyd. Von dem Geruch stammt auch der Name Osmium nach dem griechischen Wort $\delta\sigma\mu\eta$ = Geruch.

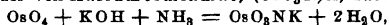
Zur Darstellung wird die aus osmiumsaurem Kalium bestehende Schmelze von Osmium und Salpeter durch Chromsäure und Schwefelsäure zersetzt oder das pulverige Metall in einer Kugelhöhre im langsamen Sauerstoffstrom erhitzt. Das meiste Tetroxyd setzt sich in einer daran angeschlossenen zweiten Kugel, die mit Eis gekühlt wird, ab. Die vom Sauerstoff mitgerissene kleine Menge absorbiert man mit Ammoniakwasser oder alkoholischer Kalilauge.

Das Osmiumtetroxyd kristallisiert in blaßgelblichen, fast farblosen, monoklinen Kristallen, die beim Erwärmen erweichen und unter Wasser gegen 100° zu schweren, öligen Tropfen schmelzen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur geht dieses Oxyd, das sich doch von einem schwerst schmelzbaren und nicht verdampfbaren Metall ableitet, flüchtig. Die Dämpfe sind sehr giftig und bewirken insbesondere schlimme Augenentzündungen. Durch die meisten organischen Stoffe, insbesondere aber durch Fette, wird schwarzes Osmiumdioxyd, OsO_2 , abgeschieden, weshalb das Tetroxyd in der Mikroskopie zum Nachweis von Fett dient.

Das Osmiumtetroxyd wirkt stark oxydierend und wird aus dem niederen Oxyd sowohl durch Sauerstoff als auch durch Chlorate schnell wieder hergestellt, worauf sich die Aktivierung von Chloratlösungen für Oxydationszwecke gründet (siehe Sauerstoffübertragung bei Kaliumchlorat und Chlorsäure).

In Wasser löst sich dieses Oxyd allmählich auf ohne saure Reaktion. Auch mit Alkalien erfolgt keine Salzbildung. Ist aber Alkohol zugegen, so wirkt dieser reduzierend, und es scheidet sich das schwerlösliche Kaliumosmat, osmiumsaures Kalium, $\text{OsO}_4\text{K}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, als dunkelviolettrotes Kristallpulver oder in dunkelgranatroten Oktaedern ab.

Eine Lösung von Osmiumtetroxyd (10 Tle.) in konzentrierter Kalilauge (15 Tle.) gibt nach Zusatz von starkem Ammoniakwasser (4 Tle.) gelbe, quadratische Oktaeder von Kaliumosmiamat, $(\text{OsO}_3\text{N})\text{K}$, nach der Gleichung:



wobei also ein Teil des Sauerstoffs durch Stickstoff ersetzt wird. Beim Erhitzen auf 440° hinterbleibt aus diesem Salz das indigoblau OsO_3K . Mit kalter rauchender Salzsäure wird nicht der Stickstoff, sondern der Sauerstoff durch Chlor verdrängt, und es entsteht das stickstoffpentachlorosmiumsaure Kalium, $(\text{OsNCl}_5)\text{K}$, in rubinroten Prismen.

Die hier sich kundgebende, auffallend starke Affinität des Osmiums zum Stickstoff äußert sich auch in der sehr bemerkenswerten Fähigkeit von metallischem Osmium, die Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zu Ammoniak schneller zu bewirken, als irgend ein anderer Katalysator.

Man hat das Osmiumtetroxyd öfters auch als Osmiumperoxyd angesprochen; doch ist von O. Ruff durch die Darstellung von Osmiumoktofluorid, OsF_8 , bewiesen worden, daß hier in der Tat achtwertiges

Osmium und kein Superoxyd vorliegt. Das Oktofluorid ist eine leicht flüchtige, zitronengelbe, kristalline Substanz, die unter Druck bei 34° schmilzt. Der farblose Dampf greift die Haut sehr stark an, schwärzt Papier augenblicklich, entzündet Paraffinöl und wird von Metallen zu den Fluoriden OsF_6 und OsF_4 reduziert. Die Dampfdichtebestimmung bestätigt die Formel OsF_8 , und die Hydrolyse mittels feuchter Luft oder flüssigem Wasser zu OsO_4 und



Flußsäure beweist die Strukturformel $\text{Os} \begin{array}{c} = \text{O} \\ = \text{O} \\ = \text{O} \\ = \text{O} \end{array}$ für das Tetroxyd.

Bei der Reduktion von Osmiumtetroxyd in alkalischer Lösung gelangt man auch durch starke Reduktionsmittel, wie Hydrazinhydrat, nur zu dem schwarzen Dioxydhydrat, $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, das bei 100° zu dem blauschwarzen, an den Bruchstellen indigoähnlichen OsO_2 eintrocknet. Aus dem Dioxydhydrat bestehen auch die schwarzen Reduktionsprodukte des Tetroxyds mit organischen Stoffen.

Das Dioxydhydrat geht außerordentlich leicht als blauschwarzes Kolloid in Lösung und ist dann einer der wirksamsten Wasserstoffperoxydkatalysatoren, noch 10^{-9} g sind an der Sauerstoffentwicklung bemerkbar.

Das beim Glühen des Dioxyds im Wasserstoffstrome hinterbleibende pulverige Osmiummetall liefert mit Chlorgas OsCl_4 , OsCl_3 und OsCl_2 . Die Salze der Hexachlorosäure, $[\text{OsCl}_6]\text{H}_2$, sind rot bis braunrot gefärbt und zum Teil gut kristallisierbar.

Auf der Bildung von Osmiumjodur, OsJ_2 , beruht die für den analytischen Nachweis wichtige, tief smaragdgrüne Färbung, die das Tetroxyd in Jodkaliumlösung nach Zugabe von etwas Salzsäure bewirkt

Ruthenium, Ru,

Atomgewicht 101,7 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt ungefähr 1900° , spezifisches Gewicht 12,26 bei 0° .

Außer im Platinerz und besonders im Osmiridium kommt das Ruthenium als Mineral Laurit, $(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2$, in Borneo und Oregon vor. Der Name Ruthenium wurde von dem Entdecker Claus 1845 nach Rußland = Ruthenenland gegeben.

Zur Darstellung schmilzt man die Platinrückstände mit dem doppelten Gewicht Salpeter bei heller Glut, laugt die Schmelze mit Wasser aus und fällt aus der orangegelben Lösung von Kaliumrutheniat mit Salpetersäure das sammettschwarze Rutheniumoxyd. Dieses wird in Salzsäure gelöst und mit KCl als rotbraunes komplexes Chlorid, $[\text{RuCl}_6]\text{K}_3$, kristallisiert, das sich in Wasser wenig, in gesättigter Kaliumchloridlösung nicht auflöst.

Aus dem mit Kochsalz und Chlorgas in der Hitze aufgeschlossenen Osmumiridium wird Ruthenium gewonnen, indem man die rotbraune, wässrige Lösung mit einigen Tropfen Ammoniak versetzt und erwärmt. Es scheidet sich schwarzbraunes Rutheniumhydroxyd, $\text{Ru}(\text{OH})_3$, neben Osmiumhydroxyd ab. Letzteres wird mit Salpetersäure als Osmiumtetroxyd abdestilliert, der Rückstand wird eingedampft, mit Ätzkali im Silbertiegel geschmolzen und aus der Lösung der Schmelze durch Salpetersäure das Hydroxyd $\text{Ru}(\text{OH})_3$ gefällt, das durch Glühen im Wasserstoffstrom zum Metall reduziert wird.

Das im Knallgasgebläse geschmolzene Metall hat graue Farbe, ist so hart wie Iridium und spröde, so daß es gepulvert werden kann.

Wie das Gold, so löst sich Ruthenium in Königswasser besonders leicht dann, wenn zuerst Salzsäure und danach Salpetersäure zugegeben wird, wogegen die Berührung mit Salpetersäure das Metall passiviert.

In der oxydierenden Knallgasflamme brennt das Ruthenium unter Funken-sprüngen mit rußender Flamme. Durch Schmelzen mit Ätzkali im Silbertiegel, am besten unter Zusatz von Salpeter oder Chlorat, wird das Ruthenium mit grüner Farbe gelöst. Nach Wasserezusatz entsteht eine orangegelbe Lösung, welche die Haut durch Ablagerung von Oxyd schwarz färbt und beim Einengen das Kaliumrutheniat, $\text{RuO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$, liefert. Dieses bildet grün-glänzende, in dünner Schicht rot durchscheinende, rhombische Kristalle.

Chlor färbt die Rutheniatlösung grün unter Bildung von Kaliumper-rutheniat, $\text{RuO}_4\text{K} + \text{H}_2\text{O}$, das in schwarzen, quadratischen Kristallen dargestellt wurde.

Dem Osmiumtetroxyd entspricht das Rutheniumtetroxyd, RuO_4 . Dieses sublimiert beim Einleiten eines starken Chlorstromes in die Rutheniat-lösung in goldgelben, glänzenden, rhombischen Prismen, schmilzt bei $25,5^\circ$, siedet etwas über 100° , verflüchtigt sich schon bei 15° sehr beträchtlich, riecht ähnlich wie Ozon. Der gelbe Dampf schwärzt organische Stoffe ähnlich wie Osmiumtetroxyd, reizt die Schleimhäute des Halses sehr empfindlich und soll bisweilen explosionsartig zerfallen.

In Wasser löst sich das Rutheniumtetroxyd nur wenig auf, ohne eine Säure zu bilden. Mit Kalilauge entstehen unter Sauerstoffentwicklung beim Erwärmen Perrutheniat und dann Rutheniat.

Salzsäure reduziert die Rutheniatlösung wie auch das Rutheniumtetroxyd unter Chlorentwicklung zu braungelbem Rutheniumtrichlorid. Dieses kristallisiert mit Chlorkalium als braunviolett komplexes Salz, $[\text{RuCl}_6]\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dessen wässrige, orangegelbe Lösung sich beim Erwärmen leicht zersetzt, undurchsichtig schwarz wird und schließlich einen schwarzen, voluminösen Niederschlag abscheidet. Auch die verdünntesten Lösungen dieses Salzes werden beim Erhitzen schwarz wie Tinte, eine Erscheinung, die als sehr empfindliche Reaktion auf Ruthenium gelten darf. Schwefelwasserstoff fällt einen dunklen Niederschlag, während sich die Lösung schön lasurblau färbt. Auch Zink färbt unter Reduktion zu RuCl_2 erst lasurblau und scheidet dann metallisches Ruthenium ab.

Rutheniumdioxyd, RuO_3 , hinterbleibt nach dem Erhitzen des Metalles im Sauerstoffstrom als indigoblaues, metallglänzendes, in Säuren unlösliches Pulver. Bei 1000° entstehen tetragonale, mit Zinnstein und Rutil isomorphe, sehr harte Kristalle.

Aus dem Kaliumrutheniat kann man auch das Hexachlororutheniat, $[\text{RuCl}_6]\text{K}_2$, in roten Oktaedern erhalten, die sich in Wasser mit hellroter Farbe auflösen.

Chemisch indifferente Elemente aus der Gruppe O des periodischen Systems.

Edelgase. Diese Elemente unterscheiden sich von den vorausgehenden dadurch grundsätzlich, daß sie weder unter sich noch mit anderen Elementen Verbindungen eingehen. Wohl können sie durch elektrische Spannungen zwangsweise ionisiert werden, aber die so entstandenen Ionen sind zu unbeständig, um chemische Verbindungen zu bilden. Letztere müßten von abnorm endothermer Art sein.

Da sich diese Gase, allerdings erst bei niederen Temperaturen, verflüssigen und verfestigen lassen, folgt zwar, daß von den Atomen bindende Kräfte ausgehen, um den Zusammenhalt zwischen den Teilchen in der Flüssigkeit oder dem erstarrten Gas zu bewirken. Aber diese Kräfte reichen bei mittleren Temperaturen nicht zur Bildung von zusammen-

gesetzten Gasmolekülen hin. Während alle sonst bekannten Gase, wenigstens bei nicht extrem hohen Temperaturen, mindestens aus doppelatomigen Molekülen bestehen, bilden die Edelgase einatomige Moleküle ¹⁾. Sie erinnern hierin an die Metalle, deren Dämpfe gleichfalls aus freien Atomen bestehen; eine nähere Analogie mit den sonst bekannten Elementen zeigen sie aber nicht.

Die Löslichkeit der Edelgase in Wasser ist ziemlich beträchtlich und wurde von A. v. Antropoff bei 20° bestimmt für He = 0,01, Ne = 0,0147, Ar = 0,0374, Kr = 0,0626, X = 0,123 cm³ auf 1 cm³ Wasser.

Für die Charakteristik und Atomgewichtsbestimmung der Edelgase ist man bei dem Ausbleiben jeglicher chemischen Reaktionen lediglich auf physikalische Methoden angewiesen, und aus diesem Grunde kann hier die Besprechung auf wenige, kurze Angaben beschränkt werden.

Zur Feststellung der Einatomigkeit genügt der Nachweis, daß der aus der Schallgeschwindigkeit abgeleitete Wert für das Verhältnis der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck und bei konstantem Volumen zu 1,67 gefunden wurde, woraus nach der kinetischen Gastheorie folgt, daß von der dem Gase zugeführten Wärme nichts innerhalb der Moleküle verbraucht wird, sondern daß der ganze Warmebetrag nur zur Erhöhung der translatorischen Bewegungsenergie der Moleküle dient. Wie bei den Dämpfen der Metalle bestätigt werden konnte, berechtigt dies weiter zu dem Schluß, daß solche Moleküle durchaus einfach, ohne innere Bewegungsenergie und demnach einatomig sind.

Die Trennung der Edelgase beruht entweder auf der teilweisen Verflüssigung bei tiefen Temperaturen oder auf der nach der Größe der Gasmoleküle verschiedenen Diffusionsgeschwindigkeit, gemäß dem Satz:

Geschwindigkeit der Ausströmung = $k \sqrt{\frac{p}{d}}$, worin p den Druck, unter dem das Gas ausströmt, und d die dem Molekulargewicht proportionale Dichte des Gases bedeutet.

Hochst charakteristisch und zum Nachweis sehr geringer Mengen geeignet ist das Spektrum der in der Pluckerschen Rohre durch elektrische Entladungen zum Leuchten gebrachten Edelgase, wie dies aus der Tafel: Spektren der Edelgase zu ersehen ist.

Den Anstoß zu der Entdeckung der Edelgase gab der von Rayleigh 1894 geführte Nachweis, daß atmosphärischer Stickstoff um $\frac{1}{2}$ Proz. schwerer ist als der aus chemischen Verbindungen abgeschiedene Stickstoff. Die anfangs gemeinsam mit Ramsay geführte Untersuchung lehrte zunächst das Argon kennen, dann das Helium und die anderen Glieder dieser Gruppe.

¹⁾ Nach F. Dolezalek bildet das Argon unterhalb 85° absoluter Temperatur in nachweisbarer Menge Ar₂-Moleküle, so daß der Unterschied von anderen Gasen nur ein stufenweiser, nicht grundsätzlicher ist.

Helium, He,

Atomgewicht 4,0 (Sauerstoff = 16),

Siedep. — 269° oder $+4^{\circ}$ absoluter Temperatur, Schmelzp. — $272,1^{\circ}$ oder $+0,9^{\circ}$ absoluter Temperatur, Dichte des flüssigen Heliums = 0,154, Gasdichte ($H_2 = 2$) 4,00. 1 Liter des Gases wiegt bei 0° und 760 mm 0,18 g.

Schon früher hatte man die gelbe Heliumlinie im Spektrum der Sonnenprotuberanzen aufgefunden und danach das noch hypothetische Element benannt ($\eta\lambda\iota\omicron\varsigma$ = Sonne): Janssen (1868), dann Lockyer und Frankland. Auch Palmieri fand 1882 die Heliumlinie bei der spektroskopischen Untersuchung einer Lava aus dem Vesuv. Als dann Ramsay und unabhängig von ihm Cleve im Jahre 1895 das bis dahin für Stickstoff gehaltene Gas aus dem Mineral Cleveit untersuchten, fanden sie die zunächst ausgiebigste Quelle zur Darstellung von Helium.

Auch alle anderen Uranminerale, soweit sie primärer Abkunft und nicht zu sehr umgewandelt sind, enthalten Helium, weil dieses im Laufe des radioaktiven Zerfalls aus mehreren Uranabkömmlingen entsteht.

Die atmosphärische Luft der unteren, dichteren Schichten läßt nur 0,000056 Gew.-Proz. Helium nachweisen, während die höchsten Zonen der Atmosphäre, nach dem Spektrum des Nordlichtes zu schließen, überwiegend aus Wasserstoff und Helium bestehen dürften.

Bei Petrolia in Texas sowie in Ontario und Alberta strömt ein Gas mit 57 Proz. CH_4 , 81 Proz. N_2 , 10 Proz. höheren Kohlenwasserstoffen, 0,93 Proz. He und Spuren von CO_2 und O_2 aus der Erde. Mit Luftverflüssigungsapparaten unter Anwendung von Adsorptionskohle, die viel O_2 , N_2 und nur verschwindende Mengen He adsorbiert, wird technisch reines Helium bis zu täglich 150 m³ dargestellt.

Zur Darstellung aus den uranhaltigen Mineralien schmilzt man diese in fein gepulverter Form mit Kaliumdichromat in einem evakuierten Glasrohr, oder man entfernt zunächst die Luft mittels Kohlendioxyd und treibt mit Hilfe dieses Gases das Helium über Kalilauge. Um Sauerstoff, Stickstoff und andere Gase vom Helium zu trennen, werden erstere durch Abkühlung mit im Vakuum siedender flüssiger Luft kondensiert und die letzten Reste Stickstoff mit starkst gekühlter Kokoskohle fortgenommen.

Zur Verflüssigung von Helium hat H. K. Onnes das Gas unter Kühlung mit flüssigem Wasserstoff bei $+15^{\circ}$ absoluter Temperatur auf 100 Atm. komprimiert und dann entspannt, wobei ein Teil als farblose, sehr leichte Flüssigkeit zurückblieb. Die Kapillaritätskonstante des flüssigen Heliums ist ungewöhnlich gering und die Kohäsionskraft dementsprechend nur 0,00005.

Unter 3 mm Druck siedet das Helium bei $-271,5^{\circ}$, demnach nahe am absoluten Nullpunkt -273° . Das Gebiet dieser Temperaturen beansprucht ein außerordentliches Interesse, weil hier einige Metalle wie Hg, Sn, Pb in einen supraleitenden Zustand gelangen, wo keine Joulesche Wärmeentwicklung mehr auftritt, so daß Ströme von 600 Amp. widerstandslos durch Drähte von 1 mm Durchmesser geleitet werden. Man könnte so mit einer Drahtspule von 30 cm Durchmesser bei Heliumkühlung ein Magnetfeld von 100000 Gauß herstellen. In einem Bleiring bleibt ein Induktionsstrom von 320 Amp. (30 Amp. auf 1 mm²) stundenlang konstant. Die Elektronen fließen hier reibungslos, ohne Aufgebot äußerer Arbeit im Sinne des einmaligen Anstoßes weiter.

Weil das Heliumspektrum wegen der Scharfe und Stärke sowie wegen der gleichmäßigen Verteilung seiner Linien über das sichtbare Gebiet zur Einstellung von Spektralapparaten und als Vergleichsspektrum sich besonders gut eignet, seien die Wellenlangen hier aufgeführt: rot 706,5, 667,8, sehr hell leuchtend gelb 587,6, grün 501,6, 492,2, blau 471,3, indigoblau 447,1, 438,6, 425,8, violett 401,2 und 396,2.

Argon, Ar,

Atomgewicht 39,88 (Sauerstoff = 16),

Siedepunkt — 185,8° (760 mm), Schmelzpunkt — 189,6°, kritische Temperatur — 120°, Gasdichte ($H_2 = 2$) 39,88. 1 Liter wiegt 1,78 g bei 0° und 760 mm

Das Argon, von ἀργός (aus α privativum und ἔργον) = untätig benannt, findet sich zu 1,3 Gew.-Proz. in der atmosphärischen Luft sowie in verhältnismaßig großen Mengen in den Gasen solcher Quellen, die aus erheblichen Tiefen stammen, wie in den Geisern von Island, in den Quellen von Wildbad, Taunus und vielen Pyrenaenquellen.

Schon vor mehr als 100 Jahren hat Cavendish beobachtet, daß beim Durchschlagen elektrischer Funken durch ein Stickstoffsauerstoffgemenge über Atzkali stets ein Rest hinterbleibt, der sich nicht mehr in Salpeter überführen läßt. Auch Bunsen, der diese Versuche wiederholte, fand diesen Rest, ohne ihm nähere Beachtung zu schenken. Erst nachdem Rayleigh 1894 durch das im Vergleich mit reinem Stickstoff höhere spezifische Gewicht des Luftstickstoffs auf die Gegenwart eines spezifisch schwereren Gases aufmerksam wurde, gelang ihm im Verein mit Ramsay die Entdeckung des Argons (siehe auch unter Stickstoff).

Zur Darstellung von Argon leitet man eine größere Menge Luftstickstoff über ein erhitztes Gemisch von 1 Tl. Magnesiumpulver, $\frac{1}{4}$ Tl. Natrium mit 5 Tln frisch gegluhtem Kalk, wodurch der Stickstoff als Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , gebunden wird und bei Wiederholung dieses Prozesses fast reines Argon zurückbleibt. Nach Franz Fischer bindet man zweckmäßig den Sauerstoff der Luft durch glühendes Calciumcarbid, wobei unter Kohleabscheidung Kalk entsteht, und dann den Stickstoff durch ein Gemisch von Calciumcarbid und etwas Calciumchlorid bei 800° als Calciumcyanamid. Zur völligen Reinigung des Argons läßt man das Gas teilweise gefrieren, wodurch geringe Mengen noch vorhandener Luft schon mit der ersten Kristallisation ausgeschieden werden. Durch fortgesetzte fraktionierte Kristallisation konnte keine Zerlegung des Argons bewirkt werden.

Als gutes Ausgangsmaterial für die Argondarstellung dient nach M. Bodenstein der kaufliche, aus Luft abgetrennte Sauerstoff, wie ihn die Luftverflüssigungswerke liefern. Dieser enthält gegen 3 Proz. Argon, das nach Wegnahme von Sauerstoff mittels Wasserstoff und Kupfer und von Stickstoff mittels Calciumspanen zurückbleibt.

Argon löst sich ziemlich leicht in Wasser auf (bei 15° etwa 40 ccm in 1 Liter) und findet sich demgemäß in kleinen Mengen in allen Wässern, die mit Luft in Berührung kamen.

Alle Versuche, das Argon mit anderen Elementen zu verbinden, ergaben ein rein negatives Resultat. Auch beim Überspringen elektrischer Funken in flüssigem Argon zwischen Elektroden aus den verschiedensten Metallen konnte Franz Fischer kein Anzeichen für die Bildung von Argonverbindungen auffinden, obwohl unter diesen Bedingungen selbst spurenweise beigemengter Stickstoff glatt als Nitrid gebunden wurde.

Dennoch muß das Argon ionisierbar sein; denn es leitet den elektrischen Strom wesentlich besser als die zweiatomigen Gase. Je nach dem Druck, unter dem sich das Argon im Plückerrohr befindet, und je nach der angelegten Spannung treten verschiedene Spektren hervor, die aber nicht etwa dadurch zustande kommen, daß sich die Lage der einzelnen Linien verschiebt — sonst wäre die Spektralanalyse zur Charakteristik der Elemente wertlos —, sondern die darauf beruhen, daß die Intensität einzelner Linien bis zum Verschwinden abnimmt bzw. bis zum Sichtbarwerden ansteigt.

Bei sehr starker Verdünnung unter 1 mm Druck und hoher Spannung erscheint das blaue Spektrum, bei etwa 3 mm Druck und geringerer Spannung das rote Spektrum, oberhalb 100 mm zeigt sich noch ein grünes Spektrum.

Die Hauptlinien im roten Spektrum (siehe die Tafel) sind: orangegelb 608,1, blau 470,8, indigoblau 427,2, 425,9, violett 420,1, 419,8, 419,2, 416,4, 415,9.

Im blauen Spektrum herrschen vor: blau 480,6, 461,0, indigoblau 448,1, 443,0, 442,6, 435,2, 434,8, 433,1, 427,8, 426,7, violett 422,8, 410,4, 407,2.

Neben dem Argon finden sich in der Luft in sehr geringem prozentischen Verhältnis noch Neon zu 0,00086 Gew.-Proz., Krypton zu 0,028 Gew.-Proz., Xenon zu 0,005 Gew.-Proz.

Neon, Ne,

Atomgewicht 20,2 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt — 250°, Siedepunkt — 230°, Gasdichte ($H_2 = 2$) 20,2.

Nächst dem Helium ist das Neon das am leichtesten flüchtige Edelgas. Es bleibt deshalb bei der Verflüssigung von Argon mittels der im Vakuum siedenden flüssigen Luft gasförmig. Zur Trennung vom Helium läßt man das Neon durch Kühlung mit flüssigem Wasserstoff ausfrieren. Im Neonspektrum treten besonders viele orangegelbe Linien hervor.

Das Neon hat neuerdings technische Bedeutung für Beleuchtungszwecke erlangt (Otto Schaller und Fritz Schröter, J. Pintsch A.-G.). In den mit Neon-Heliumgemisch unter 8 bis 10 mm Druck gefüllten Glimmlampen geht schon unterhalb 220 Volt infolge des für diese Gase auffallend geringen Kathodenfalles die Entladung von einer großen Kathode zur nahen, kleinen Anode über, wobei nur das Kathodenglimmlicht auftritt. Solche Lampen eignen sich wegen ihres geringen Energieverbrauches sehr gut zu Signalzwecken, wobei man je nach der Form der Kathode der Leuchterscheinung jede beliebige Gestalt geben kann. Auch zum Gleichrichten von Wechselstrom eignet sich dieses Prinzip, weil der Strom nur in der Phase, in welcher die großflächige Elektrode Kathode ist, durchgelassen wird.

Kleine Geissleröhrchen mit Neon-Helium leuchten im elektrischen Wechselfeld auf und dienen zum Nachweis elektrischer Schwingungen. Hier kommt das hohe elektrische Leitvermögen der Edelgase zur Geltung, ebenso auch in der prachtvoll orangefarben leuchtenden Neonbogenlampe, die bei Verwendung einer Kathode aus Natriumamalgam schon mit 80 Volt betrieben werden kann.

Krypton, Kr,

Atomgewicht 82,9 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt -169° , Siedepunkt -152° , kritische Temperatur -63° ,
Gasdichte ($H_2 = 2$) 82,92. Spezifisches Gewicht des flüssigen Kr = 2,155.

Läßt man große Mengen flüssiger Luft bis auf $\frac{1}{50}$ des anfänglichen Volumens verdampfen, so hinterbleibt ein an Krypton reicher Rest, aus dem dieses Gas durch Bindung von Stickstoff und Sauerstoff an Magnesium und schließliche sorgfältige fraktionierte Destillation vom Argon getrennt wird.

Von den Linien des Kryptonspektrums fallen besonders auf eine orange-gelbe 587,1 und eine grüne 557,0.

Xenon, X,

Atomgewicht 130,2 (Sauerstoff = 16),

Schmelzpunkt -140° , Siedepunkt -107° , kritische Temperatur $+15^{\circ}$,
Gasdichte ($H_2 = 2$) 130,2. Spezifisches Gewicht des flüssigen X = 3,52.

Xenon wird als der am schwersten flüchtige Anteil des flüssigen Argons aus diesem oder aus flüssiger Luft verhältnismäßig leicht rein gewonnen. In dem mittels eines einfachen Funkens hervorgebrachten ersten Xenon-spektrum herrschen die blauen, in dem durch sehr starke Funken erzeugten zweiten Spektrum herrschen die grünen Linien vor.

Vierter Teil.

Als Anhang zu dem im vorausgehenden gebrachten Lehrstoff folgen hier einige Kapitel, die wegen der Eigenart der darin beschriebenen Erscheinungen und theoretischen Betrachtungen zweckmäßig gesondert behandelt werden. Hierdurch bleibt auch die Einheitlichkeit der vorigen Teile gewahrt, indem störende Einschaltungen vermieden sind.

I. Schieß- und Sprengstoffe.

Die zusammenfassende Behandlung dieses Gegenstandes in einem besonderen Kapitel ist deshalb zweckmäßig, weil hierher eine größere Anzahl von Stoffen gehört, die als solche, d. h. nach ihrer chemischen Zusammensetzung an verschiedenen, weit auseinander liegenden Stellen dieses Buches aufgeführt werden müßten, so daß es bisher nicht möglich war, die zum Verständnis erforderlichen gemeinsamen Grundlagen zu entwickeln. Diese sowie die wichtigsten zum Allgemeingut der Menschheit gewordenen Erfahrungen auf diesem Gebiete bilden den Inhalt der folgenden Seiten. Auf eingehende Beschreibung der technischen Darstellungsmethoden, wie sie in den Lehr- und Handbüchern der chemischen Technologie zu finden sind, sowie auf Einzelheiten, die gegenwärtig besondere Vorteile bieten, mußte hier verzichtet werden. Für ein tiefergehendes Studium ist das Buch von H. Kast, Spreng- und Zündstoffe (Vieweg) sowie die von Dr. R. Escales herausgegebene Zeitschrift für das gesamte Schieß- und Sprengstoffwesen mit den daraus hervorgegangenen Sonderheften zu empfehlen.

Wie schon in der Einleitung hervorgehoben worden ist, strebt der beobachtende Mensch in erster Linie danach, die Naturkräfte seinem Willen untertan zu machen, um sich im Kampf ums Dasein behaupten zu können. Auf keinem Wissensgebiete ist ihm dies so vollständig und augenfällig gelungen, wie auf dem hier in Rede stehenden.

Nicht nur mächtige Werkzeuge des Krieges sind daraus hervorgegangen, sondern auch gewaltige Hilfsmittel der Kultur, die den Bau von Straßen, Tunnels, Häfen, die Förderung nutzbarer Mineralien aus den Tiefen der Erde sowie die Urbarmachung des Bodens in früher ungeahnter Weise ermöglichten unter Schonung der wertvollsten, früher

vielfach verschwendeten Energie, nämlich der menschlichen Arbeitskraft. So wurden in Friedenszeiten, z. B. im Jahre 1910, nach W. Will in den Kulturstaaen der Erde hergestellt 300 000 bis 400 000 t Sprengstoffe, deren Arbeitswert gegen 160 000 Milliarden Meterkilogramm beträgt. Diese Zahl laßt einwandfrei die mächtige Förderung beurteilen, welche die Sprengstoffe dem friedlichen Streben der arbeitenden Menschheit zuführen können.

Das Schwarzpulver.

Die Erfindung der ersten sprengkraftigen Mischung, nämlich des Schießpulvers, schrieb man früher dem Freiburger Monch Bertold Schwarz zu und verlegte sie zeitlich in den Anfang des 14. Jahrhunderts (etwa um 1313). Neuere Forschungen ergaben indessen, daß dem Schießpulver ähnliche Mischungen aus Salpeter, Schwefel und Kohle den Chinesen und Indern schon zuvor bekannt gewesen sind. Man bediente sich dieser Stoffe für Feuerwerkskörper, um Blitz und Donner zu erzeugen, sowie gelegentlich zum Vertreiben der Feinde durch Feuer. Hiervon machte man später in Europa, zumal in Byzanz, Gebrauch gegen die ansturmenden slavischen und osmanischen Scharen.

Das wesentlich ältere, aus Syrien stammende, sogenannte griechische Feuer bestand aus einer Mischung von gebranntem Kalk mit Naphtha (= flüssiges Feuer in der medischen Sprache), die brennend gegen den Feind gerichtet wurde, und ist demnach vom Schwarzpulver grundverschieden.

Die Verwendung von Pulver zum Schleudern von Geschossen ist zuerst in Deutschland um 1250 gefunden worden, und zwar zunächst für Geschütze, erst später für Handfeuerwaffen. Der Sage nach dienten schon bei der Belagerung von Granada die ersten Kanonen, und bei Crecy (1346) trat die Artillerie zuerst in der Feldschlacht hervor. Die erste Pulvermühle soll angeblich in Augsburg entstanden sein (1340?). Ein wesentlicher Fortschritt wurde im 15. Jahrhundert erzielt, indem das bisher nur lose gemischte, mehlartige Pulver verfestigt und gekornt wurde, wodurch die Verbrennungsgeschwindigkeit und damit die ballistische Wirkung stieg. Sprengkraftige Granaten und Bomben wurden zuerst in Deutschland etwa um das Jahr 1570 hergestellt; man setzte zwei halbkugelförmige Schalen zu einer Hohlkugel zusammen und füllte sie mit einer Pulverladung, die durch eine mit Pulversatz gefüllte, kegelförmige Holzrohre gezündet wurde. Seit 1627 benutzte man die Sprengkraft des Schießpulvers im Berg- und Straßenbau sowie später zur Urbarmachung des Landes durch Aussprengen der Wurzelstöcke von Waldbaumen.

Die Bestandteile des heutigen Schieß- und Sprengpulvers, nämlich Salpeter, Kohle und Schwefel, sind dieselben wie vor fast tausend Jahren, auch ist das Mischungsverhältnis ziemlich das gleiche geblieben, doch hat man in der Auswahl der Qualität genannter Stoffe und in der Verarbeitungsweise wesentliche Fortschritte erzielt.

Als Salpeter kommt zunächst nur das Kaliumnitrat, KNO_3 , in Betracht, weil Natronsalpeter an feuchter Luft Wasser anzieht. Dieser Salpeter wird deshalb mittels Kaliumchlorid in Kalisalpeter umgesetzt (siehe unter Kalium- und Natriumnitrat) und letzterer als Mehlsalpeter kristallisiert abgeschieden, indem man durch Umrühren die Bildung größerer Kristalle stört, weil diese stets Mutterlauge einschließen. Der Salpeter soll möglichst frei von Chloriden sein, damit das Pulver trocken bleibt und bei der Verbrennung kein Chlor entwickelt werden kann, das die Läufe angreift.

Als Schwefel wird nur gepulverter Stangenschwefel verwendet, da Schwefelblumen schweflige Säure und Schwefelsäure enthalten, die gleichfalls das Feuchtwerden des Pulvers verursachen und zudem vorzeitige Entzündung herbeiführen können.

Die Kohle muß leicht entzündlich und verbrennbar sein und darf nur einen geringen Aschengehalt aufweisen. Bei hoher Glut dargestellte Kohle (siehe dort) ist dicht und fest, deshalb schwer zu pulvern und schwer zu entzünden. Als Holzarten kommen nur weiche, harzfreie Hölzer in Betracht, wie die von Weide, Erle, Linde, Pappel, Haselnuß, und für die besten Sorten Schießpulver, wie Jagd- und Scheibepulver, dient das Holz jüngerer Zweige vom Faulbaum, *Rhamnus frangula*. Für gewöhnliche Sorten Schwarzpulver verkohlt man das Holz bei 300 bis 400° und erhält so eine tiefschwarze, poröse Kohle, die sich leicht zerkleinern und ziemlich leicht entzünden läßt. Schnell abbrennendes Pulver enthält die dunkelbraune, sogenannte Rotkohle, die besonders locker und leicht entzündbar ist und bei 270 bis 300° meist aus Faulbaumholz, biswellen auch aus Stroh dargestellt wird.

Zur Verkohlung dienen eiserne Zylinder, feststehende oder rotierende Trommeln, die entweder durch Flammengase oder (für Rotkohle) durch überhitzten Wasserdampf geheizt werden.

Da eine bei 250° dargestellte Holzkohle nur 65 Proz. Kohlenstoff, eine bei 300° dargestellte nur 73 Proz., bei 400° gegen 80 Proz. enthält neben Wasserstoff und Sauerstoff, kommt für Schwarzpulver niemals reiner Kohlenstoff, sondern nur eine teilweise zersetzte Cellulose zur Verwendung.

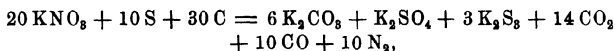
Die Zerkleinerung von Kohle und Schwefel wird einzeln oder zusammen in Kugelmøhlen mit Bronzekugeln bewirkt, desgleichen, aber getrennt hiervon, die des Salpeters. Zum Mischen dienen rotierende Trommeln aus Leder, in denen Holzkugeln bewegt werden. Das gleichmäßig feine, möglichst innige Gemisch heißt Mehlpulver und dient in der Feuerwerkerei zum Füllen von Zündschnüren, von Brandsätzen, von Geschoszündern usw., weil es verhältnismäßig langsam abbrennt. Besonders gut eignet sich hierfür eine gepreßte Mischung aus 4 Tln. Mehlpulver und 1 Tl. Kolophonium.

Um in kurzer Zeit für Schieß- und Sprengzwecke abzubrennen, muß das Pulver gedichtet und gekörnt werden, so daß die Bestandteile in möglichst enge Berührung kommen und die Zündung nicht von Schicht zu Schicht sich fortpflanzt, sondern, durch die Zwischenräume der Körner hindurchdringend, deren Oberfläche möglichst gleichzeitig erreicht. Da zur Verbrennung der einzelnen, gleichzeitig gezündeten Körner um so mehr Zeit erforderlich ist, je größer diese sind, kann man die Verbrennungsgeschwindigkeit der Pulverladung durch die Korngröße einigermaßen regulieren. Für sehr große Geschütze braucht man langsam brennendes Pulver, damit das schwere Geschosz nicht stoßweise, sondern durch die schiebende, allmählich ansteigende Wirkung des Pulvers in Bewegung gesetzt wird. Hierzu diene das prismatische Pulver, das aus sechs- oder achteitigen Prismen von 2 bis 3 cm Höhe und 3 bis 4 cm Durchmesser besteht, die zur Regulierung der Zündung mehrfache Kanäle enthalten. Für Handfeuerwaffen, zumal bei Schrotladungen, muß dagegen das Pulver schnell abbrennen, ehe die leichten Geschosse den Lauf verlassen haben, damit seine Kraft möglichst ausgenutzt wird.

Zum Dichten des Mehlpulvers wird dieses mit 8 Proz. Wasser angefeuchtet und auf gußeiserner Unterlage durch rollende Hartgußwalzen von 2 bis 3 t Gewicht „gelaufert“. Diese Pulverkuchen werden dann zwischen Bronzewalzen gequetscht und zerkleinert, dann zwischen Bronzeplatten auf 100 bis 120 Atm. gepreßt, bis das spez. Gew. 1,7 bis 1,8 beträgt. Durch eine hölzerne, mit Blei beschwerte Kornscheibe wird dann das Material zerkleinert, und die Stücke werden nach der Größe sortiert. Schließlich laßt man die Körner bis auf 2 Proz. Wassergehalt austrocknen und in einer rotierenden Trommel sich abrunden, allenfalls unter Zusatz von etwas Brodie'schem Graphit, um die Oberfläche vollends zu glatten und damit gegen Feuchtigkeit beständiger zu machen. Der abfallende Staub muß von dem gekörnten Pulver sorgfältig getrennt werden, um die Entzündungsgefahr zu verringern.

Das Mischungsverhältnis der Bestandteile wechselt je nach dem Zweck innerhalb ziemlich enger Grenzen. Das preußische Militarpulver von 1880 enthielt 74 Proz. Salpeter, 16 Proz. Kohle, 10 Proz. Schwefel. Für Jagdpulver geht man bis zu 77 Proz. Salpeter, für Sprengpulver schwankt die Zusammensetzung um den Mittelwert mit 69 Proz. Salpeter, 21 Proz. Kohle, 10 Proz. Schwefel. Eine Verminderung des Schwefelgehalts auf 3 bis 6 Proz. vermindert natürlich die Entzündbarkeit des Pulvers und verlangsamt die Verbrennung, wie dies bei dem prismatischen Pulver für große Kaliber der Fall ist. Z. B. enthält das Braun- oder Schokoladenpulver 78 Proz. Salpeter, 3 Proz. Schwefel, 19 Proz. Rotkohle aus Stroh.

Wirkungsweise des Schwarzpulvers. Der chemische Umsatz während der Verbrennung des Pulvers ist zwar nicht genau formulierbar, sowohl deshalb, weil das Mischungsverhältnis und die äußeren Bedingungen, wie Druck und Temperatur, wechseln, als auch ganz besonders wegen der komplizierten Zusammensetzung der Kohle, die, wie erwähnt, nur 65 bis 80 Proz. Kohlenstoff neben Wasserstoff und Sauerstoff enthält. Immerhin kann man in erster Annäherung die von Nobel und Abel gegebene Gleichung gelten lassen:



aus der sich ergibt, daß etwa 44 Proz. des Gewichts als Gase und 56 Proz. als Rauch oder fester Rückstand auftreten. Dem Volumen nach werden aus 1 kg Schwarzpulver 116 Liter CO_2 , 83 Liter CO und 83 Liter N_2 entwickelt, also im ganzen 282 Liter Gas, wenn dieses auf 0° und 760 mm Druck reduziert wird.

Eine an Kohle reichere Mischung mußte erheblich mehr Gas entwickeln, weil jedes Molekül CO_2 mit Kohle zu 2 Mol CO, also zum doppelten Gasvolumen umgesetzt werden könnte. Dazu ließe sich auch das kohlen saure Kalium und das Kaliumsulfat durch Kohle reduzieren, wobei wiederum Kohlenoxyd als Gas gewonnen werden könnte.

Wenn man demgemäß nicht im obigen Verhältnis von 2 Mol. KNO_3 , 1 Atomgew. Schwefel + 3 Atomgew. Kohle mischen würde, sondern das doppelte Gewicht Kohle verwenden wollte, dann ließe sich ein Umsatz erwarten nach: $2 \text{KNO}_3 + \text{S} + 6 \text{C} = \text{K}_2\text{S} + \text{N}_2 + 6 \text{CO}$ mit einer Gasentwicklung von 512 Liter (bei 0° und 760 mm Druck) aus 1 kg des Gemisches.

Tatsächlich erhöht man auch für Sprengpulver den Gehalt an Kohle, um die Gasentwicklung und damit den Druck in dem festverstopften Bohrlöcher zu steigern, aber man bleibt doch hinter dem letztgenannten Mischungsverhältnis zurück, indem man nur etwa 4,5 C auf 2 KNO₃ verwendet; denn die Wärmeentwicklung und die Verbrennungsgeschwindigkeit sinken in dem Maße, als an Stelle von Kohlendioxyd das Kohlenoxyd auftritt. Für ersteres beträgt die molekulare Bildungswärme 97 Cal., für letzteres nur 29,7 Cal. (siehe unter Kohlendioxyd und Kohlenoxyd).

Maßgebend für die Wirksamkeit eines Schieß- oder Sprengstoffs ist zunächst nicht die Gasentwicklung, sondern die bei dem Umsatz der Bestandteile freiwerdende Energie, für die wir in erster Annäherung die Reaktionswärme einsetzen können. Manche stark explodierbaren Stoffe, wie Kaliumchlorat und Phosphor, Aluminiumfeile und Natriumsulfat oder Acetylsilber bzw. Acetylenkupfer, entwickeln wenig bzw. gar keine Gase, aber in außerordentlich kurzer Zeit bedeutende Energiemengen. Umgekehrt liefert 1 kg Wasser von 100° bei der Verdampfung gegen 1700 Liter Dampf, und 1 kg Ammoniumbicarbonat gibt gegen 850 Liter Ammoniak, Wasserdampf und Kohlendioxyd, demnach ein viel größeres Gasvolumen als das gleiche Gewicht Schwarzpulver; aber Wasser oder Ammoniumbicarbonat verdampfen nur in dem Maße, als von außen Wärme zugeführt wird. Die Verdampfung von Wasser und die Dissoziation von Ammoniumbicarbonat sind wärmeverbrauchende Vorgänge, während der Umsatz einer Schwarzpulvermischung unter Wärmeaustritt verläuft.

Allgemein muß betont werden, daß zu Schieß- oder Sprengstoffen sich nur solche Gemische oder Verbindungen eignen, die einer exothermen, d. h. unter Wärmeentwicklung verlaufenden inneren Umlagerung fähig sind, und die kalorimetrisch gemessene Wärmeentwicklung läßt annähernd die günstigsten Falles erzielbare Wirksamkeit berechnen.

Die bei einer explosionsartig verlaufenden Reaktion austretende Gasmenge spielt insofern eine wichtige Rolle, als sie die Energie des Vorganges auf die Umgebung überträgt, als elastisch wirkenden Druck bei Schießstoffen oder als zerschmetternde Stoßwelle bei Sprengstoffen.

Die Wärmeentwicklung beträgt für 1 kg Gewehrpulver gegen 660 Cal., was einer maximalen Arbeitsleistung von $660 \times 427 = 281\,820$ m. kg entspricht, d. h. es könnte in einer die ganze Energie ausnutzenden Maschine so viel mechanische Arbeit gewonnen werden, daß die Anzahl der gegen die Erdschwere gehobenen Kilogrammgewichte multipliziert mit der Hubhöhe (in Metern) obigem Produkt gleich ist.

Die Temperatur während der Verbrennung des Schießpulvers, die Explosionstemperatur, dürfte etwa 2500° betragen, so daß die entwickelten Gase nach eben beendeter Verbrennung ein rund zehnmal größeres Volumen einnehmen als nach der Abkühlung auf 0° und bei 760 mm Druck. Im eng umschließenden Raum eines Gewehrlaues kann der Gasdruck demgemäß bis auf 2800 Atm. ansteigen.

Damit die Energie der Pulverladung möglichst auf das Geschöß übertragen werden kann, muß die Geschwindigkeit der Verbrennung so groß sein, daß diese beendet ist, wenn das Geschöß sich dem Ende des Laüfes nähert, doch erreicht man praktisch kaum mehr als $\frac{1}{3}$ des Effekts, d. h. nur wenig mehr als $\frac{1}{3}$ der Energie des verbrannten Pulvers tritt als Bewegungsenergie $= \frac{m}{2} v^2$ des Geschosses auf, während fast $\frac{2}{3}$ als Erwärmung der Umgebung und Erschütterung der Luft mit den ausströmenden Gasen verloren gehen.

Für die Regulierung der Verbrennungsgeschwindigkeit ist neben der Zusammensetzung, Dichtung und Kornung des Pulvers (siehe vorhin) auch wichtig die Art der Zündung. Zwar ist für die Art, wie das Schwarzpulver abbrennt oder explodiert, die Zündung lange nicht in dem Maße entscheidend wie für Schießbaumwolle oder für die neueren Sprengstoffe, aber die Wirkung der Ladung nimmt doch wesentlich zu mit der Stärke der Zündung.

Gutes Schwarzpulver entzündet sich schon bei ungefähr 270° , weshalb der an Stahl und Feuerstein gerissene Funke hinreichte, um das Zündkraut (feinkorniges, nicht poliertes, schwefelreiches Pulver) auf der Zündpfanne der älteren Gewehre zu entflammen. Der hiervon ausgehende Pulverblitz brachte dann die Pulverladung im Lauf zur Verbrennung. Erheblich wirksamer als diese Flammenzündung erwies sich die seit etwa 1815 allmählich eingeführte Perkussionszündung der Handfeuerwaffen, bei der die blitzartig schnelle Flamme und der jahe Stoß der Zündpillen oder Zündhütchen die Ladung trifft

Zwar hat man bald nach der Entdeckung des Kaliumchlorats versucht, dieses an Stelle des trageren Salpeters zu verwenden (Berthollet 1786), und verschiedene Chloratpulver, wie z. B. das weiße Schießpulver (3 Tle. Kaliumchlorat, 1 Tl. Rohrzucker, 1 Tl. gelbes Blutlaugensalz), aufgebracht, aber diese erwiesen sich in der Handhabung zu gefährlich und in der Wirkung zu jah. Das Schwarzpulver blieb das geschößtreibende Mittel für Gewehre und Geschütze, bis Vieille (1886) den Weg fand, auf dem man die Verbrennungsgeschwindigkeit der Schießbaumwolle für diesen Zweck genügend regulieren kann.

Rauchschwaches Pulver.

Zwar gehört die von Schonbein in Basel 1846 und bald darauf von Bottger in Frankfurt erfundene Schießbaumwolle als Abkommling der Cellulose in das Gebiet der organischen Chemie; weil sie sich aber auch von der Salpetersäure ableitet und der kohlenwasserstoffhaltige Rest lediglich wegen seiner Verbrennbarkeit in Betracht kommt, kann sie auch hier schon kurz erwähnt werden.

Die Schießbaumwolle wird dargestellt durch Eintauchen von möglichst reiner, trockener Cellulose (am besten Watte) in ein Gemisch von 1 Vol. reiner, wasserfreier Salpetersäure mit dem 1,5 fachen Vol. konzentrierter Schwefelsäure, so daß die Säure ausreicht, um die Cellulose vollkommen zu benetzen. Nach ein bis zwei Stunden wird die Flüssigkeit durch Pressen oder Schleudern entfernt und der Rückstand mit viel Wasser wiederholt gewaschen, dann ausgekocht und schließlich getrocknet. Der chemische Vorgang besteht hauptsächlich darin, daß die Hydroxyl-

gruppen der Cellulose mit der Salpetersäure unter Wasseraustritt reagieren, wodurch $-\text{ONO}_2$ -Gruppen an Kohlenstoff gebunden werden.

Die Schießbaumwolle von der annähernden Zusammensetzung der Trinitrocellulose, $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_5(\text{ONO}_2)_3$, ist als chemische Verbindung dem Schwarzpulver von vornherein überlegen, weil in ihr der Sauerstoff in unmittelbarer Nähe zum Kohlenstoff und Wasserstoff getreten ist, so daß die Verbrennung viel schneller vor sich gehen kann als in einem mechanischen Gemisch. Zudem ist sie vollkommen vergasbar: 1 kg Schießwolle liefert rund 770 Liter Gas (auf 0° und 760 mm reduziert) und entwickelt etwa 1000 Cal. Sie übertrifft demnach das Schwarzpulver hinsichtlich der Gasentwicklung im Verhältnis 2,7 : 1, hinsichtlich der Verbrennungswärme um 1,5 : 1. Deshalb kann in Gewehren und Geschützen 1 Tl. Schießwolle nahezu 3 Tle. Schwarzpulver ersetzen. Zudem läßt sich die Verbrennungsgeschwindigkeit und damit der auf das Geschöß wirkende Anfangsdruck durch Gelatinieren und Formen zu Blättchen oder Röhren infolge der Abänderung der entzündbaren Oberfläche besser regulieren und den Forderungen des Kalibers anpassen als beim Schwarzpulver. Das Gelatinieren wird bewirkt durch Methylalkohol, Aceton oder Essigäther, wodurch die Schießbaumwolle gallertig aufquillt und formbar wird. Nach dem Formen wird das Gelatinierungsmittel abgedunstet, und es hinterbleibt die Schießwolle als hornartig feste, dichte Masse (Vieille 1886).

Als höchst leistungsfähiges, ohne Rauch verbrennendes Triebmittel hat die Schießwolle das Schwarzpulver größtenteils verdrängt; doch wird dieses in untergeordneten Mengen immer noch verwendet, um als Beiladung in den Patronen für Geschütze das verhältnismäßig schwer zündbare Nitrocellulose-Röhrenpulver zum gleichmäßig schnellen Abbrennen zu bringen. Auch für Jagd- und Scheibengewehre wird das Schwarzpulver vielfach noch bevorzugt wegen seiner angeblich sichereren Geschößführung und wegen seiner unbegrenzten Haltbarkeit in der Patrone. Alle, auch die besten rauchschwachen Pulversorten erleiden bei jahrelangem Aufbewahren eine langsame Zersetzung, die bei verhältnismäßig geringen Mängeln im Reinigungsverfahren bis zur explosiven Selbstentzündung führen kann. Zum Füllen von Zündschnüren und Brennzündern der Granaten dient nach wie vor ungekörntes, festgestampftes Mehlpulver aus Salpeter, Schwefel und Kohle.

Sprengpulver.

Diese dem Schießpulver nahestehenden Mischungen von 65 bis 75 Proz. Salpeter, 15 bis 10 Proz. Schwefel, 20 bis 15 Proz. Kohle wirken, wie dieses selbst, hauptsächlich durch den statischen Druck der bei hoher Temperatur entwickelten Gase, doch mit dem Unterschied, daß man bei Sprengungen durch festen Abschluß des Explosionsraumes das Entweichen der Gase in einer Richtung und damit die Druckentlastung so weit hindert, daß ein möglichst großer Teil der Umgebung in Stücken fortgeschleudert wird.

Durch Erhöhung des Kohlenstoffgehalts erreicht man bei Sprengpulver eine Steigerung der entwickelten Gasmasse, durch verminderte Pressung des Pulverkuchens bis zum spez. Gew. von 1,5 statt 1,7 bis 1,8 bei Schießpulver ein etwas schnelleres Abbrennen des gekörnten Sprengpulvers. Zum Schutz gegen die Feuchtigkeit der Bohrlöcher wird das Sprengpulver oberflächlich stark poliert, meist unter Zusatz von Graphit. In weicherem tonigen Gestein wird dieses Pulver wegen seiner mehr schiebenden als zerschmetternden Wirkung den eigentlichen Sprengstoffen auch gegenwärtig noch vielfach vorgezogen. Ist bei sehr trockener Luft, wie in Steinsalz- oder in den

Salpeterbergwerken (Chilesalpeter), die Gefahr des Feuchtwerdens vermindert, so kann man den Kalisalpeter durch den billigeren Natronsalpeter ersetzen und Sprengpulver aus 76 Proz. Natronsalpeter, 10 Proz. Schwefel, 14 Proz. Kohle verwenden, wobei zur Umhüllung der Salpetertheilchen bei der Herstellung die Masse bis zum Schmelzen des darin enthaltenen Schwefels erhitzt wird. An Stelle der Kohle dienen auch Kohlenstoffverbindungen, wie Steinkohlenpech, Teer, Harze, Fette usw. Der Petroklastit z. B. besteht aus 69 Proz. Natronsalpeter, 5 Proz. Kalisalpeter, 10 Proz. Schwefel, 15 Proz. Pech und 1 Proz. Kaliumdichromat.

Sprengstoffe.

Wie im vorhergehenden Abschnitt erwähnt worden ist, gelang die Einführung der Schießbaumwolle als geschoßtreibendes Mittel erst, nachdem durch Gelatinieren und Formen die Verbrennungsgeschwindigkeit bedeutend herabgemindert und der des gekornen Schwarzpulvers genähert werden konnte. Dieses brennt als gepreßter, zusammenhangender Pulverkuchen nach Piobert mit einer Geschwindigkeit von etwa 10 mm in der Sekunde ab, als gekorntes Schießpulver von 3,5 m in der Sekunde, wenn nach einfacher Flammenzündung die Verbrennung von Korn zu Korn durch die zwischenliegenden Luft-räume hindurch übertragen wird. Nach starker Perkussionszündung mittels Zundhutzen erreicht die Verbrennungsgeschwindigkeit der besten Schwarzpulversorten 10 m in der Sekunde, so daß etwa 1 kg in einer zylindrischen Patrone in $\frac{1}{100}$ Sekunde abbrennt. Diese Zeit genügt im allgemeinen, um das Geschoß in Bewegung zu setzen und dadurch die Druckarbeit der Gase größtenteils in kinetische Energie umzuwandeln. Bei wesentlich gesteigerter Verbrennungsgeschwindigkeit wird dieser Nutzeffekt geringer, und die Rohrwände wie auch das Geschoß werden zunehmend deformiert. So zertrummerte das Chloratpulver von Berthollet das Geschützrohr, und auch die lose oder nur gepreßte Schießbaumwolle verursachte mehrere ähnliche Unglücksfälle.

Diese bei Schießstoffen zu vermeidende Zerstörung der Umhüllung wird umgekehrt bei den Sprengstoffen absichtlich auf das mögliche Höchstmaß gebracht, indem man die Auswahl unter den chemischen Verbindungen oder Gemischen so trifft und die Zündung so verstärkt, daß die Ladung in möglichst kurzer Zeit vergast wird.

Schwarzpulver und gelatinierte Schießwolle sind keine Sprengstoffe im eigentlichen Sinne des Wortes, obwohl man durch Einschließen einer Pulverladung wie des Sprengpulvers in einem fest zugekeilten Bohrloch Sprengwirkung herbeiführen kann, weil trotz der verhältnismäßig langsamen Gasentwicklung durch den festen Verschuß die Steigerung des Druckes bis zu dem Maße erfolgt, daß die Umgebung weichen muß, d. h. das Gestein zertrummert wird.

Um den Unterschied der Wirkungsweise von Pulver einerseits und einem Sprengstoff andererseits recht deutlich wahrzunehmen, bringe man 5 g Jagd- oder Schwarzsprengpulver neben 0,5 g Bleiazid (siehe Stickstoffwasserstoffsäure) auf ein 0,5 mm dickes, möglichst freiliegendes Aluminiumblech oder auf steifen Karton und zünde beide mit einem an

einem Stock befestigten Brenner schräg von oben aus an. Das Pulver verpufft, ohne einen Eindruck auf der Unterlage zu hinterlassen, das Bleiazid dagegen explodiert mit lautem, scharfem Knall und schlägt wie ein auftreffendes Geschloß ein Loch in die Unterlage, weil die von Gasentwicklung begleitete Zersetzung so schnell vor sich geht, daß die darüber liegende Luft nicht nachgibt und die Energie größtenteils auf die Unterlage wirken muß. Beim Pulver dagegen wird die Luft in der verhältnismäßig viel längeren Zeit des Abbrennens weggeschoben und damit die Unterlage vom Druck entlastet.

Deflagration, Verpuffung, Explosion, Detonation. Bei Schwarzpulver und gelatinierter Schießbaumwolle bewirkt die zündende Flamme ein schichtenweises, von der Oberfläche aus nach innen fortschreitendes Abbrennen, das bei freiliegenden Massen nur zur Verpuffung führt. Diesen lediglich durch Wärmeübertragung von Teil zu Teil vermittelten Vorgang nennt man Deflagration oder Abbrennen. Steigt der Druck infolge festen Einschlusses der Ladung, so wirkt dieser beschleunigend und führt zur Explosion.

Die Geschwindigkeit, mit der die Deflagration stattfindet, beträgt, wie erwähnt, bei Schwarzpulver in gekörnter Form etwa 3,5 m in der Sekunde, während die Explosionsgeschwindigkeit bis auf 350 m ansteigen kann.

Nach Berührung mit einer Flamme oder durch elektrische Funken verpufft das Schießpulver; im geschlossenen Raum durch Sprengkapsel gezündet, explodiert es mit großer Geschwindigkeit.

Bei den eigentlichen Sprengstoffen erfolgt das Abbrennen meist langsam und schreitet in manchen Fällen nicht weiter. Z. B. brennt Nitroglycerin, in einem Streifen Filtrierpapier aufgesaugt, nur mit ruhiger Flamme ab, Pikrinsäure oder Trinitrotoluol geben eine rußende, leicht erlöschende Flamme, die Ammonsalpetersprengstoffe werden von der darauf gerichteten Flamme langsam vergast, meist ohne für sich weiter zu brennen. Durch jähes Überhitzen oder durch sehr starken Schlag werden aber diese Sprengstoffe zur heftigsten Detonation gebracht, indem statt der thermischen Zündung die Stoßwirkung den chemischen Umsatz fortpflanzt.

Bei einigen Explosivstoffen, wie bei den Fulminaten, Aziden, nitroglycerinhaltigen Sprengstoffen, nichtgelatinierter Schießwolle, geht die thermische Zündung schließlich von selbst in die dynamische Stoßzündung über, indem mit steigender Reaktionsgeschwindigkeit sich nicht nur der Druck selbst, sondern auch die Drucksteigerung in der Zeiteinheit vermehrt. Diese Drucksteigerung in der Zeiteinheit wirkt als Stoß auf die Nachbarteilchen. Die chemische Selbstbeschleunigung der fortschreitenden Reaktion, die durch die Steigerung der Temperatur bewirkt wird, bedingt also ihrerseits eine Steigerung der Stoßwirkung auf die benachbarten Teile. Geht diese so weit, daß es zur Stoßzündung kommt, so pflanzt diese den Zerfall vom Ort der Zündung aus weiter fort, sowohl

innerhalb der Sprengstoffmasse als auch außerhalb derselben, durch Zwischenschichten von Luft oder Wasser hindurch auf eine entfernter liegende Sprengladung (Detonationsübertragung).

Diese Stoßwirkung breitet sich nicht wie der statische Druck nach allen Seiten gleichmäßig aus, sondern schreitet hauptsächlich in der Richtung des gegebenen Impulses durch die Masse fort mit einer Geschwindigkeit, die bis auf 8000 m in der Sekunde steigen kann. Wird die für den betreffenden Sprengstoff charakteristische Höchstgeschwindigkeit durch die dynamische Stoßzündung erreicht, so nennt man den Vorgang eine Detonation.

Ob die Stoßwirkung nach Art einer akustischen Welle sich ausbreitet mit einer für den betreffenden Stoff eigentümlichen Wellenlänge, wie Abel angenommen hat, oder nach Art der Erschütterung eines Hammerschlages, wie Wöhler meint, muß dahingestellt bleiben, da über das Wesen der sogenannten Detonationswelle zurzeit noch ein geheimnisvolles Dunkel herrscht. Es genügt einstweilen die Vorstellung, daß durch den vornehmlich in einer Richtung sich fortpflanzenden Stoß die von diesem erreichten Teile zum beginnenden Zerfall gebracht werden, wobei die Erschütterung als solche oder auch die Kompressionswärme auslösend wirken. Die Schnelligkeit, mit der die chemische Zersetzung innerhalb der getroffenen Teile sich vollzieht, ist verschieden von der Geschwindigkeit, mit der die Detonationswelle oder der Detonationsstoß fortschreitet, so daß die Geschwindigkeit der Druckentwicklung im Explosionsraum mit der Detonationsgeschwindigkeit nicht zusammenfällt.

Die Detonation durchschreitet den Sprengstoff in Form einer Druckwelle, und die Geschwindigkeit dieser Welle ist um so größer, je größer der durch die Sprengstoffzersetzung entwickelte Druck ist. Die Detonationsgeschwindigkeit, d. h. die Höchstgeschwindigkeit, mit der die Zersetzung den Sprengstoff durchläuft, ist für diesen eine charakteristische Konstante, sofern er in bestimmter Form der Dichte vorliegt. Für einige der wichtigsten Sprengstoffe sind diese Werte in Metern pro 1 Sekunde die folgenden

Stoff	Detonations- geschwindigkeit m	Stoff	Detonations- geschwindigkeit m
Nitroglycerin . . .	7400	Tetranitromethylanilin	7200
Methylnitrat . . .	2100	Schießbaumwolle als	
Gurdynamit . . .	6370	trockenes Pulver . .	6300
Pikrinsäure . . .	6700—7200	Desgl. m. 10 Proz Wasser	6330
Trinitrotoluol . . .	6400—6700	" " 16 " "	6800

Die Schießbaumwolle ist hier nicht in gelatinierter Form, sondern in feinfaserigem, gepreßtem Zustand verglichen worden.

Infolge dieser im Vergleich zu Schießpulver außerordentlich gesteigerten Ausbreitung der chemischen Zersetzung werden bei detonierenden Sprengstoffen die Energie- und die Gasentwicklung derart beschleunigt, daß eine schiebende Wirkung auf die Umgebung zunächst nicht ausgeübt wird, sondern eine zerschmetternde, wie der oben aufgeführte Vergleich von Schießpulver mit Bleiazid lehrt.

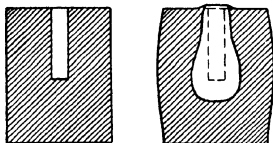
Die zerschmetternde Kraft nennt man die Brisanz (von briser brechen), und die hierzu fähigen Stoffe nennt man brisante oder

Sprengstoffe im engeren Sinne des Wortes. **Brisante Stoffe** zertrümmern die nächstgelegenen festen Gegenstände, auch wenn sie frei liegen oder nur wenig eingedämmt sind (z. B. durch Bedecken mit Sand).

Maßgebend für die Brisanz ist in erster Linie die Geschwindigkeit der chemischen Umsetzung und die damit zusammenhängende Geschwindigkeit der Drucksteigerung, dann die als Reaktionswärme meßbare Energieentwicklung, die Menge der entwickelten Gase und die Dichte des Materials.

Zur Messung der Brisanz dient entweder der Stauchapparat, wobei die Deformierung eines Kupferzylinders gemessen wird, oder der Bleiblock von Trauzl. Dieser besteht aus einem zylindrischen, massiven Bleizylinder von 20 cm Höhe und 20 cm Durchmesser mit einer zentralen Bohrung von 12,5 cm Tiefe und 2,5 cm Weite. In diese Bohrung bringt man 10 g des Sprengstoffs,

Fig. 101.



Bleiblock nach Trauzl.

mit Stanniol umschlossen, darauf die Zündung und bedeckt dann die Öffnung mit trockenem Sand. Nach der Detonation erscheint der Bleiblock ausgebaucht, wie Fig. 101 zeigt. Das Volumen der flaschenförmigen Ausbauchung wird durch Ausfüllen mit Wasser aus einem graduirten Gefäß gemessen. Je größer die Brisanz, um so größer ist im allgemeinen die Ausbauchung. Diese kommt dadurch zustande, daß die Wirkung der Detonation so plötzlich auftritt, daß der lockere Besatz von

Sand und die darüber liegende Luft erst ausweichen können, nachdem das Blei schon teilweise nachgegeben hat. Im Trauzlblock kommt demnach nicht der statische Druck der Explosionsgase, sondern nur der dynamische Druck des Detonationsstoßes zur Geltung.

Dementsprechend gibt Schieß- oder Sprengpulver fast keine Ausbauchung, weil die Gase infolge der verhältnismäßig langsamen Verbrennung Zeit haben, um aus der Öffnung oben entweichen zu können.

Bei gleicher Zündung mit einer 2 g Knallquecksilber enthaltenden Sprengkapsel geben je 10 g

Explosivstoff	Ausbauchung in Kubik- zentimetern	Explosivstoff	Ausbauchung in Kubik- zentimetern
Nitromannit	650	Pikrinsäure	320
Nitroglycerin	800	Trinitrotoluol	300
Schießwolle, gepreßt	420	Knallquecksilber	150
Gurdynamit	350	Schwarzpulver	30

Im Vorlesungsversuch kann man den Trauzlblock nachahmen durch einen Zylinder aus zähem, feuchtem Porzellanton von 20 cm Breite und 20 cm Höhe, in dessen oberer Fläche man mit einem Bleistift einen 11 cm tiefen Schacht anbringt. Hierin läßt man in einem Papierröhrchen 8 g Schießpulver oder 0,5 g Bleiazid oder 1 g Dynamit mit 0,05 g Bleiazid mittels Zündschnur verpuffen bzw. detonieren und schneidet danach den Tonblock mit dem Messer senkrecht durch, um die Wirkung sichtbar zu machen (J. Eggert).

Beständigkeit der Sprengstoffe, Herbeiführung der Detonation, Initialzündung. Um als Sprengstoff dienen zu können, muß eine Substanz gegen äußere Einwirkungen, wie Temperatursteigerung oder

Erschütterung, so weit beständig sein, daß die Handhabung ohne große Gefahr möglich ist. Demgemäß sind sehr empfindliche Stoffe, wie z. B. der Chlorstickstoff oder die organischen Diazoverbindungen, von der praktischen Verwendung ausgeschlossen.

Die Entzündungstemperaturen liegen für die gebräuchlichen Explosivstoffe oberhalb 150°, z. B. für Schießwolle bei 183 bis 186°, Nitroglycerin 160 bis 220°, Gurdynamit 180 bis 200°, Pikrinsäure bei 420°, desgleichen Ammoniumpikrat und Trinitrotoluol.

Die Salze der Knallsäure verpuffen nach L. Wohler und F. Martin gegen 200°, z. B. Knallquecksilber bei 215°, Knallsilber bei 170°, die Azide meist bei beträchtlich höheren Temperaturen, wie z. B. Silberazid bei 297°, Bleiazid bei 327°, Mercurazid bei 281°.

Je beständiger ein Explosivstoff gegen Hitze und Schlag ist, um so gefahrloser läßt er sich verwenden, um so schwerer ist er im allgemeinen aber auch detonierbar. Umgekehrt bieten die empfindlichen Stoffe, wie besonders das Knallquecksilber und die Azide, den Vorteil, daß sie schon durch einfache Feuerzündung zur Detonation gebracht werden können. Zwar verpufft freiliegendes Knallquecksilber nach Berührung mit einer Flamme nicht viel lebhafter als Schießpulver, es blitzt auf, woher auch die Benennung Fulminat stammt, ohne Knall und ohne Zerstörung der Unterlage. Preßt man aber 0,3 g Knallquecksilber oder mehr in ein einseitig abgeschlossenes Röhrchen aus Pappe oder dünnem Kupferblech und entzündet das freie Ende, so geht die thermische Zündung der obersten Schicht in der darunter liegenden Masse von selbst in die dynamische über, indem der Druck infolge der zunehmenden Reaktionsgeschwindigkeit so schnell steigt, daß diese Steigerung in der Zeiteinheit als Stoß auf die unteren, tieferen Schichten wirkt und diese ebenso zur Detonation bringt wie etwa der Schlag eines Hammers. Die anfängliche Deflagration geht nach kurzer Wegstrecke in dem Knallquecksilber über in die Detonation.

Noch viel schneller und fast unmittelbar erfolgt dieser Übergang bei den Aziden von Blei, Quecksilber, Silber, Kupfer, Cadmium, so daß schon Teilchen von wenigen Zentigrammen Gewicht bei Berührung mit einer Flamme detonieren und demgemäß die Unterlage deformieren. Besonders das Bleiazid hat vor dem Knallquecksilber den Vorteil größerer Brisanz bei geringerer Empfindlichkeit gegen Schlag und Erhitzung.

Auch Schießwolle und Nitroglycerin können bei großer Schichtendicke aus der Deflagration zur Detonation fortschreiten, meist aber erst, nachdem ein beträchtlicher Teil in einer für die Sprengarbeit wertlosen Weise abgebrannt ist.

Allgemein kann man die Explosivstoffe einteilen in solche, die nach Flammenentzündung schnellstens zur Detonation gelangen, und in solche, bei denen dies nicht oder nur nach verhältnismaßig längerer Zeit eintritt.

In der Praxis verwendet man beide Arten von Explosivstoffen und verteilt diese so, daß der möglichst unempfindliche Sprengstoff als Hauptladung die eigentliche Sprengarbeit zu verrichten hat und seine Deto-

nation ausgelöst wird durch eine kleine Menge eines leicht detonierbaren Explosivstoffs, den man als Detonator tunlichst erst an Ort und Stelle der Verwendung hinzubringt. Diese Teilung hat den großen Vorteil, daß hierdurch die Gefahren beim Herstellen und beim Transport der Sprengladungen sehr vermindert werden.

Als Detonator oder Initialsprengstoff diente bisher meist das Knallquecksilber, das, zu 0,3 bis 3 g in dünnwandige Kupferhülsen gepreßt (Sprengkapseln), auf die Ladung gesetzt und durch irgend eine Flammenzündung zur Detonation gebracht wird. Neuerdings zieht man hierfür das Bleiazid vor und läßt hiervon etwa 0,1 g auf eine leicht detonierbare Zwischenladung (meist Tetranitromethylanilin) wirken (L. Wöhler).

Erst durch die zunächst von Alfred Nobel eingeführten Sprengkapseln konnte man auch trägere und darum ungefährlicher zu handhabende Sprengstoffe zur wirksamen Detonation bringen.

Übersicht über die wichtigsten Sprengstoffe.

Chlorat- und Perchloratsprengstoffe. Dem Schwarzpulver am nächsten stehen die Mischungen von Chloraten und Perchloraten mit brennbaren Stoffen. Die Detonierbarkeit dieser Sprengstoffe im Unterschied vom nichtdetonierbaren, wohl aber verpuffungs- und explosionsfähigen Schwarzpulver erklärt sich aus der endothermen Natur der Chlorate und dem sehr geringen Energieverbrauch, der zur Abgabe des Sauerstoffs aus den Perchloraten im Gegensatz zu dem schwer zersetzbaaren Salpeter erforderlich ist. Siehe bei Chlorsäure, Kaliumchlorat und Kaliumperchlorat.

Wegen der etwas größeren Beständigkeit gegen Hitze und mechanische Erschütterung zieht man neuerdings meist die Perchlorate den Chloraten vor und hat dabei den Vorteil, daß erstere entsprechend der Formel, z. B. KClO_4 , mehr Sauerstoff enthalten als die Chlorate, wie z. B. KClO_3 .

Um aus Kaliumchlorat bzw. Natriumchlorat oder Kaliumperchlorat sprengkräftige Mischungen zu erzielen, wählt man den Zusatz an Kohle, Kohlenwasserstoffen, Harzen, Fetten, Ölen u. dgl. so, daß der Sauerstoff hinreicht, um Kohlenstoff und Wasserstoff zu $\frac{3}{4}$ in Kohlendioxyd und Wasser zu verbrennen. Beim Mischen muß, insbesondere wenn Chlorate verwendet werden, harte Reibung vermieden werden, was man entweder durch Zugabe von Wasser (zumal bei löslichem Kohlenstoffträger) oder dadurch erreicht, daß man das Chlorat mit dem öligen Kohlenstoffträger trinkt.

Am sichersten vermeidet man vorzeitige Entzündung dadurch, daß die Mischung erst an Ort und Stelle der Sprengung hergestellt wird, indem das Chlorat in loser, aufsaugungsfähiger Form in der Patrone kurz vor dem Abschießen z. B. mit Nitrobenzol getränkt wird. Neben dem letzteren dienen meist Harz oder Paraffin als Kohlenstoffträger.

Die Chloratsprengstoffe kommen unter den Namen: Cheddit, von dem Ort Chedde in der Schweiz, wo eines der größten Chloratwerke besteht, Silesia (Schlesien), Barbarit, Miedzankit usw., die Perchloratsprengstoffe als Alkalisit, Hammonit, Permontit, Persalit, Helagon, Peragon usw. in Verwendung. Das amerikanische Rackerock enthält neben Kaliumchlorat und Nitrobenzol noch etwa 12 Proz. Pikrinsäure.

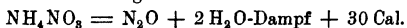
Die Brisanz der Chloratsprengstoffe kann man durch geeignete Zündung beeinflussen. Durch kräftige Sprengkapseln werden sie dynamitähnlich detoniert, mit Zündschnur gezündet, wirken sie nicht zermalmend, sondern nach Art von Schwarzpulver mehr schiebend, was zur Schonung wertvollen Gesteins wie Granit oder für Grobkohlengewinnung wichtig ist.

Um mit mäßiger Geschwindigkeit Gas zu entwickeln (für Minenwerfer z. B.), dient in England eine Mischung aus 3 Tln. Kohlepulver, 8 Tln. KClO_3 , 5 Tln. NaHCO_3 , 2 Tln. Dextrin

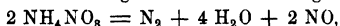
Als Rauchentwickler zur Verneblung eignet sich ein Gemisch aus 35 Tln. Zinkstaub, 9 Tln. NaClO_3 , 8 Tln. MgCO_3 , 5,5 Tln. NH_4Cl mit so viel CCl_4 (etwa 30 Tln.), daß eine dicke Paste entsteht

Auch Gemenge von Ammoniumperchlorat mit etwa 15 Proz. Rotkohle werden hierfür gebraucht.

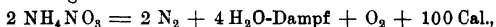
Ammonsalpetersprengstoffe. Das Ammoniumnitrat zerfällt, wie früher schon besprochen wurde (siehe bei Stickoxydul), bei gelindem Erhitzen nach der Gleichung



Durch Temperatursteigerung geht dieser langsame Zerfall in die durch eine gelbe Stichflamme gekennzeichnete Deflagration über:



und hierauf folgt schließlich die Detonation:



wobei nebenher auch Stickoxyd auftritt.

Durch den Schlag einer 2 bis 3 g Knallquecksilber enthaltenden Sprengkapsel kann das Ammoniumnitrat zur Detonation gebracht werden, wie Lobry de Bruyn gezeigt hat; aber hierbei wird, wie die Gleichung ergibt, der verfügbare Sauerstoff nicht vollkommen ausgenutzt. Um dies zu erreichen, mischt man dem Ammonsalpeter so viel leicht brennbare, aber schwerflüchtige Kohlenstoffverbindungen zu, daß diese annähernd vollkommen verbrannt werden können. Hierdurch wird die Empfindlichkeit gegen Detonationszündung, wie auch die Wärmeentwicklung und damit die Energie der Detonation gesteigert.

Als einfachster Sprengstoff dieser Art ist das Dynamon aus 90 Proz. Ammoniumnitrat und 10 Proz. Rotkohle zu erwähnen. Dieser brennt nach Flammzündung langsam ab, entfaltet aber nach Initiierung mit einer 2 g-Sprengkapsel eine Detonationsgeschwindigkeit von 4180 m in der Sekunde und wirkt demgemäß als brisanter Sprengstoff.

Der von K. Roth 1887 erfundene Roburit III besteht aus 87 Proz. Ammoniumnitrat, 11 Proz. Dinitrobenzol und 2 Proz. Chlornaphthalin. Der Dahmenit enthält 91,3 Proz. Ammoniumnitrat, 6,5 Proz. Naphthalin, 2,2 Proz. Kaliumdichromat, der Titanit VI 80 Proz. Ammonsalpeter, 15 Proz. Dinitronaphthalin, 5 Proz. Curcumamehl. Donarit, aus 80 Proz. Ammonsalpeter, 12 Proz. Trinitrotoluol, 4 Proz. Nitroglycerin, 4 Proz. Mehl, erreicht eine Detonationsgeschwindigkeit von 3700 bis 3800 m in der Sekunde, Monachit, aus 81 Proz. Ammonsalpeter, 13 Proz. aromatischen Nitrokörpern, 5 Proz. Kalisalpeter, 1 Proz. Mehl, eine solche von 4600 bis 4800 m, Aldorfit, aus 81 Proz. Ammonsalpeter, 17 Proz. Trinitrotoluol, 2 Proz. Roggenmehl, eine solche von 4960 m. Ähnlich zusammengesetzt sind der Ammoncahucit, der Ammoncarbonit und zahlreiche ähnliche Mischungen, deren einzelne Aufzählung hier zu weit führen würde. Die ersten derartigen Sprengmischungen sind in Frankreich unter dem Namen Grisoutine aufgefunden.

Allen diesen Ammoniumnitrat-sprengstoffen kommt eine mittlere Detonationsgeschwindigkeit von 3500 bis 5000 m zu. Die Wärmeentwicklung beträgt gegen 900 Cal. für 1 kg, die Gasmenge, auf 0° und 760 mm reduziert, beträgt gegen 1000 Liter für 1 kg, die Ausbauchung im Trauzblock für 10 g Substanz 300 bis 320 ccm.

Die Wirksamkeit steht demgemäß merklich zurück hinter der von Nitroglycerin und Dynamit ausgeübten, aber dafür zeichnen sich die Ammoniumnitratmischungen vor allen anderen Sprengstoffen sehr vorteilhaft aus durch die fast gefahrlose Handhabung und durch die verhältnismäßig geringe und weniger heiße Detonationsflamme, so daß sie Kohlenstaub-Luftgemische und schlagende Wetter (siehe bei Methan) meist nicht entzünden. Sie werden deshalb als Sicherheitssprengstoffe, zumal im Steinkohlenbergbau, an Stelle von Schwarzpulver oder Dynamit sehr viel verwendet.

Die Entzündungstemperatur von Schlagwettern mit 5 bis 14 Proz. Methangehalt liegt bei etwa 650°, doch zünden mäßig brisante Sprengstoffe in der Regel nicht mehr, wenn ihre theoretische Explosionstemperatur, wie sie aus der Wärmeentwicklung sich berechnen läßt, nicht über 2200° liegt, weil infolge der Ausdehnung und Arbeitsleistung die aus dem Explosionsherd austretenden Verbrennungsgase sich schnell und stark abkühlen. Hochbrisante Sprengstoffe können aber, abgesehen von der Temperatur der Explosionsgase, schlagende Wetter durch die Stauchung der nächstliegenden Luftschichten entzünden, desgleichen langsam abbrennende, wie Schwarzpulver, durch die große und verhältnismäßig lange andauernde Explosionsflamme. Zur praktischen Erprobung der Wettersicherheit von Sprengstoffen dienen besondere Versuchsstrecken.

Unter dem 2 kg-Fallhammer geben die Ammonsalpetergemische erst von 80 cm Fallhöhe an Teilexplosionen, bei 12 stündigem Erhitzen auf 70° bleiben sie meist unverändert, in einem Kohlenfeuer werden sie langsam verzehrt. Man kann 500 g, in eine Blechdose eingeschlossen, in den Herd einer Schmiedesse werfen, ohne Explosion befürchten zu müssen; es entweicht nach einiger Zeit das entwickelte Gas mit fauchendem Geräusch, aber ohne Verpuffung. Hält man eine solche Patrone in eine Gebläseflamme, so wird sie zwar von dieser allmählich vergast, aber nur so lange, als sie von der Flamme berührt wird. Selbst durch Blitzschlag erfolgt keine Zündung. Diese Gefährlosigkeit gestattet die Versendung der fertigen Sicherheitssprengstoffe auf der Eisenbahn ohne Vorsichtsmaßregeln, sowie die Aufbewahrung im Bergwerk selbst. Daß sie bei dieser Unempfindlichkeit gegen äußere Einflüsse durch eine Sprengkapsel mit 2 bis 3 g Knallquecksilber zu sehr wirksamer Detonation gebracht werden, beweist die gewaltige Wirksamkeit des Initialimpulses und läßt Nobels Erfindung der Sprengkapsel als den wichtigsten Fortschritt auf dem Gebiete der Sprengtechnik erscheinen.

Trotz der auffallenden Beständigkeit der Ammonsalpetersprengstoffe gibt es doch Bedingungen, unter denen spontane Entzündung und bei sehr großen Mengen wohl auch schließlich Detonation eintreten kann, wie z. B. die Berührung mit Zink, insbesondere Zinkstaub (siehe bei Ammoniumnitrat) oder mit chlorathaltigen Stoffen (siehe bei Ammoniumchlorat). Auch Kupfer sowie Schwefelblumen dürfen dem Ammonsalpeter nicht beigemengt werden.

Die Mehrzahl der besonders für die Kriegstechnik wichtigen Sprengstoffe gehört in das Gebiet der organischen Chemie und soll deshalb hier nur in äußerster Kürze erwähnt werden.

Schießwolle (siehe weiter vorn) in nicht gelatiniertem Zustande und mit etwa 10 Proz. Wassergehalt kann bis zu einer Detonationsgeschwindigkeit von 6800 m gebracht werden und diente früher für Torpedos, Seeminen und Sprengpatronen der Pioniere.

Nitroglycerin, $C_3H_5(NO_2)_3$, gibt bei der Detonation für 1 kg 1470 Cal. und entwickelt rund 700 Liter Gas von Normalzustand. Zur bequemeren Handhabung dieses öligen Körpers (Nobels Sprengöl) saugt man ihn in Kieselgur auf oder gelatiniert ihn mittels mäßig nitrierter Cellulose zu Gurdynamit bzw. Gelatinedynamit. Hierdurch wird auch die Detonationsgeschwindigkeit bis gegen 7400 m gesteigert.

Pikrinsäure oder Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3.OH$, gibt wegen des mangelhaften Sauerstoffgehaltes nur 930 Cal. für 1 kg bei 710 Liter Gasentwicklung, aber die Detonationsgeschwindigkeit ist trotzdem sehr groß und erreicht bis 7200 m für das gegossene Material. Sie wurde als Melinit, Lyddit, Shimose bis vor kurzem zum Füllen von Sprenggranaten gebraucht.

Trinitrotoluol, $C_6H_2(CH_3)(NO_2)_3$, ist für letzteren Zweck fast ausschließlich zur Verwendung gelangt, weil es schon bei 81° schmilzt, deshalb in den Geschoßhohlraum gefahrlos eingegossen werden kann und nicht wie die Pikrinsäure mit dem Metall der Wandungen leicht explodierende Salze gibt, sondern neutral reagiert. Obgleich infolge des noch ungünstigeren Sauerstoff:Kohlenstoffverhältnisses die Energie hinter der der Pikrinsäure zurückbleibt (900 Cal. und 700 Liter Gas), ermöglicht doch die gleichfalls sehr hohe Detonationsgeschwindigkeit von etwa 6700 m eine intensive Brisanzwirkung.

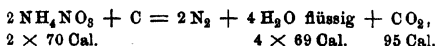
Zu besonderer Bedeutung sind neuerdings gelangt:

Sprengmischungen mit flüssiger Luft als Sauerstoffträger, Oxyliquit. Die imponierenden Wirkungen der vorhin beschriebenen Sprengstoffe beruhen nicht sowohl auf der Größe der entwickelten Energie, als vielmehr auf der außerordentlichen Schnelligkeit, mit der diese entfaltet wird. So beträgt die Verbrennungswärme von 1 kg Nitroglycerin nur 1470 Cal. gegenüber 11500 Cal. für 1 kg Petroleum. Letzteres muß aber den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff aus der Luft entnehmen, während ersteres diesen schon gebunden enthält und dadurch ohne Sauerstoffzufuhr zu einer detonativen Verbrennung befähigt ist, bei der 1 kg in weniger als $\frac{1}{10000}$ Sekunde umgesetzt wird.

Die verhältnismaßig geringe Energieentwicklung der praktisch verwendeten Sprengstoffe hängt eng zusammen mit ihrer Bestandigkeit bei gewöhnlicher Temperatur; denn diese Körper sind in bezug auf die gebundenen Elemente Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff exotherme Verbindungen bzw. Gemische von solchen und verbrauchen demgemäß beim Zerfall in die freien Elemente beträchtliche Energiemengen, so daß der Anstoß zur Zersetzung von außen zutretende Energie erfordert.

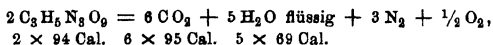
Der Zerfall in die Elemente verbraucht für 1 Mol Ammonsalpeter 70 Cal., für 1 Mol Nitroglycerin 94 Cal., und diese Wärmemengen sind von den Bildungswärmen der Verbrennungsprodukte Wasser und Kohlendioxyd abzuziehen,

um die Verbrennungswärme zu erhalten. Z. B. ist der Zerfall des Ammonsalpetersprengstoffs Dynamon aus 90 Proz. Ammoniumnitrat und 10 Proz. Rotkohle unter der vereinfachenden Annahme von reinem Kohlenstoff statt Rotkohle folgenderweise zu formulieren:



wobei $276 + 95 = 371 \text{ Cal.}$ entwickelt und 140 Cal. verbraucht werden, so daß frei austreten $371 - 140 = 231 \text{ Cal.}$, wenn 160 g Ammonsalpeter sich mit 12 g Kohle umsetzen.

Für Nitroglycerin¹⁾ gilt die Gleichung:



wobei $570 + 345 = 915 \text{ Cal.}$ entwickelt und 188 Cal. verbraucht werden, so daß frei austreten $915 - 188 = 727 \text{ Cal.}$, wenn 454 g Nitroglycerin verbrennen zu flüssigem Wasser, Kohlendioxyd, Stickstoff und Sauerstoff.

Die bei der Detonation zur Arbeitsleistung verfügbare Wärme ist demnach der Überschuß der Wärmeentwicklung von seiten der Verbrennungsprodukte, vermindert um den Wärmeverbrauch, den die Zersetzung der ursprünglichen Verbindung verlangt. Um diesen Verbrauch auszuschalten, muß man den Sauerstoff in elementarer, nicht gebundener Form dem zu verbrennenden Kohlenstoff-Wasserstoffträger bieten. Da aber der Sauerstoff als Gas bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr großes Volumen einnimmt und sich mit der verbrennbaren Substanz, sofern diese nicht gleichfalls gasförmig ist, nicht mischen läßt, muß der Sauerstoff als Flüssigkeit und demgemäß bei etwa -188° verwendet werden.

Hierauf beruht nun die Anwendung der flüssigen Luft zu Sprengzwecken.

Nachdem Linde im Jahre 1895 die Verflüssigung der Luft im großen Maßstabe erreicht hatte, ging er zu Versuchen über, welche die Verwendung derselben in der Technik bezweckten. Dabei fand er 1897, daß Gemische von flüssiger Luft mit gepulverter Holzkohle, durch einen glimmenden Span entzündet, ähnlich wie Schießpulver mit heißer Flamme schnell abbrennen und nach der Erschütterung durch eine Sprengkapsel heftig explodieren. Noch günstigere Ergebnisse lieferte die Anwendung von Watte, die mit Kohlepulver überstäubt war, an Stelle der gepulverten Holzkohle, weshalb mit den unter der Bezeichnung Oxyliquit im Jahre 1898 patentierten Mischungen alsbald umfangreiche praktische Versuche ausgeführt wurden, so namentlich von der Carbonit-A.-G. in der Fabrik Schlebusch. Wesentliche Verbesserungen wurden erreicht mit Korkkohle aus Korkabfällen und auch mit Kieselgur, die auf 60 Gew.-Tle. 40 Tle. Petroleum enthielt.

Trotzdem wurde das neue Verfahren nur kurze Zeit bei den Sprengungen am Simplotunnel angewendet und dann wieder verlassen, weil infolge der raschen Verdampfung der flüssigen Luft die Wirkung unsicher war und weil die geringe Ladedichte (bei einem spezifischen Gewicht von nur 1,2) weitere Bohrlöcher und damit erheblich größeren Arbeitsaufwand erforderte als bei Dynamit.

Erst im Jahre 1918 wurden von Kowatsch und Baldus die Versuche wieder aufgenommen und diese Sprengstoffe dann von der deutschen Sprengluftgesellschaft mit schnell wachsendem Erfolg in die Technik eingeführt.

¹⁾ Neumann, Chemische Technologie. Verlag Hirzel, Leipzig.

Ohne auf technische Einzelheiten einzugehen, soll hier nur die wissenschaftliche Darlegung der Grundlagen für das Sprengluftverfahren gegeben werden.

Hierfür ist zunächst daran zu erinnern, daß die flüssige Luft wegen des niedrigen Siedepunktes vom Stickstoff = $-195,7^{\circ}$ gegenüber dem Sauerstoff = $-183,0^{\circ}$ teilweise schon im Verflüssigungsapparat und weiterhin beim Aufbewahren zunehmend an Sauerstoff angereichert wird, so daß zunächst meist ein Gemisch von 40 bis 45 Proz. Sauerstoff vorliegt, dessen Sauerstoffgehalt durch freiwillige Verdunstung des Stickstoffs oder zweckmäßiger in besonderen Apparaten noch wesentlich erhöht wird. Dies ist deswegen von Bedeutung, weil die Temperatur während der Verbrennung und die Schnelligkeit dieser letzteren um so größer ist, je reiner der Sauerstoff vorliegt; denn der Stickstoff verbraucht als träge Beimischung zur Verdampfung Wärme, ohne sich selbst an dem Verbrennungsvorgang zu beteiligen. In der Praxis schwankt der Sauerstoffgehalt der zum Schuß verwendeten flüssigen Luft zwischen 50 und 80 Proz. O_2 .

Die Verdampfungswärme von flüssiger Luft und ihren Komponenten ist auffallend gering und beträgt für 1 kg bei -188° gegen 65 Cal., für 1 kg reinen Sauerstoff 61 Cal. Da 1 kg Sauerstoff bei der Verbrennung mit Kohle rund 3000 Cal. entwickelt, wird die zur Verdampfung und weiterhin zur Erwärmung des Sauerstoffs erforderliche Warmemenge von der Verbrennungswärme fast um das 50fache übertroffen. Hieraus erklärt sich die auf den ersten Blick hin erstaunliche Tatsache, daß solche Gemische trotz der niederen Anfangstemperatur von etwa -185° auf das heftigste verbrennen und explodieren können. Die Einleitung der Verbrennung erfordert für besonders leicht entzündliche Kohle gegen $+300^{\circ}$, für Petroleum annähernd $+650^{\circ}$, und der Umsatz spielt sich dementsprechend bei hoher Temperatur ab, wobei nicht der flüssige Sauerstoff, sondern der an der Kohle adsorbierte und der infolge der Verdampfung gasförmig gewordene Sauerstoff die Verbrennung bewirken.

Der anfangs flüssige Zustand von Sauerstoff bzw. Luft dient nur dazu, den zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoff in möglichst konzentrierter Form als ausgiebigen Vorrat für die nachfolgende Vergasung darzubieten.

Als Maßstab für die Energieentfaltung können folgende Zahlen dienen:

Mit der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Menge Sauerstoff gemischt liefert

- 1 kg (Kohlenstoff + Sauerstoff) 2140 Cal,
- 1 „ (Benzol + Sauerstoff) 2330 Cal,
- 1 „ (Petroleum + Sauerstoff) gegen 2800 Cal.

Mit 95 Proz. Sauerstoff liefert:

- 1 kg [Kohle-Petroleum (gleiche Teile gemischt) + flüssige Luft] 2253 Cal.,
- 1 „ [Naphthalinruß + flüssige Luft] 2180 Cal.

Mit 50 Proz. Sauerstoff:

- 1 kg [Kohle-Petroleum (gleiche Teile gemischt) + flüssige Luft] 1300 Cal.

Da die Wärmeentwicklung aus 1 kg Nitroglycerin 1470 Cal. beträgt, so folgt hieraus eine meist beträchtlich höhere Leistungsfähigkeit der Oxyliquitgemische, zumal da beide Stoffe gleicherweise vollkommen vergast werden und demgemäß das Volumen der Verbrennungsprodukte annähernd denselben Raum einnimmt.

Die Detonationsgeschwindigkeit von flüssiger Luft-Sprengmischungen dürfte zwar auch bei Verwendung von hochprozentigem Sauerstoff nur mittelmäßig sein im Vergleich zu den anderen Sprengstoffen, doch genügt die Brisanz für Gesteinsprengungen den praktischen Anforderungen.

Dem als Cheddit bekannten Chloratsprengstoff gegenüber erwies sich die Sprengkraft von Oxyliquit mehr als doppelt überlegen.

Zudem brauchen die Sprengstoffe aus flüssiger Luft beim Schießen in gut besetzten Bohrlöchern keine Sprengkapsel zur Detonierung, sondern nur einen gewöhnlichen Flammenzünder, doch läßt sich die Brisanz nicht unbeträchtlich erhöhen, wenn eine 0,3 g-Knallquecksilbersprengkapsel aufgesetzt wird.

Ein nicht zu vermeidender Nachteil von Oxyliquitmischungen jeglicher Art ist die schnelle Abnahme der Wirksamkeit während des Aufbewahrens vor dem Schuß, da die flüssige Luft und mit ihr der Sauerstoff in 15 bis 25 Minuten längstens so weit abdunsten, daß die Mischung nur noch schwach abbrennt und später gar nicht mehr verbrennen kann. Hinsichtlich der Sicherheit im Betriebe ist dies natürlich ein Vorteil, weil Versager ohne jede Gefahr entfernt werden können, wie ja auch die noch nicht in flüssige Luft getauchten Patronen völlig ungefährlich sind. Aber für die Sprengung selbst ist dieser Umstand im selben Maße hinderlich; doch läßt sich in Bergwerken die günstige Zeit zum Abtun des Schusses innehalten. Für kriegsmäßigen Gebrauch ist dies aber meist unmöglich, weshalb die Sprengverfahren mit flüssiger Luft hier beschränkteren Eingang gefunden haben.

Die Dauer der Wirksamkeit einer Oxyliquitfüllung hängt außer von der Umhüllung ganz besonders von der Natur und der äußeren Beschaffenheit des die flüssige Luft aufnehmenden Bestandteiles ab. Als solcher ist am geeignetsten möglichst fein zerteilte, poröse und leicht verbrennbare Kohle, wie z. B. Ruß oder Korkmehlkohle, die das Fünffache ihres Gewichtes an flüssigem Sauerstoff aufnehmen können. Auch Kieselgur in Gegenwart von 30 bis 40 Proz. Petroleum ist brauchbar. Man füllt diese Stoffe meist in dünne Schläuche aus Leinwand oder Baumwolle und tränkt sie am Ort des Verbrauches durch Eintauchen in ein Gefäß mit flüssiger Luft, aus der sie vorzugsweise den schwerer flüchtigen Sauerstoff aufsaugen. Nach dem Tauchen werden die Patronen in das Bohrloch eingeführt, mit der Zündung versehen und binnen 5 bis 10 Minuten abgeschossen.

Mit diesem Verfahren ist die Sprengtechnik zurückgekehrt auf den für die Experimentalchemie grundlegenden Vorgang der Verbrennung im freien Sauerstoff, und wie so oft hat sich das einfachste Mittel als das wirksamste bewährt. Die praktische Durchführung war aber erst möglich, nachdem es Linde gelungen war, den gasförmigen Sauerstoff in die mehr als tausendmal dichtere Form des flüssigen Zustandes überzuführen. So werden in der Chemie oftmals alte Probleme lebens- und entwicklungsfähig durch neue Erfolge auf anderen Gebieten der technischen Wissenschaften.

II. Neuere anorganisch-chemische Strukturlehre.

1. Haupt- und Nebenvalenzen. Nach ihrer Zusammensetzung teilt man die Verbindungen der anorganischen Chemie ein in solche erster, zweiter und höherer Ordnung.

Verbindungen erster Ordnung enthalten im Molekul ein Atom gebunden an unter sich gleichartige andere Atome oder Gruppen, wie z. B. ClH , NH_3 , ClK , SnCl_4 , PtCl_4 , AuCl_3 oder BF_3 , SiF_4 , SnF_4 , NbF_5 , desgleichen H_2O , K_2O , CaO , CO_2 , SO_2 , SO_3 , SiO_2 , SnO_2 , PbO_2 , CrO_3 , MoO_3 , WO_3 .

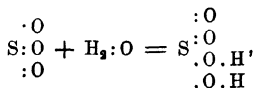
Verbindungen zweiter und höherer Ordnung entstehen durch Vereinigung von Molekulan erster Ordnung. Beispiele sind NH_4Cl , SnCl_5K , PtCl_6K_2 , AuCl_4K oder SiF_6H_2 , SiF_6K_2 , BF_4H , BF_4K , SnF_6H_2 , SnF_6K_2 , NbF_7K_2 , desgleichen SO_3H_2 , SO_4H_2 , SO_3K_2 , SO_4K_2 , SiO_3K_2 , SnO_3K_2 , CrO_4K_2 usw.

Nun sind die Verbindungen erster Ordnung im Sinne der Valenzlehre meist gesättigt, indem z. B. das zweiwertige Sauerstoffatom im Wasser zwei einwertige Wasserstoffatome gebunden hat, oder das sechswertige Schwefelatom im Schwefeltrioxyd drei zweiwertige Sauerstoffatome bindet usw.

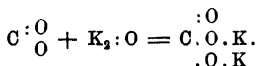
Die Moleküle von Verbindungen erster Ordnung sind deshalb für sich existenzfähig, wie dies in vielen Fällen durch die Dampfdichte erwiesen werden kann.

Obwohl nach der Valenzlehre in ihrer ursprünglichen Fassung die Affinitätsbeträge der Atome in den geäußerten Valenzen abgesättigt sind, vereinigen sich die Verbindungen erster Ordnung dennoch untereinander vielfach zu solchen von zweiter oder höherer Ordnung.

Um dies zu erklären, hat man entweder eine Erhöhung der Wertigkeit annehmen müssen, wie z. B. bei der Bildung von Chlorammonium aus Ammoniak und Chlorwasserstoff nach: $\overset{III}{\text{N}}\text{H}_3 + \text{ClH} = \overset{IV}{\text{N}}\text{H}_4\text{Cl}$, oder man hat dem Sauerstoffatom die Fähigkeit zugeschrieben, sich „aufzurichten“, d. h. die doppelte Bindung in zwei einfache aufzuteilen, wie z. B. bei der Bildung der Schwefelsäure:



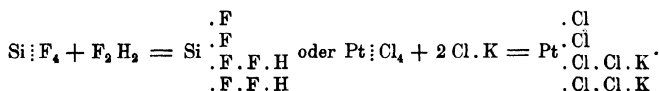
oder bei der Bildung von kohlensaurem Salz:



Diese Auffassung vom Wesen der Säurebildung aus Anhydrid und Wasser bzw. der Salzbildung aus Säureanhydrid und basischem Oxyd ist zunächst mangelhaft, weil sie eine Umlagerung der an sich sehr beständigen Sauerstoffbindungen in den Komponenten als treibende Kraft für den vielfach explosionsartig heftigen Verlauf der Reaktion annimmt, sie läßt sich aber wenigstens formal durchführen, solange es sich um die Vereinigung von Oxyden handelt. Dagegen versagt sie vollkommen für die Erklärung der Verbindungen höherer Ordnung aus Halogeniden.

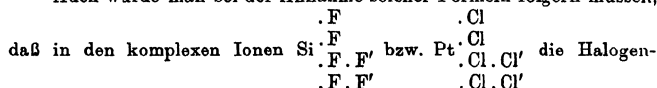
Wenn sich Chlorwasserstoff, Chlorkalium, Fluorwasserstoff, Fluorkalium mit Zinnchlorid, Platinchlorid, Goldchlorid, Borfluorid, Siliciumfluorid usw. zu Chloro- oder Fluorosäuren bzw. deren Salzen verbinden, so bleibt das Halogen einwertig und kann nicht, wie der zweiwertige Sauerstoff, die Brücke bilden zwischen dem Nichtmetall und dem Wasserstoff bzw. dem Metall.

Um diese wichtige und mindestens ebenso zahlreiche Körperklasse analog den Sauerstoffsalzen zu formulieren, müßte man eine Erhöhung der Wertigkeit einzelner Halogenatome annehmen, etwa nach den Formeln:



In der Tat ist man zeitweilig so weit gegangen, ohne zu bedenken, daß eine solche, ad hoc gemachte, willkürliche Erhöhung der Wertigkeit einzelner Atome den Wert der Valenzlehre beseitigt; denn eine Lehre, nach der die Wertigkeit beliebig schwanken darf, kann uns keinen Anhaltspunkt bieten für die Beurteilung von Strukturfragen.

Auch würde man bei der Annahme solcher Formeln folgern müssen,



atome im selben Molekül verschiedene Funktion besitzen und damit verschiedenes Verhalten zeigen sollten; es läßt sich aber auch in wässerigen Lösungen bei den empfindlichsten Untersuchungsmethoden keine solche Verschiedenheit nachweisen, sondern wir müssen annehmen, daß in den Halogenosäuren und Halogenosalzen alle Halogenatome desselben Moleküls völlig gleich gebunden sind, was wir durch die einfache Schreibweise $[\text{SiF}_6]\text{H}_2$ oder $[\text{PtCl}_6]\text{H}_2$ ausdrücken. Dementsprechend formulieren wir die echten Sauerstoffsäuren, z. B. $[\text{SO}_4]\text{H}_2$ und $[\text{ClO}_4]\text{H}$, sowie die Salze der Säuren (siehe bei Schwefelsäure).

Die Tatsachen zwingen demnach zu der Annahme, daß in den Verbindungen erster Ordnung noch Affinitätsbeträge nach außen wirksam sind, obwohl die Valenzen innerhalb der Moleküle erster Ordnung sich rein formal abgesättigt haben. Wenn auch diese Annahme dem an die Anschauungen der Physik, zumal der Elektrizitätslehre gewöhnten Naturforscher vollkommen geläufig ist, da z. B. im elektrischen oder

magnetischen Kraftfeld die Kraftlinien nicht nur in einer Richtung verlaufen, so hat es doch längerer Zeit bedurft, um sie in der Chemie durchzusetzen. Man war vollkommen daran gewöhnt worden, den Bindungsstrich, wie z. B. in $\text{Cl}-\text{H}$, im buchstablichen Sinne aufzufassen und ihn mit einem „ausgestreckten Arm“, einem „gespannten Draht“ oder einem „Haken“ zu vergleichen. Nachdem aber schließlich auch in der organischen Chemie zahlreiche Tatsachen bekannt wurden, die zur Annahme der Teilbarkeit von Valenzeinheiten (Partialvalenzen von Thiele) zwangen, kam die schon früher von A. Werner vertretene Theorie der Nebenvalenzen zur allgemeinen Geltung. Danach bleiben auch nach Betätigung der Valenzen, wie z. B. in $\text{Cl}-\text{H}$ oder in $\text{Pt}\equiv\text{Cl}_4$, noch Affinitätsbeträge (Nebenvalenzen) übrig, die, nach außen wirkend, die Vereinigung von Molekülen erster Ordnung zu solchen von höherer Ordnung herbeiführen.

Man drückt diese Nebenvalenzen durch punktierte Linien aus ... , während für die Hauptvalenzen nach wie vor der einfache Bindungsstrich — oder Punkt . gebraucht wird.

Z. B. wirken Chlorwasserstoff und Platinchlorid zunächst mittels der Nebenvalenzen aufeinander: $\text{Pt}\equiv\text{Cl}_4 : \therefore (\text{ClH})_2$, oder Schwefelsäureanhydrid auf Wasser $\text{S}\equiv(\text{O})_2 \dots (\text{OH}_2)$.

Wenn dann die Anlagerung erreicht ist, dann verteilt sich der Affinitätsbetrag gleichmäßig innerhalb des Komplexes, wie $[\text{PtCl}_6]$ oder $[\text{SO}_4]$, aber es bleibt dann noch so viel Affinität verfügbar, daß vom Komplex aus noch zwei Wasserstoff- oder Alkaliatome gebunden werden: $[\text{PtCl}_6] : \text{H}_2$ und $[\text{SO}_4] : \text{H}_2$ bzw. $[\text{PtCl}_6] \cdot \text{K}_2$ und $[\text{SO}_4] \cdot \text{K}_2$.

Infolge der Stellung außerhalb des Komplexes sind die Wasserstoff- und die Kaliumatome ionisierbar, sie sind ionogen gebunden, während die direkt an das zentrale Metallatom gebundenen Halogen- oder Sauerstoffatome auch in Lösung nicht abdissoziieren können und als einheitliches Anion, z. B. $[\text{SO}_4]''$ oder $[\text{PtCl}_6]''$, bestehen bleiben.

Diese Komplexformeln bringen nur das tatsächliche Verhalten der ionisierbaren Säuren und Salze zum Ausdruck, indem sie die Bestandteile nach ihrem Zusammenhang ordnen, ohne eine willkürliche Verteilung der chemischen Affinität vorauszusetzen, wie dies die Valenzformeln tun. In diesen, z. B.

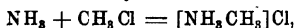


sind die Sauerstoffatome paarweise verschieden gebunden und die Wasserstoffatome an bestimmten Stellen des Moleküls fixiert, was sich experimentell in keiner Weise begründen läßt.

Ganz ähnlich dem vorigen erfolgt die Bildung der Ammoniumsalze, z. B. von Salmiak nach: $\text{N}\equiv\text{H}_3 \dots (\text{HCl})$ gibt $[\text{NH}_4]\text{Cl}$, wobei das in der freien Salzsäure ionisierbar gebundene Wasserstoffatom nach

Eintritt in den Komplex diese Fähigkeit verloren hat, während der Ammoniumkomplex als Ganzes das Chloratom ionisierbar bindet.

Daß im Ammonium alle vier Wasserstoffatome gleicherweise gebunden sind, läßt sich aus dem Verhalten der alkylsubstituierten Ammoniumgruppe folgern, indem die Vereinigung von z. B. Methylamin mit Salzsäure: $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} = [\text{CH}_3\text{NH}_3]\text{Cl}$ zu demselben Salz führt wie die von Ammoniak mit Methylchlorid:



und außerdem bei dem schrittweisen Eintritt von vier verschiedenen Alkylen in die Ammoniumgruppe die Reihenfolge, in der diese Alkyle eintreten, gleichgültig ist, wie die organische Chemie lehrt.

Zur Folgerung, daß Verbindungen erster Ordnung, obwohl sie im Sinne der Valenzlehre chemisch gesättigt sind, dennoch bindende Kräfte, Nebenvalenzen, äußern, führten uns schon die Erörterungen über die Wirkungsweise des Wassers als Lösungsmittel sowie die vergleichende Betrachtung der Kobaltiammine, indem die Moleküle des Wassers gleich den Halogenatomen oder Säureresten an Stelle von Ammoniakmolekülen in den Komplex eintreten können. Auch zeigte die Reihe der Prusso- und der Prussisalze, $[\text{FeCy}_5\text{X}]\text{Na}_n$ bzw. $[\text{FeCy}_5\text{X}]\text{Na}_{n-1}$, daß an Stelle der Nitrosogruppe des Nitroprussidnatriums nicht nur der Nitrit-, Sulfit-, Arsenitrest, sondern auch Ammoniak oder Wasser, also nach der Valenzlehre gesättigte Moleküle gleicherweise in den Komplex aufgenommen werden.

2. Die Bedeutung der Koordinationszahl. An vielen Beispielen ist schon nachgewiesen worden, daß die Zahl der mit einem Metallatom zu einem Komplex sich verbindenden Atome, Reste oder Moleküle innerhalb einer Verbindungsklasse konstant ist. Sie wurde Koordinationszahl genannt und in den meisten Fällen, wie bei den Halogeno-, Nitrito-, Cyano-, Hydroxosäuren oder bei den Hydraten und Amminen von Chrom, Kobalt und dem vierwertigen Platin, gleich 6 gefunden. Auch in den beständigsten und wichtigsten Heteropolysäuren (s. bei Molybdänsäuren) ist die Koordinationszahl gleich 6.

Der Koordinationszahl 4 begegnet man bei vielen Sauerstoffsäuren, die sich vom Phosphor, Schwefel, Mangan, Osmium, Ruthenium ableiten, desgleichen bei den Amminen und Säuren mit zweiwertigem Platin. Bei dem Kohlenstoff fällt die Koordinationszahl 4 mit der Valenzzahl 4 zusammen, und hierauf zumeist beruht das eigenartige Gepräge der organischen Verbindungen.

Für die anorganische Chemie ist die Koordinationszahl von großer Bedeutung, weil sie viel sicherer als die oft wechselnde Valenz Beziehungen zwischen der Struktur und den Eigenschaften der Verbindungen auffinden läßt.

Einige aus dem experimentellen Teil dieses Buches bekannte Beispiele werden dies näher klarlegen: Aus Phosphortrichlorid und Wasser entsteht phosphorige Säure, die nach der Valenzlehre gleich dem Phosphortrichlorid

dreiwertigen Phosphor enthalten sollte und die Struktur haben mußte: $P(OH)_3$. Statt dessen folgt aus den Reaktionen, daß die phosphorige Säure unsymmetrisch aufgebaut ist, gemäß der Formel $[HPO_3]H_2$ mit funfwertigem Phosphor. Mit den Folgerungen aus der Valenzlehre steht dies in offensichtlichem Widerspruch.

Dagegen läßt die Koordinationslehre diese Struktur der phosphorigen Säure voraussehen. Denn wie bei der Phosphorsäure, $[PO_4]H_3$, so müssen auch bei der phosphorigen Säure, ohne Rücksicht auf den Oxydationsgrad des Phosphors, neben diesem vier Atome sich am Aufbau des Komplexes beteiligen. Da nur drei Sauerstoffatome vorhanden sind, muß ein Wasserstoffatom mit in den Komplex einbezogen werden, woraus unmittelbar die Formel $[HPO_3]H_2$ folgt.

In gleicher Weise führt die Koordinationslehre für die unterphosphorige Säure zu der experimentell erwiesenen Formel $[H_2P_2O_5]H$.

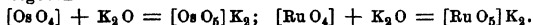
Die schweflige Säure entsteht aus Thionylchlorid und Wasser nach: $SOCl_2 + 2H_2O = SO_2H_2 + 2HCl$, und man sollte nach der Valenzlehre daraus die Strukturformel $OS(OH)_2$ mit vierwertigem Schwefel erwarten. Doch zeigt die schweflige Säure bei der Umsetzung mit Bromäthyl die unsymmetrische Struktur $[HSO_3]H$ mit sechswertigem Schwefel. Aus der Koordinationslehre folgt diese unmittelbar, weil der Schwefel, wie die Schwefelsäure, $[SO_4]H_2$, zeigt, die Koordinationszahl 4 besitzt. Um diese zu erfüllen, muß außer den drei Sauerstoffatomen noch ein Wasserstoffatom in den Komplex gezogen werden, was zu der Formel $[HSO_3]H$ führt.

Für die sogenannte Sulfinsäure folgt in ähnlicher Weise die Struktur $[H_2SO_3]$, wie sie auch durch die sich davon ableitenden Sulfone $R_2 \cdot SO_2$ bestätigt wird.

Daß in der schwefligen Säure und in der Sulfinsäure auch komplex gebundener Wasserstoff noch durch Metalle ersetzt werden kann, ist in der sauren Natur des Schwefelatoms begründet, denn auch der Schwefelwasserstoff ist in wässriger Lösung eine Säure, obwohl beide Wasserstoffatome direkt an Schwefel gebunden sind.

Unerklärlich nach der Valenzlehre ist das Verhalten der höheren Oxyde von Mangan, Ruthenium und Osmium. Diese erlangen Säurenatur nur durch die Beladung mit Sauerstoffatomen, und man sollte demnach erwarten, daß sie um so mehr Basenäquivalente binden konnten, je höher die Oxydationsstufe ist. Statt dessen liefern die niedrigeren Oxyde mit sechswertigem Metall, MnO_2 , RuO_3 , OsO_3 , zweibasische Säuren: MnO_4H_2 , RuO_4H_2 , OsO_4H_2 , die höheren Oxyde mit siebenwertigem Metall aber nur einbasische Säuren: MnO_4H , RuO_4H , und die Oxyde mit achtwertigem Metall, RuO_4 , OsO_4 , bilden keine Säuren mehr, sie sind neutrale Oxyde. Die Koordinationslehre erklärt dieses Verhalten ohne weiteres: die Koordinationszahl 4, wie sie in den Manganaten, $[MnO_4]K_2$, Rutheniaten, $[RuO_4]K_2$, Osmaten, $[OsO_4]K_2$, festgelegt ist, kann nicht überschritten werden. Dies mußte aber eintreten, wenn aus Permanganat, $[MnO_4]K$, oder Perrutheniat, $[RuO_4]K$, höher basische Salze entstehen sollten, wie z. B. $[MnO_4]K + K_2O = [MnO_6]K_3$.

Desgleichen würde eine Salzbildung aus den Tetroxyden $[RuO_4]$ und $[OsO_4]$ ergeben:



Eine solche Änderung der Koordinationszahl kann nicht eintreten, weil die Zahl 5 die Grenze der Beladung des Metallatoms mit Sauerstoff überschreitet, und deshalb unterbleibt die Salzbildung; bzw. sie wird beschränkt auf das in den Permanganaten und Perrutheniaten gegebene Maß.

So bedeutungsvoll die Ordnungszahl 5 für die belebte Natur ist, kann sie doch im Aufbau der Moleküle nicht als Koordinationszahl vorkommen, weil sie keine räumliche Symmetrie zuläßt.

3. Räumliche Deutung der Koordinationszahl. Als endliche Gebilde müssen die Atome und die daraus aufgebauten Moleküle oder Komplexe räumlich begrenzt sein, und ihre gegenseitige Lage wird bestimmt durch die bindenden Kräfte, wenn auch unter dem Antrieb der Wärme die Teile eines Moleküls oder Komplexes um ihre Gleichgewichtslage oszillierende Bewegungen ausführen können.

Die Anordnung der Teile kann eine ebene, quasi-flächenhafte oder eine körperliche, räumliche, sterische sein.

Da die Koordinationszahl angibt, wie viele Atome, Reste oder Moleküle mit einem Zentralatom zu einem Komplex vereinigt sind, muß ihr eine bestimmte geometrische oder stereometrische Bedeutung zukommen. Für die Zahl 4 kommen in Betracht: 1. eine durch vier Punkte abgesteckte Fläche, 2. ein durch vier Punkte im Raum festgelegtes Tetraeder.

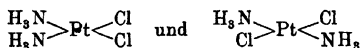
Die Zahl 6 führt entweder 1. zu einem Sechseck oder 2. zu einem Oktaeder.

Die Zahl 8, wie sie bei den Molybdän- und Wolframcyanosäuren vorkommt, entspricht einem Achteck oder einem Würfel.

Die Zahl 4 ist von ausschlaggebender Bedeutung für die Kohlenstoffverbindungen und ist hier, wie die organische Chemie lehrt, im Sinne einer tetraedrischen Anordnung zu deuten, so daß das Kohlenstoffatom im Mittelpunkt, die daran gebundenen Atome oder Reste in den Ecken eines Tetraeders stehen. Auch der Ammoniumkomplex mit seinen organischen Abkömmlingen hat tetraedrischen Aufbau.

Zu einem anderen Ergebnis führte die Untersuchung bei den Platosamminen. Wie dort gezeigt worden ist, gibt es zwei isomere Verbindungen von der Formel $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$, die als Reises's zweites Chlorid und als Peyrones Chlorid unterschieden werden. Da diese Isomerie nicht auf verschiedener chemischer Bindung beruhen kann, denn in beiden Fällen sind sowohl die Ammoniakmoleküle als auch die Chloratome direkt an Platin gebunden, so muß sie durch eine verschiedene Anordnung im Raume oder in der Ebene bedingt sein. Ersterenfalls würden die Ammoniakmoleküle und die Chloratome in den Ecken eines Tetraeders stehen, während das Platinatom sich im Zentrum befindet. Da aber zwei Ecken eines Tetraeders stets unmittelbar nebeneinander liegen, kann ein tetraedrisches Gebilde wie $[(\text{NH}_3)_2\text{PtCl}_2]$ keine verschiedene räumliche Anordnung ergeben, die tatsächlich bestehende Isomerie läßt sich so nicht erklären.

Wohl aber ist dies ohne weiteres möglich, wenn man annimmt, daß die Chloratome und die Ammoniakmoleküle um das Platinatom herum in einer Ebene liegen; denn die beiden Formen

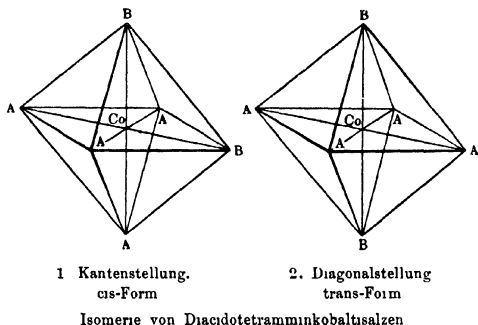


sind offenbar voneinander verschieden. Erstere Stellung bezeichnet man nach einem in der organischen Chemie gebräuchlichen Ausdruck als *Cis-*, letztere als *Transform*, von *cis* diesseits und *trans* jenseits.

Die Isomerie der beiden Platösammine $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ führt uns demnach zur Annahme der flächenhaften viereckigen Anordnung des Komplexes.

Für die Komplexe mit der Koordinationszahl 6 kommt man auf ähnlichem Wege zur Überzeugung, daß hier die sechs außer dem Zentralatom im Komplex vorhandenen Atome, Reste oder Moleküle in den sechs Ecken eines Oktaeders oder einer vierseitigen Doppelpyramide gelagert sind, während das Kobalt, Chrom oder sonstige Metallatom sich im Zentrum dieses Körpers befindet.

Fig. 102.



Man kennt nämlich als Isomere bei gleicher chemischer Bindung die Croceo- und Flavokobaltammine, beide $[\text{Co}(\text{NO}_2)_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$, die grünen Praseosalze und die violetten Violeosalze, beide $[\text{CoCl}_2(\text{NH}_3)_4]\text{X}$. Bezeichnen wir die Ammoniakmoleküle mit *A*, die Saurereste bzw. Chloratome mit *B*, so läßt die oktaedrische Anordnung in der Tat diese Isomerie zu, wie aus den Zeichnungen (Fig. 102) sich ergibt.

Dagegen wurde die flächenhafte Anordnung des Komplexes zu einem Sechseck drei Isomere fordern, demnach mehr, als tatsächlich existieren.

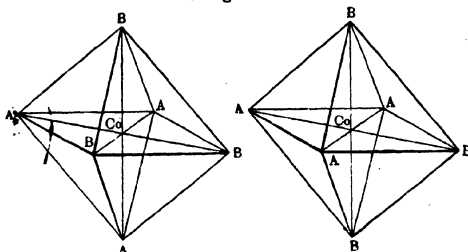
Wie man sieht, sind in den beiden Formen 1 und 2 sowohl die Ammoniakmoleküle *A* als auch die komplex gebundenen Saurereste oder Chloratome *B* gleicherweise an das zentrale Kobaltatom *Co* gebunden, und die Verschiedenheit beider Formen liegt nur in der verschiedenen gegenseitigen Lage der Komponenten. Man nennt dies zum Unterschied von der auf verschiedener Bindungsweise beruhenden Strukturisomerie eine geometrische Isomerie.

Auch bei Verbindungen mit dem Komplex $[\text{CoA}_3\text{B}_3]$ sind bei oktaedrischer Anordnung zwei Isomere zu erwarten, je nachdem *B* oder *A* in drei Ecken angeordnet ist, die in einer Oktaederfläche liegen, oder in drei Ecken auf der Schnittfläche des Oktaeders, wie dies die umstehenden Abbildungen (Fig. 103, s. f. S.) zeigen.

Hier entspricht der erste Fall der Kantenstellung, der zweite der Diagonalstellung.

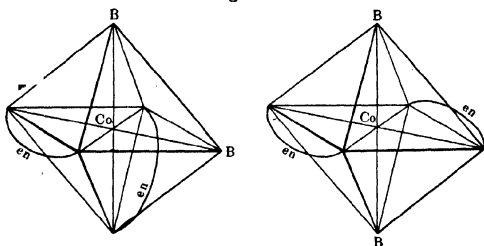
In der Tat sind bei einigen Verbindungen der allgemeinen Formel $[\text{CoA}_4\text{B}_2]$ zwei verschiedene Formen dargestellt worden, wie z. B. bei den Trinitrotrihydroxokobaltiaten, $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{OH})_3]\text{Me}_3$.

Fig. 103.



Isomerie von Triacidotriamminkobaltsalzen.

Fig. 104.



cis, Kantenstellung.

trans, Diagonalstellung.

Isomerie bei Diacido-bis-äthylendiaminkobaltsalzen.

In der organischen Chemie wird die Auffassung von der tetraedrischen Gruppierung der an das Kohlenstoffatom gebundenen Atome oder Reste gegründet auf die Existenz von optisch isomeren Verbindungen. Diese treten auf, wenn ein Kohlenstoffatom vier verschiedene Atome oder Reste trägt, nach dem Schema $\text{CR}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{R}_4$. Hier sind zwei Formen möglich, die im Verhältnis von Bild und Spiegelbild zueinander stehen und sich nur dadurch voneinander unterscheiden, daß die eine Form die Ebene des polarisierten Lichtes nach links, die andere in gleichem Maße nach rechts dreht.

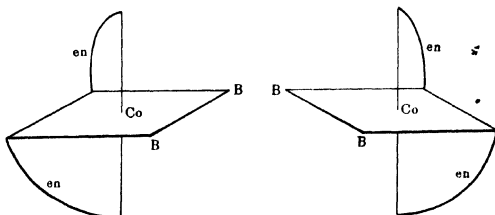
Auch bei den anorganischen Komplexen vom sechszähligen Typus kennt man solche optische Isomerien. Sie treten auf, wenn sich am Aufbau des Komplexes koordinativ zweiwertige Gruppen beteiligen,

d. h. solche, die an zwei Stellen ihres Moleküls mit dem Zentralatom verbunden sind und mithin zwei Koordinationsstellen ausfüllen. Dies vermag z. B. das Äthylendiamin, $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$, sowie die Oxalsäure, $\text{HO}_2\text{C} \cdot \text{CO}_2\text{H}$.

Bezeichnet man das Äthylendiamin mit en, so können Verbindungen mit dem Komplex $[\text{CoB}_2\text{en}_2]$ zunächst in zwei geometrisch isomeren Formen auftreten, wie die Zeichnungen (Fig. 104) erkennen lassen.

Die Kantenform selbst kann wieder in zwei verschiedenen Formen auftreten, die zwar symmetrisch, aber nicht kongruent zueinander sind.

Fig. 105.



Spiegelbildisomerie bei Diacido-bis-äthylendiaminkobaltsalzen

Die vorstehenden beiden Figuren (105) können nicht miteinander zur Deckung gebracht werden, obwohl sie in allen Einzelheiten übereinstimmen. Die eine ist vielmehr das Spiegelbild der anderen¹⁾. Solche Verbindungen nennt man deshalb Spiegelbildisomere. Bei der Diagonalstellung ist dagegen nur eine Form möglich. Im ganzen sind also von einer Verbindung $[\text{B}_2\text{Me}(\text{en})_2]$ drei verschiedene Formen zu erwarten.

Ihre Darstellung ist in der Tat gelungen. Die beiden Spiegelbilder der Kantenform müssen natürlich in ihren Eigenschaften vollkommen übereinstimmen, da sie ja chemisch und stereometrisch vollkommen gleichartig gebaute Gebilde sind. Einzig und allein unterscheiden sie sich durch ihr Verhalten gegen polarisiertes Licht. Das eine Spiegelbild dreht in Lösung die Polarisationssebene eines Lichtstrahles um einen gewissen Winkel nach rechts, das andere um den gleichen Winkel nach links. Man nennt solche Verbindungen optisch aktiv.

Die Verbindung der Diagonalform unterscheidet sich dagegen von diesen beiden in genau gleicher Weise, wie zwei gewöhnliche geometrische Isomere, z. B. durch die Farbe.

Bei der Darstellung der Verbindungen der Kantenform entstehen stets beide Spiegelbildisomeren gleichzeitig in gleicher Menge. Ihre Trennung gelingt nur unter Zuhilfenahme optisch aktiver organischer Verbindungen, worauf hier nicht eingegangen werden kann.

¹⁾ Zur Veranschaulichung sei an den Vergleich mit dem rechten und linken Handschuh erinnert.

In entsprechender Weise läßt sich auch die Iridiumtrioxalsäure, $[\text{Ir}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]\text{H}_3$, die analoge Rhodiumtrioxalsäure und die Kobalttrioxalsäure in zwei entgegengesetzt optisch aktive Formen zerlegen.

Die tatsächlich beobachteten Erscheinungen der geometrischen und optischen Isomerie stimmen so gut mit den unter Voraussetzung oktaedrischer Anordnung der Bestandteile zu erwartenden überein, daß die Zweckmäßigkeit des Oktaederschemas nicht mehr bezweifelt werden kann.

Da auch vom Chrom, vom Eisen und vom Rhodium entsprechende optische Isomeren bekannt geworden sind, ist die Vorstellung von der oktaedrischen Anordnung der sechszähligen Komplexe wohl allgemein gültig.

4. Übereinstimmung der Struktur von Amminen, Hydraten und komplexen Säuren. Die Analogie zwischen Amminen und Hydraten ist insbesondere bei den Verbindungen mit dreiwertigem Chrom und dreiwertigem Kobalt nachgewiesen worden. Dem graublauen Hexamminchromchlorid, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, entspricht das gleichfalls graublaue Hydrat, Hexaaquochromchlorid, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$. Bei verminderter Zahl der Wassermoleküle im Komplex treten in diesen genau wie bei den Amminen Chloratome ein, wodurch die beiden grünen Salze $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]\text{Cl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zustande kommen.

In dem Hexamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, läßt sich ein Ammoniakmolekül durch ein Wassermolekül ersetzen, wodurch das Aquopentamminkobaltchlorid, $[\text{CoH}_2\text{O}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_3$, entsteht. Entfernt man das Wassermolekül, so tritt dafür eines der drei Chloratome in den Komplex ein unter Bildung von Chloropentamminkobaltchlorid, $[\text{CoCl}(\text{NH}_3)_5]\text{Cl}_2$. Dieselbe Verbindung entsteht auch aus dem Hexamminkobaltchlorid durch Verlust eines Ammoniakmoleküls. Hieraus geht hervor, daß das Wassermolekül in den Aquopentamminsalzen dieselbe Rolle spielt, also auch ebenso gebunden sein muß, wie das Ammoniakmolekül im Hexamminsalz. Weiterhin lehrt der Übergang zum Diaquotetramminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_3$, und zum Triaquotriamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_3)_3]\text{Cl}_3$, sowie schließlich zum Tetraaquodiamminkobaltchlorid, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_3$, daß zwischen den Amminen und den Hydraten kein tieferer Strukturunterschied besteht, als ihn der Ersatz von Ammoniak gegen Wasser selbst bedingt (siehe auch bei Kobaltaminen unter Kobalt).

Die Einreihung der Hydrate oder Kristallwasserverbindungen in das System der Komplexe bietet allerdings mancherlei Schwierigkeiten. Zunächst sind viele Hydrate so unbeständig, daß die Bindungsweise der Wassermoleküle nicht mit Sicherheit ermittelt werden kann. Auch läßt sich nicht, wie bei den Amminen und komplexen Säuren, durch Überführungszahlen oder Leitfähigkeitsbestimmungen feststellen, wieviel Wassermoleküle in Lösung mit dem Zentralatom vereinigt bleiben, da wir ja stets auf das Wasser selbst als Lösungsmittel angewiesen sind, und dieses demgemäß stets in großem Überschuß zugegen ist. Zudem kristallisieren manche sehr charakteristische Hydrate, wie die Vitriole, z. B. Eisenvitriol, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Kobaltvitriol, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, oder Kupfervitriol, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mit einer Anzahl von

Wassermolekülen, die von der Koordinationszahl 6 oder 4 abweicht. Hier hat man anzunehmen, daß die Wassermoleküle teilweise verschieden gebunden sind, da nicht nur das Metallatom, sondern auch der Schwefelsäurerest sich hydratisieren kann. Es ist ja bekannt, daß die Schwefelsäure sich mit einem Molekül Wasser zu dem beständigen Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vereinigt und daß die erwähnten Vitriole ein Molekül Wasser auch bei höheren Temperaturen hartnäckig zurückhalten. Sondert man dieses Molekül vom Komplex ab, so folgen die Formeln $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ mit den auch sonst bestätigten Koordinationszahlen 6 bzw. 4.

Damit stimmt überein die Zusammensetzung der betreffenden Alkalidoppelsulfate, wie $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ oder $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{SO}_4 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2$, und bei dem Kupfervitriol erhält sich die Sonderstellung des einen Wassermoleküls auch beim Übergang in das Ammin $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Um die anscheinend abnorm große Anzahl von Wassermolekülen in den Alaunen $\overset{\text{III}}{\text{Me}}(\text{SO}_4)_2 \overset{\text{I}}{\text{Me}} \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ zu erklären, muß man sich daran erinnern, daß das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur mindestens teilweise aus Doppelmolekülen, $(\text{H}_2\text{O})_2$, besteht (siehe bei Wasser). Dann fügt sich die Formel der Alaune, $[\overset{\text{III}}{\text{Me}}(\text{H}_4\text{O}_2)](\text{SO}_4)_2 \overset{\text{I}}{\text{Me}}$, ungezwungen in die Koordinationszahl 6 mit oktaedrischer Anordnung.

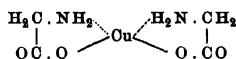
Die Auffassung der Hydrate als Komplexverbindungen, und nicht wie früher als lockere Molekulanlagerungen, wird, abgesehen von Analogieschlüssen, gefordert von der an vielen Stellen dieses Buches nachgewiesenen Tatsache, daß erst durch die Verbindung der wasserfreien Salze mit dem Wasser die Farbe und Reaktionsfähigkeit herbeigeführt wird. Die oftmals sehr bedeutende Hydratisierungswärme der Salze zwingt ohnedies zu dem Schluß, daß die Vereinigung mit dem Wasser eine weitgehende chemische Veränderung der ursprünglichen, anhydri-schen Bindungsweise bedeutet.

Wahrscheinlich beruht allgemein die Ionisierung von Salzen und Basen auf primärer Hydratbildung, indem nach dem Schema $\text{MeX}_n + \text{Wasser} \rightarrow [\text{Me Wasser}]\text{X}_n$ ein Metall-Wasserkomplex entsteht und so die negativen Reste, X, aus der direkten Bindung $\text{Me}-\text{X}$ in die zweite spätere gedrängt werden zur ionogenen Bindung $[\text{Me Wasser}]^{n+}$ und $n\text{X}^-$.

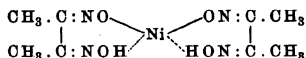
Auch die **komplexen Säuren** sind durch so zahlreiche Übergänge mit den Hydraten und Amminen verbunden, daß wir für sie den gleichen Aufbau annehmen müssen. Erinnert man sich an das weiter oben über die Sauerstoffsäuren vom Schwefel und Phosphor Mitgeteilte und an die im Anschluß an die Molybdänsäure besprochenen komplexen Sauerstoffsäuren, so erkennt man, daß die hier gebrachte Theorie für die anorganische Chemie allgemeine Bedeutung hat.

Sie erklärt auch, wie P. Pfeiffer ausführte, die auffallende Farbe und Beständigkeit vieler für die analytische Chemie und für die Beizenfärberei wichtiger Verbindungen schwacher anorganischer Basen mit gleichfalls schwachen organischen Säuren. Diese Verbindungen, wie z. B. das Dimethylglyoximnickel, das Dicyandiamidinnickel, das α -Nitroso- β -Naphtholcobalt, die Acetylacetonate von Beryllium und den seltenen Erden, das Glykokoll- und das Leucinkupfersalz, sowie die Farblacke von Tonerde, Chromoxyd, Zinnsäure mit Phenolfarbstoffen, darunter insbesondere der rote Tonerde-Alizarinlack, verdanken ihre Beständigkeit und zum Teil auch ihre auffallende Farbe

sowie ihre Unlöslichkeit im Wasser der Bildung von Komplexen, in denen die an sich nur sehr schwache Salzbildung verstärkt wird durch die bindende Wirkung der Nebenvalenzen, wie dies hier am Glykokollkupfer:



und am Dimethylglyoximnickel:



gezeigt sein mag.

In diese Gruppe von innerkomplexen Salzen gehören auch die in der Analyse wichtigen Verbindungen von Kupferron, Nitrosophenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{O})\text{NOH}$, mit Eisen und Kupfer sowie die für die Färberei wichtigen, aus Nitrosanaphtholen oder Nitrosodioxybenzolen mit Kupfer-, Chrom- oder Eisenoxyd entstehenden Gambine.

Der Schöpfer und auch hinsichtlich der experimentellen Ausarbeitung dieser Theorie über die Struktur anorganischer Verbindungen erfolgreichste Forscher, Alfred Werner, hat selbst in seinem Werk: *Neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie*, Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig, dieses Gebiet umfassend dargestellt, so daß bezüglich eingehenderer Studien hierauf verwiesen werden darf.

Noch ausführlicher hinsichtlich der experimentellen Daten ist dieses Gebiet behandelt in dem Buch von R. Weinland: *Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen in elementarer Darstellung*, Verlag von F. Enke in Stuttgart.

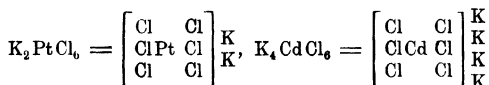
Überblickt man die Reihe der zur Bildung von beständigen Komplexen fähigen Metalle, so findet man, daß hierin die schwach elektropositiven Elemente mit kleinem Atomvolumen, insbesondere die Schwermetalle Chrom, Molybdän, Wolfram, Eisen, Kobalt, Nickel, Ruthenium, Rhodium, Palladium, Osmium, Iridium und Platin, den stark elektropositiven Alkali- und Erdalkalimetallen weit überlegen sind (siehe hierzu 5. Kapitel unter Kossels Theorie).

III. Bau der Kristalle.

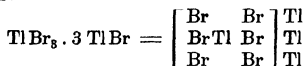
Die chemischen Formeln geben bekanntlich Aufschluß über die prozentuale Zusammensetzung der Verbindungen und über die Anordnung der Atome innerhalb der Moleküle. Über die Lage der Moleküle zueinander und ihre gegenseitige Beeinflussung sagen sie nichts aus. Für gasförmige, flüssige und gelöste Substanzen hat man schon seit langer Zeit in der Molekulargewichtsbestimmung ein Mittel, um festzustellen, ob die Moleküle einzeln für sich, ohne gegenseitige Abhängigkeit vorhanden, oder ob sie zu Molekülgruppen vereinigt sind.

Die festen Körper waren bis vor kurzem solchen Untersuchungen nicht zugänglich, und doch hat die gegenseitige Beeinflussung der Moleküle gerade bei diesen ganz besondere Bedeutung, weil das Auftreten in Kristallen, eine Fähigkeit, die den meisten festen Substanzen zukommt, eine Folge gesetzmäßiger Anordnung, also gesetzmäßiger gegenseitiger Beeinflussung der Moleküle ist.

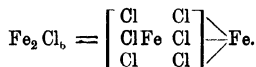
In neuerer Zeit ist es auf zwei ganz verschiedenen, aber zu gleichem Endergebnis führenden Wegen gelungen, über die Anordnung der Moleküle in kristallisierten Körpern Aufschluß zu erhalten. Der rein chemische, von P. Pfeiffer eingeschlagene Weg geht von der Konstitution der gesättigten Verbindungen höherer Ordnung aus. Diese sind, wie in dem vorausgehenden Abschnitt: Neuere anorganische Strukturlehre, ausführlich erörtert wurde, überwiegend in der Weise zusammengesetzt, daß innerhalb eines Komplexes um ein Zentralatom sechs andere Atome räumlich symmetrisch angeordnet sind, ersteres in der Mitte, letztere in den Ecken eines Oktaeders. Einen allgemeinen Typus stellen dementsprechend, vereinfacht in ebener Anordnung geschrieben, die folgenden Halogenosalze dar



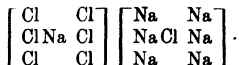
Vollkommen gleichartig gebaut sind eine große Anzahl komplexer Halogenide, z. B.



und das bei niederer Temperatur bimolekulare Ferrichlorid



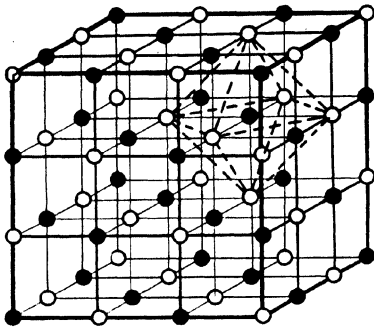
Überträgt man diese Anschauungsweise nun auch auf die einfachen Halogenide, die in festem Zustande aus dicht aneinandergelagerten Molekülen bestehen, so kommt man beispielsweise für das Kochsalz, NaCl, zu der Formel:



Es ist dabei jedes Natriumatom von sechs Chloratomen und ebenso jedes Chloratom von sechs Natriumatomen umgeben, wie dies besonders schon zum Ausdruck kommt, wenn wir zu der räumlichen Ausgestaltung der Formel übergehen. Wir denken uns die Kanten eines Würfels in eine bestimmte Anzahl, z. B. drei gleiche Teile geteilt und durch alle Teilpunkte sämtliche den Würfelkanten parallelen Verbindungslinien

gezogen (Fig. 106). Die so entstandenen Schnittpunkte denken wir uns abwechselnd mit Natrium- (schwarz) und Chloratomen (weiß) besetzt. Es ist dann ohne weiteres ersichtlich, daß jedes Natriumatom vollkommen symmetrisch von sechs Chloratomen und jedes Chloratom vollkommen symmetrisch von sechs Natriumatomen umgeben ist. Jedes Atom der einen Gattung kann als im Mittelpunkt eines Oktaeders stehend angenommen werden, während die sechs Atome der anderen Gattung in den Ecken dieses Oktaeders angeordnet sind, wie dies an einer Stelle durch

Fig. 106.



Struktur eines Kochsalzkristalles.

die punktierten Linien angedeutet ist.

Die Lage der Atome entspricht also genau den von der Theorie für die Struktur der Verbindungen höherer Ordnung geforderten, und als Ergebnis dieser Lage erhalten wir einen Würfel, die Kristallform des Kochsalzes.

Der zweite, von Laue betretene, rein physikalische Weg geht von folgender Überlegung aus:

Es ist aus der Optik bekannt, daß ein Liniengitter, mit einer ebenen Welle ein-

farbiges Lichtes aus einer punktförmigen Lichtquelle bestrahlt, eine Anzahl punktförmiger Gitterspektren liefert¹⁾ unter der Voraussetzung, daß die Wellenlänge des Lichtes von ähnlicher Größenordnung ist, wie die Abstände benachbarter Teile des Gitters.

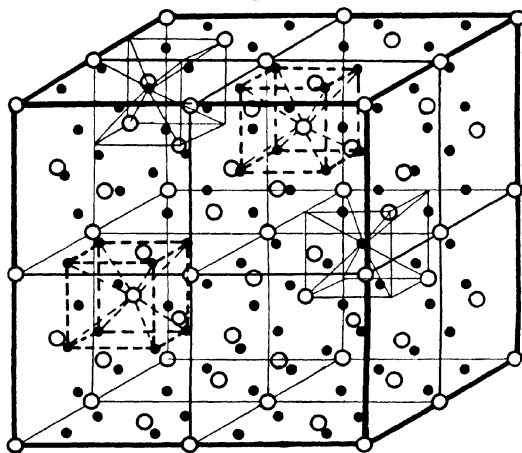
In genau gleicher Weise erzeugen auch Punktgitter und die allerdings optisch bisher nicht benutzten Raumgitter unter den angeführten Bedingungen Gitterspektren. Nun besteht aber ein Kristall aus einer Anzahl regelmäßig im Raum angeordneter, punktförmiger Teilchen (Atome oder Moleküle), er stellt also ein Raumgitter dar. Wenn man demnach einen Kristall mit einer Lichtart bestrahlt, deren Wellenlänge von gleicher Größenordnung ist, wie die Gitterkonstante, d. h. die Abstände der Atome bzw. Moleküle des Kristalls, so müssen sich hinter dem Kristall Gitterspektren zeigen. In der älteren Kristalloptik beobachtete man aber keine derartige Erscheinung, weil die Wellenlängen des sichtbaren Lichtes viel größer sind als bei den Raumgittern der Kristalle die Gitterkonstanten. Dagegen besitzen wir in den Röntgenstrahlen eine sehr kurzwellige Lichtart, deren Wellenlänge von gleicher Größenordnung wie die Abstände der Atome in Kristallen ist, nämlich

¹⁾ Vgl. die Lehrbücher der Physik.

0,3 bis $12 \cdot 10^{-8}$ cm. Laßt man also einen Röntgenstrahl auf einen Kristall fallen, so erhält man auf einer dahinter aufgestellten photographischen Platte unmittelbar Gitterspektren. Aus der Anordnung dieser Spektren ist es möglich, in fast allen Fällen eindeutige Schlüsse über die Anordnung der Atome zu ziehen, ja sogar ihre Abstände zu berechnen. Es laßt sich also der molekulare Bau der Kristalle mit Sicherheit klarstellen.

Die experimentellen Ergebnisse der Kristalluntersuchungen mit Röntgenstrahlen führen zu den gleichen Vorstellungen über die räumliche Anordnung der Atome und Moleküle, wie sie oben aus der Theorie

Fig 107.



Struktur eines Flußspatkristalles.

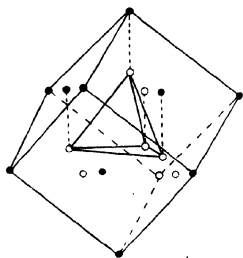
der Struktur von Verbindungen höherer Ordnung abgeleitet sind. Es zeigt sich, daß im Kochsalz jedes Natriumatom von sechs Chloratomen räumlich symmetrisch umgeben ist, und jedes Chloratom von sechs Natriumatomen.

Im Flußspat (CaF_2) (Fig. 107) dagegen ist jedes Calciumatom (weiß) räumlich symmetrisch von acht Fluoridatomen (schwarz) umgeben, befindet sich also im Mittelpunkt eines Würfels, dessen Ecken von Fluoridatomen besetzt sind. Die gleiche Konstitution müssen wir aus rein chemischen Gründen zahlreichen Fluoriden der Formel MeF_2 zuschreiben. Jedes Fluoridatom dagegen befindet sich im Mittelpunkt eines Würfels, dessen Ecken abwechselnd unbesetzt und mit Calciumatomen besetzt sind. Um ein Fluoridatom sind also nur vier Calciumatome angeordnet, worin man eine Folge der Zweiwertigkeit des Calciums erblicken kann.

Wie aus diesen Zeichnungen hervorgeht, sind in den Kristallen einfacher Salze gesonderte Moleküle, wie NaCl oder CaF_2 , nicht mehr zu erkennen, sondern nur Atome, die durch ihre chemischen Bindungen den Zusammenhang bis zu den Grenzen des Kristalls bewirken. Die Kräfte sind bei den zur Ionenbildung fähigen Stoffen elektrischer Natur (heteropolare Bindungen), und man hat statt der Metallatome bzw. Halogenatome die Ionen in die obigen Strukturbilder einzusetzen, desgleichen bei Sulfaten, Nitraten und anderen Salzen die entsprechenden Säureionen (Anionen). Diese Ionengitter werden nach ihrem Bau von der Zahl der Ladungen auf den Ionen und von den relativen Größen der Ionen bestimmt, ihre Festigkeit und die Härte des Kristalls von der Stärke der bindenden Kräfte senkrecht zur Spaltungsebene.

Bei Nichtelektrolyten, wie z. B. den meisten organischen Verbindungen, hat man die Moleküle selbst als Elemente des Kristalls und

Fig. 108.



Kristallstruktur des Diamanten.

demgemäß ein Molekülgitter anzunehmen. Daß auch hier der Zusammenhalt wenigstens teilweise von elektrischen Kräften bewirkt wird, indem sowohl positive als auch negative Ladungen auf den einzelnen Molekülen nebeneinander liegen, kann aus der Tatsache geschlossen werden, daß organische Verbindungen, die außer Kohlenstoff und Wasserstoff stark elektrisch polare Atome, zumal Sauerstoff, enthalten, weit festere, härtere Kristalle bilden als die reinen Kohlenwasserstoffe. Man vergleiche hierzu Rohrucker oder Weinsäure mit Paraffin.

Beim Schmelzen oder Verdampfen eines Kristalles bricht das Gitter zusammen, die Atome gruppieren sich zu den chemischen Molekülen, bzw. sie treten als Ionen im Schmelzfluß auf. Die gegen den ursprünglichen Zusammenhalt aufzuwendende Trennungsarbeit muß durch die von außen zuzuführende Schmelz- oder Verdampfungswärme gedeckt werden. Beim Auflösen ist ebenfalls Arbeit zu leisten, aber die Ionen oder Moleküle werden vom Lösungsmittel unter Wärmeentwicklung gebunden, so daß als zuzuführende Lösungswärme die Differenz von Trennungsarbeit minus Wasser-Bindungsenergie auftritt. Ist letztere sehr groß, wie bei manchen Ionenhydraten im Wasser, so kann bei der Auflösung Wärme entwickelt werden, und im allgemeinen wird die Löslichkeit mit der Hydratisierungsenergie der Ionen steigen. Dabei zeigt sich indessen, wie K. Fajans hervorgehoben hat, daß von den Alkalihalogeniden diejenigen am leichtesten löslich sind, bei denen der Unterschied der Hydratisierungswärme des positiven und negativen Ions am größten ist. Wahrscheinlich steht dies im Zusammenhang mit der von F. Ephraim an vielen Salzen bestätigten Regel, daß die Löslichkeit ein Minimum aufweist, wenn das positive und das negative

Ion ungefähr gleich groß sind, und daß sie mit steigender Differenz der Ionenradien wächst.

Abweichend von den meisten Elementen ordnet der Kohlenstoff nicht sechs, sondern nur vier Bestandteile, und zwar tetraedrisch, um sich herum an. Für die Kristallstruktur des Diamanten ergibt sich, da in diesem Falle Zentralatom und koordinierte Atome gleich sind, nebenstehendes Bild (Fig. 108).

Zum gleichen Ergebnis führte die Untersuchung des Diamanten mit Röntgenstrahlen.

Während sonach der Diamant eine tetraedrische Anordnung der Kohlenstoffatome zeigt und damit als Urbild der aliphatischen Verbindungen gelten kann, hat der Graphit das wesentliche Strukturmerkmal der aromatischen Körper, wie dies schon früher beim chemischen Verhalten von Graphit erläutert worden ist.

IV. Die radioaktiven Stoffe.

Während die Atome der bisher besprochenen Elemente für unsere Begriffe unbegrenzt beständig, unerschaffbar und unzerstörbar sind, hat man im Laufe der letzten 25 Jahre eine größere Anzahl von Stoffen aufgefunden, deren Atome einem fortwährenden Selbstzerfall unterliegen, wobei kraftige strahlungsartige Wirkungen nach außen entfaltet werden.

Den Anstoß zur Entdeckung dieser radioaktiven, d. h. durch Strahlung wirkenden Materien gab die Beobachtung, daß die Röntgenstrahlen von dem grünen Fluoreszenzfleck des Glases der Entladungsrohre ausgehen. H. Becquerel fiel nun auf den Gedanken, daß fluoreszierende Stoffe wohl auch ohne elektrischen Antrieb Röntgenstrahlen aussenden könnten, und fand schon 1896, daß die Uransalze in der Tat durch lichtdichtes Papier hindurch auf die photographische Platte wirken und auch ein Elektroskop auf mäßige Entfernung hin entladen. Bald ergab sich, daß hierzu nicht nur die fluoreszierenden Uranylsalze und Urangläser, sondern alle Uranverbindungen, wie auch dieses Metall selbst, befähigt sind, daß demnach diese „Radioaktivität“ den Uranatomen zukommt. Ähnliche Beobachtungen machte bald darauf G. C. Schmidt mit den Thoriumpräparaten. Etwa 10 Jahre später fand man auch, daß Kalium und Rubidium, allerdings nur schwache, radioaktive Wirkungen äußern, und zwar gleichfalls in allen Verbindungsformen (siehe bei Kalium).

Als nun Marya Curie das Haupturanmineral, nämlich die Pechblende selbst, prüfte, fand sie, daß diese drei- bis viermal wirksamer ist als das metallische Uran, und sie zog hieraus sofort den Schluß,

daß die Pechblende Stoffe enthalten müsse, die bedeutend stärker radioaktiv sind als das Uran selbst. Die chemische Untersuchung des Minerals führte dann 1898 zur Entdeckung des Poloniums, das dem Wismut gleicht, und des Radiums, das sich an das Barium anschließt. Beide übertrafen schon in verdünnter Form das Uran bei elektroskopischer Messung um das mehr als Tausendfache an Wirksamkeit, und durch Umkristallisieren des Radium-Bariumchlorids aus salzsaurer Lösung gelang schließlich die Abtrennung eines neuen Elementes Radium.

Das Radium, Ra, Atomgewicht 226,0, gleicht chemisch dem Barium und ist als dessen höheres Homologes anzusehen. Das Sulfat RaSO_4 ist, wie das Bariumsulfat, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, das Carbonat RaCO_3 löst sich nicht in Wasser, aber in Säuren auf. Das Chlorid und Bromid gleichen den entsprechenden Bariumsalzen, doch sind letztere in Wasser etwas leichter löslich. Sehr charakteristisch ist die carminrote Färbung einer Bunsenflamme durch Radiumsalze, wogegen Bariumverbindungen bekanntlich gelbgrün färben.

Das metallische Radium wurde von M. Curie und A. Debierne durch Elektrolyse mit Quecksilberkathode als Amalgam erhalten, das in Wasserstoffatmosphäre bei 400 bis 700° vom Quecksilber befreit wurde. Es ähnelt dem Barium, schmilzt bei etwa 700°, ist viel flüchtiger als Barium und an der Luft außerordentlich unbeständig.

Der Prozentgehalt an Radium ist auch in dem radiumreichsten Mineral, nämlich der Pechblende, sehr gering und beträgt weniger als 1 g Ra auf rund 7000 kg Erz. Für die praktische Gewinnung hat man mit 10 bis 20 Proz. Verlust zu rechnen, da Radium bei den erforderlichen großen Verdünnungen teilweise in die Abfallprodukte übergeht.

Die jährliche Erzeugung von Radium (größtenteils aus amerikanischem Karnottit) erreicht jetzt etwa 10 g. Insgesamt sind bislang ungefähr 70 g Ra in Form von Salzen dargestellt worden; aus allen erreichbaren Radiummineralien dürften sich etwa 500 g gewinnen lassen. In praktisch wertloser Verdünnung von etwa $\frac{1}{1000}$ mg für 1 Tonne findet sich Radium in vielen Gesteinen der Erdoberfläche, wie auch im Meerwasser.

Da reines Radium etwa millionenmal stärker wirksam ist als Uran, so kann man mit 1 mg von hochprozentigem Barium-Radiumsalz die charakteristischen Erscheinungen der Radioaktivität genügend deutlich vorführen.

Diese sind folgende:

1. Ein Schirm von Sidotscher Blende (siehe bei Schwefelzink) oder von Bariumplatinocyanür leuchtet bei Annäherung des Präparates auf einige Millimeter Entfernung mit grünlichgelbem Licht. Unter dem Mikroskop gewahrt man, daß dieses Leuchten nicht gleichmäßig anhält, sondern von dem rasch aufeinanderfolgenden Aufblitzen der einzelnen Kriställchen des bestrahlten Objektes herrührt. Schon unter einer kleinen Lupe kann man dieses Szintillieren oder Funkenwerfen deutlich beobachten (Sphintariskop). Auch einige Mineralien, die unter der Einwirkung von Kathodenstrahlen charakteristisch aufleuchten, wie Willemit, Kunzit, Kalkspat, Flußspat, Diamant, werden durch Radiumstrahlen in ähnlicher Weise erregt. Läßt man Kristalle von Flußspat oder Kalkspat einige Tage lang in nächster Nähe von einem

Radiumpräparat liegen, so leuchten sie danach im Dunkeln fort, besonders wenn man sie auf etwa 100° erwärmt. Dabei treten öfters auf chemischer Umlagerung beruhende Veränderungen in dem bestrahlten Objekt auf. Manganhaltige Gläser färben sich allmählich violett, Diamanten werden verschiedenartig gefärbt, bisweilen auch entfärbt, je nach der noch unbekannten Natur ihrer farbenden Beimengungen. Auch das Radiumbromid selbst färbt sich unter seinen aus dem Innern hervordringenden Strahlen bräunlich und sendet dabei ein allerdings nur schwaches Licht aus.

Die Luft wird durch Radiumstrahlen teilweise in Ozon übergeführt, Wasser in Knallgas gespalten, weshalb wasserhaltige Radiumpräparate nicht in Glasröhren eingeschmolzen werden dürfen. Man bringt sie meistens in einer kleinen Metallkapsel mit einem Fensterchen aus einer dünnen Glimmerplatte unter.

Wasserstoff wird durch Radiumstrahlen so stark aktiviert, daß er Schwefel zu SH_2 , Arsenik zu AsH_3 , Phosphor zu PH_3 reduziert. Vermutlich handelt es sich hier um eine dem Ozon entsprechende Form H_3 (G. L. Wendt).

Organische Stoffe, wie Papier, werden von den Radiumstrahlen allmählich zerstört, die Nervenendigungen der Haut werden entzündlich gereizt, Pflanzenkeime getötet, grüne Blätter zum Absterben gebracht.

Besonders die Auflösung der Krebszellen durch eingesenkte, radiumenthaltende Röhrchen hat in der Medizin große Erwartungen hinsichtlich der Bekämpfung von Krebswucherungen erweckt, doch sind leider die Erfolge gegen diese furchtbare Krankheit bis jetzt noch gering geblieben.

Auf die Gegenwart eines Radiumderivates, nämlich auf die Radiumemanation, in Mineralquellen, wie dem Gasteiner Wasser, oder in dem Fangoschlamm führt man teilweise die sonst rätselhafte, längst anerkannte Heilwirkung bei nervösen, rheumatischen und gichtischen Erkrankungen zurück.

Weitaus am empfindlichsten unter allen Stoffen ist die Silbersalzgelatineschicht der photographischen Platte gegen diese Art von Strahlen. Durch lichtdichtes Papier hindurch erzeugt ein starkes Radiumpräparat in einigen Millimetern Entfernung nach wenigen Sekunden schon einen entwickelbaren Belichtungs Effekt, und auch äußerst verdünnte Präparate lassen bei längerer Expositionsdauer auf diese Weise ihren Radiumgehalt noch erkennen.

2. Zur Messung der Strahlungsintensität eignet sich am besten die Wirkung auf ein geladenes Elektroskop. Durch die Radiumstrahlen werden die umgebende Luft oder die Luft des betreffenden Behältnisses wie auch alle anderen Gase ionisiert, d. h. in negative Elektronen und positive Molekülreste gespalten, die den Ausgleich der Ladung mit der Umgebung vermitteln und dadurch die Lamellen des Elektroskops zum Zusammenfallen bringen. Die hieraus ablesbare Abnahme der Spannung in der Zeiteinheit bei gegebener Menge der Substanz und bekannter Entfernung vom Kopfe des Elektroskops dient als Maß der Radioaktivität. In betreff der Einzelheiten dieser physikalischen Methode und für ein genaueres Studium des ganzen höchst merkwürdigen Gebietes sei auf das Werk von Stefan Meyer und Egon v. Schweidler (Verlag Teubner, 1916), sowie auf die Schrift von K. Fajans Radioaktivität und die neueste Entwicklung der Lehre von den chemischen Elementen (Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, 1920), und auf das Lehrbuch der Radioaktivität von G. v. Hevesy und F. Paneth (Verlag J. A. Barth, 1923) hingewiesen.

Daß die Luft in der Nähe eines Radiumpräparates für die Elektrizität leitend wird, zeigt man am besten in folgender Weise. Man verbindet zwei Messingkugeln von etwa 1 cm Durchmesser mit den Enden eines größeren Induktionsapparates bei nebengeschalteter Leidener Flasche und stellt diese Kugeln in einem dünnen, 8 bis 4 cm weiten Glasrohr einander senkrecht gegenüber. Dann entfernt man die Kugeln so weit voneinander, daß die Funkenentladungen eben nicht mehr übergehen können. Nähert man dem

Glasrohr von außen das Radiumpräparat, so springen alsbald einzelne Funken zwischen den Kugeln über, und zwar in um so schnellerer Folge, je stärker das Präparat ist und je näher man es an die Zwischenstrecke bringt. Entfernt man danach das Präparat, so hören die Entladungen nicht sofort auf, weil die ionisierte Luft noch einige Augenblicke braucht, um in den nichtleitenden Zustand zurückzukehren.

3. Die Radiumstrahlen sind bei älteren Radiumpräparaten nicht einfacher Natur, sondern auf drei wesentlich verschiedene Arten zurückzuführen, die man als α -, β - und γ -Strahlen unterscheidet.

Die α -Strahlen bestehen aus zweifach positiv geladenen Heliumatomen, die mit einer Geschwindigkeit von etwa $1,5 \cdot 10^9$ cm/sec, also von 15 000 km in einer Sekunde vom Radium weggeschleudert werden. Als materielle Teilchen werden diese Heliumgeschosse von materiellen Hindernissen aufgehalten, und ihre Bewegungsenergie setzt sich in Wärme, Licht oder in die potentielle Energie der ionisierten, gespaltenen Luftmoleküle um. Schon durch eine 3,3 cm dicke Luftschicht von 15^0 und 760 mm Druck werden die α -Strahlen größtenteils absorbiert, desgleichen durch eine dünne Glas- oder Metallplatte von etwa 0,1 mm Stärke.

Da nun die Energie der Gesamtstrahlung eines älteren Radiumpräparates zu 94 Proz. von den α -Strahlen herrührt, wird die außerordentlich starke Abnahme der Wirkung mit zunehmender Entfernung in Luft oder bei Zwischenschaltung von Glas, Metall, auch dichtem Papier verständlich. Daß Radiumpräparate Helium entwickeln, ist am Auftreten des Heliumspektrums in geschlossenen, radiumenthaltenden Röhren bestimmt nachgewiesen worden (Ramsay).

Die β -Strahlen repräsentieren nur etwa 2 Proz. der gesamten Strahlungsenergie; sie bestehen aus fortgeschleuderten negativen Elektronen, die sich von den Kathodenstrahlen nur durch größere Anfangsgeschwindigkeiten ($1,6$ bis $1,95 \cdot 10^{10}$ cm/sec = $0,5$ bis $0,65$ der Lichtgeschwindigkeit) unterscheiden. Sie dringen durch Luft und andere materielle Hindernisse viel weiter hindurch als die α -Strahlen und erzeugen im wesentlichen die tieferen Wirkungen der oben beschriebenen Erscheinungen.

Die γ -Strahlen sind Röntgenstrahlen mit der Wellenlänge von ungefähr 10^{-9} cm, die von den β -Strahlen an dem Radium selbst hervorgerufen werden. Sie dringen durch die Luft, auch durch mäßig dicke Metallschirme hindurch und erzeugen ähnliche Radiogramme wie eine kleine Röntgenröhre. Ihre Energie beträgt 4 Proz. der gesamten Strahlungsenergie.

Um letztere messen zu können, schließt man eine bestimmte Menge Radiumsalz in ein Bleigefäß ein, so daß die α - und β -Strahlen sowie ein möglichst großer Teil der γ -Strahlen von dem Metall absorbiert und in Wärme verwandelt werden.

So ergab sich, daß 1 g Radium samt seinen Zerfallsprodukten in einer Stunde 132,26 g. cal entwickelt; rechnet man den durch die Bleiwand hindurchgegangenen Teil der γ -Strahlen noch hinzu, so steigt die Gesamtenergie auf den Wert von 138 g. cal.

Die Energieentwicklung wird durch keine bekannten äußeren Faktoren irgendwie beeinflußt, auch Temperaturunterschiede von 1000° machen sich nicht bemerklich. Sie stammt aus Vorgängen, die sich nicht an oder in den Molekulan, sondern innerhalb der Atome selbst vollziehen.

Eine Vorstellung von der Gewalt dieser Atomveränderung kann man sich bilden, wenn man die von 1 g Radium in einem Jahre entwickelte Energie $= 1209$ Cal. mit dem Arbeitsäquivalent der Wärmeinheit $= 427$ m.kg multipliziert. Dagegen beträgt die bei der Detonation von 1 g Nitroglycerin entfaltete Energie nur 1,47 Cal., die allerdings in weniger als $\frac{1}{10000}$ Sekunde frei werden.

Wie die intermittierende Aussendung von α -Strahlen beweist, befindet sich stets nur ein kleiner Teil der Atome einer gegebenen Menge Radium auf dem Höhepunkt der Veränderung, und es erscheint durchaus rätselhaft, warum nicht ähnlich wie bei einem Sprengstoff die ungeheure, aufgehaufte Energiemenge sich mit einem Male entladet.

Dieses Verhalten erinnert an die Ausgabe der Energie leuchtender Weltkörper, wie z. B. der Sonne, deren Strahlungsstärke innerhalb 10000 bis 20000 Jahren nachweislich unverändert geblieben und so gewaltig ist, daß die Sonne nach etwa 500 Jahren erkaltet sein mußte, wenn ihr Energieverbrauch aus molekularchemischen Reaktionen gedeckt werden sollte.

Will man die ganze Sonnenstrahlung auf radioaktive Energie zurückführen, so müßten in je 1000 kg der Sonnenmasse 1,5 g Radium vorausgesetzt werden, d. i. millionenmal mehr, als der relative Gehalt der Erdmasse an Radium beträgt. Die gesamte Erdkruste enthält immerhin so viel Radium, daß hiervon in einer Stunde $5 \cdot 10^{10}$ g. cal entwickelt werden, was für die Wärme im Innern der Erde wohl in Betracht kommt, während auf der Erdoberfläche die Sonnenbestrahlung mit 10^{20} g. cal pro Stunde weit überwiegt.

Zerfall der Radiumatome. Da 1 g Radium in einer Sekunde $3,4 \cdot 10^{10}$ Helumatome ausstößt, mithin ebenso viele Radiumatome in der Sekunde zerfallen, so entsendet es in einem Jahre $10,73 \cdot 10^{17}$ Helumatome, und es zerfallen in einem Jahre $10,73 \cdot 10^{17}$ Radiumatome. 1 g Radium enthält nun $2,7 \cdot 10^{21}$ Atome, woraus folgt, daß dieser Bestand in einem Jahre im Verhältnis $10,73 \cdot 10^{17} : 2,7 \cdot 10^{21} = 4 \cdot 10^{-4}$ vermindert wird.

Weil dieser Zerfall radioaktiver Atome für deren Charakteristik höchst wichtig ist, muß hier das Zerfallsgesetz kurz entwickelt werden. Dieses beruht, wie die meisten Formulierungen der Naturvorgänge, auf der selbstverständlichen Voraussetzung, daß die Änderung dA im Bestand A eines Stoffes während der Zeit dt um so größer ist, je größer der Bestand selbst ist, was zur Differentialgleichung führt $-\frac{dA}{dt} = k \cdot A$, wo k die für die Änderung charakteristische Konstante ist.

Bezeichnen wir in unserem Fall mit N_t die Anzahl der zur Zeit t noch vorhandenen unveränderten Atome und mit λ (der Zerfallskonstanten) den Bruchteil der in der Zeiteinheit zerfallenden Atome, so folgt $-\frac{dN_t}{dt} = \lambda N_t$; integriert man diese Gleichung, so kommt

$N_t = N_0 e^{-\lambda t}$, worin N_0 die Zahl der zur Zeit $t = 0$ vorhandenen Atome und $e = 2,7183$ die Basis der natürlichen Logarithmen bedeutet.

Das Verhältnis von $N_t:N_0$ ergibt sich entweder bei rasch zerfallenden Radioelementen direkt aus der beobachteten Abnahme der strahlenden Wirksamkeit am Elektroskop, oder es läßt sich wie bei Radium aus der Zahl der in der Sekunde abgegebenen Heliumatome ableiten.

Statt der Zerfallskonstante λ kann man zur Charakterisierung eines Radioelementes auch andere, durch sie eindeutig bestimmte Größen anwenden: Setzt man $\frac{1}{\lambda} = \tau$, so ist τ eine Größe von der Dimension einer Zeit, und zwar jener Zeit, in welcher die Zahl der vorhandenen Atome auf den Bruchteil $\frac{1}{e} = 0,368$ des Anfangswertes fällt. Diese Konstante nennt man „mittlere Lebensdauer“ des betreffenden Radioelementes.

Zur unmittelbaren Veranschaulichung des zeitlichen Verlaufes des Zerfalls und zu Überschlagsrechnungen wird gewöhnlich statt der Zerfallskonstante λ oder der mittleren Lebensdauer τ die sogenannte „Halbwertszeit“ T oder „Halbierungszeit“, auch „Halbierungskonstante“ oder „Periode“, angegeben. Man versteht darunter jene Zeit, innerhalb welcher die Zahl der Atome auf die Hälfte des Anfangswertes herabsinkt. Sie ist gegeben durch die Gleichung $\frac{N_0}{2} = N_0 e^{-\lambda T}$ oder $T = \frac{1}{\lambda} \log \text{naturalis } 2 = \tau \log \text{naturalis } 2$.

So folgen für den Radiumzerfall $\lambda = 1,26 \cdot 10^{-11} \text{ sec}^{-1}$, $\tau = 2500$ Jahre und $T = 1733$ Jahre. Die neuesten Bestimmungen ergaben $T = 1580$ Jahre.

Eine gegebene Menge Radium zerfällt demnach in rund 1600 Jahren um die Hälfte ihres anfänglichen Bestandes, und weil die Radiumminerale wie die Pechblende sicherlich viele Millionen Jahre alt sind, müssen sie entweder anfangs viel mehr Radium enthalten haben als jetzt, oder dieses ist in den Mineralien aus dem Uran entstanden. Daß letzteres wirklich der Fall ist, folgt aus dem konstanten Verhältnis, in dem Radium und Uran in den dichten, nicht der Auslaugung unterworfenen Mineralien sich finden. Dieses Verhältnis $\text{Ra}:\text{U}$ beträgt $3,2 \cdot 10^{-7}$. Auch ist es gelungen, an ganz reinen Uransalzen die allmähliche Bildung von Radium durch Strahlungsmessungen nachzuweisen.

Dabei entsteht aber das Radium nicht unmittelbar aus dem Uran, sondern über eine Reihe von Zwischengliedern hinweg, die später im Zusammenhang aufgeführt werden sollen.

Da nun das Radium unter Abgabe von Heliumatomen (α -Strahlen) und Elektronen (β -Strahlen) zerfällt, entsteht die Frage, was danach von den Radiumatomen noch übrig bleibt. Die Antwort lautet: ein

gleichfalls radioaktiver Stoff, der aber chemisch als ein Edelgas aus der Reihe He, Ne, Ar, Kr, X sich von den sonstigen mineralischen Bestandteilen der Uranerze unterscheidet. Dieses Gas, das vom Radium ausgeht, nennt man Emanation (von emanare = herausfließen, entstehen, entspringen). Diese wurde von Ramsay genauer untersucht, das Spektrum bestimmt und aus der Gasdichte das Atomgewicht = 222,4 oder wohl richtiger = 222,0 ermittelt.

Der Siedepunkt liegt unter 760 mm Druck bei -64° . Bei -71° gefriert die Emanation. Flüssige Emanation ist an sich farblos, erregt aber das Glas zu lebhaft grüner Fluoreszenz. Die Dichte der flüssigen Emanation liegt bei 5 bis 5,7.

Um die Emanation vom Radium zu trennen, erhitzt man das Radiumsalz im Vakuum, oder man lost dieses in Wasser und saugt die Emanation ab. Fällt man aus einer Lösung von Radiumbromid mittels Schwefelsäure das Radiumsulfat, so ist dieses zunächst frei von Emanation und demgemäß auch viel schwächer wirksam, erlangt aber bald seine ursprüngliche Strahlungsstärke wieder, indem die Emanation neu entwickelt wird.

Die Radiumemanation findet sich weitverbreitet in den tieferen Erdschichten und gelangt von da aus mit Quellwässern an die Oberfläche sowie bei niederem Barometerstand in die Luft, der sie einen schwankenden Grad von elektrischem Zerstreuungsvermögen verleiht.

Obwohl die Emanation sich mit keinem Stoff chemisch verbindet, löst sie sich doch leicht in fast allen Flüssigkeiten und wird von Kokosnußkohle bei niedriger Temperatur quantitativ, bei $+15^{\circ}$ nahezu vollständig adsorbiert.

Die Emanation sendet sehr starke α -Strahlen aus und leuchtet unter deren Einwirkung im Dunkeln deutlich sichtbar. Die Halbwertszeit T wurde zu 3,85 Tagen ermittelt.

Schließt man die Emanation in ein Glasrohr ein, das mit zwei Elektroden versehen ist, so zeigt es sich, daß nach einigen Wochen das ursprünglich vorhandene Eigenspektrum der Radiumemanation verschwunden und an dessen Stelle das Helmspektrum getreten ist. Die hochaktive Emanation hat sich also in das inaktive Helium verwandelt, gleichzeitig sind aber die Glaswände des Rohres aktiv geworden, und der wegen seiner geringen Menge unsichtbare aktive Belag läßt sich chemisch und mechanisch entfernen. Diese neuen aktiven Produkte und deren weitere Abkömmlinge bezeichnet man mit Radium A, Radium B, Radium C bis Radium G. Sie sind zwar mit Ausnahme von RaF, dem Radiotellur von Marckwald, nicht in wagbarer Menge erhalten worden, doch kann man nach dem Satz von Fajans und Beer „Ein Radioelement wird in um so höherem Maße von einem schwer löslichen Niederschlag mitgeführt, je weniger löslich seine Verbindung mit dem negativen Bestandteil des Niederschlags ist und je näher es dem positiven Bestandteil desselben steht“ auf die chemischen Eigenschaften der Radioelemente Schlüsse ziehen. Z. B. fällt Radium B, desgleichen Radium D stets zusammen mit dem Blei aus, sowohl wenn man mit Schwefelwasserstoff als auch wenn man mit Schwefelsäure die Abscheidung vornimmt, Radium E folgt dem Wismut durch alle analytischen Reaktionen, Radium F dem Tellur usw.

Eine Übersicht über die vom Uran abstammenden Radioelemente gibt die folgende Zusammenstellung, in der die Halbwertszeit T , die Natur der Strahlung und die Gruppe des periodischen Systems, zu der das Element nach seinen Fällungsreaktionen gehört, angegeben ist.

Uran I	6. Gruppe	$T = 4,5 \cdot 10^9$ Jahre	Strahlen α
Uran X_1	4. "	23,8 Tage	" $\beta\gamma$
Uran X_2	5. "	69 Sekunden	" $\beta\gamma$
Uran II	6. "	$2 \cdot 10^6$ Jahre	" α
↓ Uran Y	4. "	24,6 Stunden	" β
Ionium	4. "	$9 \cdot 10^4$ Jahre	" $\alpha\gamma$
Radium	2. "	1580 Jahre	" $\alpha\beta\gamma$
Radiumemanation	0. "	3,85 Tage	" α
Radium A	6. "	3,05 Minuten	" α
Radium B	4. "	26,8 Minuten	" $\beta\gamma$
Radium C	5. "	19,5 Minuten	" $\alpha\beta\gamma$
Radium C'	6. "	10^{-7} Sekunden	" α
↓ Radium C''	3. "	1,32 Minuten	" $\beta\gamma$
Radium D	4. "	16 Jahre	" $\beta\gamma$
Radium E	5. "	4,85 Tage	" $\beta\gamma$
Radium F	6. "	186,5 Tage	" $\alpha\gamma$
↓ Radium G	4. "	unveränderlich	" —

Man sieht hieraus, daß die Lebensdauer der Radioelemente äußerst verschieden ist, die Stabilität der Atome schwankt in den weitesten Grenzen.

Sehr auffallend ist die besonders von Fajans betonte Regel, nach der die Stellung eines Radioelements im periodischen System sich verschiebt, je nachdem Heliumatome = α -Strahlen oder negative Elektronen = β -Strahlen ausgestoßen werden.

Es zeigt sich, daß mit Verlust eines Heliumatoms das Element in der Gruppenstellung um zwei Plätze nach rückwärts verschoben wird, mit Verlust eines negativen Elektrons aber um einen Platz vorrückt. Wenn demnach im Laufe der Umwandlung zwei Elektronen und ein Heliumatom ausgetreten sind, so tritt das Produkt wieder an die Stelle des ursprünglichen Elements. Die chemisch-analytischen Eigenschaften eines Radioelements und, wie sich zeigen wird, auch unserer alten Dauerelemente hängen demnach ab von der Zahl der das Atom mitaufbauenden Heliumatome und der negativen Elektrizitätsquanten (siehe das nächste Kapitel).

Unter den zahlreichen Gliedern vorstehender Tabelle bieten die folgenden besonderes Interesse.

Ionium folgt den chemischen Reaktionen des Thoriums so genau, daß es von diesem nicht getrennt werden kann, sondern aus den Uranerzen gleichzeitig mit dem Thorium abgeschieden wird. Das aus Uranmineralien isolierte Thorium ist deshalb ungefähr 100 000 mal aktiver als gewöhnliches Thorium, und sein Prozentgehalt an Ionium muß in Anbetracht der relativ langen Lebensdauer dieses Elements ein beträchtlicher sein. Daß aus Ionium Radium entsteht, wurde durch die Beobachtung der sich entwickelnden Radiumemanation nachgewiesen.

Das Radium D, von K. A. Hofmann und Strauss Radioblei genannt, folgt in seinen Reaktionen dem Blei vollständig und kann nicht von diesem getrennt werden. Wohl aber lassen sich seine Produkte

Radium E und Radium F genau nach denselben Methoden vom Blei scheiden, wie man Wismut und Tellur vom Blei trennt, sind aber ihrerseits wieder vom Wismut bzw. Tellur nicht abzusondern.

Ein Gemenge von Radium E und Radium F ist das von M. Curie entdeckte Polonium. Neuerdings versteht man unter Polonium nur das Radium F.

Konzentriertes Radium F oder Radiotellur lehrte W. Marckwald kennen. Man taucht in den Salzsäureauszug von aus Pechblende abgeschiedenem Chlorblei einen Kupfer- oder Wismutstab einige Stunden lang ein und erhält hierdurch einen äußerst dünnen, kaum sichtbaren Überzug von Radiotellur und gewöhnlichem Tellur, der intensive α -Strahlen aussendet und sich deshalb sehr gut eignet, um die wesentlichsten radioaktiven Erscheinungen vorzuführen, ohne hierfür die kostbaren Radiumpräparate zu verwenden.

Neuerdings haben M. Curie und A. Debierne auf ähnlichem Wege ein Polonium mit etwa 0,1 mg aktivem Element dargestellt und im Funkenspektrum einige bisher unbekannte Linien aufgefunden.

Weil die Umwandlungen innerhalb der Uranreihe teilweise sich nur sehr langsam vollziehen, wie aus den Halbwertszeiten T ersichtlich ist, wird der Gehalt eines Uranpräparats oder eines Uranerzes an Radium mit dem Alter bis zum Gleichgewichtsverhältnis zunehmen.

Nun kann man berechnen, daß zur Einstellung des Gleichgewichts $Ra/Uran = 3,2 \cdot 10^{-7}$ gegen $1,5 \cdot 10^7$ Jahre, das sind 15 Mill. Jahre, erforderlich sind. Da Pechblende und die meisten Uranminerale das Gleichgewichtsverhältnis $Ra/Uran$ zeigen, muß ihr geologisches Alter mindestens die genannte Reihe von Jahren ausmachen.

Als Endglied des Uranzerfalls bleibt Radium G als inaktives Element übrig, das nach allen Reaktionen, auch nach dem Spektrum, mit gewöhnlichem Blei identisch ist. In primären Uranmineralen wächst nach Boltwood das Verhältnis von Blei zu Uran mit dem geologischen Alter des Minerals, ist aber bei gleichem Alter in verschiedenen Mineralen immer konstant gefunden worden.

Ist ein Uranmineral so dicht, daß Gase nicht durchdringen können, so muß das im Laufe der Umwandlung aus den Elementen abgespaltene Helium im Innern eingeschlossen bleiben, und man kann aus dem Heliumgehalt gleichfalls das Alter annähernd bestimmen.

So folgt für den norwegischen Bröggerit ein Alter von 900 Millionen Jahren, für die ostafrikanische Pechblende von Morogoro 600 Millionen, für Thoriant aus den Ceyloner Pegmatitgängen 500 Millionen, für Joachimstaler Pechblende 200 Millionen Jahre. Mit dem Alter der Mineralien ist auch das Alter der diese führenden geologischen Formationen wenigstens der Größenordnung nach bestimmt, und man darf das Alter der festen Erdkruste auf etwa 3 Milliarden Jahre und die Zeit, seit der lebende Wesen auf der Erde wohnen, auf 1,5 Milliarden Jahre schätzen.

Isotope. Im vorhergehenden sind verschiedene Radioelemente erwähnt worden, die sich von den Dauerelementen nicht trennen lassen und analytisch mit diesen vollkommen übereinstimmen, so daß man ihnen denselben Platz im System der Elemente anweisen muß, obwohl ihre Atomgewichte sicherlich verschieden sind von denen ihrer nicht-

radioaktiven Begleiter. Solche Elemente nennt man Isotope (von *ἴσος* und *τόπος* = gleicher Ort, gleiche Stellung).

Den bestuntersuchten Fall bietet die Isotopie des Ra G mit dem gewöhnlichen Blei.

Radium G ist nach der Entwicklungsreihe aus dem Uran durch Verlust von unwägbaren Elektronen und von acht α -Partikeln = acht Heliumatomen hervorgegangen. Da nun acht Heliumatome einem Gewicht von $8 \times 4,00 = 32,00$ entsprechen, muß das Atomgewicht von Radium G = $238,2 - 32,00 = 206,20$ sein, oder, wenn man von Radium = 226,0 ausgeht, = 206,0 sein, demnach erheblich niedriger als das Atomgewicht von Blei aus Bleiglanz und anderen uranfreien Mineralien, das zu 207,23 festgestellt wurde.

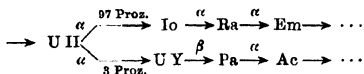
Genaue Bestimmungen von O. Hönigschmid ergaben für das Blei aus reinem kristallisierten Uranerz das Atomgewicht 206,05, wie es die vorige Berechnung für Radium G fordert.

Gewöhnliches Blei und Radium G oder Uranblei sind demnach Isotope, sie nehmen denselben Platz im System der Elemente ein, da sie chemisch vollkommen übereinstimmen¹⁾, haben aber deutlich verschiedene Atomgewichte. Da noch mehrere ähnliche Fälle bekannt geworden sind, ist anzunehmen, daß durch das Atomgewicht die Stellung eines Elements im System nicht eindeutig bestimmt wird.

Näheres hierüber folgt im 5. Kapitel (Bau der Atome).

Nebenreihe des Urans. Nach der obigen Reihe der Uramelemente zweigt bei U II das UY ab, während in gerader Linie Ionium usw. folgen. O. Hahn und Lise Meitner haben die Fortsetzung zu UY in dem tantalähnlichen Protaktinium (Pa) gefunden, das man aus Pechblende nach Zusatz von etwas Tantsäure in der für diesen Stoff üblichen Weise abscheiden kann.

Vom U II folgen demnach die Elemente in der Doppelreihe:



Während sonach 97 Proz. vom U II in Ionium zerfallen, gehen nur 3 Proz. in UY über. Das gleich dem Tantal fünfwertige Protaktinium hat die Ordnungszahl 91 und ein Atomgewicht von rund 230. Die Halbwertszeit von Protaktinium wird zu 12000 Jahren angenommen, die von Aktinium zu 20 Jahren. Die auf das Aktinium folgenden Radioelemente sind von sehr kurzer Lebensdauer. Eine Tonne Uran beliebiger Herkunft enthält 72 mg Pa.

¹⁾ Die Schmelzpunkte von gewöhnlichem Blei und von Blei radioaktiver Herkunft, deren Atomgewichte um 0,8 differierten, erwiesen sich bis auf 0,05° identisch. Auch im thermoelektrischen Verhalten ließ sich kein Unterschied zwischen beiden Isotopen feststellen (Th. Richards).

Thoriumreihe. Wie vom Uran, dem Element mit dem höchsten Atomgewicht, leitet sich auch von dem ihm nach der Größe des Atomgewichts zunächst stehenden Thorium eine Reihe radioaktiver Elemente ab

Thorium	4. Gruppe	$T^1) = 2 \cdot 10^{10}$ Jahre	Strahlen α
Mesothorium 1 . .	2 "	6,7 Jahre	" β
Mesothorium 2 .	3. "	6,2 Stunden	" $\beta\gamma$
Radiothor	4 "	1,90 Jahre	" $\alpha\beta$
Thorium X	2 "	3,84 Tage	" α
Thoriumemanation	0. "	54,5 Sekunden	" α
Thorium A . . .	6. "	0,14 Sekunden	" α
Thorium B	4 "	10,6 Stunden	" $\beta\gamma$
Thorium C	5 "	60,8 Minuten	" $\alpha\beta$
Thorium C'	6 "	10-11 Sekunden	" α
Thorium C''	3 "	3,20 Minuten	" $\beta\gamma$
↓ Thorium D			
= Thoriumblei	4 "	inaktiv	

Auch hier bestätigt sich die Verschiebungsregel, indem der Austritt von einem Heliumatom $\equiv \alpha$ -Strahlen das Produkt um zwei Stellen nach rückwärts, der Austritt von einem negativen Elektron dagegen um eine Stelle nach vorwärts im periodischen System verlegt.

Das Thoriumblei mit dem Atomgewicht 208,0 (Honigschmid) ist isotop mit gewöhnlichem Blei, desgleichen mit Thorium B sowie mit Radium B, Radium D und Radium G. Thorium C ist isotop mit Wismut, Radium C und Radium E. Thorium A ist isotop mit Polonium (Ra F), Thorium C', Radium A, Radium C'. Mesothorium 1 ist isotop mit Radium und Thorium X usw., d. h. diese Glieder von jeder dieser Isotopen Gruppen lassen sich untereinander analytisch nicht trennen. Solche Gruppen von Isotopen nennt K. Fajans zweckmäßig Plejaden. Eine Plejade umfaßt also Elemente vom gleichen chemischen Typus, d. h. von gleichem chemisch analytischen Verhalten.

Das wichtigste Glied der Thoriumabkommhng ist das Mesothorium von O. Hahn, weil es in verhältnismaßig bedeutenderen Mengen aus den Mineralien der Gasglühlichtindustrie abgeschieden werden kann (1 t Monazitsand mit 5 Proz ThO_2 enthält 5,4 mg Mesothorium) und durch seine sehr starke Radioaktivität ähnlich dem Radium sich verwenden läßt.

Zur Trennung von Thorium fällt man verdünnte Thoriumnitratlösung mit Ammoniak, wobei 80 bis 90 Proz des Mesothorium 1 im Filtrat bleiben. Oder man schlägt aus der Thoriumnitratlösung durch überschüssiges Natriumcarbonat und wenig Eisenchlorid bei 70 bis 80° das Mesothorium nieder. Schließlich kann man das Mesothorium zusammen mit Bariumsulfat fällen.

¹⁾ T = Halbierungszeit (siehe vorher)

Vom Barium kann man das Mesothorium durch fraktionierte Kristallisation des Bromids trennen, das Radium aber läßt sich unter keinen Umständen vom Mesothorium scheiden und begleitet dieses zu etwa 25 Proz. in allen Fraktionen.

Im Handel wird unter „1 mg Mesothor“ diejenige Menge Mesothorium bezeichnet, die nach ihrer vom Mesothor 2 und vom Thorium D herrührenden γ -Strahlung äquivalent ist mit 1 mg Radium.

Die Radioaktivität frischer Mesothoriumpräparate steigt in 3 Jahren auf ein Maximum, ist nach 10 Jahren so stark wie am Anfang, nach 20 Jahren nur noch halb so groß und sinkt schließlich auf den Wert des darin enthaltenen Radiums herab, weil sich die Halbierungszeiten von Mesothorium 1 und Radium verhalten wie 6,7:1580.

Um Mesothorium neben Radium nachzuweisen, empfiehlt W. Marckwald das folgende Verfahren. Man entfernt die Emanation durch Glühen oder Abdampfen der Lösung und läßt das Radium C abklingen, was einige Stunden dauert. Dann prüft man auf γ -Strahlen, die unter den so gegebenen Bedingungen nur vom Mesothor herrühren, weil das Radium erst nach mehreren Wochen das γ -Strahlungsvermögen wieder entwickelt. Aus dem Verhältnis der γ -Strahlung vor und nach dem Glühen, besser nach dem Abdampfen, kann man auf die relativen Mengen von Radium und Mesothorium schließen.

Die Verwendbarkeit der Radioelemente als Indikatoren bei chemischen Bestimmungen nach F. Paneth beruht auf der außerordentlichen Schärfe, mit der man radioaktive Elemente elektroskopisch nachweisen kann und auf der Untrennbarkeit von Radioelementen im Gemenge mit den isotopen, nicht radioaktiven Dauerelementen. Letztere werden durch solche Beimengungen in einer Weise gekennzeichnet, wie sie auch durch die besten analytisch-chemischen Methoden nicht erreichbar ist.

Will man z. B. die Löslichkeit von Bleichromat in Wasser bestimmen, so gelingt dies wegen der Schwerlöslichkeit nicht etwa durch Eindampfen eines größeren Volumens der gesättigten Lösung und Wägen des Rückstandes, weil die unvermeidlichen Fehler das Gewicht der gelösten Bleichromatmenge übersteigen. Mischt man aber zu dem Blei kleine Mengen vom isotypen Thorium B, mißt die Radioaktivität R einer gewogenen Menge A dieses Gemisches, führt dasselbe in Chromat über und sättigt damit Wasser, so kann man aus der beim Abdampfen von einigen Kubikzentimetern der Lösung hinterbleibenden Radioaktivität R' das Gewicht X des Rückstandes erfahren, weil das Verhältnis von Th B zu Blei dasselbe geblieben ist wie in der anfänglichen Mischung und demgemäß $X = R' \cdot A : R$ ist.

In ähnlicher Weise kann man auch die adsorbierten Mengen von Pb, Bi usw. an Fällungeniederschlägen oder adsorbierenden Oberflächen und auch die relative Größe der letzteren bestimmen, indem das beigemengte Isotope dem betreffenden Metall durch alle analytischen oder physikalischen Operationen folgt.

Ferner läßt sich so der direkte Beweis dafür erbringen, daß solche Atome, die nach der Dissoziationstheorie als frei beweglich angesehen werden, ihre Plätze nicht in bestimmten Molekülen behalten, sondern von einem zum anderen wechseln, daß aber andererseits die Atome der Moleküle ohne Dissoziation ihre Plätze nicht vertauschen. Wenn man z. B. äquimolekulare Mengen eines inaktiven Bleichlorids und eines Radioblei enthaltenden Blei-

nitrats in Lösung miteinander vermischt und das Bleichlorid wieder auskristallisieren laßt, zeigt sich, daß die aktiven Bleiatome jetzt gleichmäßig zwischen Chlorid und Nitrat verteilt sind, also in der Lösung vom Bleinitrat zum Bleichlorid bis zur Einstellung des kinetischen Gleichgewichts hinübergewandert sind, dasselbe Resultat erhält man bei der Auflösung von Bleichlorid und Bleinitrat in Pyridin, von Bleiformiat und Plumboacetat in Wasser, und von Plumboacetat und Plumbiacetat in Essig; der letzte Fall ist vom elektrochemischen Standpunkt aus besonders interessant, weil die reversible Austauschbarkeit der 2- und 4-wertigen Bleionen innerhalb der kurzen Versuchsdauern nicht mit derselben Bestimmtheit aus der Dissoziations-theorie vorausgesagt werden konnte wie die früher erwähnten Beispiele.

Ganz anders sind aber die Resultate in all den Fällen, wo das Blei-atom an Kohlenstoff gebunden ist. Zwischen Bleichlorid und Tetraphenylblei in Pyridin, zwischen Bleiacetat und Tetraphenylblei in Amylalkohol und zwischen Bleinitrat und Diphenylbleinitrat in wässrigem Äthylalkohol konnte kein Platzwechsel der Bleiatome festgestellt werden, obwohl bei den untersuchten Kombinationen immer nur der einen Molekulart die Fähigkeit zur elektrolytischen Dissoziation fehlte; der intermolekulare Atomaustausch scheint also notwendig an das Vorliegen einer elektrolytischen Dissoziation gebunden zu sein.

V. Der Bau der Atome und das Wesen der Materie.

Nach dem Vorausgehenden zerfallen die Atome radioaktiver Stoffe unter Abgabe von zweifach positiv geladenen Heliumionen (α -Teilchen) und von negativen Elektrizitätsatomen (Elektronen) über eine Reihe von mehr oder weniger langlebigen Elementen hinweg, bis schließlich die Bleisotopen hinterbleiben. Daß auch diese nicht mehr radioaktiven Endprodukte gleich dem typischen Element Blei und den zahlreichen anderen Elementen zusammengesetzter Natur seien, konnte erst in der allerneuesten Zeit nachgewiesen werden.

Zwar hat Prout schon 1815 die Hypothese aufgestellt, daß alle Atome sich vom Wasserstoffatom ableiten, weil die Atomgewichte ganze Vielfache vom Atomgewicht des Wasserstoffs zu sein schienen. Aber die genauen Bestimmungen von Stas ergaben so bestimmte und so zahlreiche Abweichungen von dieser vermeintlichen Gesetzmäßigkeit, daß man die Proutsche Hypothese fallen ließ.

Das periodische System der Elemente von Lothar Meyer und Mendelejeff (1869) erbrachte wohl den Nachweis, daß im allgemeinen die Eigenschaften der Elemente periodische Funktionen der Atomgewichte sind, und gab wieder der Annahme Berechtigung, daß alle Atome aus einer gemeinsamen Urmaterie aufgebaut sein konnten, ohne jedoch zu einer klaren Vorstellung hierüber zu führen, was erst von rein physikalischen Anhaltspunkten aus möglich war.

Nach Lord Kelvin sollten die Atome Wirbelringe im Äther sein, bei denen die Ätherteilchen in rotierender Bewegung um die Mittellinie des Ringes begriffen sind und damit gleich den Rauchringen (siehe z. B. bei Phosphorwasserstoff) Formbeständigkeit besitzen. Die Reibungslosigkeit des Äthers ließ auch die unbegrenzte Dauer der Atomwirbel folgern im Unterschied von den Rauchringen, die wegen der Reibung an der umgebenden Luft allmählich verschwinden.

Tiefer und folgerichtiger konnte Rutherford eindringen, nachdem die Ionenlehre den Nachweis erbracht hatte, daß negativ elektrisch geladene materielle Ionen oder freie elektrische Atome (Elektronen) sich von positiv geladenen Resten lostrennen können.

Das genaue Studium der Bahnen, welche die α -Teilchen radioaktiver Stoffe in Gasen und in festen Körpern nehmen, läßt erkennen, daß jeder α -Strahl nur eine bestimmte Reichweite besitzt und dann plötzlich aufhört, wobei einige dieser Strahlen kurz vor ihrem Ende eine scharfe, plötzliche Umbiegung zeigen (Wilson).

Zur Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung nahm Rutherford an, daß jedes Atom einen äußerst kleinen, elektrisch positiven Kern enthält und daß um dieses Zentrum bis zu dem Abstand des Atomradius negative Elektronen kreisen, die in ihrer Gesamtheit den Kern elektrisch neutralisieren. Wegen der großen Entfernung, die zwischen dem Kern und den Elektronen liegt, können die kleinen positiv geladenen α -Teilchen größtenteils durch das Atom hindurchfliegen, ohne wesentlich aus ihrer Bahn gelenkt zu werden. Stoßen sie aber, was weit seltener vorkommt, gerade auf ein Elektron, so werden sie dort teilweise und bei Wiederholung ganz neutralisiert, wodurch sie in Heliumatome übergehen und ihre strahlungsartige Bewegung verlieren. Damit ist das plötzliche Aufhören der α -Strahlen nach Durchmessung der Reichweite erklärt. Weil die positiven Atomkerne viel kleiner und auch viel weniger zahlreich sind als die negativen Elektronen, wird es noch viel seltener vorkommen, daß ein α -Teilchen auf einen Kern trifft, von dem es dann wegen seiner positiven Ladung unter einem scharfen Winkel abgestoßen wird. Hieraus erklärt sich die nur vereinzelt beobachtete scharfe Umbiegung der α -Strahlen.

Die zunächst ad hoc entworfene Hypothese von Rutherford erlangte die Bedeutung einer umfassenden Theorie, als sich zeigte, daß sie auch die bei den Serienspektren des Wasserstoffs und den Hochfrequenzspektren (Röntgenspektren) auftretenden Gesetzmäßigkeiten einheitlich deuten läßt.

Formel für die Serienspektre, Atommodell nach Bohr.

Man kann die Schwingungszahlen ν der Wasserstoffatomlinien im sichtbaren und ultravioletten Gebiet ausdrücken durch die Balmer-Rydbergsche Formel:

$$\nu = R \left(\frac{1}{2^2} - \frac{1}{m^2} \right),$$

wo R eine Konstante bedeutet ($= 109\,677,69$) und für m der Reihe nach die ganzen Zahlen 3, 4, 5 usw. einzusetzen sind. Ähnliche Beziehungen wurden auch bei anderen Serienspektren aufgefunden.

Auf Grund der Rutherfordschen Hypothese hat Bohr ein Atommodell entworfen, welches die Gesetzmäßigkeit erklärt. Danach bewegen sich die negativen Elektronen in Ellipsen oder Kreisen um den positiven Kern, wie sich im großen die Planeten um die Sonne bewegen, wobei aber nicht die allgemeine Gravitation, sondern die Coulombsche Anziehung von positiver und negativer Elektrizität die Zentripetalkraft liefert. Im allgemeinen muß zwar diese kreisende Bewegung der Elektronen durch die elektromagnetische Wirkung der Umgebung auf ein bewegtes Elektron gehemmt und somit das Fortbestehen eines solchen Mikrosounensystems unmöglich sein. Auf bestimmten, sogenannten „erlaubten“ Bahnen aber bleibt aus zurzeit unerklärten Gründen ¹⁾ die Geschwindigkeit des Elektrons jeweils konstant, wobei sich die für die einzelnen Bahnen charakteristischen Geschwindigkeiten zueinander verhalten wie $1 \cdot \frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{4} \dots$, wenn die Radien der kreisförmig angenommenen Bahnen zunehmen wie $1 : 4 : 9 : 16 : 25 \dots$. Mit der Geschwindigkeit muß nun auch die Bewegungsenergie eines Elektrons durch die betreffende Bahn bestimmt sein, und zwar, wie aus dem Vorigen folgt, ist sie bei den entfernteren Bahnen kleiner als bei den dem Kern näher liegenden.

Kreist nun ein Elektron etwa in der dritten möglichen Bahn, also im Abstand 9 vom Kern und wird es durch einen äußeren Anstoß aus dieser Bahn losgesprengt, so daß es in die zweite Bahn gelangt, so gibt es hierbei ein bestimmtes Energiequantum ab, das als Licht ausgestrahlt wird, und zwar ist die Schwingungszahl ν dieses Lichtes proportional $\frac{1}{2^2} - \frac{1}{3^2}$. Beim Übergang aus dem vierten Kreis in den zweiten wird die Schwingungszahl ν proportional $\frac{1}{2^2} - \frac{1}{4^2}$ usw., wie es die hiermit erklärte Balmer-Rydbergsche Formel verlangt.

Jede Linie im Spektrum entspricht dem Übergang zwischen zwei möglichen Bahnen und damit zwischen zwei möglichen Energiestufen des Atoms.

Natürlich werden auch Elektronen aus der zweiten, dritten, vierten usw. Bahn in die erste Bahn geworfen, dem entspricht die von Lyman im Ultraviolett nachgewiesene Wasserstoffserie, oder es springen Elektronen aus der vierten, fünften usw. in die dritte Bahn, aber die dadurch ausgelösten Strahlen fallen nach ihrer Schwingungszahl in unerforschte Spektralgebiete.

Allgemein besteht zwischen der Energiemenge Q , die beim Sprung eines Elektrons aus einer Bahn in eine entferntere, äußere aufgenommen (Lichtabsorption) oder beim Sprung aus einer äußeren Bahn in eine innere abgegeben wird (Lichtemission) und der Schwingungszahl ν des absorbierten bzw. emittierten Lichtes die einfache Beziehung $Q = h\nu$, worin h die Plancksche Konstante ist.

¹⁾ Ungehinderte, strahlungslose Bahnen sind z. B. auch die der kreisenden Elektronen, welche den bleibenden Para- und Ferromagnetismus erzeugen.

Werden unter der Einwirkung von Licht auf ein Atom an diesem Elektronen in äußere Bahnen verschoben, so steigt somit der Energieinhalt dieses „angeregten“ Atoms, wodurch dasselbe zu chemischen Umsetzungen in erhöhtem Maße befähigt wird. Hierauf beruht die Aktivierung lichtempfindlicher Systeme, wie wir sie bei Salpetersäure, Chlorknallgas, Halogensilber usw. kennengelernt haben. Auch die Assimilation der Kohlensäure in den grünen Pflanzenteilen wird primär durch Verschiebung von Elektronenbahnen im Kohlensäuremolekül durch das absorbierte Licht bewirkt.

Vom Kern der Atome geben Kunde die Hochfrequenzspektren, die man erhält, wenn man die Kathodenstrahlen in der Röntgenröhre auf eine mit den zu untersuchenden Elementen oder Verbindungen bedeckte Antikathode fallen läßt und die davon ausgehenden Röntgenstrahlen nach der Methode von v. Laue, Bragg und Debye spektral zerlegt. Wie in einer Gasflamme oder im Lichtbogen bzw. im Flaschenfunken zeigen so die Elemente ganz bestimmte charakteristische Linien, deren Wellenlängen aber 600- bis 3000 mal kleiner sind als die Wellenlängen des bisher gemessenen äußersten Ultraviolett.

Für ein ausführlicheres Studium dieses Gebietes eignet sich besonders das Buch von A. Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien (Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig 1924).

Moseleys Gesetz und das neue System der Elemente.

Berechnet man die Schwingungszahlen ν der nach dem Habitus der Röntgenspektren einander entsprechenden Linien für die verschiedenen Elemente, so findet man, daß die Quadratwurzeln von ν nach dem Gesetz:

$$\sqrt{\nu} = c(N - a)$$

mit den durch N ausgedrückten ganzen Zahlen 1, 2, 3, 4 ... sich ändern, wobei c und a konstant bleiben.

Die Zahl N fällt nun zusammen mit der Nummer, die dem betreffenden Element im periodischen System der Elemente zukommt, sie ist die Ordnungszahl des Elementes und beträgt z. B. für H 1, für He 2, für Li 3, für Be 4 usw. bis zu U 92.

Trägt man die Ordnungszahlen der Elemente in die Abszisse und die entsprechenden Werte von $10^{-8} \times \sqrt{\nu}$ in die Ordinate ein, so erhält man eine gerade Linie: Die Quadratwurzeln der Schwingungszahlen sind lineare Funktionen der Ordnungszahlen der Elemente.

Dieses Gesetz hat zunächst Bedeutung für die einwandfreie Anordnung der Elemente im System. Wir haben gesehen, daß bei der Aneinanderreihung der Elemente nach den Atomgewichten entgegen dem chemischen und physikalischen Verhalten das Tellur (127,5) hinter das Jod (126,92), der Kobalt (58,97) hinter das Nickel (58,68) und das Argon (39,88) hinter das Kalium (39,10) zu stehen kommen, daß also hier die fortschreitende Ordnung der Elemente gestört ist. Nach den Schwingungszahlen der Röntgenspektren steht Jod hinter dem Tellur,

Nickel hinter dem Kobalt und Kalium hinter dem Argon, wie es die Eigenschaften dieser Elemente fordern.

Die Anordnung auf Grund dieser Spektren ist demnach frei von den Fehlern, die sich einstellen, wenn man die Atomgewichte zugrunde legt. Sie läßt aber auch mit Bestimmtheit erkennen, wie viele und welche Elemente noch unentdeckt sind. Zwischen dem Lanthan und dem Tantal liegt nämlich eine Gruppe der seltenen Erden, deren Eigenschaften einander so ähnlich sind, daß man ihnen keine bestimmten Plätze im alten periodischen System (siehe dort) anweisen kann und deshalb auch keine Lucken zu erkennen vermag. Aus der Ordnungszahl 58 für das auf Lanthan folgende Cer und 73 für Tantal folgt, daß zwischen diese Elemente noch 14 andere gehören. Hiervon sind seit längerer Zeit 12 bekannt und das Element 72, das kürzlich von G. v. Hevesy und D. Coster entdeckt und Hafnium genannt worden ist. Man hatte bis dahin angenommen, daß das Element 72 zu den dreiwertigen seltenen Erden gehöre und die fraglichen Elemente Thulium II oder Celtium an seine Stelle setzen wollen. Dagegen schloß Bohr auf Grund seiner Atommodelle, daß die Gruppe der dreiwertigen Erden mit dem Lutetium abgeschlossen sei und daß das Element 72 als vierwertiges Element das Homologe des Zirkoniums darstellen müsse. Diese Voraussagung hat sich glanzend bestätigt, wie schon beim Hafnium (siehe Zirkonium) dargelegt worden ist. Es fehlt somit noch das Erdelement 61, sowie die beiden Homologen vom Mangan, das Homologe vom Jod und vom Cäsium, wie die folgende Ordnungszahlentabelle von K. Fajans zeigt.

Die Eigenschaften der Elemente sind nach dieser Zusammenstellung periodische Funktionen der Ordnungszahlen und damit, wie sich sogleich zeigen wird, der Kernladung ihrer Atome.

Die Ordnungszahl als Kernladungszahl und das Wesen der chemischen Bindung.

Im Licht der Rutherfordschen Atomtheorie erlangt die Ordnungszahl eine für das Wesen der Materie grundlegende Bedeutung. Berechnet man nämlich aus der Ablenkung, welche die α -Teilchen durch die Ladung des Kernes erfahren, diese letztere, so findet man, daß sie parallel mit den Ordnungszahlen der Elemente zunimmt. Setzt man die positive Kernladung für Wasserstoff $= 1$, so muß sie für Helium 2, für Lithium 3, Beryllium 4, Bor 5, Kohlenstoff 6 usw. betragen, und man darf allgemein die Ordnungszahl N ansehen als die Zahl, welche angibt, wieviel positive Ladungen im Atomkern vereinigt sind.

Um diese positiven Atomkerne kreisen, wie schon erwähnt, die negativen Elektronen in gesetzmäßigen Bahnen, und zwar muß die Zahl der negativen Elektronen gleich sein der Zahl der positiven Kernladungen, damit das Atom nach außen hin elektrisch neutral wird.

Den kleinsten Kern besitzt das Wasserstoffatom, sein Radius beträgt nach Rutherford nur 10^{-16} cm. Um ihn kreist ein Elektron vom

1 H
1,008

Das periodische System der Elemente.

Periode	Reihe	Gruppe VIII		Gruppe I		Gruppe II		Gruppe III		Gruppe IV		Gruppe V		Gruppe VI		Gruppe VII																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
		0		a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b	a	b																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																													
I	1	2 He 4,00		3 Li 6,94		4 Be 9,02		5 B 10,82		6 C 12,00		7 N 14,008		8 O 16,00		9 F 19,00																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
	2	10 Ne 20,2		11 Na 23,00		12 Mg 24,32		13 Al 27,1		14 Si 28,3		15 P 31,04		16 S 32,07		17 Cl 35,46																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
III	3	18 Ar 39,88		19 K 39,10		20 Ca 40,07		21 Sc 46,10		22 Ti 48,1		23 V 51,0		24 Cr 52,0		25 Mn 54,93																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																																														
	4	26 Fe 56,84	27 Co 58,97	28 Ni 58,68	29 Cu 63,57	30 Zn 65,37	31 Ga 69,9	32 Ge 72,5	33 As 74,96	34 Se 79,2	35 Br 79,92	36 Kr 83,92	37 Rb 85,45	38 Sr 87,63	39 Y 88,7	40 Zr 90,6	41 Nb 93,5	42 Mo 96,0	43 —	44 Ru 101,7	45 Rh 102,9	46 Pd 106,7	47 Ag 107,88	48 Cd 112,4	49 In 114,8	50 Sn 118,7	51 Sb 121,8	52 Te 127,5	53 J 126,92	54 X 130,2	55 Cs 132,81	56 Ba 137,37	57 La 139,0	58 Ce 140,25	59 Pr 140,9	60 Nd 144,3	61 —	62 Sm 150,4	63 Eu 152,0	64 Gd 157,3	65 Tb 169,2	66 Dy 162,5	67 Ho 167,7	68 Er 167,4	69 Tu 173,5	70 Yb 175,0	71 Lu 175,0	72 Hf 178 ?	73 Ta 181,5	74 W 184,0	75 —	76 Os 190,9	77 Ir 193,1	78 Pt 195,2	79 Au 197,2	80 Hg 200,6	81 Tl 204,4	82 Pb 207,2	83 Bi 209,0	84 Po (210,0)	85 —	86 Em (222,0)	87 —	88 Ra 226,0	89 Ac (227)	90 Th 232,16	91 Pa (230)	92 U 238,2	93 —	94 Pu 244,0	95 —	96 Cm 247,0	97 —	98 Cf 251,0	99 —	100 —	101 —	102 —	103 —	104 —	105 —	106 —	107 —	108 —	109 —	110 —	111 —	112 —	113 —	114 —	115 —	116 —	117 —	118 —	119 —	120 —	121 —	122 —	123 —	124 —	125 —	126 —	127 —	128 —	129 —	130 —	131 —	132 —	133 —	134 —	135 —	136 —	137 —	138 —	139 —	140 —	141 —	142 —	143 —	144 —	145 —	146 —	147 —	148 —	149 —	150 —	151 —	152 —	153 —	154 —	155 —	156 —	157 —	158 —	159 —	160 —	161 —	162 —	163 —	164 —	165 —	166 —	167 —	168 —	169 —	170 —	171 —	172 —	173 —	174 —	175 —	176 —	177 —	178 —	179 —	180 —	181 —	182 —	183 —	184 —	185 —	186 —	187 —	188 —	189 —	190 —	191 —	192 —	193 —	194 —	195 —	196 —	197 —	198 —	199 —	200 —	201 —	202 —	203 —	204 —	205 —	206 —	207 —	208 —	209 —	210 —	211 —	212 —	213 —	214 —	215 —	216 —	217 —	218 —	219 —	220 —	221 —	222 —	223 —	224 —	225 —	226 —	227 —	228 —	229 —	230 —	231 —	232 —	233 —	234 —	235 —	236 —	237 —	238 —	239 —	240 —	241 —	242 —	243 —	244 —	245 —	246 —	247 —	248 —	249 —	250 —	251 —	252 —	253 —	254 —	255 —	256 —	257 —	258 —	259 —	260 —	261 —	262 —	263 —	264 —	265 —	266 —	267 —	268 —	269 —	270 —	271 —	272 —	273 —	274 —	275 —	276 —	277 —	278 —	279 —	280 —	281 —	282 —	283 —	284 —	285 —	286 —	287 —	288 —	289 —	290 —	291 —	292 —	293 —	294 —	295 —	296 —	297 —	298 —	299 —	300 —	301 —	302 —	303 —	304 —	305 —	306 —	307 —	308 —	309 —	310 —	311 —	312 —	313 —	314 —	315 —	316 —	317 —	318 —	319 —	320 —	321 —	322 —	323 —	324 —	325 —	326 —	327 —	328 —	329 —	330 —	331 —	332 —	333 —	334 —	335 —	336 —	337 —	338 —	339 —	340 —	341 —	342 —	343 —	344 —	345 —	346 —	347 —	348 —	349 —	350 —	351 —	352 —	353 —	354 —	355 —	356 —	357 —	358 —	359 —	360 —	361 —	362 —	363 —	364 —	365 —	366 —	367 —	368 —	369 —	370 —	371 —	372 —	373 —	374 —	375 —	376 —	377 —	378 —	379 —	380 —	381 —	382 —	383 —	384 —	385 —	386 —	387 —	388 —	389 —	390 —	391 —	392 —	393 —	394 —	395 —	396 —	397 —	398 —	399 —	400 —	401 —	402 —	403 —	404 —	405 —	406 —	407 —	408 —	409 —	410 —	411 —	412 —	413 —	414 —	415 —	416 —	417 —	418 —	419 —	420 —	421 —	422 —	423 —	424 —	425 —	426 —	427 —	428 —	429 —	430 —	431 —	432 —	433 —	434 —	435 —	436 —	437 —	438 —	439 —	440 —	441 —	442 —	443 —	444 —	445 —	446 —	447 —	448 —	449 —	450 —	451 —	452 —	453 —	454 —	455 —	456 —	457 —	458 —	459 —	460 —	461 —	462 —	463 —	464 —	465 —	466 —	467 —	468 —	469 —	470 —	471 —	472 —	473 —	474 —	475 —	476 —	477 —	478 —	479 —	480 —	481 —	482 —	483 —	484 —	485 —	486 —	487 —	488 —	489 —	490 —	491 —	492 —	493 —	494 —	495 —	496 —	497 —	498 —	499 —	500 —	501 —	502 —	503 —	504 —	505 —	506 —	507 —	508 —	509 —	510 —	511 —	512 —	513 —	514 —	515 —	516 —	517 —	518 —	519 —	520 —	521 —	522 —	523 —	524 —	525 —	526 —	527 —	528 —	529 —	530 —	531 —	532 —	533 —	534 —	535 —	536 —	537 —	538 —	539 —	540 —	541 —	542 —	543 —	544 —	545 —	546 —	547 —	548 —	549 —	550 —	551 —	552 —	553 —	554 —	555 —	556 —	557 —	558 —	559 —	560 —	561 —	562 —	563 —	564 —	565 —	566 —	567 —	568 —	569 —	570 —	571 —	572 —	573 —	574 —	575 —	576 —	577 —	578 —	579 —	580 —	581 —	582 —	583 —	584 —	585 —	586 —	587 —	588 —	589 —	590 —	591 —	592 —	593 —	594 —	595 —	596 —	597 —	598 —	599 —	600 —	601 —	602 —	603 —	604 —	605 —	606 —	607 —	608 —	609 —	610 —	611 —	612 —	613 —	614 —	615 —	616 —	617 —	618 —	619 —	620 —	621 —	622 —	623 —	624 —	625 —	626 —	627 —	628 —	629 —	630 —	631 —	632 —	633 —	634 —	635 —	636 —	637 —	638 —	639 —	640 —	641 —	642 —	643 —	644 —	645 —	646 —	647 —	648 —	649 —	650 —	651 —	652 —	653 —	654 —	655 —	656 —	657 —	658 —	659 —	660 —	661 —	662 —	663 —	664 —	665 —	666 —	667 —	668 —	669 —	670 —	671 —	672 —	673 —	674 —	675 —	676 —	677 —	678 —	679 —	680 —	681 —	682 —	683 —	684 —	685 —	686 —	687 —	688 —	689 —	690 —	691 —	692 —	693 —	694 —	695 —	696 —	697 —	698 —	699 —	700 —	701 —	702 —	703 —	704 —	705 —	706 —	707 —	708 —	709 —	710 —	711 —	712 —	713 —	714 —	715 —	716 —	717 —	718 —	719 —	720 —	721 —	722 —	723 —	724 —	725 —	726 —	727 —	728 —	729 —	730 —	731 —	732 —	733 —	734 —	735 —	736 —	737 —	738 —	739 —	740 —	741 —	742 —	743 —	744 —	745 —	746 —	747 —	748 —	749 —	750 —	751 —	752 —	753 —	754 —	755 —	756 —	757 —	758 —	759 —	760 —	761 —	762 —	763 —	764 —	765 —	766 —	767 —	768 —	769 —	770 —	771 —	772 —	773 —	774 —	775 —	776 —	777 —	778 —	779 —	780 —	781 —	782 —	783 —	784 —	785 —	786 —	787 —	788 —	789 —	790 —	791 —	792 —	793 —	794 —	795 —	796 —	797 —	798 —	799 —	800 —	801 —	802 —	803 —	804 —	805 —	806 —	807 —	808 —	809 —	810 —	811 —	812 —	813 —	814 —	815 —	816 —	817 —	818 —	819 —	820 —	821 —	822 —	823 —	824 —	825 —	826 —	827 —	828 —	829 —	830 —	831 —	832 —	833 —	834 —	835 —	836 —	837 —	838 —	839 —	840 —	841 —	842 —	843 —	844 —	845 —	846 —	847 —	848 —	849 —	850 —	851 —	852 —	853 —	854 —	855 —	856 —	857 —	858 —	859 —	860 —	861 —	862 —	863 —	864 —	865 —	866 —	867 —	868 —	869 —	870 —	871 —	872 —	873 —	874 —	875 —	876 —	877 —	878 —	879 —	880 —	881 —	882 —	883 —	884 —	885 —	886 —	887 —	888 —	889 —	890 —	891 —	892 —	893 —	894 —	895 —	896 —	897 —	898 —	899 —	900 —	901 —	902 —	903 —	904 —	905 —	906 —	907 —	908 —	909 —	910 —	911 —	912 —	913 —	914 —	915 —	916 —	917 —	918 —	919 —	920 —	921 —	922 —	923 —	924 —	925 —	926 —	927 —	928 —	929 —	930 —	931 —	932 —	933 —	934 —	935 —	936 —	937 —	938 —	939 —	940 —	941 —	942 —	943 —	944 —	945 —	946 —	947 —	948 —	949 —	950 —	951 —	952 —	953 —	954 —	955 —	956 —	957 —	958 —	959 —	960 —	961 —	962 —	963 —	964 —	965 —	966 —	967 —	968 —	969 —	970 —	971 —	972 —	973 —	974 —	975 —	976 —	977 —	978 —	979 —	980 —	981 —	982 —	983 —	984 —	985 —	986 —	987 —	988 —	989 —	990 —	991 —	992 —	993 —	994 —	995 —	996 —	997 —	998 —	999 —	1000 —	1001 —	1002 —	1003 —	1004 —	1005 —	1006 —	1007 —	1008 —	1009 —	1010 —	1011 —	1012 —	1013 —	1014 —	1015 —	1016 —	1017 —	1018 —	1019 —	1020 —	1021 —	1022 —	1023 —	1024 —	1025 —	1026 —	1027 —	1028 —	1029 —	1030 —	1031 —	1032 —	1033 —	1034 —	1035 —	1036 —	1037 —	1038 —	1039 —	1040 —	1041 —	1042 —	1043 —	1044 —	1045 —	1046 —	1047 —	1048 —	1049 —	1050 —	1051 —	1052 —	1053 —	1054 —	1055 —	1056 —	1057 —	1058 —	1059 —	1060 —	1061 —	1062 —	1063 —	1064 —	1065 —	1066 —	1067 —	1068 —	1069 —	1070 —	1071 —	1072 —	1073 —	1074 —	1075 —	1076 —	1077 —	1078 —	1079 —	1080 —	1081 —	1082 —	1083 —	1084 —	1085 —	1086 —	1087 —	1088 —	1089 —	1090 —	1091 —	1092 —	1093 —	1094 —	1095 —	1096 —	1097 —	1098 —	1099 —	1100 —	1101 —	1102 —	1103 —	1104 —	1105 —	1106 —	1107 —	1108 —	1109 —	1110 —	1111 —	1112 —	1113 —	1114 —	1115 —	1116 —	1117 —	1118 —	1119 —	1120 —	1121 —	1122 —	1123 —	1124 —	1125 —	1126 —	1127 —	1128 —	1129 —	1130 —	1131 —	1132 —	1133 —	1134 —	1135 —	1136 —	1137 —	1138 —	1139 —	1140 —	1141 —	1142 —	1143 —	1144 —	1145 —	1146 —	1147 —	1148 —	1149 —	1150 —	1151 —	1152 —	1153 —	1154 —	1155 —	1156 —	1157 —	1158 —	1159 —	1160 —	1161 —	1162 —	1163 —	1164 —	1165 —	1166 —	1167 —	1168 —	1169 —	1170 —	1171 —	1172 —	1173 —	1174 —	1175 —	1176 —	1177 —	1178 —	1179 —	1180 —	1181 —	1182 —	1183 —	1184 —	1185 —	1186 —	1187 —	1188 —	1189 —	1190 —	1191 —	1192 —	1193 —	1194 —	1195 —	1196 —	1197 —	1198 —	1199 —	1200 —	1201 —	1202 —	1203 —	1204 —	1205 —	1206 —	1207 —	1208 —	1209 —	1210 —	1211 —	1212 —	1213 —	1214 —	1215 —	1216 —	1217 —	1218 —	1219 —	1220 —	1221 —	1222 —	1223 —	1224 —	1225 —	1226 —	1227 —	1228 —	1229 —	1230 —	1231 —	1232 —	1233 —	1234 —	1235 —	1236 —	1237 —	1238 —	1239 —	1240 —	1241 —	1242 —	1243 —	1244 —	1245 —	1246 —	1247 —	1248 —	1249 —	1250 —	1251 —	1252 —	1253 —	1254 —

Neben den Bezeichnungen der Elemente sind die Ordnungszahlen, darunter die Atomgewichte angegeben. — Zwischen Uran (92) und Thallium (81) weist fast jede Stelle des Systems mehrere, meistens radioaktive Elemente auf. In die obige Tabelle wurde das Symbol und Atomgewicht nur des leichtesten bzw. verbreitetsten Gliedes jeder Plejade eingesetzt. — Die eingeklammerten Atomgewichte von Po und Em sind rechnerisch ermittelt, die von Ac und Pa sind hypothetisch.

Radius 10^{-13} in einer Entfernung von $0,55 \cdot 10^{-8}$ cm, wenn das Elektron auf dem innersten ersten Ring läuft (siehe weiter vorn beim Bohrschen Modell), und zwar so schnell, daß dieser Kreis $6,2 \times 10^{15}$ mal in einer Sekunde durchlaufen wird. Bei elektrischen Entladungen wird dieses Elektron abgespalten, und es bleibt nur der positive Kern als Wasserstoffion zurück. Dieses ist identisch mit dem Atom der positiven Elektrizität.

Außer der hier angegebenen Bahn kann das Elektron des Wasserstoffatoms noch neun andere kreisförmige und elliptische Kurven um den Kern durchlaufen, die aus der Zahl und Lage der Emissionslinien bestimmbar sind.

Im neutralen Heliumatom werden die zwei positiven Kernladungen von zwei Elektronen in angenäherten Kreisbahnen umlaufen, deren Ebenen einen Winkel von 120° miteinander bilden, siehe Fig. 109. Dieses Heliummodell ist durch große Symmetrie ausgezeichnet, worauf sich die chemische Inaktivität zurückführen läßt, die Abtrennungsarbeit für ein Elektron ist viel größer als beim Wasserstoffatom.

Weit schwieriger wird die Berechnung der Bahnen beim Lithium mit drei positiven Kernladungen und drei umlaufenden Elektronen und bei den höheren Elementen wächst die Unsicherheit derart, daß über die Bahnelemente der Elektronen sich kaum Bestimmtes aussagen läßt.

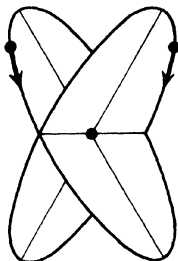
Ebenso wie die Erforschung der Moleküle langer Arbeit bedurfte, um zu den heute feststehenden Strukturformeln zu gelangen, wird die eben erst in Angriff genommene Chemie der Atome eingehende, langwierige und äußerst subtile Untersuchungen erfordern, ehe im einzelnen Klarheit geschafft sein wird.

Als sicher ergibt sich aber schon heute als Folgerung aus den Größen der Ladungen und Entfernungen, daß die auf inneren Bahnen laufenden Elektronen viel fester gebunden sein müssen als die äußeren, und daß nur diese letzteren sich chemisch betätigen können, wenn zwei Atome einander genügend nahe kommen.

Die alsdann ausgelosten chemischen Bindungskräfte werden von den Elektronen der äußersten Sphäre der sich verbindenden Atome hervorgebracht.

Bei der Verbindung polar entgegengesetzter Atome treten Elektronen von dem elektropositiven Atom (z. B. Metallatom) zu den elektronegativen (z. B. Halogenatomen) über und bilden mit den äußeren Elektronen der letzteren ein System mit negativer Ladung. Diese bindet dann elektrostatisch den positiv geladenen Atomrest des Metalles (siehe im dritten Teil dieses Buches unter Metalle und weiter unten).

Fig. 109



Modell eines Heliumatoms nach Bohr

Die gleichzeitigen Lagen der beiden Elektronen sind für einen Zeitpunkt durch Punkte, ihre Bewegungsrichtungen durch Pfeile bezeichnet.

Die Wertigkeit eines elektropositiven Atoms ist danach gleich der Zahl der von diesem aus der äußersten Sphäre abgegebenen Elektronen, und die Wertigkeit eines elektronegativen Atoms ist gleich der Zahl der von diesem in seine äußerste Sphäre aufgenommenen Elektronen.

Kossels Theorie. Hieraus ergibt sich nun ein sehr einfacher Zusammenhang zwischen der Wertigkeit eines Elementes und seiner Stellung im periodischen System.

Betrachtet man in der obigen Tabelle die nach den Ordnungszahlen gereihten Elemente, z. B. vom Natrium an, so steigt die maximale Wertigkeit gegen Sauerstoff für jede Einheit der Ordnungszahl um Eins: Na 1-wertig, Mg 2-wertig ... Cl 7-wertig (siehe Überchlorsäure). Im Sinne obiger Auffassung der Wertigkeit hat man demnach anzunehmen, daß Natrium 1 Elektron in der äußersten, chemisch wirksamen Sphäre enthält, Magnesium 2 Elektronen ... Chlor 7 Elektronen, die an Sauerstoffatome abgegeben werden können.

Geht man weiter zum Argon, so fällt diese Wertigkeit plötzlich auf Null, um dann beim Kalium = 1, beim Calcium = 2 usw. wieder anzusteigen. Da auch weiterhin auf ein 7-wertiges Element der 7. Gruppe ein nullwertiges Element der nullten Gruppe folgt und innerhalb jeder Gruppe die Wertigkeit von Element zu Element und demgemäß die Zahl der äußersten Elektronen um Eins wächst, darf man schließen, daß die chemisch unwirksamen Elemente Ne, Ar, Kr, X eine äußere, aus 8 Elektronen bestehende Hülle besitzen, auf der sich bei den folgenden Elementen schrittweise eine weiter außen gelegene, neue Elektronenhülle aufbaut, bis wiederum 8 Elektronen eine geschlossene Hülle bilden, die über der vorhergehenden liegt. Die fertige, aus 8 Elektronen bestehende Hülle ist so beständig, daß sie weder Elektronen abgeben noch solche mehr in sich aufnehmen kann.

Ein solches, ein Minimum an freier Energie zeigendes Achtersystem von Elektronen in äußerster Sphäre wird auch bei der gegenseitigen Bindung chemisch aktiver Atome angestrebt, und aus diesem Streben nach stabilster Anordnung entspringt die Kraft, welche die Elektronen von einem Element in den Bereich eines anderen Elementes treibt. Wenn sonach z. B. das Natriumatom (mit 1 Elektron in äußerster Sphäre) zusammentrifft mit dem Chloratom, das 7 Elektronen außen enthält, so wird aus $1 + 7$ Elektronen das stabile Achtersystem aufgebaut, wodurch das Chlor dem im System nächstfolgenden Argon und das Natrium dem im System vorausgehenden Neon ähnlich wird. Weil aber das Natrium eine positive Kernladung zu viel und das Chlor eine positive Kernladung zu wenig hat im Vergleich mit Neon bzw. Argon, so ist das Natrium mit seinem äußeren Achtersystem positiv, das Chlor auf seinem Achtersystem negativ geladen, und daraus ergibt sich eine dem Coulombschen Gesetz gehorchende elektrostatische Anziehung, die den Zusammenhalt der Atome im Molekül oder Kristallgitter bedingt. Dieser Zusammenhalt wird in einem Medium von hoher Dielektrizitätskonstante wie Wasser ($D = 80$) so stark geschwächt, daß die Wärmebewegung der Moleküle die Trennung in Na^+ und Cl' , d. h. die Ionenspaltung bewirken kann.

Wenn das Magnesium mit dem Chlor zusammentrifft, so gibt ein Magnesiumatom 2 Elektronen ab und wird dadurch zum doppelt positiv geladenen Neonanalogon, während die 2 abgegebenen Elektronen mit den je 7 Elektronen zweier Chloratome um diese herum zwei Achtersysteme ausbilden, so daß 2 einfach negativ geladene Argonanaloge zustande kommen, die an das doppelt positiv geladene Magnesium elektrostatisch gebunden werden.

Diese besonders von W. Kossel verwertete Hypothese erklärt zunächst den im Vergleich mit den freien Elementen auffallend indifferenten Charakter

der Salzionen; denn in der Lösung von NaCl ist das Natriumion nach Abgabe seines äußeren Elektrons mit einer dem vorausgehenden Neon entsprechenden Achterhülle von Elektronen umgeben und so stabilisiert; desgleichen besteht das Chlorion nach außen hin aus einer dem Argon entsprechenden Achterhülle von Elektronen und ist dadurch gegen die Umgebung abgeschlossen. Zum Unterschied vom Neon bzw. Argon hat aber das Natriumion eine vom Kern ausgehende, positive bzw. das Chlorion eine von der Hülle ausgehende, negative Ladung, durch die ihr Charakter bedingt wird.

Mit dem Bestreben zur Bildung des stabilen Achtersystems hängt auch die schon beim periodischen System besprochene Gesetzmäßigkeit zusammen, daß alle Elemente, die 1 bis 4 Stellen vor einem Edelgas stehen, gasförmige Hydride bilden, indem ihre schon mindestens 4 Elektronen zählende äußere Hülle sich mit den Elektronen aus den Wasserstoffatomen zum Achtersystem ergänzt und so edelgasartige Gebilde erzeugt werden, deren Flüchtigkeit durch die daran gehefteten Wasserstoffkerne nicht erheblich vermindert wird.

Bei den Elementen der 1. und 2. Gruppe des Systems ist die nur aus 1 bzw. 2 Elektronen bestehende Hülle noch so wenig stabil, daß diese Elektronen leicht abgegeben werden (siehe weiter oben bei Na und Mg), und zwar sogar an Wasserstoffatome, wodurch Hydride entstehen, die salzartiger und darum schwer flüchtiger Natur sind mit positivem Metallion und negativen Wasserstoffionen (siehe bei Lithiumhydrid).

Auch die auffällige Gesetzmäßigkeit von der gleich acht betragenden Summe maximaler elektropositiver und elektronegativer Wertigkeit erklärt sich ohne weiteres aus vorstehender Hypothese.

Wenn z. B. der Phosphor dem Wasserstoff gegenüber 3wertig auftritt (siehe PH_3), so heißt das, er nimmt von 3 H-Atomen ihre 3 Elektronen auf, um daraus mit seinen 5 äußeren Elektronen das bestandige Achtersystem aufzubauen. Wenn er sich dem Sauerstoff oder dem Chlor gegenüber 5wertig betätigt (siehe P_2O_5 und PCl_5), so gibt er seine 5 äußeren Elektronen an diese Atome ab, die dann ihrerseits ihre Achtersysteme ausbilden.

Entsprechendes gilt vom Stickstoff (siehe NH_3 und N_2O_5) sowie von Arsen und Antimon, oder vom Schwefel (siehe SH_2 und SO_2), desgleichen von Selen und Tellur, oder vom Chlor (siehe ClH und Cl_2O_7), desgleichen von Brom und Jod usw.

Allgemeiner ausgedrückt, ist die gegen Sauerstoff betätigte maximale Wertigkeit VO gleich der Zahl der vorhandenen äußeren, an Sauerstoff abgebbaren Elektronen und die gegen Wasserstoff betätigte maximale Wertigkeit VH gleich der Zahl der zur Ergänzung auf 8 noch erforderlichen, von außen (aus Wasserstoffatomen) noch zu entnehmenden Elektronen. Es muß deshalb $VH = 8 - VO$ und mithin $VH + VO = 8$ sein. Wenn aber der Wasserstoff nicht sein Elektron abgibt, sondern ein solches aufnimmt und mithin als elektronegativer Bestandteil auftritt, wie bei den Hydriden der Alkali- und Erdalkalimetalle, dann kann die obige Regel nicht gelten.

In den soeben betrachteten Verbindungen hat jedes Atom seine eigene in sich abgeschlossene Elektronenkonfiguration, so daß nach Überwindung der beiderseitigen elektrostatischen Anziehung die elektrisch geladenen Atome in selbständige, freie Ionen übergehen können. Hierdurch sind die heteropolaren Verbindungen gekennzeichnet.

Es ist aber vorauszusetzen, daß die Elektronenanordnung eines Atoms bzw. Molekuls im elektrischen Feld des anderen auch nur eine Deformation erleiden kann in der Art, daß durch Verschiebung von Elektronen aus ihren mittleren Lagen zwei oder mehr Elektronen ein beiden Atomen gemeinsames System bilden, mittels dessen die Atome aneinandergebunden werden. Dies nennt man eine homöopolare Bindung, wie sie in den aus gleichen Atomen aufgebauten Molekülen, z. B. H_2 , N_2 , O_2 , Cl_2 , P_4 , S_8 , und insbesondere in den Kohlenstoffverbindungen der organischen Chemie anzunehmen ist.

Für diese Bindungsart hat W. Nernst einen guten Vergleich angestellt. So wie ein schneller Schäferhund, der eine Schafherde umkreist, sie zusammenzuhalten vermag, obgleich die Schafe das natürliche Bestreben haben, sich voneinander zu entfernen, so vermag ein überaus schnell kreisendes negatives Elektron die schweren Atomkerne in chemischer Bindung zu erhalten, obwohl sie durch ihre elektrostatische Abstoßung und bei endlichen Temperaturen schon durch die Wärmebewegung sich voneinander zu entfernen bestrebt sind.

Mit besonderem Erfolg hat W. Kossel die elektrostatische Auffassung der Valenz herangezogen, um den sauren bzw. alkalischen Charakter der Hydride und Hydroxyde sowie die Fähigkeit der Schwermetallatome zur Komplexbildung zu erklären.

Dabei nimmt Kossel an, daß das Coulombsche Gesetz noch bis zu den kleinen Dimensionen innerhalb des Atomdurchmessers gilt, und daß ein Elektron nicht der Träger einer einzelnen, unteilbaren „Kraftlinie“ sei, die eine ausschließliche Bindung zweier Atome etwa im Sinne des alten Valenzstriches bewirkt. Vielmehr kommt zwischen den negativ elektrischen Elektronen und den positiv elektrischen Ladungen der Atomkerne ein elektrostatisches Feld zustande, in welchem jede Ladung auf jede andere einwirkt.

Nach der Elektrostatik ist die Arbeit, die erforderlich ist, um zwei Ladungen e_1 und e_2 , die in einem Abstand R voneinander stehen, bis ins Unendliche voneinander zu entfernen, d. h. die Lostrennung zu bewirken, gegeben durch $A = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{R}$, wo D die Dielektrizitätskonstante der Umgebung ist. R ist gleich dem Abstand der Atommittelpunkte $= r_1 + r_2$, wo r_1 und r_2 die Atomradien bedeuten. Es folgt demnach: $A = \frac{1}{D} \cdot \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1 + r_2}$ (über die Bedeutung von D siehe unter Wasser). Es wächst also die Trennungsarbeit mit der Häufung der Ladungen auf den Atomen, und sie nimmt ab mit zunehmenden Atomradien und dem hiervon abhängigen Atomvolumen.

Vergleichen wir nun die einfachsten Wasserstoffverbindungen 1) FH, ClH, BrH, JH, so muß (im selben Lösungsmittel z. B. Wasser) mit zunehmendem Atomvolumen der Zerfall in $F' + H^+$, $Cl' + H^+$ usw. zunehmen, weil die Trennungsarbeit abnimmt oder, weil der Dissoziationsgrad die Säurestärke bedingt, muß diese im Sinne der gegebenen Reihe wachsen, für BrH und JH aber gleich sein, weil die Atomvolumina von Br und J sehr nahe beieinanderliegen. In der Tat stimmt diese Folgerung mit der experimentellen Bestimmung des Dissoziationsgrades überein.

Entsprechendes gilt für die Reihe 2) OH_2 , SH_2 , SeH_2 , TeH_2 und für 3) NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 . Auch hier wächst die Säurestärke mit dem Atomvolumen; doch müssen die Glieder der Reihe 2) schwächere Säuren sein als die der Reihe 1), und die von 3) noch schwächer sein als die von 2), weil die elektrischen Ladungen der den Wasserstoff bindenden Atome von 1) nach 3) wachsen, z. B. F' , O' , N''' (siehe obige Formel).

In den Hydroxyden $M(OH)_n$ kann die Dissoziation in zweierlei Weise erfolgen. Es können die OH-Gruppen zusammenbleiben und als OH' -Ionen austreten, während M entsprechend $+$ geladen wird; dieser Vorgang ist für die Alkalien charakteristisch. Es kann aber auch unter Spaltung der OH-Gruppen der Sauerstoff an M gebunden bleiben und der Wasserstoff als H^+ austreten; dieser Vorgang charakterisiert die Sauerstoffsäuren.

Welcher von beiden Vorgängen eintritt, das wird, wie vorhin, von der Zahl der elektrischen Ladungen und von den Größen der Atomvolumina abhängen. Weil nun die Dimensionen des Wasserstoffions sehr klein sind gegen die aller übrigen Atome, wird nach obiger Formel der Wasserstoff an den Sauerstoff weit fester gebunden sein als andere einwertige, positive Atome.

Demnach können die Alkalihydroxyde MeOH nur im Sinne von $\text{Me}^+ + \text{OH}'$ dissoziieren. Geht man aber in derselben Horizontalreihe des periodischen Systems weiter, z. B. $\text{NaOH} | \text{Mg}(\text{OH})_2 | \text{Al}(\text{OH})_3 | \text{Si}(\text{OH})_4 | \text{PO}(\text{OH})_3 | \text{SO}_2(\text{OH})_2 | \text{ClO}_3\text{OH}$, so steigt die Ladung von 1 für Na bis zu 7 für Cl, und mit ihr wächst die Bindungsfestigkeit des betreffenden Atoms an den Sauerstoff. Zudem nimmt das Atomvolumen vom Na zum Mg- und weiter zum Al stark ab und steigt dann bis zum S nur langsam wieder an. Nach obiger Formel $A = \frac{1}{D} \frac{e_1 e_2}{r_1 + r_2}$ (die bei mehrwertigen Atomen zu einer Summe analoger Ausdrücke erweitert werden muß) steigt (entsprechend den Tatsachen) die Lostrennungsarbeit des Sauerstoffs vom positiven Atom im Sinne obiger Reihe, und demgemäß sinkt die Alkalität oder die basische Natur vom NaOH zum $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und zum $\text{Al}(\text{OH})_3$, weil die Abspaltung von OH' abnimmt.

Beim $\text{Al}(\text{OH})_3$ halten sich die Bindungsfestigkeit zwischen Al und O einerseits, H und O andererseits ungefähr die Waage, es kann sowohl Alkalispaltung: $\text{Al}^{+++} + 3\text{OH}'$ als auch Saurespaltung $(\text{AlO}_3\text{H}_2)' + \text{H}^+$ eintreten. Das Aluminiumhydroxyd hat, wie bekannt ist, amphoteren Charakter.

Beim $\text{Si}(\text{OH})_4$ und zunehmend bei den folgenden Gliedern bis ClO_4H bewirkt die Haufung der positiven Ladungen auf dem Zentralatom eine zunehmend festere Bindung des Sauerstoffs an das positive Atom, so daß der Wasserstoff nur noch als H^+ austreten kann. Diese Hydroxyde sind demnach Säuren.

Auch für die Bildung von Additionsprodukten des H_2O oder NH_3 an Verbindungen mit positivem Kern oder an positive Ionen ist die mehrfach negative Ladung des Sauerstoffs bzw. des Stickstoffs ausschlaggebend, indem sich diese um so fester an den fremden Kern binden werden, je mehr positive Ladungen dieser trägt und je kleiner sein Atomvolumen ist. Darum neigen die 3- und 4wertigen Metallatome mit kleinem Atomvolumen, wie Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt (siehe die Tabelle der Atomvolumina), ganz besonders zur Bildung von komplexen Hydraten und Amminen. Hierbei ist das NH_3 dem H_2O überlegen, weil der Stickstoff 3 und der Sauerstoff nur 2 negative Ladungen trägt.

Gleich der Wertigkeit und Bindungsfähigkeit sind alle periodisch wiederkehrenden chemischen und physikalischen Eigenschaften der Elemente auf die Wirkung der äußersten Elektronen zurückzuführen, und auch die durch hohe Temperaturen oder chemische Reaktionen bewirkten Lichtausstrahlungen sowie umgekehrt die farbgebenden Lichtabsorptionen beruhen nur auf dem äußersten und vielleicht teilweise auch dem nächst inneren Ring. In die tieferen Schichten des Atoms, zumal in den Kern, dringen solche Eingriffe nicht, sie verändern vorübergehend die Oberfläche, und diese regeneriert sich, vom Kern aus dirigiert, stets wieder, so daß eine Elementverwandlung durch Hitze, Lichtbestrahlung oder chemische Einwirkungen nicht möglich ist.

Dagegen dringen in den Kern oder wenigstens in die innersten Elektronenkreise die Kathodenstrahlen, und dort lösen sie das Hochfrequenzspektrum der Röntgenstrahlen aus, dessen nicht periodische Art aus dem Moseleyschen Gesetz (der mit der Ordnungszahl stetig wachsenden Quadratwurzel aus der Schwingungszahl) folgt.

Auch die radioaktiven Vorgänge, der Elementzerfall vom Uran zum Blei, vom Thorium zum Blei usw. spielen sich im innersten Teil des Atoms ab, und zwar, wie beim Radium erörtert wurde, mit Energie-

wandlungen, die millionenmal größer sind als die von chemischen Vorgängen herrührenden. Die von dort ausgeschleuderten α -Teilchen (Heliumkerne) erlangen deshalb eine Wucht, die hinreicht, um sie wenigstens teilweise bis zum Kern anderer Atome vordringen zu lassen (siehe vorn die Versuche von Wilson):

Atomgewichte, Nullpunktsenergie, Isotopen.

Aus den Mängeln des periodischen Systems (siehe dort) folgt, daß die Atomgewichte keine absoluten Fundamentalgrößen sein können, sondern von sekundären Umständen entstellt sind. An Hand der Rutherfordschen Theorie erklärt sich dies wie folgt:

Für das Gewicht eines Atoms kommt in erster Linie nur der positive Kern zur Geltung, denn die Masse eines Elektrons beträgt im allgemeinen nur $\frac{1}{1836}$ von der eines Wasserstoffatoms mit einer positiven Kernladung. Die Atomgewichte der Elemente setzen sich deshalb aus den Kernen zusammen, kaum merklich erhöht um die Gewichte der das Atom mit aufbauenden Elektronen, so daß die Atomgewichte proportional der Anzahl positiver Ladungen, als deren Einheit der Wasserstoffkern H^+ gilt, wachsen müssen, was auch ungefähr zutrifft, wie die Proutsche Hypothese es verlangt: Die Atomgewichte sind in erster Annäherung einfache Vielfache vom Wasserstoffatomgewicht.

Die von Stas und vielen neueren Analytikern gefundenen Abweichungen zwingen aber zu einer Korrektur, und diese ergibt sich zunächst aus der neueren Elektronenforschung, wonach die Masse des Elektrons eine wechselnde ist, denn sie beruht auf der elektromagnetischen Wechselwirkung zwischen dem bewegten Elektron und der Umgebung. Nähert sich die Geschwindigkeit eines Elektrons der Lichtgeschwindigkeit, dann wird seine Masse eine viel größere als sonst, und wenn wir annehmen, daß in den Atomen sehr schnell bewegte Elektronen vorkommen, dann werden solche Atomgewichte auch merklich von den Elektronenmassen beeinflusst.

Nach der Relativitätstheorie von Einstein besitzt jede Energie, gleichgültig in welcher Form sie sich befindet, Masse, und es ist diese $m = \text{Energie}/\text{Quadrat der Lichtgeschwindigkeit}$. Demnach sind die Atomgewichte außer von der Anzahl der Kernladungen auch von der Bewegungsenergie der Elementelektronen abhängig.

Die Bewegungsenergie der Elektronen zusammen mit der elektrostatischen potentiellen Energie zwischen den positiven und negativen Ladungen in den Atomen gibt ein ungeheueres Energiequantum, das auch beim absoluten Nullpunkt (-273°) erhalten bleibt. Diese Nullpunktsenergie beträgt nach dem obigen Satz für jedes Gramm einer beliebigen Substanz 10^{13} m.kg. Ihr äquivalent ist die schwere und die träge Masse der Materie; sie ist auch die Quelle für die Energieäußerung der radioaktiven Umsetzungen. Sie steigt nicht genau parallel mit der Anzahl von Wasserstoffkernen in den Atomen, weil diese unter Austritt gewaltiger Energiemengen sich zu den Kernen der schwereren

Atome verdichten. Dieser Packeffekt zeigt sich schon beim Helium, dessen Atom aus vier Wasserstoffatomen entstanden ist und demgemäß eine Masse von $4 \times 1,008 = 4,032$ besitzen sollte. Da aber die Masse des Heliumatoms nur 4,00 beträgt, ist mit der Aggregation der vier Wasserstoffatome ein Massenverlust von 0,032 eingetreten, der nach der Relativitätstheorie (s. obige Gleichung) pro Grammatom Wasserstoff $= 1,008 \text{ g H}$ beträgt $0,008 \cdot 9 \cdot 10^{20} \text{ erg}$ oder 174 Milliarden Grammkalorien.

Demgemäß sind Heliumkerne äußerst stabile Gebilde, welche darum auch beim Zerfall der radioaktiven Atome unversehrt als α -Strahlen entweichen. Daß sie auch in leichteren Atomen als Bausteine vorhanden sind, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, daß häufig die Atomgewichtsdifferenz zweier nicht benachbarter Elemente vier Einheiten beträgt, z. B. abgerundet $C = 12$, $O = 16$, $Ne = 20$, $Mg = 24$, $Si = 28$, $S = 32$. Da aber zwischen unmittelbar aufeinanderfolgenden Elementen die Differenz oft nur 1 bzw. 3 ausmacht, müssen wir bei diesen auch Wasserstoff als Kernbestandteil annehmen.

Wegen der Abweichung der Masse des Heliumatoms von der vierfachen Masse des Wasserstoffatoms um 0,032 Einheiten (siehe oben) können die Atomgewichte heliumhaltiger Atome nicht einfache Vielfache vom Wasserstoffatomgewicht sein, sie können der Proutischen Hypothese nicht genau entsprechen. Noch viel größere Abweichungen der Atomgewichte werden durch die Beimengung von Isotopen verursacht.

Die Isotopen (siehe bei den radioaktiven Stoffen), wie z. B. die Bleisotopen, nehmen, wie der Name (von ἴσος gleich und τόπος Ort) sagt, dieselbe Stelle im System der Elemente ein, besitzen also die gleiche Ordnungszahl und damit die gleiche Kernladungszahl, unterscheiden sich chemisch und spektralanalytisch nicht voneinander, haben aber verschiedene Atomgewichte.

Um dies zu erklären, muß man zunächst bedenken, daß bei den größeren Atomen die Haufung positiver Ladungen im Kern entgegen der abstoßenden Wirkung gleichnamiger Elektrizität wohl nur möglich wird durch die Beteiligung äußerst rasch bewegter negativer Kernelektronen, die den Zusammenhalt bedingen.

Schon der Heliumkern besteht aus vier Wasserstoffkernen, die durch zwei Kernelektronen zusammengehalten werden und bei den größeren Atomen wird auch die Zahl der Kernelektronen zunehmen. Naturgemäß ist im elektrisch neutralen Atom die Summe der positiven Einheiten im Kern gleich der Summe von negativen Einheiten, die als Elektronen teils im Kern, teils außerhalb desselben sich befinden.

Dabei wird durch jedes (negative) Kernelektron die (positive) Kernladung und damit die Ordnungszahl um 1 vermindert, weil diese nur von den freien positiven Ladungen im Kern abhängt, nicht aber von den durch Kernelektronen neutralisierten Ladungen. Hat nun ein Radioelement die Ordnungszahl N und verliert es durch α -Strahlung ein Heliumion aus dem Kern, so wird die Ordnungszahl auf $N - 2$

reduziert, weil ein Heliumion zwei positive Kernladungen ausmacht; das Element rückt im System um zwei Stellen zurück (siehe die Verschiebungsregel von Fajans). Verliert es nun durch β -Strahlung ein negatives Kernelektron, so wird dadurch eine positive Kernladung frei, die Ordnungszahl wächst um 1, und das Element rückt im System um eine Stelle vor. Sind zwei Kernelektronen und ein Heliumatom ausgestrahlt, so ist die Ordnungszahl $N + 2 - 2$, d. h. $= N$ wie im Ausgangselement. Das so um zwei Kernladungen und um zwei Elektronen ärmere neue Element steht an der Stelle des Mutterelementes, ist aber um zwei positive Kernladungen und um zwei negative Kernelektronen verkleinert worden, ohne daß die Zahl N der freien Kernladungen und damit die diesen gleiche Zahl der äußeren Elektronen abgenommen hat. Da letztere das chemisch analytische Verhalten bedingen, kann auch dieses bei Isotopen nicht verschieden sein. Wohl aber ist das Atomgewicht verändert, und zwar bei Austritt eines Heliumatoms (α -Teilchens) um vier Atomgewichtseinheiten kleiner geworden.

Durch Wiederholung dieses Vorganges kann noch ein drittes und viertes Element an den gleichen Platz wie die vorausgehenden kommen, und damit ist die Existenz der Isotopen erklärt.

In einem Isotopengemisch wird das durchschnittliche Atomgewicht im allgemeinen von einem ganzzahligen Vielfachen des Wasserstoffatomgewichtes bzw. des Heliumatomgewichtes (wenn neben oder statt Wasserstoffatomen auch Heliumatome am Aufbau der Atome beteiligt sind) abweichen, weil ja die Isotopen verschiedene Atomgewichte haben und nicht in einfachem Zahlenverhältnis gemischt sein werden.

Nachdem sich nun schon das nicht radioaktive Blei aus Thor- und Uranmineralien als Isotopengemisch erwiesen hat, liegt es nahe, auch bei den anderen nicht radioaktiven Elementen nach Isotopen zu suchen und so die zum Teil erheblichen Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen zu erklären, soweit hierfür die auf verschiedenem Energieinhalt beruhenden Abweichungen nicht ausreichen.

Da sich Isotope wegen der gleichen Anordnung der äußeren Elektronen chemisch nicht voneinander unterscheiden, können hier nur physikalische Methoden, und auch diese nur, soweit sie die Verschiedenheit der Atomgewichte verwerten lassen, zur Lösung dieser Frage beitragen.

Bis jetzt hat sich besonders die elektromagnetische Analyse der Kanalstrahlen erfolgreich erwiesen. Sie beruht auf der Ablenkung der als Kanalstrahlen bekannten positiven Gasteilchen durch ein elektrisches und magnetisches Feld, wobei die verschiedene Masse der Teilchen die Bahn mitbestimmt.

So kommt F. W. Aston auf Grund eingehender Versuche zum vorläufigen Ergebnis, daß viele unserer Dauerelemente Gemische von Isotopen sind, wie dies die folgende Tabelle von F. Paneth zeigt, auf dessen leicht verständliches Referat „Das periodische System der Elemente“ (Verlag Springer, Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, 1. Bd.) hier besonders hingewiesen sei.

Atomarten der Elemente.

Ordnungs- zahl	Element	Verbindungs- gewicht	Gewichte der Isotopen
1	Wasserstoff	1,008	1,008
2	Helium	4,00	4
3	Lithium	6,94	7, 6
4	Beryllium	9,02	9
5	Bor	10,82	11, 10
6	Kohlenstoff	12,00	12
7	Stickstoff	14,008	14
8	Sauerstoff	16,000	16
9	Fluor	19,00	19
10	Neon	20,2	20, 22, 21?
11	Natrium	23,00	23
12	Magnesium	24,32	24, 25, 26
14	Silicium	28,3	28, 29, 30?
15	Phosphor	31,04	31
16	Schwefel	32,07	32
17	Chlor	35,46	35, 37
18	Argon	39,9	40, 36
19	Kalium	39,10	39, 41
20	Calcium	40,07	40, 44
26	Eisen	55,85	56, 54?
28	Nickel	58,68	58, 60
30	Zink	65,37	64, 66, 68, 70
33	Arsen	74,96	75
34	Selen	79,2	80, 78, 76, 82, 77, 74
35	Brom	79,92	79, 81
36	Krypton	82,92	84, 86, 82, 83, 80, 78
87	Rubidium	85,5	85, 87
50	Zinn	118,7	{ 120, 118, 116, 124, 119, 117, 122, 121?
51	Antimon	121,8	121, 123
53	Jod	126,92	127
54	Xenon	130,2	{ 126, 124, 129, 132, 131, 134, 136, 128, 130
55	Cäsium	132,8	133
80	Quecksilber	200,6	197—200?, 202, 204

Obwohl nun zahlreiche Elemente Gemische von Isotopen sein durften, ist doch erfahrungsgemäß das Atomgewicht eines Elementes stets konstant, unabhängig von der Herkunft, dem geologischen und geographischen Vorkommen des Materials, an dem es bestimmt wurde. Bor aus Italien hat dasselbe Atomgewicht wie das aus Staßfurter Borazit oder das aus einer neuseelandischen Quelle; Eisen und Nickel irdischen und meteorischen Ursprungs unterscheiden sich in keiner Weise; dasselbe gilt für Chlor und Quecksilber verschiedenster Herkunft.

Demnach muss bei der Bildung unserer Erde und wohl auch unseres Sonnensystems eine gründliche Durchmischung stattgefunden haben.

Eine Trennung von Isotopen in greifbarer Menge scheint Brönstedt und Hevesy beim Quecksilber durch fraktionierte Destillation im hohen Vakuum bei niederer Temperatur gelungen zu sein, wie die spezifischen Gewichte und die von O. Hönigschmid und L. Birckenbach bestimmten Atomgewichte (200,664 neben 200,632) ergaben.

Auf chemisch-analytischem Wege erscheint die Trennung von Isotopen nach dem Vorausgehenden nicht möglich.

Beständigkeit der Elemente.

Das Atommodell von Bohr erklärt zwar die Serienspektren des Wasserstoffatoms vorzüglich und wird sich mit einigen Abänderungen wohl in der Folge allgemein für das Verständnis der Emissions- und Absorptionsspektren brauchbar erweisen, auch dürfen wir hoffen, von hier aus tiefer in das Wesen chemischer Bindungen einzudringen. Es bleibt aber vorerst unverständlich, warum die um den Kern kreisenden Elektronen ihre enormen Geschwindigkeiten dauernd beibehalten, weil doch bewegte elektrische Quanten auf die Umgebung elektromagnetische Wirkungen ausüben und dadurch gehemmt werden. Sollten hier die bekannten Gesetze der Elektrodynamik gelten, so müssten die Elektronen in einem verschwindend kleinen Bruchteil einer Sekunde zum Stillstand kommen und durch elektrostatische Anziehung in den Kern gezogen werden, wie ja auch die Erde in die Sonne stürzen müsste, wenn ihre Translationsbewegung aufhörte. Die Annahme, daß in den „erlaubten“ Bahnen von den bewegten Elektronen keine Wirkung nach außen ausgeübt werde, ist nur ad hoc gemacht und bietet deshalb keine Erklärung. Vielleicht wird man diese Frage nach der Beständigkeit der Elektronenbahnen und damit der Atome später beantworten können aus dem Vorhandensein einer in den Kernen oder außerhalb der Atome wirkenden Energie, die den Bewegungsverlust der Elektronen dauernd ausgleicht, oder aber es gelten die an Vorgängen im Makrokosmos abgeleiteten Gesetze nicht im Mikrokosmos des Atominneren. Jedenfalls erweisen sich, von den Radioelementen abgesehen, die Atome unserer Elemente als praktisch unbegrenzt dauerhaft, und Versuche, durch äußere Eingriffe Elemente zu zerlegen oder aufzubauen, erscheinen fürs erste aussichtslos. Ist es doch nicht einmal bei den von selbst zerfallenden Radioelementen gelungen, ihre inneren Vorgänge irgendwie zu beeinflussen, weder durch die tiefsten noch durch die höchsten Temperaturen oder durch elektrische Einwirkungen. Diese Widerstandsfähigkeit hängt ursächlich zusammen mit den ungeheuren Energiemengen, die bei den Atomverwandlungen umgesetzt werden, wie sich aus dem enormen Betrag der Nullpunktsenergie (siehe im vorhergehenden Abschnitt) folgern läßt.

Da z. B. 1 g Radium in einer Stunde 138 g.cal entwickelt, muß in der Zeit, während der dieses 1 g auf die Hälfte, also auf $\frac{1}{2}$ g zer-

fallen ist, nämlich in rund 1600 Jahren, die ungeheure Energie von etwa 2 Millionen kg. cal abgegeben werden. Dagegen entwickelt der energischste Umsatz der uns bisher bekannten molekular-chemischen Vorgänge, nämlich die Verbrennung von Wasserstoff nur 34,4 kg. cal für 1 g H. Wir sehen daraus, daß die Faktoren, deren wir uns in der Chemie der Moleküle mit großem Erfolg bedienen, nämlich Änderung der Temperatur oder elektrischer Potentialgefälle, gegenüber dem 100 000 mal größeren Energieumsatz der inneren Atomveränderungen verschwindend schwach sind und ohne Einfluß auf diese Vorgänge bleiben müssen. Was bei Radium und den übrigen radioaktiven Stoffen die Natur freiwillig leistet, konnte der Mensch mit seinen beschränkten Hilfsmitteln nicht nachahmen.

Schon das recht deutlich radioaktive Uran ist für uns praktisch ein unveränderliches Dauerelement; denn, wie die vorhergebrachte Zusammenstellung zeigt, sind 5 Milliarden Jahre erforderlich, ehe eine gegebene Menge Uran bis zur Hälfte zerfällt. Die nicht radioaktiven oder wenigstens nicht nachweisbar radioaktiven Elemente müssen einen noch viel höheren Grad von Beständigkeit besitzen und sind demnach auch heute noch als praktisch unveränderliche Grundstoffe oder Elemente anzusehen.

Wenn nun unsere bisherigen Hilfsmittel, wie Temperatur oder elektrische Energie, sich als ungenügend erwiesen haben, um Elemente zu zerlegen, so besteht hierfür doch Aussicht, sobald wir Energiekonzentrationen von viel höherer Größenordnung als bisher anwenden können. Solche bieten sich in den von Radioelementen ausgehenden α -Strahlen. Diese bestehen (s. bei Radium) aus doppelt positiv geladenen Heliumatomen, die mit einer Geschwindigkeit von mehr als 10^9 cm/sec sich bewegen.

Mit solchen Miniaturgeschossen von allergrößter Rasanz hat nun Rutherford den Kern des Stickstoffatoms zertrümmern können. Er fand nämlich, daß Stickstoff, der von α -Strahlen getroffen wird, seinerseits Teilchen abgibt, deren Geschwindigkeit und Reichweite auf Wasserstoffionen hinweist. Der Stickstoffkern besteht demnach wahrscheinlich zum Teil aus Wasserstoffkernen, die, von der Wucht der Heliumkerne getroffen, abspringen.

Auch an Bor, Fluor, Natrium, Aluminium, Phosphor konnten unter der Einwirkung von α -Strahlen an Zinksulfidschirmen Scintillationen nachgewiesen werden, die durch ausgeschleuderte positive Wasserstoffkerne bewirkt sein dürften. Bezeichnenderweise besitzen die genannten Elemente Atomgewichte, welche nicht ganze Vielfache von 4 sind, weshalb man von vornherein annehmen konnte, daß in ihnen neben Helium auch Wasserstoffkerne vorhanden sind. Aus Elementen wie Kohlenstoff, Sauerstoff oder Schwefel, deren Atomgewichte fast genau durch 4 teilbar sind, die demgemäß nur Heliumkerne enthalten sollen, konnten bisher keine Wasserstoffstrahlen erzeugt werden.

Über die Möglichkeit der Umwandlung von Elementen auf den Gestirnen siehe im nächsten 6. Kapitel.

Es fragt sich nun, ob wir unter diesen Umständen die Begriffe Atom und Element noch beibehalten dürfen, nachdem doch ein bisher wesentliches Kriterium, nämlich die Unzerlegbarkeit bzw. Unverwandelbarkeit, sowie bei Isotopengemischen die Einheitlichkeit fortfällt. Hierzu müssen wir uns die in der Einleitung (vgl. S. 6 ff.) geschilderte Arbeitsweise der wissenschaftlichen Chemie vergegenwärtigen. Diese sondert aus den Gemischen, wie sie uns die sichtbare Welt zumeist darbietet, durch Destillation oder Kristallisation die chemisch einheitlichen Stoffe, die Individuen ab, soweit diese Arbeit nicht schon von der Natur selbst, wie z. B. in der Mineralbildung, geleistet worden ist. Aus diesen Stoffen höherer Ordnung gehen durch physikalische und chemische Einwirkungen einfachere von niederer Ordnung hervor, die wir als die Grundstoffe bezeichnen, weil aus ihnen alle Stoffe von höherer Ordnung aufgebaut sind. Die Grundstoffe sind die Bausteine, Elemente (von *elementum* = Baustein) für alle stofflichen Gebilde. Als solche Elemente muß man sie, um eine Systematik zu ermöglichen, d. h. eine praktische Einteilung der Materie durchzuführen, gelten lassen, ohne Rücksicht darauf, daß sie ihrerseits wieder aus chemisch gleichen Isotopen oder aus einfacheren Stoffen von noch niederer Ordnung, nämlich aus elektrischen Quanten bestehen und vielleicht in solche zerlegt werden können.

Wir sind aber auch gezwungen, bei der Gliederung der Materie vorerst haltzumachen, sobald wir zu den Elementen gelangt sind; denn die Isotopen sind chemisch nicht trennbar, und alle gegenseitigen stofflichen Einwirkungen chemischer Reagenzien sowie alle verfügbaren Temperaturgrade können die Elemente nicht weiter zerlegen. Es sei hier nur daran erinnert, daß auch bei den heftigsten Explosionen, wie von Knallgas oder Silberazid, sich keine Spur von Elementzerlegung hat nachweisen lassen. Auch bieten unsere Fixsterne mit Temperaturen von 6000 bis 12 000° den Beweis, daß wenigstens die meisten unserer Elemente einen ungeheuren Grad von Stabilität besitzen, demgegenüber die Beständigkeit aller chemischen Verbindungen verschwindend gering ist.

Erst wenn wir, wie dies Rutherford tat, zu Vorgängen von ganz anderer Größenordnung der Energiekonzentration übergehen, können wir auch die Elemente selbst weiter aufspalten.

Man wird wohl zukünftig die Materie einteilen in Stoffe 1., 2., 3. usw. Ordnung nach dem Grad ihrer Zusammengesetztheit, aber solange wir vom Wesen der elektrischen Quanten nichts wissen und nicht sagen können, ob diese selbst nicht zusammengesetzter Natur sind, läßt sich für eine solche Einteilung die Ordnungsnummer nicht sicher bestimmen.

Vorerst müssen wir an dem Begriff Element festhalten und die Elemente definieren als Stoffarten niederer Ordnung, die zwar mit den komplizierteren Stoffarten höherer Ordnung in der wechselseitigen Beziehung des Aufbaues und Abbaues

stehen, die aber mit Hilfe der hierbei wirksamen Energieformen und -quanten nicht zu einfacheren Stoffen von noch niedrigerer Ordnung zerlegt werden können.

Die Berechtigung, den Begriff des Atoms beizubehalten, ergibt sich hieraus unmittelbar, weil jedes Element eine Stoffart ist, die aus untereinander gleichartigen Teilchen besteht. Diese nennen wir Atome, weil sie sich erfahrungsgemäß bei allen Umsetzungen innerhalb der oben bezeichneten Energiegrenzen als unteilbar = *άτομος* erweisen.

Übereinstimmend mit dem Vorausgehenden gibt F. Paneth folgende Begrenzung des Elementbegriffes:

Ein **chemisches Element** ist ein Stoff, der durch kein chemisches Verfahren in einfachere zerlegt werden kann.

Auf Grund der neueren Atomtheorie läßt sich auch sagen:

Ein **chemisches Element** ist ein Stoff, dessen sämtliche Atome gleiche Kernladung haben.

Ein **Reinelement** ist ein Element, das nur aus einer Art von Atomen besteht.

Ein **Mischelement** ist ein Element, das aus mehreren Arten von Atomen besteht.

Wesen der Materie.

Wenn wir die nach den Rutherford-Bohrschen Atommodellen möglichen Dimensionen berücksichtigen, kommen wir zu einem höchst überraschenden Schluß. Der Atomkern, der Träger aller unveränderlichen Atomeigenschaften, hat auch bei den größten Atomen einen Radius von kaum 10^{-12} cm. Um ihn kreisen die Elektronen vom Radius 10^{-13} cm in Entfernungen bis zu 10^{-8} cm. Der Radius eines Atoms ist demnach mindestens 10^4 mal so groß als der des zugehörigen Kernes.

Der Raum zwischen dem aus positiven Ladungen bestehenden Kern und den Atomen der negativen Elektrizität, den Elektronen, ist leer, wie das Durchdringen der Kathodenstrahlen und der α - oder β -Strahlen erweist.

In einem kubikmetergroßen Block irgendwelcher, auch der massivsten Materie, z. B. Platin, findet sich nach P. Lenard¹⁾ im ganzen weniger als ein Kubikmillimeter für Kathodenstrahlen und durchdringlicher Teile. Dagegen ist der ganze Block erfüllt von Kraftfeldern, die von den elektrischen Ladungen in den Atomen ausgehen.

Wo bleibt dann die Materie, der Stoff, den wir mit Händen greifen können und der uns von vornherein als das positiv Gegebene erscheint? Die Antwort lautet: Es gibt keine Materie als ein besonderes Etwas, sondern aller Stoff ist aufgebaut aus räumlich zueinander bestimmt angeordneten und nach bestimmten Gesetzen bewegten elektrischen Einheiten, den positiven Kernladungen und den negativen Elektronen.

¹⁾ P. Lenard, Über Äther und Materie (Heidelberg 1911).

Über das Wesen dieser elektrischen Uratome selbst wissen wir nichts, und so bleibt auch mit dem Wesen der Elektrizität das Wesen der Elementatome und mit ihnen das der Materie selbst rätselhaft.

Der Fortschritt in der Erkenntnis der Materie, wie ihn die Forschung der letzten Jahrzehnte gebracht hat, ist gewiß ein sehr großer; denn es ist gelungen, die zahlreichen chemischen Elemente, die uns vordem als ebenso viele Unbekannte erschienen, auf eine Unbekannte zurückzuführen, und in solcher Vereinfachung liegt das Ziel der naturwissenschaftlichen Erkenntnis. Der letzte Urgrund der Dinge muß an sich unverständlich bleiben, weil wir nur das Wohin seiner Wirkungen, nicht aber das Woher seines Seins betrachten können.

Mit der Folgerung aus der Relativitätstheorie, daß auch jede Energieform träge Masse besitzt und mit dem Nachweis, daß träge und schwere Masse stets übereinstimmen, wird die früher für die Materie zum Unterschied von der Energie gegebene Definition: „Was Ausdehnung und Trägheit besitzt ist Materie“ unzureichend. Wir können weder die Trägheit gegen Bewegungsänderung (träge Masse) noch das Gewicht (schwere Masse) als besonderes Kennzeichen der Materie gegenüber der Energie geltend machen, und die Ausdehnung allein kann das Wesen der Materie nicht kennzeichnen.

Man wird die grundsätzliche Unterscheidung zwischen Materie und Energie fallen lassen und erstere ansehen als eine besondere Anordnungsform der elektrischen Energie von solcher Beständigkeit und räumlicher Zusammendrängung, daß die chemischen mit Energiezufuhr oder -austritt verbundenen Umsetzungen am Bestand der Materie, d. h. an der Erhaltung der Masse, keine merklichen Änderungen hervorbringen.

So ist z. B. die Verbrennung von Wasserstoff zu Wasser gewiß eine der energischsten Reaktionen, die wir kennen, und doch beträgt die nach der Relativitätslehre mit dem Energieaustritt verbundene Massenabnahme (siehe im vorausgehenden Abschnitt über Atomgewichte) für 2 g Wasserstoff und 16 g Sauerstoff nur $3 \cdot 10^{-6}$ mg, d. h. einen unwägbaren Betrag.

Auch die Masse der Sonne ändert sich nicht merklich trotz der mit ihrer Strahlung verbundenen Energieabgabe und dadurch bewirkten Massenabnahme.

Gegenüber der gewaltigen Nullpunktsenergie (siehe loc. cit.) der Materie treten die von chemischen Umsetzungen bewirkten Energie- und Massenänderungen vollkommen in den Hintergrund, so daß das Gesetz von der Erhaltung der Materie nach wie vor gilt.

VI. Verbreitung der Elemente außerhalb der Erdoberfläche.

Unsere Kenntnisse von der Materie, wie sie im vorhergehenden dargelegt worden sind, erstrecken sich zunächst nur auf die uns unmittelbar zugängliche Oberfläche der Erde einschließlich der Meere und der tieferen Schichten der Atmosphäre. Auf dieses beschränkte Gebiet beziehen sich auch die Angaben über die relative Häufigkeit der Elemente, wie sie an vielen Stellen dieses Buches gemacht worden sind.

Die bisher nicht berührte Frage, ob anderswo neue Elemente neben oder an Stelle der uns bekannten vorkommen, bietet besonderes Interesse im Hinblick auf die zusammengesetzte Natur der Elementaratome sowie auf den Zerfall und die Bildung der Radioelemente. Es erscheint zunächst möglich, daß unter besonderen Bedingungen von Druck und Temperatur oder unter dem Einfluß intensiver elektrischer Vorgänge die Grundbestandteile unserer Atome, nämlich die positiven und negativen Elektronen, sich zu uns fremden Formen der Materie gruppieren konnten

In den tieferen Schichten unseres Planeten sind andere als die uns bekannten Elemente höchstwahrscheinlich nicht vorhanden, da vulkanische Ausbrüche, wie sie in früheren Erdperioden vielfach und in großer Ausdehnung die Oberfläche durchdrangen, wenigstens einen Teil des Erdinnern nach oben gebracht haben, so daß die dort vorhandenen Stoffe unserer Beobachtung zugänglich wurden. Wenn die Temperatur im Erdinnern, wie die meisten Geophysiker annehmen, mehr als 5000° beträgt und der Druck viele Tausende von Atmosphären erreicht, so folgt, daß unsere Elemente einstmals die Feuerprobe bestanden haben und demgemäß unter solchen Bedingungen beständig sind.

Die Verteilung der Elemente ist aber mit zunehmender Tiefe eine andere als an der Oberfläche; denn das spezifische Gewicht der ganzen Erdkugel beträgt 5,58 und kommt somit dem des Magneteisensteines gleich, während die in der Erdrinde weitverbreiteten Gesteine nur ein solches von durchschnittlich 2,7 besitzen. Wahrscheinlich überwiegen schwere Metalle, wie besonders das Eisen, im Erdinnern, was damit im Einklang steht, daß Trümmer fremder Weltkörper, die als Meteore zu uns gelangen, oft aus gediegenem Eisen bestehen.

Um von der Materie in den höchsten Schichten des Luftmeeres und weiter hinaus im Weltraum Kenntnis zu erlangen, sind wir auf die Spektralanalyse angewiesen, deren Zuverlässigkeit hinsichtlich der Erkennung der meisten Elemente an unseren irdischen Stoffen hinlänglich erprobt worden ist. Es sei daran erinnert, daß wir in der Bunsenflamme, deren Temperatur gegen 1800° beträgt, noch $\frac{8}{10\,000\,000}$ mg

Natrium, $\frac{1}{50\,000}$ mg Lithium, $\frac{1}{50\,000}$ mg Thallium, $\frac{1}{10\,000}$ mg Calcium nachweisen können an dem Auftreten der charakteristischen Spektrallinien (siehe die Spektraltafeln der Alkali- und der Erdalkalimetalle). Ebenso sicher gelingt die Erkennung des Wasserstoffs und der Edelgase in der Plückerschen Röhre unter dem Antrieb elektrischer Entladungen. Im Lichtbogen von etwa 3500° oder im Entladungsfunken einer Leidener Flasche von etwa 15 000° kann man alle Metalle zwingen, ihr charakteristisches Licht mit zumeist zahlreichen Spektrallinien auszusenden.

Wo irgend im Weltenraume die Materie unter der Einwirkung hoher Temperatur oder elektrischer Entladung sich befindet, können wir ihre Natur mit Hilfe des Spektralapparates erforschen, sofern die Stärke und Art des bis zu unserem Auge oder bis zur photographischen Platte gelangenden Lichtes zur Beobachtung hinreicht.

Auch auf die ungeheuren Entfernungen, die das Licht trotz seiner Fortpflanzungsgeschwindigkeit von 300 000 km in der Sekunde erst nach Jahrtausenden zurücklegt, ändert sich die Wellenlänge der ausgesendeten Strahlen und damit die Lage der Spektrallinien nicht.

Wenn freilich das leuchtende Objekt sich mit großer Geschwindigkeit von uns weg oder auf uns zu bewegt, dann macht sich, aber nur in geringem Grade, der auch in der Lehre vom Schall bekannte Dopplereffekt geltend, und zwar in dem Sinne, daß bei Annäherung der Strahlenquelle sich die Spektrallinien nach dem violetten Ende, bei Entfernung nach dem roten Ende hin verschieben. Weil aber selbst die Geschwindigkeiten der Himmelskörper nur klein sind im Vergleich zur Lichtgeschwindigkeit, bleiben diese Verschiebungen stets sehr geringfügig. Durch hohen Druck der leuchtenden Materie werden die Spektrallinien etwas verbreitert, wie dies gelegentlich an der Natriumdoppellinie in einem Sonnenfleck beobachtet worden ist, doch hindert auch diese Veränderung nicht die sichere Erkennung des betreffenden Elementes.

Wenn somit das Auftreten einer Spektrallinie mit Bestimmtheit das Vorhandensein des betreffenden Elementes erweist, so darf man doch nicht aus dem Fehlen von Linien ohne weiteres auf die Abwesenheit eines Elementes schließen; denn die Moleküle oder Atome können sich in Zuständen befinden, die das Aussenden sonst charakteristischer Spektrallinien verhindern.

Nach der im vorausgehenden gebrachten Theorie von Bohr wird beim Übergang aus einem energiereicheren in einen energieärmeren Zustand eines elektrisch neutralen Atoms Linienstrahlung emittiert, indem die vom Atom abgegebene Energie als Strahlungsenergie einer Wellenlänge austritt. Jede Spektrallinie entspricht dem Übergang zwischen zwei möglichen Energiestufen des Atoms, und zwar beim Flammen- und Bogenspektrum des neutralen, nicht ionisierten Atoms.

In der Hitze des Flaschenfunkens werden aber die Atome ionisiert, und weil das Ion einen anderen (bei Gasen stets höheren) Energieinhalt

hat als das neutrale Atom, müssen die Ionen des Funkenspektrums ganz andere Linien zeigen als das nicht ionisierte Atom.

So sind z. B. die *D*-Linien des Natriums Grundlinien des neutralen Atoms, während die Spektrallinien des Natriumions im unbekannten Ultraviolett liegen müssen. Beim Wasserstoff gehört die bekannte Serie H_α (rot), H_β (blaugrün), H_γ (blau) ... dem Atom an. Für den ionisierten Wasserstoff H^+ gibt es kein Spektrum, weil dieses Ion nur aus dem positiven Kern besteht und kein Elektron mehr enthält, so daß es keine verschiedenen energetischen Zustände mehr annehmen kann und damit keine strahlende Energie mehr abzugeben vermag.

So kann der Wasserstoff auf sehr heißen Sternen von über 14000° massenhaft vorhanden sein, ohne daß wir sein Spektrum wahrnehmen, und so können viele Elemente bei hohen Temperaturen zwar ihr Ionenspektrum aussenden, aber dieses liegt zumeist im nicht erkennbaren Ultraviolett.

Umgekehrt kann man aber unter der meist wahrscheinlichen Voraussetzung der Anwesenheit eines Elementes wie Wasserstoff und dem Fehlen seiner Linien oder aus den dem Funkenspektrum entsprechenden Ionenlinien auf den Dissoziationsgrad eines Elementes und damit auf die Temperatur des Sternes schließen, worauf die neueste Einteilung in Sternklassen beruht.

Unterwirft man das Nordlicht der Spektralanalyse, so beobachtet man die Linien von Wasserstoff, Helium, Neon, Argon und Stickstoff in einer Intensitätsverteilung, aus der geschlossen werden darf, daß in einer Höhe von etwa 100 km über dem Meere die leichten Gase Wasserstoff und Helium die schweren Gase der tieferen Schichten bedeutend überwiegen, was ja von vornherein anzunehmen war.

Aus dem Auftreten gewisser Stickstofflinien, die man durch die positiven Kanalstrahlen, nicht aber durch Kathodenstrahlen erregen kann, schließt J. Stark, daß die Strahlen der Sonne, welche das Nordlicht hervorbringen, gleich den Kanalstrahlen aus schnell bewegten, positiv geladenen, stofflichen Teilen bestehen.

Im Spektrum der Kometen erkennt man die Bänder von Kohlenwasserstoffen und Kohlenoxyd, bisweilen auch die von Cyan, und bei Annäherung an die Sonnenoberfläche auch die Natriumdoppellinie sowie einige Eisenlinien.

Das Licht der Sonne zeigt, wie Fraunhofer zuerst fand, dunkle Linien auf hellem Untergrund, und diese Umkehrung des Spektrums ist auch an vielen Fixsternen zu beobachten. Nach dem Kirchhoffschen Satz über die Beziehung zwischen Lichtaussendungs- und Lichtaufnahmevermögen geben die dunklen Linien ebenso sichere Kunde vom Vorhandensein der betreffenden Elemente als die hellen Linien des Flammen-, Funken- oder Bogenspektrums. Doch lassen sie erkennen, daß über der leuchtenden Sonnenoberfläche kältere Dämpfe der fraglichen Stoffe lagern, durch welche das Licht teilweise, und zwar scharf auswählend, absorbiert wird (siehe bei Natrium).

Endgültig nachgewiesen sind im Sonnenspektrum 36 Elemente; nicht gefunden wurden: Rb, Cs, N, P, B, Sb, Bi, As, S, Se, Th, Pr. Zweifelhaft sind: Ra, Edelgase außer He, Os, Ir, Pt, Ru, Ta, W, U.

Sehr schwache Linien sind gefunden für K, Cu, Ag, Cd, Zn, Sn, Pb, Ge, Cl, Br, J, F, Te.

Auf das Fehlen der anderen Elemente in der Sonne darf man gemäß der vorhergehenden Erläuterung nicht ohne weiteres schließen, weil die Ionenspektren vieler Elemente den Nachweis nicht gestatten. Schon die allbekannten *D*-Linien des Natriums im Sonnenspektrum fehlen in den äußeren Schichten der Sonnenchromosphäre, und doch ist es unverständlich, daß der Natriumdampf nur auf bestimmte Schichten der Sonne beschränkt sei. Wohl aber ist anzunehmen, daß in der äußeren Chromosphäre der Druck so niedrig und die Temperatur so hoch ist, daß dort das Natrium vollkommen ionisiert wird und deshalb keine für uns bestimmbar Strahlen aussendet.

Die etwa 60 Proz. der Fraunhoferschen Linien, deren Ursprung bisher noch nicht mit Sicherheit identifiziert worden ist, gehören wahrscheinlich Molekülen, nicht Atomen an. In den Sonnenflecken wurden nachgewiesen MgH_2 , TiO_2 und CaH_2 .

Eine Linie $\lambda = 531,7$ im Licht der Sonnenkorona gehört wohl einem uns fremden, spezifisch leichten, gasförmigen Elemente, dem Coronium, zu, dessen Bedeutung für die Zusammensetzung der Sonnenmaterie indessen kaum größer sein dürfte als etwa die des Neons für unsere Erde.

Da die Sonne zu den gelben Sternen gehört, deren Temperatur in der leuchtenden Schicht auf 7500° absolut geschätzt wird, können wir nach dem Befund der Spektralanalyse folgern, daß unsere Elemente, sofern sie dort nachgewiesen wurden, weit oberhalb der Hitze des Lichtbogens (gegen 3500°) beständig sind und nicht in neue, uns unbekannte Stoffe verwandelt werden.

Auf den kälteren roten Sternen von ungefähr 2500 bis 3700° , wie α Orionis, α Herculis, β Pegasi, sind demgemäß fremde Arten der Materie nicht zu erwarten, und in der Tat zeigt die Spektralanalyse die bekannten Metalllinien, zumal von Natrium, Calcium, Eisen neben zahlreichen Bändern, die teils vom Kohlenstoff herrühren, teils auch auf Verbindungen hinweisen, die infolge der verhältnismäßig niederen Temperaturen dort schon bestehen können.

Viel heißer als die Sonne sind die weißen Fixsterne, deren Licht auf Temperaturen von $10\,000$ bis $23\,000^\circ$ hinweist.

Hierher gehören α Cygni, Vega, Sirius, α Leonis, γ Kassiopeiae und viele andere Weltkörper.

Unter ihnen enthalten die jüngsten Sterne, die Helium- oder Orionsterne, außer Wasserstoff und vorwiegend Helium auch Stickstoff, Magnesium und Silicium, demnach nur leichte Elemente. Die schwereren Elemente, Kalium, Titan, Eisen usw., treten mit zunehmendem Alter und fortschreitender Abkühlung auf. Hieraus kann man schließen, daß sich auf den leuchtenden Gestirnen eine allmähliche Bildung der schwereren Elemente aus den leichteren vollzieht, wie dies nach unserer gegenwärtigen Kenntnis vom Bau der Atome wohl möglich, wenn auch noch nicht realisierbar ist.

Besonderes Interesse bieten hier die großen Nebel im Weltenraume. Diese äußerst dünnen, aber räumlich ungeheuer ausgedehnten Gebilde müssen eine sehr niedrige Temperatur haben, weil sonst ihre geringe Schwerkraft die Gasmassen nicht zusammenhalten konnte. Ihr Licht rührt nach Arrhenius von elektrischen Entladungen her, die bewirkt werden durch Eindringen von geladenen Teilchen und α , β -Strahlen aus den Sternen. So speichern die Nebel Materie und Energie auf, die anderwärts zerstreut werden.

Durch diese Nebel wandern dichtere Himmelskörper, die zufolge ihrer Schwerkraft die Gase mit dem darin verteilten Staub an sich ziehen, wobei auch die aufgespeicherten Energiemengen gesammelt werden, so daß diese Himmelskörper wieder eine neue Entwicklung unter Energieabgabe anfangen können.

Damit werden die Nebel zu Trägern der Urmaterie, aus welcher die anderen Himmelskörper hervorgehen bzw. sich ergänzen. Das Spektrum der Nebel zeigt die Anwesenheit von Wasserstoff, Helium und dem sonst unbekannten Element Nebulium, dessen Atomgewicht wahrscheinlich gleich 3 ist mit den Linien $\lambda = 500,7; 495,9; 372,7$.

In den Gestirnen verschwindet nach Maßgabe ihrer fortschreitenden Umbildung zunächst das Nebulium, dann treten Helium und Wasserstoff, die auf den weißen Sternen vorherrschen, zurück, in den gelben Sternen sind die schwereren Elemente reichlich vorhanden, die in den roten Sternen schließlich überwiegen.

So vollzieht sich nach Arrhenius in den Himmelskörpern der Aufbau der Elemente aus den leichtesten Elementen Wasserstoff, Nebulium und Helium allerdings in unbekannten Zeiträumen.

Diese Annahme steht im Einklang mit den Ergebnissen der neuesten Atomforschung, und sie läßt auch ahnen, woher die ungeheuren Energiemengen stammen, die von den Fixsternen nachweislich ausgestrahlt werden.

Unsere Sonne mit einer Masse von etwa $2 \cdot 10^{33}$ g strahlt jährlich etwa $4 \cdot 10^{38}$ Grammkalorien aus, ohne daß in den etwa 1,5 Milliarden Jahren, seit denen Lebewesen auf der Erde vorkommen, diese Strahlung erheblich nachgelassen haben kann. Nachdem alle sonst möglichen Energiequellen sich bei genauerer Prüfung als ganz unzureichend erwiesen haben, um den gewaltigen Strahlungsverlust zu decken, bleibt schließlich nur die Verdichtung der leichteren Elemente zu den schwereren als energieliefernder Vorgang übrig.

Es ist schon im vorausgehenden Kapitel darauf aufmerksam gemacht worden, daß die Verdichtung von Wasserstoff zu Helium nach der Einsteinschen Relativitätstheorie für 1,008 g Wasserstoff einen Energieaustritt von 174 Milliarden Grammkalorien ergibt. Wenn ein Himmelskörper aus lauter Wasserstoff bestünde und, wie die Sonne, jährlich 2 Grammkalorien pro Gramm ihrer Masse verlöre, würde er damit 87 Milliarden Jahre fortfahren können, falls die ausgestrahlte Wärme kontinuierlich durch die Warmezeugung infolge der Verdichtung von Wasserstoffatomen zu schwereren Atomen ersetzt werden würde.

So verlockend diese Betrachtungen von Arrhenius (s. Zeitschr. f. Elektrochemie 28, Nr. 10, S. 405 ff.) sind, muß doch hervorgehoben werden, daß wir noch kein Verfahren kennen, um Wasserstoff in andere Materie zu verwandeln. Sollte dies gelingen, dann hätten wir hierin die gewaltigste aller Energiequellen.

Mag sich auch auf den fernen und fernsten Himmelskörpern die Entwicklung der Materie aus dem Urelement Wasserstoff vollziehen, so ist diese Entwicklung doch überall denselben Weg gegangen und mit Ausnahme des wahrscheinlich schnell umwandlungsfähigen Nebuliums finden sich auf unserem Sonnensystem dieselben Elemente, wie sie irgendwo im Weltenraum vorkommen.

Die Gleichartigkeit der Materie auf den verschiedensten, weit entlegenen Weltkörpern wird noch durch einen zwar langsamen, aber im Laufe der ungeheuren Zeiträume, seit denen unser Weltenystem besteht, dennoch wirksamen stofflichen Austausch gefördert.

Die Meteoriten können als Musterkarten der in allen möglichen Fernen des Weltenraumes gesammelten Materie betrachtet werden. Durch diese Sendungen erhalten wir auch Kunde von der weltweiten Verbreitung der Nichtmetalle, welche die Spektralanalyse nicht so sicher als die Metalle anzuzeigen vermag. Als wichtigste Stoffe der auf unserer Erde niedergefallenen Meteore sind analytisch bestimmt worden: Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom, Calcium, Magnesium, Aluminium, Natrium, Silicium, Arsen, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Schwefel, Chlor, Wasserstoff, Argon und Helium. Da jährlich gegen 20 000 t Meteore auf unsere Erde gelangen, ist diese stoffliche Bereicherung unseres Planeten mit der Materie anderer Weltgegenden groß genug, um einen allmählichen Ausgleich in der Zusammensetzung der Oberfläche zu bewirken.

Die vollkommene Übereinstimmung der meteorischen mit den irdischen Elementen beweist aber die Gleichheit dieser Elemente für den weiten Weltenraum.

Auf die Sonne dürften jährlich gegen 300 Milliarden Tonnen als Meteore niedergehen und damit den Elementenbestand unseres Zentralkörpers aus dem Weltenraum ergänzen. Vielleicht noch wirksamer hinsichtlich des Austausches von Materie ist der Strahlungsdruck. Durch die Energie der Lichtstrahlung können nämlich kleine und spezifisch leichte Teilchen von der Lichtquelle fortgestoßen werden. Diese Forderung der elektromagnetischen Lichttheorie von Maxwell läßt sich experimentell bestätigen, wenn man kleine Rußbällchen, wie sie beim Erhitzen von Bärlappsporen hinterbleiben, in einer luftleeren Röhre der Strahlung einer Bogenlampe aussetzt. Sie können dann entgegen der Schwerkraft von den Lichtstrahlen fortgestoßen werden.

Arrhenius schreibt in seinem anziehend geschriebenen Buch „Werden der Welten“ dem Strahlungsdruck eine sehr bedeutende Rolle für den stofflichen Ausgleich fernster Gestirne zu und berechnet, daß von der Sonne jährlich gegen 300 Milliarden Tonnen Materie in den Weltenraum geschleudert werden, etwa gleich viel, wie ihr durch die einfallenden Meteore wieder zugeführt wird.

Namenregister.

- A**egg 416.
 Abel 665, 671.
 Acheson 281, 339.
 Albertus Magnus 4.
 d'Alembert 70, 118.
 Allen, E. T. 617.
 Amadori 62.
 Anaxagoras 4, 30.
 Angeli, A. 116, 126, 140, 414.
 d'Ans, J. 79.
 Anschütz, R. 274, 333.
 v. Antropoff, A. 657.
 Aristoteles 4, 9.
 Armstrong 408.
 Arnold 85.
 Arrhenius 67, 290, 294, 738, 734.
 Arthur, Mac 548.
 Aston, F. W. 722.
 Auer v. Welsbach 494, 497, 502, 503, 505.
 Augustin 539.
 Avogadro 6, 46, 49, 92, 191, 244, 376.
Baco, Roger 4.
 v. Baeyer, A. 81, 211, 240.
 v. Baeyer u. Villiger 86, 123.
 Baker 185.
 Balard 212.
 Balmer 710, 711.
 Basilus Valentinus 270.
 Baskerville u. Bennet 266.
 Baudisch, O. 623.
 Baumann 216.
 Baumé 164.
 Baur, E. 355.
 Bayer 482.
 Bazlen 172.
 Bechhold 349.
 Beckert 604.
 Beckmann, E. 69, 146, 175, 182, 183, 224, 394.
 Becquerel, H. 697.
 Bellucci, J. 631.
 Benedicks 502.
 Benrath, A. 500.
 Bergman 5.
 Berkefeld 60.
 Bernthsen u. Bazlen 171.
 Berthelot 118, 138, 169.
 Berthollet 171, 188, 202, 542, 667, 669.
 Berzelius 100, 181, 322, 336, 378, 495.
 Bessemer 610.
 Bettendorf 263.
 Biltz, H. 51, 146, 247.
 Biltz, H., u. Meyer, V. 259.
 Biltz, W. 265, 348, 359, 476, 487, 502.
 Binz 172.
 Birckenbach 570.
 Birkeland u. Eyde 182, 183.
 Bjerrum u. Kirschner 315.
 Black 5, 394.
 Blau, E., u. Weingard, R. 408.
 Bloch, J. 151, 259.
 Bodenstein, M. 120, 659.
 Bodlander 548.
 Bohm 333, 453.
 Bohr 710, 711, 713, 715, 724, 730.
 Boltwood 705.
 Borchers 340, 362, 421, 453, 454.
 Bosch, C. 93.
 Bosshard, E. 171.
 Bottcher 239.
 Bottger (18. Jhd.) 490.
 Böttger (19. Jhd.) 667.
 Boudouard 302, 498.
 Boyle 5, 35.
 Boyle-Marlotte 46.
 Bragg 712.
 Brand 4, 230, 234.
 Brandt 632.
 v. Braun 447.
 Brauner, B. 184, 266, 501.
 Bredig 77, 138, 306, 309, 550, 644.
 Briner, E. 197.
 Brodie 665.
 Bronstedt u. Hevesy 724.
 Browne 139.
 Bühl 80, 81.
 Bruhns 343.
 Brunck, O. 172, 306, 574, 632.
 Bruni u. Amadori 62.
 Bullacke 268.
 Bullrich 434.
 Bunsen, R. 261, 266, 438, 439, 477, 659.
 Bunsen u. Roscoe 191, 446.
 Bunte 498.
 Burgess, L. L. 637.
 Busch 110.
Cagniard de la Tour 71.
 Cahours 244.
 Carey Lea 541.
 Caro 83, 170, 218.
 Casciorolus, Vincentius 4, 463.
 Cassius 549, 644.
 Castner 421.
 Cavendish 5, 129, 659.
 Cavendish u. Watt 84.
 Chance u. Claus 144.
 Chancel 205, 239.
 Chapman 199.
 Charles 36.
 Chatelier, Le 70, 118, 658.
 Chatelier, Le, u. Boudouard 498.
 Chatin 216.
 Clarke, F. W. 10.
 Claude, G. 94.
 Claus 640, 655.
 Clausius 67.
 Cleve 658.
 Coehn, A. 43, 191, 297, 307, 415, 516.
 Cohen 554.
 Collenberg, O. 591.
 Constantinus Africanus 270.
 Cossa 648.
 Costeanu, N. D. 144, 439.
 Costeanu, N. D., u. Ren-gade, E. 414.

- Coulomb 711, 716, 718.
 Courtois 215.
 Coward 41.
 Credé 541.
 Creford 808.
 Cronstedt 628.
 Crookes 180, 508.
 Curie, M. 697, 705.
 Curie, M., u. Debiérne, A. 698, 705.
 Curtius, Th. 136, 139.
 Curtman, L. J. 643.
Dafert u. Miklauz 469, 471.
 Dalton 6, 32, 195.
 Dammer u. Tietze 143.
 Daniell 40, 532, 538.
 Davy 188, 198, 319, 395, 421, 422, 445, 644.
 Deacon 188, 194, 459, 535.
 Debye, P. 712.
 Deite, C. 419.
 Delarive 81.
 Demokritos 4, 30.
 Dennis, L. M. 185, 360, 439, 506.
 Devarda 110.
 Deville 114, 336.
 Dewar, J. 21, 36, 285.
 Dewar, J., u. Jones, H. O. 318.
 Diels, O. 249, 315.
 Diesbach 623.
 Dimroth 528.
 Dippel 623.
 Dixon 306.
 Döbersiner 57, 239, 387, 393.
 Doeltz 474, 560, 561.
 Dolezalek, F. 565, 657.
 Donath u. Bräunlich 290.
 Donath, E., u. Lang, A. 283.
 Donau, J. 456, 550, 569.
 Doppler 730.
 Dougall 130.
 Draper 191.
 Drossbach 497.
 Drude 379, 381.
 Drummond 40, 456.
 Duboin, A. 683.
 Duden 137.
 Duhamel 394.
 Dulong 198.
 Dulong u. Petit 375, 376, 377, 398, 422, 475.
 Dumas 50, 322, 378.
 Dusart 286.
 Dyar u. Hemming 433.
Eberhard 501.
 Ebler, E. 138.
 Ebler, E., u. Schott, E. 135.
 Eder 310.
 Eder u. Miethe 533.
 Edinson 630.
 Egg, J. 314.
 Eggert, J. 672.
 Eggert, J., u. Schimank, H. 336.
 Einstein 720, 733.
 Ekeberg 575.
 Elbs u. Fischer 566.
 Elster u. Geitel 381.
 Empedokles 4, 9.
 Engel 400, 411, 501.
 Engler, O. 80.
 Ephraim, F. 180, 440, 443, 696.
 Erdmann 106, 639.
 Erdmann, E. 296, 397.
 Erdmann, H. 256.
 Erdmann, O. L. 553.
 Escalès, R. 662.
 Exner, F. 2, 14, 53.
Fajans, K. 443, 696, 704, 707, 713, 722.
 Fajans u. Beer 703.
 Faraday 198, 379, 424, 582.
 Fehling 531, 535.
 Fester, G. 602.
 Fichter, Fr. 222, 251, 475.
 Fischer, Franz 45, 82, 84, 291, 309, 337, 606, 659, 660.
 Fischer, F., u. Priess, O. 75.
 Fischer, F., u. Schrader, F. 291.
 Fischer, F., u. Wolff, M. 75.
 Fischer, W. 598.
 Foerster, F. 174, 203, 364, 371, 588, 647.
 Foerster, F., u. Koch, M. 138.
 Forrest 548.
 Foster, W. 266.
 Fourcroy 171.
 Fowler 261.
 Frankland 658.
 Franklin, E. C. 537.
 Frasch 143.
 Fraunhofer 423, 731, 732.
 Frémy 178.
 Freundlich, H. 626.
 Friedländer 212, 280.
 Friemann u. Wolff 319.
 Fröhlich 454.
Gadolin 494.
 Gahn 249.
 Gattermann 354.
 Gattermann u. Winkler 336.
 Gauß 70, 118.
 Gautier 216, 306.
 Gay-Lussac 35, 46, 161.
 Gehlen u. Bullacke 268.
 Gibbs 72, 639.
 Giesel, F. 514.
 Gill 143.
 Glauber 4, 414.
 Glund, W. 150.
 Gmelin 491.
 Goldschmidt, H. 479, 480, 482, 576, 595.
 Goldschmidt, St. 203.
 Goldschmidt, V. M. 230, 279.
 Goldstein 82.
 Gombert 567.
 Goulard 563.
 Grabowski 248.
 Graebe 189.
 Graetz, L. 38, 75, 481.
 Graham 346, 350.
 Grandmougin 139.
 Greeff, A. 228.
 Grignard 447, 630.
 Grossmann, H. 632.
 Grube, G. 567.
 Gruber, G. 221.
 Grün, A. 369.
 Grüttner, G. 447.
 Gudden, B. 514.
 Guignet 577.
 Guimet 491.
 Guinchant u. Gernez 261.
 Guldberg u. Waage 245, 429.
 Guntz, A. 469.
 Gutbier, A. 38, 110, 182, 185, 186, 187, 541, 644, 650, 653.
 Gutzeit 269.
 Guye, Ph. A. 119.
Haber, F. 80, 93, 133, 135, 381.
 Hahn, F. L. 481.
 Hahn, O. 707.
 Hahn, O., u. Meitner, L. 706.
 Hampson 19, 21.
 Hanach u. Böker 181.
 Hannik, M. 624.
 Hantzsch, A. 113, 114, 126, 166, 180, 361, 685.
 Hantzsch u. Kaufmann 126.
 Hantzsch u. Sauer 125.
 Harries, C. 83, 85, 86, 516.
 v. Hasslinger u. Wolf, J. 280.
 Hatchett 574, 625.
 Hauser, O. 363, 476, 505.
 Häusser, F. 134.
 Hayhurst 81.
 Hedvall, J. A. 448, 472, 483, 512, 633, 634.
 Helbig 114.
 Hellriegel 89.

v. Helmholtz, H. 67, 379, 533
 van Helmont 4
 Hempel, W. 16, 44, 91, 182, 185, 206, 231, 304, 329, 330
 Henle, F. 74, 481.
 Henrich, F. 224.
 Henry-Dalton 195.
 Heraeus 344, 516, 642.
 Heiz, W. 569.
 Heusler, Fr. 530.
 v. Hevesy, G. 724
 v. Hevesy, G., u. Coster, D. 367, 892, 713
 Heycock 377
 Hilpert, S. 615
 Hilpert, S., u. Dieckmann, Th. 307
 Hittorf 89, 237, 285, 326, 380.
 Hofacker 276.
 van't Hoff 65, 66, 245, 396.
 Hoffmann, J. 147, 492
 Hofmann, A. W. 45, 50, 75, 400
 Hofmann, K. A. 179, 206, 211, 212, 242, 280, 305, 306, 320, 335, 368, 399, 448, 449, 450, 492, 504, 514, 523, 566, 588, 589, 594, 626, 632, 637
 Hofmann, K. A., u. Freyer, W. 288
 Hofmann, K. A., u. Kuspert 136.
 Hofmann, K. A., u. Marburg, E. 520
 Hofmann, K. A., u. Rochling, K. 283
 Hofmann, K. A., u. Sand, J. 326.
 Hofmann, K. A., u. Schmitt, G. 306
 Hofmann, K. A., u. Schumpelt, K. 309.
 Hofmann, K. A., u. Strauss 704.
 Hofmann, K. A., u. Wagner 522
 Hofmann, K. A., u. Wiede, F. 317, 627
 Holmberg 504.
 Höngschmid, O. 501, 706, 707, 724.
 Höngschmid, O., u. Birckenbach, L. 367, 724.
 Howard 314.
 Howley 130.
 Hull, A. W. 359
 Humboldt 46.
 Huttig, G. F. 584

Illosvay 335.

Jaeger, F. M. 185.
 James 505.
 Jannasch 136
 Janssen 658
 Job 501.
 Johnson u. Matthey 651.
 Jordis u. Meyer 272.
 Jørgensen 369, 638
 Jorissen 80.
 Joule 658.
 Joyner 79
 Kahlenberg 441.
 Kamerlingh Onnes 36, 658
 Kappeler 222
 Kassner 567
 Kast, H. 862.
 Kautsky, H. 359
 Keiser 536
 Kekulé, A. 256.
 Lord Kelvin 710
 Kipp 34
 Kirchhoff 398, 423, 438, 731
 Kjeldahl 168
 Klaproth 6, 184, 395, 494
 Klason, P. 260
 Knecht 364
 Knietzsch 157
 Knoevenagel 136
 Koch, H. 547
 Koenig, A. 89.
 Kohlschütter, V. 120, 121, 258, 282, 456, 540, 593.
 Kolbe 82
 Korn, A. 181
 Kosmann, B. 457.
 Kossel 391, 692, 716, 718.
 Kothner 185.
 Kottig 491
 Kowatsch u. Baldus 678.
 Krafft 184.
 Krafft u. Neumann 247.
 Krause, E., 447, 544, 557, 567
 Krause, H. K. 148.
 Kremann, R. 183
 Kreusler, H. 508.
 v. Kugelgen 454.
 Kuhne u. Biltz, H. 338, 369
 Kuspert 541
 Kuster, F. W. 431.

Laar, v. 416.
 Lacombe 504
 Laming 410, 616.
 Lampadius 316.
 Lamy 508.
 Lang, J. 311.
 Langer 629.
 Langmuir 56.
 v. Laue, M. 351, 694, 712
 Lavoisier 5, 12, 17, 18, 21, 27, 34, 105, 518.

Lebeau, P. 184.
 Leblanc 411, 432, 433, 434, 436, 450, 463, 600.
 Le Blanc 421
 Lecher, H. 135.
 Leclanché 599
 Lecoq de Boisbaudran 504, 506.
 Ledebur 604
 Lehmann, K. B. 189.
 Lemery 156
 Lenard, P. 463, 568, 727.
 Lenher, V. 184, 185, 186
 v. Lepel, F. 130
 Lewin, L. 311, 526
 Libavius 4, 556.
 v. Liebig, J. 275, 314, 410, 540
 Liesegang, R. E. 147.
 Linck, G. 237
 Linde 19, 21, 678, 680.
 Lipowitz 568
 v. Lippmann, E. 3
 Lobry de Bruyn 134, 675.
 Lockyer 658
 Loschmidt 52.
 Lossen 134.
 Lottermoser 265, 349.
 Lullus, Raimundus 4
 Lunge 117, 125, 162, 164, 169
 Lunge u. Rey 107
 Lunge u. Wiernik 98.
 Luther, R. 520, 542.
 Lyman 711.

Magnus 648
 Manchot, W. 80, 82, 120, 169, 304, 536
 Marc, R. 501
 Marckwald, W. 703, 705, 708.
 Marckwald u. Krafft 185.
 Marckwald, W., u. Wille, M. 199
 Marggraf 5, 231, 395.
 Marignac 81, 267.
 Marsh 268, 276, 557, 569.
 Martin, G. 352
 Martius 372
 Marum 81
 Mathesius 604
 Matignon, C. 123
 Maxted, E. B. 92
 Maxwell 734.
 Meidinger 532.
 Mendelejeff 359, 388, 392, 501, 506, 709.
 Merz u. Weith 305.
 Meyer, Friedrich 191, 208, 364, 388.
 Meyer, H., u. Steiner, K. 288, 316.
 Meyer, J. 171, 182, 183, 598.

- Meyer, Lothar 385, 388,
 506, 709.
 Meyer, Richard 2, 334.
 Meyer, R. J., u. Hauser,
 O. 496, 505.
 Meyer, Stefan, u.
 v. Schweidler, Egon 699.
 Meyer, V. 50, 51, 280.
 Meyer, V., u. Biltz, H. 232.
 Mieths 482, 538, 571.
 Milbauer 190.
 Millon 520.
 Miolati 585.
 Mitchell, A. E. 530.
 Mitscherlich 235, 263.
 Möbius 539.
 Moers, Kurt 441.
 Mohr 619.
 Mohs 278.
 Moissan, H. 171, 175, 223,
 224, 225, 226, 280, 306,
 322, 364, 372, 453, 596.
 Mond, L. 629, 634.
 Montgolfier 36.
 Moseley 712, 719.
 Moser, L. 532.
 Mühlhäuser 372.
 Müller, E. 186, 204, 309,
 531, 532.
 Müller, F. O. G. 23, 320.
 Müller von Reichenbach
 184.
 Muthmann 146, 441.
 Muthmann u. Clever 178.
 Muthmann u. Hofer 118,
 130.
 Muthmann u. Weiss 584.
 Mylius 187, 370.
 Nernst, W. 51, 72, 118, 119,
 376, 384, 405, 416, 718.
 Nernst u. Bose 498.
 Nessler 101, 521.
 Netto 421, 477.
 Neuberg, C. 33.
 Neumann 454, 678.
 Neumann, B. 104, 605.
 Neville 377.
 Newlands 388.
 Nicol 484.
 Nilson 501.
 Nilson u. Pettersson 486.
 Nobel, Alfred 674, 676, 677.
 Nobel u. Abel 665.
 Noeltig 139, 232.
 Nordlund, J. 517.
 Norris 185.
 Noyes, W. A. 198.
 Odén, Sven 147.
 Odling u. Lunge 459.
 Oesterheld, G. 104.
 Ohmann, O. 190, 214, 426,
 511.
 Olivari 182.
 Olsson, O. 591.
 Olszewski 36.
 Onnes, H. K. 36, 658.
 Orsat 304.
 Ostwald, Wi. 28, 56, 200,
 251, 407, 434, 518.
 Ostwald, Wo. 349.
 Öttel 532.
 Paal, C. 57, 541, 650, 651.
 Palmieri 658.
 Paneth, F. 361, 391, 557,
 569, 708, 722, 727.
 Paracelsus 4, 517, 632.
 Parkes 538, 558.
 Pattinson 538, 558.
 Pauling 130, 133.
 v. Pechmann 137.
 Péligot 582.
 Pellini 185.
 Perrot 329.
 Peyrone 648, 686.
 Pfeffer 65.
 Pfeiffer, P. 447, 691, 693.
 von den Pfordten 542.
 Piccini 573.
 Pickering 164.
 Pictet 291.
 Piloty u. Stock 265, 266.
 Pintsch, J. 590, 660.
 Piobert 669.
 Planck 711.
 Plato 4, 5.
 Plattner 191, 547.
 Plinius 419, 595.
 Plücker 39, 74, 657, 730.
 Plutarch 5.
 Prandtl, W. 176, 183, 280,
 504, 571, 572.
 Prandtl, W., u. Bleyer, B.
 480.
 Precht 144, 450.
 Preuner, G. 149.
 Priestley 5, 6, 18, 21, 105.
 Prout 709, 720, 721.
 Pufahl 360.
 Pukall, W. 59, 350.
 Quincke 629.
 Raimundus Lullus 4.
 Ramsay 87, 377, 441, 657,
 658, 659, 700, 708.
 Raschig, F. 120, 186, 137,
 138, 139, 141, 163, 169,
 178, 179, 180, 199, 435.
 Rassow, B. 155.
 Rayleigh 87, 130, 657, 659.
 Reich u. Richter 507.
 Reinders, W. 545.
 Reiset 648, 686.
 Reynolds u. Taylor 163.
 Rhead, Th. 23.
 Richards 506, 706.
 Riesenfeld, E. 81, 84, 85,
 472, 583.
 Rimbach 515.
 Rinman 512, 634.
 Rodt, V. 617.
 Rohmer, M. 268.
 Roscoe-Schorlemmer 171.
 Rose, G. 265, 542, 568.
 Rose, H. 574.
 Rose u. Weber 170.
 Rosenheim, A. 156, 187,
 221, 253, 272, 363, 370,
 585, 587, 589, 594, 622.
 Rosenheim u. Pinsker 253.
 Ross 605.
 Rösler 464.
 Roth, K. 675.
 Roth, W. A. 56, 281, 549,
 564.
 Rothmund 453.
 Roussin 627.
 Rubens 498.
 Ruberg 510.
 Ruff, O. 175, 177, 280, 285,
 339, 364, 441, 442, 521,
 525, 558, 570, 571, 572,
 575, 576, 588, 591, 594,
 596, 654.
 Ruff u. Albert 356.
 Ruff u. Eisner 364.
 Ruff u. Geisel 177, 225,
 352, 425.
 Ruff u. Graf 267.
 Ruff u. Plato 274, 363, 454,
 557.
 Rumine 82.
 Russ, F. 481.
 Russell 75.
 Rutherford 380, 710, 711,
 713, 720, 725, 726.
 Rydberg 393, 710, 711.
 Sabatier 630.
 Sainte-Claire-Deville 477.
 Salkowski 405.
 Salzer 253.
 Sand, J. 637.
 Schaffner u. Helbig 450.
 Schaller, O., u. Schröter,
 F. 660.
 Scheele 5, 15, 156, 188,
 231, 249, 470, 534.
 Schenck, R. 151, 177, 237,
 238, 242, 361, 560.
 Schiff 301.
 Schlenk, W. 398, 422, 645.
 Schlenk, W., u. Weichsel-
 felder, Th. 138, 630.
 Schlippe 278.
 Schlubach, H. H. 416.
 Schmidt, F. 268.
 Schmidt, G. C. 697.
 Schoeller, W. R. 569.

Schönbein 80, 81, 667
 Schönherr 131, 132, 133.
 Schrader, H 425
 Schroeder, H. 294
 Schrötter 236.
 Schumacher, W. 287.
 Schutzenberger 171
 Schwarz, Bertold 668
 Schwarz, R 350, 366
 Schweitzer 531.
 Scott 185.
 Sefström 571.
 Seger 489
 Serpek 94, 482
 Sidot 514, 698
 Sieberg, E 261
 Siedentopf 347.
 Siemens 82, 83, 516.
 Siemens-Martin 611
 Siemens u. Halske 130, 574,
 590
 Sieverts, A 38, 651.
 Sieverts, A, u. Loessner,
 F 255.
 Skita 651
 Smithells 234, 312
 Solvay, Ernest 433, 434, 459.
 Sommer, F. 137, 140, 142,
 180
 Sommer, F, u Pinkas, H
 139
 Sommerfeld, A 712
 Soret 81.
 Soxhlet 177
 Spring, W 265.
 Staedel 76
 Stahl 5
 Stahler, A 372, 406
 Stark, Johannes 731.
 Stas 406, 709, 720
 Staudenmeyer 185, 186.
 Staudinger, H. 422.
 Stavenhagen 262
 Stefan-Boltzmann 446, 498
 Steiner, K 816
 Steinheil 503
 Steinmetz, H. 476
 Stock, A. 232, 237, 242,
 243, 256, 257, 276, 318,
 354, 356, 357, 359, 372
 Stock, A., u. Guttmann 271
 Stock, A, u. Hofmann 256.
 Stock, A., u. Kuss, E. 318,
 367.
 Stock, A., u Schrader, H
 237.
 Stock, A, u. Wrede 276.
 Stokes 257.
 Stollé, R. 138, 140.

Strecker, W. 88.
 Stromeyer u. Hermann 514.
 Strutt 89
 Sven Odén 147.

Tafel 134.
 Tamman 69, 377
 Tanatar 139, 476.
 Tennant 459, 640
 Thénard 76, 483, 633
 Thiel, A 507, 559
 Thiel, A., u. Strohecker, R.
 299.
 Thele, J 126, 137, 138;
 139, 265, 683
 Thomas 610, 611.
 Thoms, H 268, 350.
 Thomson 532.
 Tiede, E. 89, 370, 372, 450,
 463, 590.
 Traube, M 75, 80
 Traube, W 86, 177, 179,
 180, 399, 579
 Trautz, M 89, 469
 Trauzl 559, 672.
 Travers 36
 Trillat, A. 466.
 Trommer 531.
 Troost u. Deville 232
 v Tschirnhausen 490.
 Tschugajew 632, 648
 Tubandt, C 631.
 Turnbull 624.
 Tyndall 62

Uhlenhuth 135
 Urbain 501, 502, 504
 Urbain u Lacombe 476,
 504.
 Usher u Travers 266.

Vanino, L. 107, 265, 464,
 569.
 Vanino, L, u Waentig, P
 463
 Vanquelin 171.
 Verneuil 40, 482.
 Vesterberg 451
 Vieille 667, 668.
 Voegelen 361
 Volhard 315, 537, 546.
 Volmer, M 646.
 Volta 378, 421.
 Vorlander 208, 408.
 Vournasos, A. C. 269, 398.
 de Vries 65.

Wackenroder 174.
 Wagener 547.

Walden 153, 267, 274, 625.
 Walther, Johannes 2, 289
 Warburg, E. 83.
 Ward 160.
 v. Wartenberg, H. 42, 44,
 51, 82, 321.
 Weber, H. F. 376
 Wedding 604.
 Wedekind, E. 366, 448
 Weigert, F. 85
 v. Weinberg, A. 55
 Weinhold 21
 Weinland, R F. 225, 266,
 274, 563, 601, 619, 621,
 692.
 Weissbach 359
 Weiss, L., u Neumann 365.
 Weitz, E 552.
 Weldon 188, 189, 433, 600.
 Wells u. Wheeler 409, 440.
 Wendt, G. L 699.
 Werner, Alfred 331, 519,
 578, 585, 638, 639, 640,
 683, 692.
 White, A G. 383
 Widmanstätten 604
 Wiede, O. F. 583
 Wieland, H. 76, 78, 122,
 128, 651
 Wilke-Dorft 438.
 Will, W 663
 Williamson 624
 Willson 453
 Willstätter, R 81, 247, 483.
 Wilson 710, 720
 Winkler, Clemens 157, 359,
 392
 Wislicenus, H 481
 Wislicenus, W 139
 Wohl, A 201
 Wohler, L 23, 141, 189,
 313, 314, 332, 359, 453,
 477, 501, 542, 577, 616,
 644, 646, 647, 652, 671, 674.
 Wohler, L, u Martin, F
 678
 Wolcott, E R 406
 Wolf, Ludwig 237
 Wolfenstein 76, 79
 Wollaston 640
 Wood 568
 Wunder, L 492
 Wurtz 245
 Wust u Borchers 604

Zeppelin, Graf v. 36.
 Ziervogel 589.
 Zorn 126.
 Zsigmondy 347, 349, 550.

Sachregister.

- A**braumsalze 396.
Absorption, selektive 494, 503, 505.
Accetaldehyd, Darstellung aus Acetylen 335.
Acetyl-aceton 476, 497.
 — -acetone 476, 488, 497; Struktur 691.
Acetylen 331—336, 453.
 — -brenner 382.
 — -explosionen 334.
 — -ruß 288, 334.
 — -silber 335, 336, 544.
 — -teer 334.
 — -tetrachlorid 335.
Acetyliden 335, 336.
Achat 342.
 — -mandeln 342.
Achesongraphit 281.
Acidum muriaticum 188.
 — nitricum 105.
Ac... s. a. Ak..., Az...
Adsorption 284—287.
Aethiops martialis 615.
Akkumulator, Bleiakku-
 mulator 565; Edison-
 akkumulator 630.
Akkumulatorensäure 167.
Aktinium 708.
Aktiver Sauerstoff s. Ozon.
Aktivieren von Aluminium
 481; Magnesium 447.
Akzeptor 80, 500.
Alabaster 461.
Alaune 485, 486.
Alaun-schiefer 485.
 — -stein 485.
Albit 420.
Alchemie 3—4.
Aldebaranium 502.
Aldehyd 580.
Alexandrit 475.
Algarotpulver 274.
Alkali, mildes, kaustisches
 98, 394, 411.
 —, Namenerklärung, fixes,
 flüchtiges, minerale,
 vegetabile, volatile 98,
 394, 395.
Alkali-metalle 393—443;
 Allgemeines 393, 394;
 Darstellung aus den
 Chloriden durch Cal-
 cium 438; Spektren 394;
 Polyhalogenide, Wertig-
 keit 440; Schmelzpunkte
 und spez. Gewicht 440;
 Sulfide 414.
 — -metrie 404; vgl. auch
 Maßanalyse.
Alkalische Reaktion 98, 404.
Alkoholate 62.
Allemontit 258, 270.
Allotrope Modifikationen
 236, 258.
Aluminat 483.
Aluminat 484.
Aluminium 477—493; akti-
 viertes 481; Darstellung
 des Metalls 477, 478;
 Konstanten, Vorkom-
 men 477.
 — -acetylacetone 488.
 — -äthylat 481.
 — -bromid 487; katalyt.
 Wirkung 214.
 — -bronze 479, 529.
 — -carbid 321, 482.
 — -chlorid 486.
 — -feile als Reduktions-
 mittel 232.
 — -fluorid 487.
 — -griß 479.
 — -hydroxyd 483.
 — -jodid 487.
 — -nitrid 94, 481.
 — -oxalat 488.
 — -oxalsäure 488.
 — -oxyd 482.
 — -phosphat 487.
 — -phosphid 487.
 — -silicate 488.
 — -sulfat 484.
 — -sulfid, -sulfür 487.
Alundum 480.
Alunit 485.
Amalgamsationsverfahren
 538, 547.
Amalgame 402, 517.
Ameisensäure 308, 309.
Amethyst 341.
Amidoameisensäure 315.
Amido-gruppe 101.
 — -guanidin 137.
 — -essigsäureester 136.
 — -methandisulfonsäure
 187.
 — -quecksilbersulfonsäure
 521.
 — -schweflige Säure 180.
 — -sulfonsäure 179, 180.
Amino- siehe Amido-.
Ammine vgl. Amminsalze.
Amminoprussidnatrium
 304.
Amminsalze 513, 530, 531,
 544, 552, 578, 579, 583,
 637—640, 648, 649,
 686—691 (Struktur).
Ammoniak 90—104; Bil-
 dungswärme 93, 94;
 Brennbarkeit 102—104,
 183; Darstellung 91—95;
 Darstellung mittels Alu-
 miniumnitrid 94, 482,
 Barium 471, Calcium-
 cyanamid 94, elektri-
 scher Entladungen 92,
 aus Steinkohle 91, 284,
 Titanitrid 362; Haber-
 synthese 93; Dielektri-
 zitätskonstante 96; Lös-
 lichkeit in Wasser 96,
 97; Nachweis 101; Phy-
 sikalische Konstanten
 90; Vorkommen 91;
 Ionisation wässerigen A.
 98, 99, 415, 416.
Ammoniakate v. Metallen
 424.
Ammonium 415; kohlen-
 saures, salpetersaures,
 salpetrigsaures, schwe-
 felsaures 417, 418.
 — -amalgam 415.
 — -azid 141.
 — -bicarbonat 417.

- Ammonium-carbonat, 417.
 — carbonat, anodische Oxydation 104.
 —, Umsetzung mit Gips 418, 462.
 — chlorat 211, **418**
 — chlorid 99, 100, **416**.
 — cyanat 314
 — dichromat 580
 — hydrofluorid 227, 228.
 — hydroperoxyd 79, 104.
 — hydroxyd **99**, 415.
 — magnesium-arseniat 264.
 — — phosphat 252, 451.
 — metavanadinat 571.
 — molybdat 584
 — nitrat 104, 115, **418**, Verwendung zu Sicherheitssprengstoffen 675; Zerfall 115, 418, 675.
 — nitrit 104, 418, Zerfall 88, **124**
 — oxyd 415.
 — perchlorat 211.
 — persulfat 169.
 — phosphormolybdat 252, **584**.
 — plumbichlorid 568.
 — salpeter siehe Ammoniumnitrat
 — salze 99, 100, **415—419**.
 — sesquicarbonat 417.
 — sulfat 417, 418
 — sulfide 149, 150, 151, **419**
 — sulfomolybdat 588.
 — thiosulfat 419.
 — uranrot 593.
 Ammonsalze siehe Ammoniumsalze.
 Amphoterer Verhalten 272, **484**, 512, 719.
 Analcim 493.
 Anastas 362
 Andalusit 488.
 Anglesit 558, 561.
 Anhydrid **114**, 156
 Anhydrit 142, 160, 396, **461**
 Anlagerungsverbindungen 519, vgl. auch 681—692, neuere anorganische Strukturlehre sowie Komplexverbindungen.
 Annalin 462.
 Anodenschlamm 539.
 Anthracen 324.
 Anthrazit 289
 Antichlor **173**, 198.
 Antidotum arsenici **261**, 616.
 Antimon 270—276; Darstellung 270; Konstanten, Modifikationen (metallisches, gelbes, labiles) 270, 271; Verbindungen mit O 272, 273 mit F, Cl, Br, J 273 —275, mit S 275, 276, mit H 276.
 Antimon-acetat 272
 — butter 273.
 — glanz 270
 — hydroxyd 272
 Antimonige Saure 271.
 Antimonite 272.
 Antimon-nickelkies 627.
 — nitrat 272.
 — oxalate 272.
 — oxychlorid 274.
 — oxysulfid 275
 — pentabromid 274
 — pentachlorid 274, als Chlorüberträger 274, 335.
 — pentafluorid 274.
 — pentasulfid 275.
 — pentoxyd 273
 — rubin 275
 — spiegel 269.
 — sulfat 272
 — tetroxyd 272, 273.
 — tri-bromid 274
 — — chlorid 273
 — — fluorid 274
 — — jodid 274
 — — oxyd 272.
 — — sulfid 275.
 — wasserstoff 276.
 Antimonysalze 272.
 Antimonzinnober 275
 Apatit 224, **229**, 466
 Aqua acuta 105, chlorata 190, dissolutiva, fortis 105, regia 197.
 Aquamarin 475.
 Äquivalentgewicht **48**, **49**, 196, 404
 Aragonit 464
 Arbor Dianae 543
 Argentit 538
 Argentum colloidal 541.
 — nitricum 543
 Argon 659, 660.
 Argyrodit 359.
 Armstrongsche Mischung 408.
 Arnolds Reagens 85.
 Arsen 258—269; maßanalytische Bestimmung 263, Darstellung des Metalls 258; gelbes 259, graues 258, Nachweis 259, 262, 268, 269, in roher Salzsäure 197; physikalische Konstanten, Vorkommen 258, Verbindungen mit O 260—264, mit S 264—266, mit Cl, Br, J, F 266, 267, mit H 267—269.
 Arsenbijodid 267.
 Arsenige Säure 262, siehe auch Arsenik.
 —, Starke 262.
 Arsenik 260—263; maßanalytische Bestimmung 263, physiologische Wirkung 260.
 — als Kontaktgift 158.
 — blute 260
 — glas 261.
 — vergiftungen 261
 Arsenkies 258.
 Arsenmolybdansaures Ammonium 264.
 Arsennickel 627
 Arsenolith 260.
 Arsen-penta-chlorid 266.
 — — fluorid 267.
 — — sulfid 265.
 — — pentoxyd 263
 — saure 263.
 — selenide 266.
 — spiegel 269
 — sulfide 264—266
 — tri-bromid 267
 — — chlorid 266
 — — fluorid 267
 — — jodid 267
 — — oxyd siehe Arsenik.
 — — sulfid 265.
 Arsenwasserstoff 267—269.
 —, Reinigung des Wasserstoffs vom A. 35
 Asbest 444
 Äschynit 362.
 Assimilation 298.
 — des Stickstoffs 89.
 Assoziation 226, 253.
 Asterium 32, s. a. Nebulium
 Astrakanit 445.
 Atakamit 526, **535**.
 Athan 324.
 Athanolquecksilbersalze 326.
 Äthansulfonsäure 156
 Äthenquecksilbersalze 326.
 Äther 167
 Ätherate 62
 Äthyl-alkohol, Darstellung aus Acetylen 335
 — -arsin 269.
 — -äther 167.
 — -ätherquecksilbersalze 326.
 Äthylen 167, **325—327**.
 — -bromid, -chlorid 325.
 Äthylinitrit 123, 140.
 Äthylschwefelsäure 167, 325.

Äthylthiokohlensaures Kalium 318.
 Äthylzinnsäure 557.
 Atmung 24, 25.
 Atome, absolute Größe 32; Bau 709—728; Lehre von den A. 30—32; Sichtbarmachung 694—697.
 Atomgewichte d. Elemente (Tabelle) 10.
 —, Ableitung 47; Theorie 720—724.
 Atom-gewichtsbestimmung 406; nach dem Gesetz von Dulong u. Petit 375, 376, 422, 475.
 —modell nach Bohr 710—712, 713, 715.
 —theorie 6, 30—32.
 —veränderung, Energie 725.
 —volumen 385.
 — und elektrische Ladung 387.
 —volumina in Abhängigkeit vom Atomgewicht 386.
 —wärme 377.
 Atoxyl 261.
 Ätz-baryt 471.
 —druck 172, 459, 555.
 —kali 399—405; vgl. auch Kaliumhydroxyd.
 —kalk 458.
 —natron 427.
 Auerlicht 497—499.
 Auerstrümpfe 497—499.
 Aufschließen mit Kaliumbisulfat 415, von Silikaten mit Fluorammonium 227, 228.
 Augit 345, 477.
 Augustin-Prozeß 539.
 Aurichalcit 529.
 Auringment 258, 265.
 Aurisalze, Aurosätze, Aurate 550—552.
 Ässäthern 218.
 Aussalzen 430.
 Auströmungsgeschwindigkeit der Gase 36 (Bestimmung), 51, 657.
 Autogenes Schneiden, Schweißen 40, 333.
 Autokatalyse 205, 310.
 Autoxydation 80, 500.
 Autoxydator 80.
 Avanturin 342.
 Avogadros Hypothese 48, 92, 244.
 Axinit 367.
 Azide 141.
 Azidosulfonsäure 180.
 Azidothiokohlensäure 142.

Azine 138.
 Azomid 141.
 Azofarbstoffe 125.
 Azote ist Stickstoff.
 Azotometer 301 (Abb.).
 Azurit 534.
 Az... siehe auch Ac...
 Balmer-Rydberg'sche Formel 710.
 Bandenspektrum 127.
 Bankazinn 553.
 Barytwasser 471.
 Barium und Verbindungen 470—475.
 —carbid 475.
 —carbonat 474.
 —chlorat 473.
 —chlorid 473.
 —cyanamid 474.
 —cyanid 474.
 —hydrid 471.
 —hydroxyd 471.
 —nitrat 473.
 —nitrid 471.
 —oxyd 471.
 —pentathionat 175.
 —peroxyd 472.
 —platincyantür 648, 698.
 —seleniat 183.
 —silicofluorid 856, 474.
 —sulfat 473.
 —sulfid 148, 471, 472, 474.
 —sulfid 156.
 —tellurat 187.
 —tetrathionat 175.
 Base, Basis, basische Reaktion 100, 101.
 Basische Salze, Struktur 519.
 Baumé-Grade 184.
 Bauxit 477.
 —steine 491.
 Bayer-Verfahren zur Herstellung von Tonerde 482.
 Beizen von Zeug 274, 484, 557, 579.
 Beleuchtungsmittel 326, 332, 497—499; Energieverbrauch 498.
 Benzalazin 138.
 Benzin 324.
 Benzol 324; Bildung aus Acetylen 334; Produktion 284.
 —hexacarbonsäure 316.
 —sulfonsäure 156, 177, 324.
 Benzylaubphosphat 253.
 Bergblau 581.
 Bergkristall 841.
 Berkefeld-Filter 60.
 Berlinerblau 628, 624.

Beryll 475.
 Beryllium und Verbindungen 475, 476.
 Bessemerbirne 610 (Abb.).
 Bessemer-Thomas-Prozeß 610.
 Bettendorfsche Arsenprobe 283.
 Bicarbonate 300.
 Bichromate s. Dichromate.
 Bildungswärme 93.
 Billitzerzelle 401.
 Bindung, chemische 29; Theorie 715; vgl. auch Strukturlehre, neuere anorganische 681—692.
 Biotit 345.
 Birkeland-Ofen 132.
 Bisdiazocessigester 137.
 Biskuit 490.
 Bismutum subnitricum, subgallicum 569.
 Bisulfate 166.
 Bisulfite 154, 155.
 Bitter-erde 448.
 —salz 450.
 Blanc fixe 474.
 Blättererz 184, 546.
 Blausäure 310, 311.
 Blei 558—567; Gewinnung, Eigenschaften 558, 559; Giftwirkungen 559; kolloides 560; Konstanten 558; Verwendung 560; Vorkommen 558; Uranblei, Atomgewicht 706.
 —, vgl. auch Plumbo, Plumbi-
 —acetat 562.
 —akkumulator 565.
 —arsenit 262.
 —azid 141, 669, 672, 673, 674.
 —baum 559.
 —block nach Trauzl 559, 672 (Abb.).
 —carbonat 563.
 —chlorid 563.
 —chlorit 207.
 —chromat 562.
 —dioxyd 564.
 —disulfat siehe Plumbisulfat 566.
 —essig 563.
 —glanz 142, 558, 561.
 —glätte 560.
 —hydroxyd 561.
 —jodid 564.
 —Jodkalium-Papier 74, 564.
 —kammerkristalle 162, 163.
 ——prozeß 160—163.
 —schlamm 181, 507.

- Blei-nitrat 562.
 — -oxyd 560.
 — -papier 150
 — -salpeter 562
 — -schwamm 559
 — -stifte 281.
 — -suboxyd 561.
 — -sulfat 561.
 — -sulfid 561.
 — -sulfit 156
 — -tetra-acetat 566.
 — — -chlorid 566
 — — -phenyl 447, 567
 — -vergiftung 559.
 — -vitriol 558, 561
 — -weiß 563.
 — -zucker 562
 Bleichmittel, Bleicherei 85,
 154, 192, 193, 202, 426,
 430, 459, 460.
 Blenden 142.
 Bleuceleste 633.
 Blecksilber 538
 Blitzlicht 336, 446.
 Blodit 420.
 Blomstrandin 494
 Blue ground 278
 Blutlaugensalz, gelbes 311,
 622, rotes 623
 Blutstein 615.
 Bodenkörper 429, 436, 437
 Bogheadkohlen 291.
 Bohnerze 616.
 Bohrs Atommodell
 710—712
 Boltzmannsches Gesetz
 vgl. Stefan-Boltz-
 mannsches Gesetz.
 Bor 367—378; elementares
 Bor 367—369; Verbin-
 dungen 369—373
 Boracit 368.
 Boramid 372.
 Borane sind Borwasser-
 stoffverbindungen.
 Borax 368, **370**
 Boraxperle 371, 436.
 Borcarbid 372.
 Borfluorid 371
 Borfluorwasserstoffsäure
 228, **371**.
 Borimid 372.
 Boronatiocalcit 368.
 Borsäure 369—371.
 — -anhydrid 370.
 — -ester 369.
 Bor-stickstoff 372.
 — -sulfid 371.
 — -trichlorid 371.
 — -trifluorid 371.
 — -wasserstoffverbindun-
 gen 372, 373, Borwasser-
 stoff, Struktur 390.
 Borylphosphat 370.
 Bournonit 270, 558.
 Bouteillenstein 467.
 Boyle-Mariottesches
 Gesetz 46
 Brauneisenerz 605, 616.
 Braunit 595, 598, 600.
 Braunkohle 290, 291, 292.
 Braunschweiger Grün 535
 Braunstein 188, 595, **599**,
 600.
 Brechweinstein 272.
 Bremerblau 531.
 Brennen von Gips 462, von
 Kalkstein 455, 456
 Brennstoffe, Heizwert 23,
 296.
 Brewsterit 469.
 Brisanz, brisante Spreng-
 stoffe 671, Messung im
 Bleiblock 672 (Abb)
 Britanniametall 271, 554.
 Bröggerit 592
 Brom 212—215.
 — -eisen 213, 409.
 — -hydrat 213.
 — -kalium 409.
 — —, Zusatz bei der Eisen-
 destillation 266.
 — -karnallit 212.
 — -metalle s auch unter
 Metallbromide
 — -phosphonium 240.
 — -saure 215.
 — -silber 545
 — -trifluorid 225
 Bromum solidificatum **213**,
 343
 Bromwasser 213
 — -stoff 214, 215.
 Bronze 527, **528**
 Brookit 362
 Buacin 110.
 Brunneren von Eisen 274.
 Bullrichs Salz 434.
 Bunsenbrenner 328
 Buntkupfererz 526, **537**,
 617.
 Bunzlauer Braun 363.
 Butetten 404.
 Butan 324
 Butyrum antimonii 273

Cadmium 514, 515
 Cadmiumrot 515
 Calcaria chlorata 459.
 Calcimiete Soda 432.
 Calcium 452—469.
 — -amid 454.
 — -ammonium 454.
 — -bicarbonat 465.
 — -bisulfid 154, 462.
 — -carbid 532, **453**.
 — -carbonat 464.
 — -chlorid 459.
 Calcium-cyanamid 94, 458,
 659.
 — -fluorid 461.
 — -hydrid 38, 38, **455**.
 — -hydroxyd 458.
 — -hypochlorit 460.
 — -metall 454
 — -nitrat 105, 133, 413,
466.
 — -nitrid 454.
 — -orthoplumbat 567.
 — -oxalat **310**, 459.
 — -oxyd 455.
 — -permanganat 603
 — -peroxyd 472
 — -phosphat 230, 251, **466**
 — -phosphid 454
 — -polysulfide 464.
 — -silicid 338
 — -silikate 466.
 — -sulfat 461
 — -sulfhydrat 463
 — -sulfid 463
 — -sulfit 462.
 — -thiosulfat 173, 433, 463.
 Calche 105, 434.
 Calorie 23
 Caput mortuum 616.
 Carbanin-säure 315
 — -saures Ammonium 417.
 Carbide **330**, 494
 Carbodicarbonyl 315
 Carbonados 278.
 Carbonate 300
 Carbonyl-ferriocyanalkalium
 626
 — -verbindungen v. Eisen
 626, Nickel 629, Kobalt
 634, Molybdan 589
 Carborundum 339
 Carbonsiliciumdioxid vgl.
 Siloxikon.
 Carnallit 396, **405**, 438, 444
 Carosche Säure 83, **170**
 Cäsium und Verbindungen
 439, 440.
 Cassiopeium 502.
 Cassiusseher Goldpurpur
 549.
 Cellulose, Gewinnung aus
 Holz 154.
 Celtium 713. .
 Cereisen 240, 499.
 Cerit 494
 Ceiterden 494.
 Cerium und Verbindungen
 499—501.
 Cernumstahl 240, 499.
 Cerussit 558, 563
 Chalcedon 342.
 Chalkopyrit 526.
 Chamaleon, mineral 602.
 Chemie (Worterklaung) 8,
 physikalische Ch. 13.

- Chemolumineszenz 235, 261, 359.
- Chilesalpeter 105, 434; Gehalt an Perchlorat 409, an Jod 216.
- Chloanthit 258, 627.
- Chlor 187–212; elementares 187–193; Verbindungen 193–212; Darstellung 188, 189, 400, 449, 460, 535; Konstanten 187, 189; physiologische Wirkung 189; Produktion in Deutschland 189; Vorkommen 187, 188.
- -amidosulfonsäure 179.
- -amin 137, 199.
- -ammonium 416.
- Chlorate 203–206, 405–408; analytische Bestimmung 206.
- Chlorat-lösungen, Aktivierung durch Osmium 205, 654.
- -pulver 667.
- -sprengstoffe 674.
- Chlor-azid 142, 199.
- -barium 473.
- -calcium 459.
- -dioxyd 208.
- -heptoxyd 208.
- -hydrat 190.
- -hydrine 202.
- Chloride d. seltenen Erden, Darstellung 497.
- , Nachweis 192, 197.
- Chlorierung von Benzol, Toluol, Essigsäure 192.
- mit Phosphorpentachlorid 246.
- Chlorige Säure 203.
- Chlorite 206.
- Chlor-jod 222.
- -kalium 405.
- -kalk 189, 202, 459.
- -knallgas 191.
- -magnesium 449.
- -metalle siehe auch Metallchloride.
- -methyl 322.
- -monoxyd 202.
- -natrium 427–429; Kristallstruktur 693, 694.
- Chloroform 322.
- Chlor-phosphonium 240.
- -phosphorstickstoff 257.
- -pyrosulfonsaures Natrium 177.
- -quecksilbersulfonsäure 521.
- -säure u. Salze 203–206.
- -saures Kalium 204, 405–408.
- -schwefel 175.
- Chlor-silber 544.
- -stickstoff 198, 199.
- -sulfonsäure 176, 177.
- -wasser 190.
- -wasserstoff 193–198; Bildungswärme 191; Darstellung 193, 194, 449; Löslichkeit in Wasser 194; physiologische Bedeutung 193; physikal. Konst. 193; Prozentgehalt und spez. Gew. von Salzsäure 194; Vorkommen 193; Chlor-Wasserstoff - Flamme 191.
- -zink 512; -ammoniak 513.
- -jodlösung 513.
- Chrom 575–588; Vorkommen, Verwendung 575, 576; metallisches 576; Verbindungen 577–583.
- -alaun 577.
- -amalgam 576.
- Chromate 581.
- Chrom-chlorür 579.
- -eisenstein 575.
- -gelb 582.
- -grün 577.
- Chromi-amminsalze 578, 579.
- -chlorid, Hydrate 578; wasserfreies 579.
- -fluorid 579.
- -hydroxyd 577, 579.
- -oxyd 577.
- -salze 577–579.
- Chromit 575.
- Chromite 577.
- Chromleder 578.
- Chromo-acetat 580.
- -formiat 580.
- -malonat 580.
- -salze 579, 580.
- Chromotropsäure 583.
- Chrom-rot 582.
- -säure 580, Regenerierung 581.
- -anhydrid 580.
- -elemente 580.
- Chrom-seifenlager 576.
- -trioxyd 580.
- Chromylchlorid 582, 583.
- Chryso-beryll 475, 477.
- -koll 534.
- -lith, böhmischer 467.
- -pras 342.
- Citrin 341.
- Claudetit 260.
- Cleavitt 592, 638.
- Coeruleum 633.
- Colcothar 618.
- Cölestin 469.
- Columbit 573.
- Columbium 574.
- Coronium 732.
- Cossas Salz, Säure 648.
- Crémor tartari 412.
- Cristobalit 341, 345.
- Crookesit 181, 507.
- Cuivre poli 529.
- Cupren 334.
- Cupri-carbonat 533.
- -chlorid 535.
- -chromit 577.
- -ferrocyanid 64, 65, 625.
- -hydroxyd 531.
- -nitrat 533.
- -oxyd 530.
- -silikate 534.
- -sulfat 532.
- -sulfid 537.
- -tetramminhydroxyd 530, 531.
- -tetramminsulfat 533.
- Cupri-, Cupro- s. a. Kupfer-.
- Cuprit 450, 526.
- Cuprite 531.
- Cuprerverbindungen 530–535.
- Cupro-acetylid 335, 536.
- -ammoniumtetrasulfid 151.
- -chlorid 536.
- -chromit 577.
- -jodid 537.
- -mercurijodid 522.
- -nitride 537.
- -oxyd 535.
- -rhodanid 537.
- -sulfat 536.
- -sulfid 537.
- -sulfit 536.
- -verbindungen 535–537.
- Curcmapapier, Färbung mit Borsäure 370.
- Cyamelid 314.
- Cyan 312, 522.
- -amid-natrium 425.
- -calcium s. Calcium-cyanamid.
- -azid 142.
- Cyanidlaugerei 411, 538, 539, 548.
- Cyan-kalium 311, 409–411; als Reduktionsmittel 262, 410; ältere Darstellung 622.
- -schmelze 410.
- -natrium 410, 425.
- -säure 314.
- -silber 546.
- Cyanursäure 314.
- Cyanwasserstoff s. Blausäure.
- Cyklohexan 325.

Dampfdichte 49, Bestimmung nach A. W. Hofmann, Dumas, V. Meyer 50, 51.
Dauburit 367.
Daniell-Element 532, 533.
 — -scher Hahn 40
Datolith 367.
Davysche Sicherheitslampe 319
Deacon-Prozeß 188, 585
Deflagration 670.
Denaturieren von Kochsalz 428.
Dermatol 569
Dessauerbrenner 328
Detonation 313, 671.
Detonatoren 674
Devardasche Legierung 110.
Dialysator 350.
Dialyse 350.
Diamant 277—280; Kristallstruktur 696.
Diamid 138
Dinmid 139
Diaphragmenverfahren 401
Diaspor 477, 483
Diazo-amidoguanidin-nitrat 139.
 — -essigester 136.
 — -gruppe 124
Diazonium-chlorid 121
 — -perchlorat 212.
Dicarbonylkohlenstoff 315
Dichloräthylen 335.
Dichromate 581
Dicyandiamidinnickel 632, Farbe und Struktur 691
Didym 508.
Dielektrizitätskonstante 61, 67, 189, 379, 382
Diffusion, Trennung durch 244, 416, 657.
Diffusionsgeschwindigkeit von Gasen 36, 51, 416, 657, vgl. auch Ausstromungsgeschwindigkeit.
Dimethyl-glyoximnickel 632, Farbe und Struktur 691, 692 "
 — -pyron 210.
 — -sulfat 180
Dinasteine 491
Dinitrodiazobenzolimid 139
Dioptas 534.
Dioxydiaminoarsenobenzol 261.
Dioxydisiloxan 354.

Diphenyl-amin 110.
 — -jodoniumhydroxyd 222
Dipol, Wasser als D 63.
Disiliciumhexachlorid 534.
Dissoziation 72, 149, 187, 220, 232, 244—245, 297, 416, 456.
 — , elektrolytische 66, 67, 69, 111, 112, 166, 195, 200, 251, 369, 378, 393, 408, 427, 429, 520, 522.
 — —, Theorie 718—719
 — —, Zurückdrängung u. Verminderung der Löslichkeit 429, 430, 473, 564
Dissoziationsdruck 412, 431, 456, 472, 542, 567.
 — -gleichgewicht 429
 — -wärme von Molekülen 55, 322—323
Dissozierende Wirkung von Schwefeldioxyd 153, von Wasser 61.
Disthen 488.
Disulfide 151
Disulfonsäure s Dithionsäure 174.
Dithiodimdblei 178.
Dithionsäure 174
Dolomit 801, 451
Doppelspat 464
Dopplereffekt 780
Drummonds Kalklicht 40, 456
Drusen 465
Dulong u. Petit, Gesetz von 375, 376, 398, 422, 475
Düngung, künstliche 91, 396, 466
Duraluminium 479
Durchsichtigkeit u. Mangel an Leitfähigkeit 280, 375
Dymangan 392
Dynamit 677.
Dysprosium 504
Eau de Javelle 202
Edel-erden siehe Erden, seltene
 — -gase 656—661, 716, 717
 — -steine, künstliche 482
Edersche Flüssigkeit 310.
Edisonit 862.
Einlagerungsverbindungen 519, vgl. auch Strukturlehre, neuere anorganische, Komplexverbindungen
Eis 58, 68—70

Eisen 604—627; Darstellung und physikalische Eigenschaften 605—608; chemische Eigenschaften und Verbindungen 613—627; technisch wichtige Eisensorten 608—612, Produktion 608; Vorkommen 604, 605
 — s a. Ferri-, Ferro-
 — -acetat 620.
 — -ammonalaun 619
 — -blaupapier 625.
 — -carbonat 620.
 — -carbonyl 626.
 — -chlorid, -chlorur 621
 — -cyanverbindungen 622—626
 — -dinitrosothiosulfate 627
 — -glanz 605, 615
 — -halogenide 621, 622.
 — -hammerschlag 613
 — -kies 142, 144, 152, 238, 605, 617; vgl. a. Pyrit
 — -jodur 622
 — -meteor 604
 — -ocker 616, 620.
 — -oolith 616
 — -oxalat 620
 — — -entwickler 620.
 — -oxyde 614—617
 — -oxyduloxyd 614.
 — -phosphat 620
 — -rhodanverbindungen 622.
 — -rost 616
 — -salze 618—623.
 — -sauerlinge 620
 — -saure Salze 616, 617.
 — -schwarz 615.
 — -spat 620
 — -stickoxydverbindungen 627.
 — -sulfat 618, 619
 — -sulfide 617, 618
 — -tinten 619
 — -titration 618, 619
 — -vitriol 618.
Eisstein ist Kryolith
Eka-aluminium 392, 506
 — -bor 392, 501
 — -caesium 392, 439.
 — -jod 392
 — -mangan 392.
 — -silicium 359, 392.
Elektrizität, Wesen der 379, 380.
Elektroaffinität 378 ff., 385, 441, 522.
 — und Atomvolumen 387, 441.
Elektrolyse des Wassers 45.

- Elektrolyt-eisen 606;
 -kupfer 528; -zink 510.
 Elektromotorische Kraft,
 Berechnung 384, 582,
 583.
 Elektronen 380.
 Elektronmetall 445.
 Elektro Stahl 611.
 Elementbegriff, Definition
 9, 28, 726—727.
 Elemente, Allgemeines
 9—11; Atomgewichte
 in Tabelle 10; Atom-
 volumina und Atom-
 gewichte (Kurve) 386;
 Bauder Atome 709—728;
 Beständigkeit 724—727;
 Definition 9, 28, 726
 —727; Gesetzmäßigkeit
 der Schmelzpunkte u. a.
 Konstanten 390—392;
 periodisches System
 387—398, 714; Ver-
 breitung auf der Erd-
 oberfläche 9—11, außer-
 halb der Erdoberfläche
 729—734; Voraussagung
 392; Vorkommen auf
 anderen Weltkörpern
 729—734; Zerlegung
 724—727.
 Email 367, 371, 467, 556.
 Emanation 703.
 Emulsion 174, 348.
 Emulseide 348.
 Endotherme Verbindungen
 116, 118, 208, 276, 317.
 — Vorgänge 198, 317.
 Englischnot 616.
 Enstatit 444.
 Entglasen 468.
 Enthärtung von Wasser
 427, 466, 493.
 Entkieselung d. spanischen
 Rohres 228.
 Entwickler, photographi-
 scher 545, 620.
 Entzinnung von Weißblech
 189, 554.
 Entzündbarkeitsgrenze,
 untere, feuchter Gas-
 Luftgemische 41, 307,
 333.
 Entzündungstemperatur
 23, 145, 152, 239, 284,
 307, 321, 332; von
 Sprengstoffen 673.
 Erbium 504, 505.
 Erdalkali-metalle 444—476;
 Allgemeines 444.
 — phosphore 463, 464.
 Erden, alkalische, siehe
 Erdalkalimetalle; sel-
 tene 493—506; All-
 gemeines 493—495, 505,
 506; basische Stärke
 der Oxyde 505; Stellung
 im periodischen System
 506, 713, 714; Trennung
 mit Unterphosphor-
 säure 254.
 Erd-metalle 476—509.
 — -säuren 571—575.
 Essigsäure, Darstellung aus
 Acetylen 335.
 Euchlorin 204.
 Eudiometer 44 (Abb.).
 Eukairit 181.
 Euklas 475.
 Europium 504.
 Eutektikum 69, 435, 538,
 568.
 Euxenit 494.
 Exotherme Verbindungen
 208, 222.
 — Vorgänge 406, 666.
 Explosion 42, 84, 86, 115,
 116, 135, 138, 140, 141,
 142, 159, 177, 178, 184,
 190, 191, 198, 200, 202,
 208, 207, 208, 211, 212,
 213, 223, 224, 225, 228,
 271, 276, 306, 307, 310,
 317, 319, 320, 333, 334,
 335, 336, 398, 407, 408,
 414, 421, 425, 520, 523,
 542, 544, 552, 666, 670,
 673, 676, 726.
 Explosions-motoren 43, 303,
 307.
 — pipette 44 (Abb.).
 Exsikkator 74, 248.
 Fahlerz 258, 515, 538.
 Faradaysches Gesetz
 379, 532.
 Farberthermoskop von
 Rebenstorff 522.
 Färbung, konstitutive 567,
 593, 594, 615, 625.
 Fasergips 461.
 Fayence 490, 491.
 Fehlingsche Lösung
 531.
 Feldspat 345, 477, 488.
 Fergusonit 494.
 Fernphotographie 181.
 Ferrate 616, 617.
 Ferricyan-kalium 623.
 — wasserstoffsäure 622.
 Ferrit 612.
 Ferrite 615.
 Ferri-, Ferroverbindungen
 614—623.
 Ferrocyan-kalium 622.
 — kupfer 64, 65, 625.
 — wasserstoffsäure 622,
 623.
 Ferro-, Ferri- siehe auch
 unter Eisen.
 — kaliumoxalat 620.
 — mangan 595, 609.
 Fethärtung 58, 630.
 Feuer, bengalisches 264,
 470, 473.
 —, griechisches 264, 663.
 Feuer-feste Materialien 491.
 — opal 343.
 — schwamm 239.
 — stein 342.
 Feuerzeug 238—240, 499.
 —, Luntens 562.
 — von Döbereiner 57,
 239.
 Filigrandraht 539.
 Filter, gehärtete 347.
 Filtrierapparate 59, 60
 (Abb.).
 Fixieren von Photo-
 graphien, Fixiersalz
 174, 545.
 Fixsterne, Spektrum 732.
 Flamme, „kühle“, 234; Ur-
 sache des Leuchtens 39,
 327, 330, 333; Verhalten
 gegen Drahtgewebe 320.
 Flammenfärbung durch
 Metallsalze 394.
 Fliegenstein 258, 259.
 Flores zinci 512.
 Fluor 224—229; elemen-
 tares 224—226; quan-
 titative Bestimmung
 228, 354; Verbindungen
 226—229; Verwendung
 228, 229.
 — ammonium, saures 227,
 228.
 — calcium 228, 461;
 Struktur 695.
 Fluoreszenz 592, 697.
 Fluoride, normale, saure
 227, 228; antiseptische
 Wirkung 228, 229.
 Fluor-arsensäure 267.
 — kohlenstoff 225, 322,
 478.
 Fluoro-doppelsalze 228.
 — jodate 226.
 — meter 355.
 — titansaure 228, 363.
 — zirkonsäure 367.
 Fluor-silber 228.
 — stickstoff 228.
 — sulfonsäure 177.
 — wasserstoff 226—228;
 maßanalytische und
 gravimetr. Best. 228.
 Fluß-säure 226—228; Elek-
 trolyse wässriger 32.
 — spat 224, 461; Kristall-
 struktur 695.

- Formaldehyd 309; -bisulfit, -sulfoxyal 172.
 Formiate, Selbstreduktion 309.
 Fowlersche Lösung 261.
 Fraunhofersche Linien 428, 731, 732.
 Fulminate 313, 673.
Gadolith 475, 494, -erden 494.
 Gadolinium 502.
 Gaillardturm 162
 Galenit 558
 Gallium 506.
 Galmei 509, 513.
 Gambine 692
 Garkupfer 527.
 Garnierit 627.
Gas-analyse 16, 17 [Hempelburette und Pipette (Abb)], 44, 45 [Eudiometer, Explosionspipette (Abb)], 206, 300, 301 [Azotometer (Abb)], 325, 326, 536
 — -brenner 327—330, 332
 — -dichte, Bestimmung aus der Ausstromungsgeschwindigkeit 37 (Abb), 51, 416, 657
Gase, Aufsammlen mittels Kohlensäure 301; im Gasometer 21 (Abb), Trocknen, Reinigen 35, 73, 97 (Trockenturm), 165, 248.
Gas-entwicklungsapparat nach Kipp 34 (Abb).
 — -explosion 42, 116, 191, 306, 307, 319, 320.
 — -mol in Grammen, Volumen 52
 — -moleküle, Lehre von den 44—47; Tragheit 55
 — -ofen nach Hempel, Perrot 329, 330 (Abb)
Gasolin 324.
 Gasometer 21 (Abb)
 Gasreinigungsmasse 410, 622
Gay-Lussac, Gesetz von 46.
 — — -Turm 161
 Gefrierpunktserniedrigung 51, 68, 69.
 Gegenstromprinzip 425, 432.
 Gekoppelte Reaktionen 200.
 Gel 348.
 Gelb-bleierz 558, 583.
 — -guß 510, 529
 Gemische im Gegensatz zu Verbind. 6, 7, 18, 16.
 Generatorgas 302.
 Germanit 360.
 Germanium und Verbindungen 359—361
 Geschichte der Chemie 1—6
 Gesetz von ... siehe unter ... , Gesetz von.
 Gicht 606.
 — -gase 303, 608.
 Giftmehl 280.
 Gips 142, 160, 461, 462, „Faulen“ des G. 143
 Gitterspektrum, Gitterkonstante 694, 695.
 Glanze 142
 Glanzkohlenstoff 283.
 Glas 467—469, Schneiden 278
 — -ätzung 227
 Glasieren 490.
 Glasmacherseife 263, 599
 Glauberit 420.
 Glaubersalz 436
 Gleichgewicht, chemisches 54—55, 93, 94, 118—119, 121, 127, 158, 190, 192, 198, 199, 200, 201, 203, 220, 244, 245, 266, 301, 429, 465, 472, 474, 524
 — , bewegliches, kinetisches 54—55, 70, 118 —119, 244, 301, 429
 Glimmer 345
 — -schiefer 341.
 Glockenverfahren (Abb) 401, 402.
 Gloverturm 161.
 Glucinum 476
 Glüh-lampenfaden 574, 589, 590, 654.
 — -lichtindustrie 497—499, 590
 — -strumpfe 497—499.
 Glycerinborsäure 369
 Glykolsäure 310.
 Glykokollkupfer 534, Struktur 691, 692
 Glyoxylsäure 186, 310.
 Gneis 341.
 Goethit 605, 616.
 Gold 546—552, Eigenschaften 548—550, Gewinnung 547, 548, kolloides 549, 550, Konstanten 546; Verbindungen 550—552, Vorkommen 546, 547
 — , Gewinnung aus Pyritabbränden 287.
 — -extraktion 547, 548.
 — -munzen 549.
 — -probe 549
 — -purpur, Cassiusacher 549
 Gold-rubin 549.
 Goldschmidtsches Verfahren 479, 480, 482, 576, 595.
 Goldschwefel 275.
 Goulardsches Wasser 563.
 Graderhäuser 428.
 Grammäquivalent 48, 52, 196.
 Granat 345.
 Granit 341.
 Graphit 280—283, Unterscheidung v. amorpher Kohle 283.
 Grau-guß 609
 — -spießglanz 270, 275.
 Greenockit 515.
 Griesheimer Verfahren 401.
 Grignardsche Reaktion 447
 Gruben-gas 319
 — -lampe 319
 Grun-feuer 473.
 — -kalk 463.
 — -span 534
 Guajakharz-tinktur 85
 Guanidin 137
 Guano 230, 466
 Guignets Grun 577.
 Gußeisen 609.
 Gutzeitische Dutenprobe 269.
Haarkies 627, 631
 Hafnium 367, 392, 718
 Halbieungskonstante 702.
 Halbopal 843.
 Halbwertszeit 702.
 Hallwachsseffekt 381.
 Halogene 187—229, Allgemeine, Namenerklärung 187, Nachweis 535.
 Hamatinon 469, 535
 Hamatit 615.
 Hammerschlag 613
 Harn steine 452
 — -stoff 91, 314
 — — -nitrit 124
 Hartblei 271, 560.
 Harte des Wassers 465, 466, Enthärten des W. 427, 466, 493
 — -skala, Mohssche 278
 Hart-manganerz 595, 600.
 — -marmor 462.
 Hatchetts Bleis 625.
 Hausmannit 595, 600
 Heizwert 23, 298
 Helium 658—659, 731, 732, Atommodell 715 (Abb), 721, Bildung aus Radium 700

- Helmholtzsche Formel 538.
 Hempel-Ofen 329, 330 (Abb.).
 Hempelsche Gaspipette 16, 17 (Abb.), 44 (Abb.), 208, 300, 304.
 Henry-Daltonsches Gesetz 195.
 Hepar sulfuris 414.
 Herreshoff-Ofen 153.
 Heteropolare Verbindungen 879, 717.
 Heteropolysäuren 585—587.
 Heulandit 489.
 Hexa-hydrobenzol 825.
 — -thionsäure 174.
 Hippurazid 139.
 Hirschhornsalz 417.
 Hochfrequenzspektre 710, 712.
 Hochofen 606—608 (Abb.).
 Hoffmannscher Wasserversetzungsapparat 45 (Abb.).
 Höllestein 543.
 Holmium 504.
 Holz-asche 396, 411.
 — -kohle 284.
 — -opal 343.
 Homöopolare Verbindungen 379, 717.
 Hornblende 845, 477.
 Hörnerelektroden 130 (Abb.).
 Hornsilber 538, 544.
 Humboldt, Gesetz von 46.
 Hüttenrauch 260.
 Hyazinth 385.
 Hydrargillit 477, 483.
 Hydrargyrum muriaticum corrosivum 520.
 — — mite 524.
 Hydrate 62; Struktur 486, 519, 578, 639, 690, 691.
 Hydratisierung von Ionen 63, 205.
 Hydrat-isomerie 578.
 — -kolloide 348.
 Hydrazide 138.
 Hydrazin 186—189.
 — -disulfonsäure 180.
 — -essigester 136.
 — -monosulfonsäure 180.
 Hydratzone 138.
 Hydride 38, 717; — u. period. System 391.
 Hydrierung mit Jodwasserstoff 220.
 — mit Amalgam 402.
 — nach Sabatier 630.
 Hydro-disulfid, -trisulfid 151.
 — -fluoride 228.
 Hydrogenium 32.
 — peroxydatum 74.
 Hydrolyse 64, 251, 350, 410, 411, 414, 431, 448, 449, 484, 519, 532, 557, 565, 566, 570, 579, 600, 621.
 — des Chlormoleküls 190, 200, 201.
 Hydro-peroxyd 74.
 — -phan 843.
 — -schweflige Säure vgl. unterschweflige S.
 — -sol s. Kolloide.
 — -sulfide 149.
 — -sulfite vgl. Hyposulfite.
 — -thionsäure ist Schwefelwasserstoff.
 Hydroxamsäuren 126.
 Hydroxylamin 134—136, 179.
 — -disulfonsäure 134, 179.
 — -isodisulfonsäure 180.
 — -isomonosulfonsäure 137, 180.
 — -monosulfonsäure 179, 180.
 — -nitrit 186.
 — -sulfonsäure 125, 179, 180.
 Hydroxylion 98.
 Hypo-borate 373.
 — -bromit 213, 215.
 — -chlorite 201, 202.
 — -nitrite 125.
 — -phosphate s. Subphosphate 253, 254.
 — -phosphite 255.
 — -sulfite 171, 172.
 Hyrgol 517.
 Imido-gruppe 101.
 — -sulfonsaures Kalium 179.
 — -Thiophosphorsäure 257.
 Indigo, künstlicher 425.
 — -schwefelsäure, Herstellung 167; als Reagens 77, 85, 110.
 Indikatoren 111, 404, 708.
 Indium 507.
 Individuum im Gegensatz zum Gemisch 6, 7.
 Inflammation 42.
 Infusorienerde 343.
 Initialzündung 673, 674.
 Invertlicht 498.
 Ionen, Namensklärung 99.
 — -produkt 429.
 — -lehre 52, 63, 66—67, 381, 382.
 Ionisation von Ammoniaklösungen 99; der Säuren 111, 112, 166; stufenweise, der Phosphorsäure 250, 251; des Wassers 61; von Gasen durch Radiumstrahlen 699; der Salze, Grund 382; Zurückdrängung der I. 429, 473; vgl. auch Dissoziation, elektrolitische.
 Ionisierende Wirkung des Wassers 61; von Arsen-trichlorid 266; von flüsigem Schwefeldioxyd 153.
 Ionium 704.
 Iridium und Verbindungen 651, 652.
 — -salmiak 651.
 Irrlichter 242.
 Isomerie 126, 314; Namensklärung 314; geometrische, optische, cis-, trans-, Spiegelbild- 686—690.
 Isomorphie 263.
 Isopolysäuren 585.
 Isotope 705; Erklärung der Isotopie 721—724.
 Jamesonit 270, 558.
 Jargon 365.
 Jaspopal 343.
 Jod 215—224; elementares Jod, Konstanten, Vorkommen, Gewinnung, Reinigung, Eigenschaften, chemisches Verhalten 215—219; Verbindungen 219—224.
 Jodate 221.
 Jodazid 224.
 Jodeiweißverbindungen 216.
 Jodgorgonsäure 216.
 Jodi-acetat 222.
 — -jodat 85, 222.
 — -perchlorat 222.
 — -sulfate 222.
 Jod-jodkaliumlösungen 217, 409.
 — -kalium 409.
 — -Quecksilberjodid 101, 521; -Bleijodid 74, 564.
 — -metalle s. auch unter Metalljodide.
 — -monosulfid 222.
 — -natriumthiosulfat 141.
 Jodoform 218, 221.
 Jodometrie 219, 404, 582.
 Jodospongion 216.
 Jod-pentafluorid 223.
 — -pentoxyd 222.

Jod-phosphonium 240.
 — -sauerstoffsäuren 221
 — 223.
 — -säure 221.
 — -säureanhydrid 222.
 — -silber 545.
 — -starke 218
 — -stickstoff 223, 224.
 — -tinktur 218.
 — -trichlorid 222.
 — -trihydroxyd 222
 — -wasserstoff 219—220;
 Dissoziation des J. 220
 Jordanit 558.

Kadmium s. Cadmium.

Kainit 396, 445.

Kakodyloxyd 269

Kakoxen 820

Kalaüt 487.

Kali-lauge, Prozentgehalt
 u spez. Gewicht (Ta-
 belle) 408.
 — -salpeter 105, **412—414**.
 — -salze s. Kaliumsalze.
 — -seife 427
 — -wasserglas 345, 346,
 412

Kalium 394—415, Ge-
 schichtliches, Vorkom-
 men, Gewinnung von
 Kaliumsalzen 394—398;
 metallisches Kalium
 398—399, Vorkommen
 im Carnallit und Sylvin
 397, Oxyde des Kaliums
 399, Radioaktivität 397,
 Reagens auf Kalium
 399, 408, 637, 647, Salze
 des Kaliums 405—415,
 Spektrum 399, Tren-
 nung von Natrium **408**,
 647.

Kalium-amalgam 402

— -antimonyltartrat 272
 — -arsenit 282.
 — -bicarbonat 412
 — -bichromat s. Kalium-
 dichromat.
 — -bifluorid ist saures
 Kaliumfluorid.
 — -bisulfat 415.
 — -bitartrat 412
 — -borfluorid 371.
 — -bromat 215.
 — -bromid 409; Zusatz bei
 der Arsendestillation
 266.
 — -carbonat 411; primäres
 412.
 — -causticum 399.
 — -chlorat 204, **405—408**.
 — -chloricum ist Kalium-
 chlorat.

Kalium-chlorid 405.

— -chlorochromat 582.
 — -chromat 581.
 — -cyanat 314.
 — -cyanid 409
 — -dichromat 581.
 — -fluorid, saures 228.
 — -hydrid 399.
 — -hydrocarbonat 412
 — -hydrosulfat 415.
 — -hydrosulfid 414.
 — -hydroxyd 399—405,
 elektrolytische Dar-
 stellung 400—402, Hy-
 drate 402.
 — -jodid 409
 — -kobaltinitrit 633, **636**
 — -magnesiumhydrocar-
 bonat 411, 451.
 — -manganat 601.
 — -metall 397—399; Vor-
 kommen im Carnallit
 und Sylvin 397
 — -mineralien 396.
 — -nitrat 412—418.
 — -nitrit 413
 — -oxalate 309, **412**.
 — -oxyd 399
 — -perchlorat 408, 409
 — -permanganat 602.
 — -perphosphat 251.
 — -persulfat 169, 170.
 — -phosphat, primäres 435
 — -platin-chlorid 408, **647**
 — — -chlorur 648.
 — -plumbat 567
 — -polyhalogenide 409.
 — -polysulfid 414
 — -pulver 398.
 — -pyrosulfat 415
 — -rhodanid 411.
 — -salze, Bedeutung für
 die Pflanzen 396, 420;
 Nachweis und quanti-
 tative Best 408, 636,
 637, 647, Produktion
 und Verbrauch 396, 397,
 physiologische Wirkung
 405, Radioaktivität 397.
 — -stannat 556
 — -sulfat 415
 — -sulfid 414.
 — -tetraoxalat 309, **412**
 — -tetroxyd 399
 — -trithionat 175.
 — -uranrot 593.
 — -xanthogenat 316
Kalk, gebrannter 455.
 — -licht, Drummond-
 sches 40, 456.
 — -milch 458.
 — -ofen 455
 — -salpeter 183, 418, 466.
 — -spat 464

Kalk-stein 464.

— -wasser 558.
Kallaüt s. Kalaüt.
Kalmuckenopal 343.
Kalomel 524, 525.
Kältemaschinen 96.
Kaltemischungen 68, 295,
 418, 459.
Kammersäure 162.
Kanalstrahlenanalyse 722.
Kannelkohle 291
Kaolin 477, **488**
Karat **279**, 549
Karbid s. Carbide.
Karburieren von Leucht-
 gas 327
Karnallit s. Carnallit
Karneol 342.
Karnotit 592
Kascholong 343
Kasseler gelb 564
Kassiterit 553
Katalasen 77
Katalyse **56**, 77, 93, 103,
157—158 (Schwefel-
 säure - Kontaktverfah-
 ren), 202, 205 (Akti-
 vierung von Chloraten
 durch Osmium), 214,
 255, 307, 334, 406, **431**,
 630 (Nickel), Kohle
 als Katalysator 287,
643—646 (Platin als
 Katalysator, Wesen der
 Katalyse), 650, 651
 (Palladium)
Katalysatoren **76**, 93, 158,
645, **646**, Vergiftung
77, 158, 306, 644
Kathodenstrahlen 380
Kaustifizieren 400, 426
Kaustische Alkalien 394.
Kehrsalpeter 412.
Keilhaut 494.
Kelp 215, 431.
Kermes mineralis 275.
Kernladungszahl 713.
Kesselstein 466
Kiesabbrände als Kataly-
 satoren 158, Verarbei-
 tung auf Gold 190,
 191, 287; auf Kupfer
 527
Kiese 142.
Kiesel-erde, amorphe 343.
 — -fluor-barium 356, 472,
 474
 — — -natrium 356, 424.
 — — -wasserstoffsäure
 228, 229, **355**
 — -flusssäure 228, 229, **355**.
 — -gur 343.
 — -säure 341—352; kol-
 loide 349—352.

- Kiesel-sinter 343.
 — -zinkspat 509.
 Kieserit 142, 160, 445, 450.
 Kinetisches Gleichgewicht 54—55, 70, 118—119, 244, 301, 429.
 Kippischer Apparat 84 (Abb.).
 Kirchhoffsches Gesetz 398, 423.
 Kjeldahlsche Stickstoffbestimmung 168.
 Kleesalz 309, 412.
 Klinker 490.
 Knall-gas 41, 73; -entwickler, elektrolytischer 40 (Abb.), 41; -gebläse 40.
 — -gold 552.
 — -platin 647.
 — -pulver 414.
 — -quecksilber 134, 313, 673.
 — -säure 312—314.
 — -silber 313, 542, 543, 673.
 Knistersalz 428.
 Knochen 230.
 — -asche 466.
 Kobalt 632—640; Namen-erklärung 260; Vorkommen, Gewinnung, Verwendung 632, 633; Verbindungen 632—640.
 — -ammine 637—640; Isomeren 637—639.
 — -arsen kies 632.
 — -carbonyl 634.
 — -glanz 632.
 — -glas 633.
 Kobaltisalze 636, 637.
 Kobaltite 634.
 Kobalt-manganerz 632.
 — -nickel kies 632.
 Kobalto-aluminat 483, 633.
 — -salze 635, 636.
 Kobalt-oxjde 634.
 — -salze, komplexe, Isomerie 637—639.
 Kochsalz 420, 427.
 — -kristall, Struktur 694.
 — -lösung, physiologische 65, 420.
 Kohle siehe auch Kohlenstoff.
 —, Adsorptionsfähigkeit 284; Dissoziationswärme des Moleküls 323; Entstehung der mineralischen 289—292; Kohlefilter 286; Molekülgröße 323; Kohle für Schießpulver 284, 664; Verbrennungswärme 296.
 Kohlen-dioxyd 292—301; Reduktion 298, 301.
 — -oxyd 301—308; Absorption in der Gasanalyse 304, 536; Aktivierung durch Kupfermetall 305; Bedeutung im Hochofenprozeß 308, 607, 608; Darstellung 301, 303; Eigenschaften 303—306; Konstanten 301; physiologische Wirkung 304; quantitative Bestimmung 304, 536; Verbrennungswärme 306; Zerfall 307.
 — -eisen 626.
 — -hämoglobin 304, 305.
 — -kalium 305, 398.
 — -kobalt 634.
 — -kupferchlorür 304, 536.
 — -molybdän 589.
 — -nickel 629.
 — -Sauerstoffelement 305.
 — -vergiftung 304.
 — -oxysulfid 318.
 — -säure 298—301, s. auch Kohlendioxyd; Reduktion zu Ameisensäure 309.
 — — -schnee 295; Reduktion zu Kohle 298.
 — -saure Metalle siehe Metallcarbonate.
 Kohlenstoff 277—336; elementarer, Modifikationen 277—292; Kreislauf des —s 293; Verbindungen 292—336.
 — -disulfid 316.
 — -fluorid siehe —-tetrafluorid.
 — -ketten 322 (Bindungsenergie).
 — -monoxyd s. Kohlenoxyd.
 — -oxysulfid 318.
 — -stickstofftitan 364.
 — -suboxyd 249, 315, 316.
 — -subsulfid 318.
 — -sulfür 318.
 — -tetrachlorid 321.
 — -tetrafluorid 225, 322, 478.
 Kohlen-suboxyd 249, 315, 316.
 — -subsulfid 318.
 — -wasserstoffe 319—336; Vergleich mit den Siliciumwasserstoffen 358.
 Koks 283.
 Kolemantit 368.
 Kollargol 541.
 Kolloide 346—349.
 Kolloide Elemente 86, vgl. auch unter den Elementen; Blei 560; Gold 549; Palladium 651; Platin 644; Quecksilber 517; Schwefel 146, 147; Selen 182; Silber 540, 541; allgemeine Darst. kolloider Metalle 550.
 — Kiesel säure 349.
 — Metalle, Darst. 550.
 — Tonerde 484.
 Kometen, Spektre 731.
 Komplexe Salze 487, 578, 623, 637—640; vgl. auch 681—692, neuere anorganische Strukturlehre.
 — Säuren 584—588, 690; vgl. auch 681—692, neuere anorganische Strukturlehre.
 Komplex-formeln für Säuren 210.
 — -verbindungen 430, 487, 578, 637—640, 681—692.
 Königswasser 197.
 Konstantan 529.
 Kontakt vgl. Katalyse, Katalysatoren.
 — -gifte 77, 158, 306, 644.
 — -katalysatoren 645, 646.
 — -verfahren 157, 158.
 Kontraktion des Volumens 165.
 Konversionssalpeter 413.
 Konverterprozeß 610.
 Koordinationszahl 640, 648, 684; räumliche Deutung 686—690.
 Korallenerz 515.
 Korund 477, 482.
 Kossels Theorie 716—719.
 Kraftgas 302, 303.
 Kreide 464.
 Kristalle 8; Bau 692—697; Größe 474.
 Kristallkerne 164, 437, 482.
 Kristalloide 346.
 Kritische Temperatur, kritischer Druck 71, 294.
 Kryohydrate 68.
 Kryolith 224, 228, 229, 322, 420, 477, 487; künstlicher 487.
 Kryoskopie 69, 267.
 Krypton 661.
 Kunzit 698.
 Kupellation 538.
 Küpenfärberei 172.
 Kupfer 525—537; Bestimmung nach Volhard

- 587; Legierungen 528
 —530, metallisches 528
 —528; physiologische Bedeutung 526, Verbindungen 530—537; Vorkommen 526.
 Kupfer-s. a. Cupri-, Cupro-
 —acetat 534
 —, α -amino-n-capronsaures K. 534.
 —ammoniumtetrasulfid 151, 537.
 —arsenit 534
 —aventurin 469.
 —carbonat 533
 Kupfer(1)-Chlorid 536
 Kupfer(2)-Chlorid 535
 Kupfer-chlorur 536.
 —coulometer 532
 —cyanur 537.
 —glanz 526, 537
 —hydrid? 255
 —indig 537.
 —jodur 216, 219, 537
 —kies 526, 537, 617.
 —lasur 526, 534
 —legierungen 528—530
 —münzen, Zusammensetzung 529
 —nickel 258
 —nitrat 533
 —oxyd 530
 —oxydul 531, 535.
 —peroxyd 531.
 Kupferon 692.
 Kupfer-rubin 535
 —salzlosungen, Färbung 535
 —silicid 529.
 —stein 527.
 —sulfat 532, 533
 —sulfur 527, 537.
 —vitriol 532, 533
 —zinkpaar 511.
 Lachgas 115.
 Lackmus 110, 404.
 Lac sulfuris 151, 414, 464.
 Lagermetall 271, 454, 479
 Lamingsche Masse 410
 616.
 Lana philosophica 509, 512
 Langbeinit 445.
 Lanolin 411.
 Lanthan 502
 —acetat, basisches 218, 502.
 Lapis causticus 399; infernalis 543.
 —lazuli 491.
 Lasurstein 491.
 Laugensalz, flüchtiges 417.
 Laurit 655.
 Lebensdauer, mittlere 702.
 Leblanc-Sodaprozeß 432, 438
 Lecithin 230
 Leclanché-Element 599.
 Legierungen, leicht schmelzbare 568; Theorie der L. 69, des Aluminiums 479, Calciums 454; Kupfers 528, 529; Magnesiums 445, Wasserstoffs 38.
 Lehm 488.
 Leiter erster und zweiter Klasse 375
 Leitung, elektrische, in Flüssigkeiten 99, im Metall 375, 381
 Lepidolith 438, 440.
 Letten 488
 Letternmetall 271, 560
 Leuchten einer Flamme 234, 326, 327
 Leuchtgas 326
 —explosion 42
 —flamme 327.
 Leuchtmassen 463, 464
 Leucht 438.
 Leucon 359
 Liasschiefer 216
 Lichtabsorption chemischer Verbindungen s. Färbung, konstitutive.
 Lichtelektrische Amalgamzellen 422.
 Licht, ultraviolette, vgl. Strahlen, ultraviolette
 Liebig's Cyankalium 410
 Ligroin 324
 Limonit 605, 616.
 Lipowitzsches Metall 568.
 Liquor ferri sesquiodati 622
 Lithargyrum 560.
 Lithionghimmer 440
 Lithium und Verbindungen 440—443.
 —azid 141
 Lithopon 514
 Lorandit 507.
 Loschen des Kalkes 456
 Loschmidt'sche Zahl 52
 Loshchkeitsprodukt 429
 Loshchkeit, Verminderung durch Zurückdrängung der Dissoziation 429, 430, 473, 564, Steigerung durch Bildung komplexer Ionen 430, 564; Abhängigkeit von der Temperatur und Prinzip vom kleinsten Zwang 442.
 Lösung, feste 38, 349; Natur der Lösung 62
 —67, kolloide 66, siehe auch Kolloide; übersättigte 487.
 Lösungstension 383—385. Loß 488.
 Lockenbindung 331
 Luft, Analyse 16—18
 —, flüssige 19—21; Anwendung zu Sprengzwecken 677—680, Verdampfungswärme 679
 —verbrennung 129—133.
 Lumineszenz 569
 Luminophore 463.
 Lungen Reagens 125, Nitrometer 117.
 Lustgas 115
 Lutetium 502
 Magisterium Bismuti 569.
 Magnesia alba 451.
 —ferrit 450, 614
 —geräte 448.
 —mixture 452.
 —rot 634
 —stabchen 448
 —usta 448
 —zement 184, 449
 Magnesit 301, 444, 451.
 Magnesium 444—452, Konstanten 444; metallisches 444—447, Verbindungen 447—452, Vorkommen 444, 445
 —ammonium-phosphat 252, 451
 —arseniat 264.
 —arsenid 448.
 —borid 372.
 —carbonat 451.
 —chlorid 449.
 —halogenalkyle 447.
 —hydroxyd 448, 449.
 —licht 445, 446.
 —nitrat 450.
 —nitrid 90, 447.
 —oxyd 448
 —phosphid 242, 447
 —pyrophosphat 452
 —silicid 358.
 —späne, Aktivierung 447.
 —sulfat 450.
 —sulfid 450
 —uranat 450.
 Magnetisenerz 605, 614.
 Magnetismus d. Eisens 606.
 Magnetit ist Magneteisenerz.
 —anoden 401.
 Magnetkies 618.
 Magnus-Salz 648.
 Majolika 491.

- Malachit** 526, **534**.
Malakon 365.
Malétra Ofen 152.
Malon-amid 316.
 — -säure 249, 315.
Mangan 595—604; Konstanten 595; metallisches 595, 596; Verbindungen 596—604.
Manganate 601.
Mangan-blende 598.
 — -bronzen 529.
 — -carbid 596.
 — -chlorür 597.
 — -dioxyd 599.
 — -heptoxyd 603, 604.
Manganin 529.
Manganit 595, 598.
Manganite 600.
Mangan (2)-, Manganverbindungen 596—598.
 — (3)-, Manganverbindungen 598, 599.
 — (4)-Verbindungen 599—601.
 — -oxydul 596.
 — -säure 601.
 — -sulfür 598.
 — -tetrachlorid 601.
Marienglas 461.
Markasit 144, **617**.
Marmor 464.
Marsscher Apparat 268.
Martensit 612.
Maßanalyse 173, 179, 219, 251, 263, 310, 315, **404**, 537, 546, 602, 619; vgl. auch Jodometrie.
Massenwirkungsgesetz **244**, **245**, **429**, 452, 564.
Massicot 560.
Materie, Begriff 2, 12; Erhaltung der M. 25—28, 728; Wesen der M. 727, 728.
Mauersalpeter **105**, 466.
Meer-schaum 444.
 — -wasser, Gehalt an Gold 546, 547; Gehalt an Salzen 59, **395**.
Mehl-pulver 664.
 — -salpeter 664.
Meidinger-Element 532.
Mellithsäure 288, 316.
Mellon 315.
Mennige 566.
Mercarbid 523.
Mercuri-siehe auch Quecksilber-
 — -acetat, Reaktion mit Äthylen 326.
 — -acetylid 335.
 — -ammoniumverbindungen 520.
Mercuri-chlorid 520, 521.
Mercurieren 523.
Mercuri-fluorid 521.
 — -jodid 521.
 — -nitrat 519.
 — -salze 518—524; Reaktion mit Äthylen 326.
 — -sulfat 519.
Mercurius dulcis, mitigatus 524.
Merouro- s. a. Quecksilber-
 — -azid 141, 678.
 — -chlorid 524, 525.
 — -chromat 524, 532.
 — -nitrat 524.
 — — -Papier 155.
 — -salze 524, 525.
 — -sulfat 524.
Mesothorium 707, 708.
Meßgeräte 404.
Messing 510, **529**.
 — -blüte 529.
Meta-antimonigsaure Salze 272.
 — -antimonsäure 271.
 — -antimonsaures Kalium 273.
 — -arsensäure 264.
 — -borsäure 370.
Metall-alkyle 447.
 — -ammine s. Amminsalze.
Metalle, Allgemeines 374—387; Abscheidung durch Cyankalium 262, **410**; Atomvolumina 385—387; Darstellung nach Goldschmidt 479, 480; Darstellung kolloider 550.
Metallfadenlampen 574, **589**, **590**, 654.
Metallischer Zustand 376—378.
Metallisierung von Wasserstoff 384.
Meta-phosphorsäuren 257.
 — -phosphorsäure, Metaphosphate 252, 253.
 — -stabile Systeme 407.
 — -zinnabarit 523.
 — -zinchlorid 556.
 — -zinnssäure 556.
Meteore 604, 734.
Methan **319—321**, 482.
Methyl-alkohol 309.
 — -dichloramin 199.
 — -orange 250.
Miargyrit 538.
Mikrobrenner 328.
Milch-glas 556.
 — -opal 343.
Millerit 627, **631**.
Millonsche Base 520.
Minargent 589.
Mineralien 8; Alter 705; Zerkleinern 366.
Minium 566.
Mohrsches Salz 619.
Mohssche Härteskala 278.
Mokkastein 342.
Mol, Gramm-Mol 52.
Moldawit 467.
Molekular-gewichte 49; Bestimmung des Molekulargewichts **49—52**, 68; kryoskopische 69, 267, 273.
 — -größe fester Stoffe 513, 514; des Wassers 62; der Edelgase 657; der Metalle 377.
Moleküle **46**, 55; Bau 209, 210; Bildungsenergie 55, 142, 322, 323; Sichtbarmachung 694, 695; Spaltung 55.
Molekülverbindungen s. Anlagerungsverbindungen.
Molybdän 583—589.
 — -glanz 583.
Monazit 494; -sand 495.
Mono-chloramin 199.
 — -chlorjod 222.
 — -thioarsensäure 266.
Montanin 229, 356.
Moosachat 342.
Morphinschwefelsäure 321.
Mörtel 457.
Moseleys Gesetz 712.
Mottramit 571.
Muntzmetall 510.
Murium 188.
Musivgold 557.
Muskovit 345.
Nadeleisenerz 605, **616**.
Namegebung chemischer Verbindungen 243, 518.
Naphthalin 324.
Naphthylamin 125.
Natrium 419—438; Konstanten 419; metallisches 419—424; Nachweis, Scheidung von Kalium 273, 424; Spektrum 423; Verbindungen 424—438; Vorkommen 420.
 — -alkyle 422.
 — -aluminat 483.
 — -aluminiumfluorid 420, 477.
 — -amalgam 402, 422, 424.
 — -amid 189, **425**.
 — -ammonium 424.

- Natrium-ammoniumphosphat 436.
 — -arsenid 267.
 — -azid 140—141, 425.
 — -bicarbonat 431, 434.
 — -bisulfat 193, 437.
 — -bisulfit 437.
 — -carbonat 431—434.
 — -causticum 427.
 — -chlorat 431.
 — -chlorid 427—429.
 — -chloroplatinat 647.
 — -chromat 581.
 — -cyanid 410, 425.
 — -cyanamid 425.
 — -dichromat 582.
 — -draht 424.
 — -fluorid 229, 424.
 — -formiat 269, 308.
 — -hydrazid 138.
 — -hydrid 38, 171, 424.
 — -hydrocarbonat 431.
 — -hydrosulfat 437.
 — -hydrosulfit s. Natrium-hyposulfit.
 — -hydroxyd 426, 427.
 — -hydroxylaminsulfonsaures 134.
 — -hypochlorit 430.
 — -hyposulfit 171.
 — -Kalium-Legierungen 422.
 — -kupfercarbonat 533.
 — -nitrat 434, 435.
 — -nitrit 122, 435.
 — -oxyd 426.
 — -perborat 371.
 — -perchlorat 431.
 — -peroxyd 425.
 — -phosphate 435.
 — -platinchlorid 647.
 — -pyrosulfat 437.
 — -pyrosulfat 437.
 — -salze, Bedeutung für das tierische Leben 420.
 — -selenantimoniat 276.
 — -selenosulfit 182.
 — -stannat 556.
 — -subphosphat 253.
 — -sulfat 432, 436.
 — -sulfid 438.
 — -tetrathionat 173.
 — -thiosulfat 173, 174, 193, 219, 311, 433, 437, 463, 545.
 Natrolith 493.
 Natron s. Natrium.
 — -feldspat 420.
 — -kalk 300.
 — -salpeter 105, 434, 435.
 — -seife 419, 427.
 — -wasserglas 345, 484.
 Naturgesetze, Gültigkeit der 53.
 Neapfelgelb 273.
 Nebelflecken 733.
 Nebenvalenzen 639, 683, vgl. auch Anlagerungsverbindungen, Komplexverbindungen.
 Nebulium 32, 738.
 Neodym 503.
 Neon 660.
 — -glühlampen 660.
 Neo-Ytterbium 502.
 Nernstlampe 502.
 Nessler'sches Reagens 101, 521.
 Neter 419.
 Neusilber 529.
 Neutralisation 112, stufenweise 250.
 Neutralisationswärme 196, 404.
 Nichtmetalle 15, Struktur 378.
 Nickel und Verbindungen 627—632.
 — -akkumulator 630.
 — -carbonyl 629.
 Nickeln 529.
 Nickel-kontakt 321, 630, 645.
 — -münzen, Zusammensetzung 529.
 — -stahl 629.
 Nicol'sche Prismen 464.
 Niobium, Niobverbindungen 573, 574.
 Niobit 573.
 Niton ist Radiumemanation.
 Nitramid 126.
 Nitramide 114.
 Nitrate, Nachweis 110, 120, 121, neben Nitriten 124, Vorkommen 104, 105.
 Nitride 90.
 Nitrieren 109.
 Nitriersäure 109.
 Nitrit 102.
 Nitrosulfonsaures Kalium (Natrium) 179.
 Nitrolo-Thiophosphorsäure 257.
 Nitrite 122—125; Nachweis 125, Oxydationswirkungen 414; Struktur 123; Zerfall von Ammoniumnitrit 88, 124; Zerstörung des Nitrits mit Ammoniumchlorid oder Harnstoff 124.
 Nitro-benzol 109, 324.
 — -carbaminsäure 126.
 — -cellulose 109, 668.
 Nitrogen 86.
 Nitro-glycerin 109, 343, 677.
 — -hydroxylaminsäure 126.
 — -meter 117 (Abb.).
 Nitron 110.
 Nitroprussidnatrium 150, 625.
 Nitrose Säure 162, 169; Nachweis, Bestimmung 117, 169.
 Nitrosulfonsäure 163, 169.
 Nitroso-hexamethylen-tetramin 187.
 — -hydrazin 139.
 — -hydroxylaminsulfonsaures Kalium 180.
 α -Nitroso- β -Naphthol-Kobalt 636, Struktur 691.
 Nitrosophenylhydroxylamin 692.
 Nitrosulfamid 180.
 Nitrosulfonsäure ist Nitrosylschwefelsäure.
 Nitrosyl-chlorid 197, 198, 354.
 — -perchlorat 122, 211, 212.
 — -schwefelsäure 121, 162, 163, 168, 169, 197.
 — -hydrazin 139.
 Nitrourethan 126.
 Nitrum 419.
 — flammans 418.
 Nordlicht 731.
 Norgesalpeter 183, 466.
 Norgine 217.
 Normal-lösungen 404; s. auch Maßanalyse.
 — -potentiale der Metalle 384, 385.
 Nullpunkt, absoluter 35, 376, 658, 720.
 Nullpunktsenergie 720, 728.
 Oberflächenverbrennung 643.
 Öl der holländischen Chemiker 325.
 Olefine 325.
 Olefinphosphoroxysäure 247.
 Oleum 168.
 — tartari 411.
 Oligoklas 345.
 Olivin 278, 280, 345, 444, 641.
 Onyx 342.
 Opal 342.
 Operment 265.
 Optisch aktive Verbindungen 689.
 Ordnungszahl 712, 713, 714

- Orsat-Apparat 304.
 Orthit 494.
 Ortho-bleisäure 566.
 — -klas 345.
 — -phosphorsäure 249.
 Orizon 77.
 Osmiridium 651.
 Osmium und Verbindungen 653—655.
 —, katalytische Wirkung 205, 206, 654.
 — -Chlorat-Pipette 206.
 — -tetroxyd 205, 654.
 Osmose, osmotischer Druck, osmotische Zelle 64—66.
 Osmosil 352.
 Ottelsche Lösung 532.
 Oxalatentwickler 309, 620.
 Oxalis acetosella 309.
 Oxalsäure 309—310; Kaliumsalze 412.
 Oxon 425.
 Oxoniumsalze 86, 210, 211, 623.
 Oxydation 24, 25.
 Oxyde, Definition 18; Wirkung als Dielektrika in basischen Salzen 519.
 Oxydisilin 359.
 Oxygene 6, 17, 18.
 Oxyhydroxyde, Oxyperoxyde 86.
 Oxyliquit 678, 680.
 Oxyliith 425.
 Oxyquecksilberammoniumjodid 101.
 Ozon 81—86.
 Ozonide 85, 86.
Packeffekt 721.
 Palladium und Verbindungen 649—651.
 —, Kontaktwirkungen 57, 208, 255, 650, 651; Anwendung in der Gasanalyse 57.
 — -chlorür 308, 649, 650.
 — -kapillare 57.
 — -wasserstoff 38, 75, 650, 651.
 Palladosammine 650.
 Paracyan 312.
 Paraffin 324.
 Pariserblau 625.
 Parkesieren 538.
 Partialvalenzen 688.
 Partinium 589.
 Passivität 109, 576, 613.
 Patina 528, 531.
 Pattinsonieren 538.
 Pechblende 592, 697; Radiumgehalt 698.
 Pélignots Salz 582.
 Pentanthermometer 19.
 Pentathionsäure 174, 175.
 Pentoxyd siehe Phosphor-pentoxyd.
 Peptisierung eines Niederschlages 351, 496.
 Perborate, Perborax 371.
 Perchlorate 207; Vorkommen im Chilesalpeter 211; physiologische Wirkungen 211.
 Perchloratsprengstoffe 674.
 Perchromate 583.
 Perhydrit 77.
 Perhydrol 76, 77.
 Periklas 448.
 Periodisches System der Elemente 387—393; Anordnung nach den Ordnungszahlen 713, 714; Mängel 892, 393, 712.
 Perle, Boraxperle 371; Phosphorsalzperle 253, 436.
 Perlit 612.
 Permanganat 602—604.
 Permutite 493.
 Peroxydasen 78.
 Peroxyde 74, 79, 80, 81, 566.
 Perowskit 362.
 Perphosphate 251.
 Perrottscher Ofen 329 (Abb.).
 Persulfate 169; Bestimmung des Wirkungswertes 310.
 Perthiocarbonate 317.
 Petroläther 324.
 Petroleum 324.
 Peyrones Chlorid 648, 686.
 Pharaoschlangen 315.
 Phasenkeim 482.
 Phasenregel 71, 72.
 Phenakit 475.
 Phenolphthalein 251, 299, 404.
 Phlogiston 5.
 Phosgen 305, 321.
 Phospham 257.
 Phosphamid 257.
 Phosphate, primäre, sekundäre, tertiäre 250, 251.
 Phosphide 241, 242.
 Phosphin 240, 241.
 Phosphite 254.
 Phosphoniumjodid 240.
 Phosphor 229—257; elementarer 229—238; Konstanten 229; metallischer Phosphor 237; Modifikationen: weißer Phosphor 230—236; roter 236—238; Nachweis des giftigen Phosphors 235, 236; Produktion an Phosphor 232; Verbindungen des Phosphors mit H 240—245, mit den Halogenen 243—247, mit O: Oxyde 247—249, Säuren 249—255; mit S 255—256; mit N 256—257; Verwendung des Phosphors zu Zündmitteln 238—240; Vorkommen 229, 230.
 Phosphor-bronze 529.
 — -calcium 242.
 Phosphoreszenz 234, 247, 259, 859, 463, 464, 514.
 Phosphor-flamme 234, 247.
 — -fluorür 246.
 Phosphorige Säure 243, 254; Struktur 685.
 Phosphorit 229, 466.
 Phosphor-jodür 246.
 — -latwerge 235.
 — -molybdänsäure 584.
 — -molybdänsaures Ammonium 252.
 — -nekrose 235.
 — -oxychlorid 244, 246.
 — -penta-bromid 214.
 — — -chlorid 244.
 — — -fluorid 246.
 — — -sulfid 256.
 — -pentoxyd 73, 74, 246.
 — -salz 232, 436; -perle 253, 436.
 — -säuren 249—255; Metaphosphorsäure 252, 253; Orthophosphorsäure 249—252; phosphorige Säure 254; Pyrophosphorsäure 252; Salzbildung der Orthophosphorsäure 250, 251; Unterphosphorige Säure 255; Unterphosphorsäure 253, 254.
 — -säure (Orthophosphorsäure), Abtrennung in der analytischen Chemie 556, 620; maßanalytische Bestimmung 250, 251; citratlösliche 466.
 — — -anhydrid s. Phosphor-pentoxyd.
 — — -triamid 257.
 — -stickstoff 256, 257.
 — -sulfide 255, 256.
 — -sulfchlorid 246.
 — -tetroxyd 247.
 — -tri-chlorid 243.
 — — -jodid 247.
 — — -oxyd 247.

- Phosphor-vergiftung 235.
 — wasserstoffe 240—243; Entfernung aus Acetylen 332.
 Phosphorylnitrid 257.
 Photo-chemische Umwandlung 237, 259.
 — chlorid 545.
 — graphie 545.
 — lyse 190.
 — meter nach Eder 810, nach Draper 191.
 — phon 181.
 Physik 557.
 Pikrinsäure 109, 677.
 Pinksalz 557.
 Pipetten 404.
 Plancksche Konstante 711.
 Platin 642—649; kolloides 644; Konstanten, Eigenschaften, Verwendung 642—644; Reinigung 641, Verbindungen 646—649, katalytische Wirkungen, Wesen der Katalyse 643—646.
 Platina 640.
 Platin-ammine 648, 649.
 — asbest 157, 644.
 — iridium 652.
 — kontakt 57, 103, 157, 643—646; vgl. auch Katalyse, Katalysatoren.
 — metalle, Allgemeines, Vorkommen, Produktion, Trennung 640—642, Nachweis 643—644.
 — mohr 644.
 Platinoid 589.
 Platin-phosphorigsäure-ester 244.
 — salmiak 641, 642, 644.
 — sauren, komplexe 647, 648, 649.
 — schwamm 644.
 — silicid 338.
 Plattner-Verfahren 191, 547.
 Plejaden 707.
 Pleochroismus 648.
 Plücker'sche Rohre 39 (Abb).
 Plumbate 566, 567.
 Plumbi-, Plumbo- siehe auch Blei-.
 Plumbi-acetat 566.
 — chlorid 566.
 — oxyd 564—566.
 — sulfat 566.
 Plumbite 561.
 Plumbosulfat 561, 562.
 Pollanit 595, 599.
 Polier-rot 616.
 — schiefer 344.
 Pollux 489.
 Polonium 698, 705.
 Poly-basit 588.
 — halit 396, 445.
 — halogenide der Alkalimetalle 409, 440.
 — kras 494, 592.
 — merisation 159, 248, 513.
 — phosphide 243.
 — rhodan 178.
 — säuren 585.
 — schwefelwasserstoff 150, 151.
 — sulfide 150—151, 414.
 — thionsäuren 172—175.
 Pompejanischrot 618.
 Porporino 469, 585.
 Portlandzemente 457.
 Porzellan 490.
 — ton 488.
 Pottasche 396, 411.
 Präpariersalz 556.
 Praseum 342.
 Praseodym 503, 504.
 — acetat, basisches 218.
 Präzipitat, weißer 101, 520.
 Primärsulfide 513.
 Prinzip vom kleinsten Zwang 70, 94, 118, 119, 238, 301, 416, 442.
 Propan 324.
 Proportionen, konstante und multiple 28—30.
 Prosiloxan 357.
 Protaktinium 706.
 Prout'sche Hypothese 709, 720.
 Prussosalze 625, 626.
 Pseudosäuren 114, 180.
 Psilomelan 595, 600.
 Pulver siehe Schießpulver.
 — kohlen 284, 664.
 Purpurschnecke, Farbstoff der 212.
 Putzöl 324.
 Puzzuolane 457.
 Pyrit 144, 152, 288, 546, 605, 617, 618, vgl. auch Eisenkies.
 — abbrande siehe Kies-.
 Pyro-antimonsaures Kalium, Natrium, saures 273.
 — arsensaure 264.
 — borsäure 370.
 — chromate 581.
 — lusit 595, 599.
 — phores Eisen 605.
 — phosphorsäure, Pyrophosphate 252.
 Pyro-phosphorsaures Eisenwasser 252.
 — phosphorylchlorid 246.
 — schwefelsäure 168.
 — sulfat 157, 168.
 — sulfurylchlorid 176, 354.
 Quarz 341.
 — glas 344.
 — gut 344.
 — steine 345, 491.
 Quecksilber 515—525, Isotopen 724, kolloides 517, Konstanten 515, Reinigung 516, Verbindungen 517—525.
 — siehe auch Mercuri-, Mercurio-.
 — azid 141, 678.
 — (1)-Chlorid 524, 525.
 — (2) Chlorid 520, 521.
 — chlorur 524, 525.
 — (1)-Chromat 524.
 — cyanid 312, 522.
 — disulfonsäure 520.
 — fulminat 134, 313, 673.
 — horners 515.
 — imidosulfonsäure 179.
 — jodid 521; jodkalium 101, 521.
 — jodur 525.
 — lampe 344, 516.
 — (1)-Nitrat 524.
 — (2)-Nitrat 519.
 — oxychlorid 201, 521.
 — — cyanid 522.
 — oxyd 518.
 — rhodanid 315.
 — silberjodid 522.
 — sulfat 519, als Sauerstoffüberträger 167, 288, 335.
 — sulfid 523.
 — verfahren 401, 402.
 Radioaktive Stoffe 697—709.
 — Umwandlungen, Energie 724, 725.
 Radioaktivität der Kaliumverbindungen 397, 398, der Rubidiumverbindungen 439; der Uransalze 592, 697, 703, 704.
 — blei 704, 706.
 — elemente, mittlere Lebensdauer 704.
 — als Indikatoren 708, 709.
 — tellur 705.
 Radium 697—706; A, B, C, D, E, F, G 703—706,

- Messung der Strahlungsintensität 699; metallisches 698; Nachweis 698, 699; physiologische Wirkungen 699; -strahlen 700—702; Zerfall 701—705.
- Radium-emanation 708.
- -salze 698.
- -strahlen, färbende Wirkung 341, 397, 699.
- Rapidstahl 589.
- Raseneisenerz 620.
- Räucherlampen nach Davy 643, 644 (Abb.).
- Rauchquarz 841.
- Raumgitter 694.
- Realgar 258, 264.
- Reduktion 43; organischer Verbindungen mit Palladiumwasserstoff 57, 651; mit Nickel 321, 630; flüchtiger Chloride nach Friedr. Meyer 191, 192.
- Regelation 69, 70.
- Regulierbarkeit chemischer Prozesse 158, 159.
- Reichszündmasse 240.
- Reisets Chlorid 648, 686.
- Relativitätstheorie 12, 720, 728, 733.
- Restaffinität d. Wassers 63.
- Retortenkohle 283.
- Rhodon 315.
- -kalium 315, 411.
- -silber 546.
- -wasserstoffsäure 315.
- Rhodium und Verbindungen 652, 653.
- Rhusma 463.
- Rinmans Grün 512, 634.
- Romanzemente 457.
- Rongalit 172.
- Röntgenspektren der Elemente 710.
- Roscoelit 571.
- Rosenquarz 842.
- Roseesches Metall 568.
- Rosiersalz 557.
- Rosolsäure 404.
- Rosten 17, 24, 613.
- Rösten 152, 270.
- Rot-bleierz 558, 562.
- -eisenstein 605, 615.
- -glitzerz 258, 270, 538.
- -guß 510, 529.
- -kohle 664.
- -kupfererz 526, 585.
- -nickelkies 627.
- -spießglanzerz 275.
- -zinkerz 512.
- Rubidium und Verbindungen 488, 439.
- Rubin 477, 482, 577; künstlicher 482.
- -glas 535, 549.
- Ruß 287, 288.
- Ruthenium und Verbindungen 655, 656.
- Rutil 862.
- Safflor 632.
- Safflorit 682.
- Salammoniacum, armenicum 90, 91; — microcosmicum 436.
- Salmiak 90, 99, 196, 416.
- -geist 97.
- Salpeter 105, 412—414 (Kalisalpeter); 104, 115, 418, 675 (Ammonsalpeter); 105, 434, 435 (Natronsalpeter); 105, 133, 413, 466 (Kalksalpeter).
- , kubischer 435.
- -lager 105; Entstehung 434.
- -plantagen 105, 413.
- -säure 104—110; quantitative Bestimmung 117; Darstellung aus Ammoniak 104, 133, aus Luft 129—133, aus Salpeter 105, 106; Konzentrierung verdünnter 133; Eigenschaften 104—110; Gehalt und spez. Gew. in Tabelle 107; Geschichtliches 105; Konstanten 104, 107; Nachweis 110, 120, neben Nitrit 124; Passivität des Eisens gegen Salpetersäure 109, 613, des Chroms 576; Reduktion 110, 134, rote rauchende 107; Vorkommen 104; Zerfall 107, 108.
- — -anhydrid 114.
- Salpetrige Säure 122—125; Beseitigung aus der Analyse 124.
- Salpetrigsäureanhydrid 122.
- Salvarsan 261.
- Salzbildung in verdünnten Lösungen 112, 403; der Phosphorsäure 250.
- Salze, basische, Struktur 519; vgl. auch Strukturlehre, neuere anorganische.
- Salz-lager, Bildung 895.
- -säure 193—199.
- -ton 896.
- Samarium 504.
- Samarskit 362, 494.
- Sandarach 284.
- Santorinerde 457.
- Saphir 477, 482; künstlicher 482.
- Sarder 342.
- Sassolin 368.
- Sauerkleesalz 309, 412.
- Sauerstoff 15—24; aktiver 81; Aktivierung durch selbstoxydierbare Stoffe 80; Bestimmung des im Wasser gelösten 596; Darstellung 21, 22, 79, 406, 460, 472, 567; Konstanten 15; Verbrennungserscheinungen im Sauerstoff 22—24; vierwertiger 86, 210, 211, 623.
- Säure-anhydride 114, 122, 151, 156, 160, 292, 316.
- -chloride 175, 176, 197, 198, 245, 246, 354.
- Säuren, Begriffserklärung 110—113; Dissoziation 111; echte S. 113, 166; komplexe S. 585—588, 690; mehrbasische S. 250; Stärke der S. 112, 166, 196, 209, 250, 299, 300.
- Scandium 501.
- Schamotte 491.
- Scheel-bleierz 558.
- -bleispat 589.
- Scheeles Grün 534.
- Scheelit 589.
- Scheidewasser 109.
- Scherbenkobalt 258, 259.
- Schießbaumwolle 109, 667, 668, 677.
- Schießpulver 663—667; Geschichte 663; lösliches 435; rauchschwaches 667, 668; weißes 667.
- Schießstoffe 662—668.
- Schlagende Wetter 319; Entzündungstemperatur 676.
- Schlipfesches Salz 276.
- Schmelzofen, elektrischer 339, 340 (Abb.).
- Schmelzpunkte der Elemente, Gesetzmäßigkeit 392.
- Schmiedeeisen 609, 610.
- Schmirgel 477.
- Schnellfuß 414.
- Schnittbrenner 328 (Abb.).
- Schönherrscher Ofen 131.

Schönit 396, 445.
 Schriftritz 184, 546.
 Schrotkorn 258, 560.
 Schwarzkupfer 527.
 — pulver s. Schießpulver.
 Schwedisches Grün 534
 Schwefel 142—180, elementarer 142—147; Eigenschaften, Modifikationen 145—147; Regeneration 155; Verbindungen 147—180; Verwendung 145, Vorkommen und Gewinnung 142—144.
 — ammoniak 178.
 — ammonium 150, 151, **419**
 — antimon 275.
 — arsen 264—266.
 — barium 148, 472.
 — blei 561.
 — blume 144.
 — bromür 175
 — calcium 143, 147, 433, **463**.
 — chlorür 175.
 — dichlorid 175.
 — dioxyd 151—156, Darstellung 144, 152, Eigenschaften, Verwendung 154—155, Giftwirkung gegen den Pflanzenwuchs 153, Nachweis 155; Struktur der Sulfite 156, 685.
 — eisen 148, 617.
 — farben 147, 438.
 — hexafluorid 175.
 — kohlenstoff 316—318.
 — leber 173, **414**.
 — metalle s. auch unter Metallsulfide.
 — milch, lac sulfuris **151**, 414, 464
 — natrium 151 (gelbes), 438.
 — peroxyd 169.
 — phosphor 255, 256.
 — säure 160—168, Darstellung 160—164, Eigenschaften 164—168; „englische“ 160; Hydrate 164, 165, Konstanten, Vorkommen 160; Nachweis 168, Produktion 163; Prozentgehalt wässriger S. in Tabelle 164; quantitative Bestimmung 473, 474; rauchende 168; Reinigung 163, 164, Verwendung 166, 167.

Schwefelsäureanhydrid 156—160.
 Schwefel-sesquioxyd 170.
 — silber 540.
 — stickstoff 177, 178.
 — sauren 178—180
 — tetrachlorid 175.
 — trioxyd 156—160, Darstellung, Kontaktverfahren 156—159, Eigenschaften 159, 160; polymeres 159.
 — wasser 147.
 — wasserstoff 147—150, Anwendung in der Analyse 150, Darstellung 148; aus den Rückständen des Leblanc-Prozesses 450; Dissociation 149; Eigenschaften 148—150; Giftwirkung 148, Konstanten 147, Nachweis 150, Verarbeitung auf Schwefel 144, **155**.
 — wasser 149.
 — zink 513, 514.
 Schweflige Säure 154—156; Strukturformel 156, 685, s. auch Schwefeldioxyd
 Schweinfurter Grün 534
 Schweißen, autogenes 40.
 Schweißpulver 370.
 Schweitzers Reagens 531.
 Schwerspat 142, 470, **473**.
 Scintillieren 698.
 Segerkegel 489
 Seide, künstliche 317, 318.
 Seife 400, 404, 419, **427**.
 Seifen, gold- und diamant-führende 365.
 — gold 546.
 — zinnstein 553.
 Seigern 270, 553, 558, 568.
 Seignettesalz 531.
 Sekundärsulfide 513.
 Selbstkatalyse 205, **310**.
 Selektive Absorption 494, 503, 505; Strahlung 499.
 Selen 181—184
 — schwefelkohlenstoff 318.
 — zelle 181.
 Seltene Erden 493—506; Allgemeines 493—495, 505, 506; basische Starke der Oxyde 505, Stellung im periodischen System 506, 718, 714; Trennung mit Unterphosphorsäure 254.

Semicarbazid 138. .
 Senarmonit 272.
 Serienspektren, Formel 710, 711.
 Serpentin 278, 444.
 Sicherheitslampe 319 (Abb).
 — sprengstoffe 676.
 — zündhölzer 239.
 Siderit 620.
 Siderite 604.
 Sidotsche Blende **514**, 698
 Siedepunkterhöhung 51.
 Siemens - Martin - Verfahren 611.
 Sikkative 599.
 Silane sind Siliciumwasserstoffe.
 Silber 537—546, Eigenschaften 539, 541, Gewinnung 538, 539, kolloides 540, 541, Konstanten 537, molekulares 541, quantitative Bestimmung 544, 545; Silberspiegel 540, Verbindungen 542—546; Vorkommen 537, 538
 — acetat 544.
 — acetylhyd 335, 336, 544.
 — arsenit 262
 — azid **141**, **542**, 673.
 — bromid 545
 — carbonat 543.
 — chlorid 544
 — chlorit 207.
 — cyanid 546.
 — fluoird 228.
 — fulminat 313, 548.
 — glanz 538, 540.
 — jodid 545.
 — kupferglanz 538.
 — natriumthiosulfat 174, 544
 — nitrat 543.
 — nitrit 122, **543**.
 — oxalat 310, **544**
 — oxyd 542
 — perjodat 223.
 — phenyl - Silbernitrat 544.
 — phosphat, tertiäres 252, **543**.
 — phosphit 255.
 — rhodand 546.
 — spiegel 540.
 — sulfat 543.
 — sulfid 548.
 — superoxyd 84, 542.
 Silica Gel 352.
 Silical-bromid 359.
 — hydroxyd 359.
 Silicide 338.

- Silicium 336—359; Atomgewicht 352, 353; Eigenschaften und Darstellungen des elementaren 336—338; Verbindungen 338—359.
 —-bronze 529.
 —-carbid 281, **339—341**.
 —-chloroform 354.
 —-dioxyd 341—352; chemisches Verhalten 345; Formel 353; geschmolzenes (Quarzgut) 344; Vorkommen als Mineral 341—344; wasserhaltiges 349.
 —-disulfid 352.
 —-fluorid 354, 355.
 —-fluoroform 356.
 —-fluorwasserstoffsäure 355; Salze 356; vgl. auch Kieselflußsäure.
 —-nitrid 352.
 —-stickstoffhydrid 352.
 —-tetra-chlorid 352—354.
 —-fluorid 354, 355.
 —-wasserstoffe 356—359.
 Silico-mesoxalsäure 354.
 Silicon 359.
 Silicooxalsäure 354.
 Silikate der Metalle und Alkalien 345 und unter den Metallen; Aufschließen von Silikaten 227, 356.
 Silit 352.
 Sillimanit 488.
 Siloxen 359.
 Siloxikon 338, **341**.
 Silumin 479.
 Silundum 340.
 —-ofen 341.
 Skorodit 620.
 Smalte 468, 683.
 Smaragd 475.
 Soda 431—434.
 —-prozeß nach Leblanc 432, 433, nach Solvay 433, 434.
 Soffionen 388.
 Sol 147, **346—349**; vgl. auch kolloide Lösungen.
 Solvate 62.
 Solvay-Sodaprozeß 433, 434.
 Sonne, Vorkommen der Elemente 731, 732.
 Sorelzement 449.
 Soziodod 218.
 Spannungsreihe, elektrische, der Metalle 385.
 Spateisenstein 605.
 Speerkies 617.
 Speiskobalt 258, 627, 632.
 Spektralanalyse 39, 729 —738.
 Spektrum, diskontinuierliches und kontinuierliches 326; der Edelgase 658—661; Umkehr des Spektrums 398, **423**, 731.
 Spezifische Wärme und Atomgewicht 375.
 Spiegel-bildisomerie 689.
 —-eisen 595, **609**.
 —-fabrikation 517, 531, **540**.
 —-metall 258.
 Spießglanz 270, 275.
 —-safran 275.
 Spinell 477, **483**.
 Spinthariskop 698.
 Spiritus fumans Libavii 556.
 —-nitri fumans 105.
 Spodumen 440.
 Spratzen 528, 539, 572, 642.
 Spreng-kapseln **313**, 674.
 —-mischungen mit flüssiger Luft als Sauerstoffträger 677—680.
 —-pulver 668, 669.
 —-stoffe 669; Beständigkeit gegen Schlag und Hitze 673; Brisanz (Tabelle) 672; Detonationsgeschwindigkeit 671.
 Stahl 609, 610.
 —-wasser 620.
 Stannate 556.
 Stanni-chlorid 556, 557.
 —-fluorid 557.
 Stannin 553.
 Stanniol 553.
 Stannioxyd 556.
 Stanni-, Stannosalze 555 —557; siehe auch unter Zinnsalze.
 —-sulfid 557.
 Stannite 555.
 Stanno-acetat 556.
 —-chlorid 555.
 —-hydroxyd 555.
 —-nitrat 555.
 —-oxyd 555.
 —-sulfat 555.
 —-sulfid 556.
 Stärke einer Säure 112, **166, 196**, 209, 250, 299, 300.
 Staßfurter Salze 395, 396.
 Status nascendi 58.
 Stefan-Boltzmann-sches Gesetz **446**, 498.
 Steingut 491.
 —-kohle 288—292.
 Steingut-salz 395, 427; blaues 397, 428.
 —-zeug 490.
 Stellt 633.
 Stereo-chemie anorganischer Verbindungen 686 —690.
 —-chromie 346.
 Stickgas ist Stickstoff.
 Stickoxyd 116—121; Ad-ditionsverbindungen 120; Bild. aus Ammoniak 103; Gleichgewicht zwischen Sauerstoff, Stickstoff und Stickoxyd 118, 119.
 —-disulfonsaures Kalium 179.
 —-eisenverbindungen 120, **627**.
 —-ferrosulfat 120, 618, **627**.
 Stickoxydul 114—116.
 Stickstoff 86—142; aktiver 89; Atombau 725; Atomgewicht 96; Bestimmung nach Kjeldahl 168; Darstellung 87, 88; elementarer 86—90; fester 88; Konstanten, Vorkommen 86; Löslichkeit in Wasser 88; Nachleuchten 89; Nachweis in organischen Substanzen 168, 409; Stabilität des Moleküls 124; Verbindungen 90 —142; Verflüssigung 88 (Abb.); Zerlegung des Atoms 725.
 —-cyanitan 362.
 —-dioxyd 127—129; Spaltung mit Wasser 128, 129.
 —-hexoxyd 120.
 —-penta-sulfid 178.
 —-pentoxyd 114.
 —-sesquioxyd 121.
 —-trioxyd 121.
 —-wasserstoffsäure 189 —142.
 Stille elektrische Entladung 83.
 Stöchiometrie 28.
 Stoßzündung 23.
 Strahlen, ultraviolette: chemische und physiologische Wirkung 516.
 Strahlungs-druck 734.
 —-messer siehe Photometer.
 Straß 370, **467**.
 Streichhölzer siehe Zündhölzer.

- Strontianit 469, 470.
 Strontium und Verbindungen 469, 470.
 Struktur-isomerie 687.
 — lehre, neuere anorganische 681—692.
 Struvit 452.
 Sublimat 520, -pastillen 521.
 Subphosphate 253, 254.
 Sulfamid 180.
 Sulfammonium 178.
 Sulfanilsäure 125.
 Sulfarsenige Säure, Sulfarsenite 265
 Sulfate 180.
 Sulfide 149, Molekulargewicht, „sekundäre“ 513, 514.
 — der Alkalimetalle 414.
 Sulfinsäure, Struktur 685.
 Sulfite, Struktur 156, 685.
 Sulfitzellstoff 154.
 Sulfo-arseniate 266.
 — -carbonate 415
 — -gruppe 156, Austausch gegen Hydroxyl 167, 404.
 Sulfone 176, 685.
 Sulfonsäuren, Sulfogruppe 156, 167.
 Sulfo-persäure 169, 170.
 — -salze 150.
 Sulfoxyarseniate 266
 Sulfoxylsäure 171
 Sulfozinnssäure 557
 Sulfurieren 167, mit Chlorsulfonsäure 177.
 Sulfuryl-chlorid 176
 — -fluorid 177
 Sumpferz 620
 — -gas 319.
 Super-oxide, Struktur 81, 566.
 — -phosphat 466.
 Suspension 347.
 Suspensioide 347, 348.
 Sylvin 396; blauer 397.
 Syngenit 396, kunstl 462.
 Szintillieren 698.
Talk 444.
 — -erde 448.
 Talmi 529.
 Tantalit 574, 575.
 Tantal und Verbindungen 574.
 Tartarus 412; emeticus, stibiat 273.
 Tautomerie 123.
 Teclubrenner 328.
 Tellur und Verbindungen 184—187.
 — -blei 184.
 Tellur-goldsilber 184, 546.
 — -schwefelkohlenstoff 318.
 — -silber 184.
 — -wismut 184.
 Temperatur und Lichtemission 326, vgl. auch Stefan-Boltzmannsches Gesetz.
 Temperaturen, Messung hoher 653; vgl. auch Stefan-Boltzmannsches Gesetz.
 Temperguß 611.
 Terbium 501.
 Terrakotta 491.
 Terra ponderosa 470.
 Tetra-borsäure 370.
 — -chloräthylen 335.
 — -chlorkohlenstoff 321.
 — -methyl-ammonium-hydroxyd 416
 — — -basenpapier 85
 — — -diaminodiphenylmethan 85.
 — -phosphortri-, heptasulfid 256.
 — -thionsäure 174, 175
 Thallium und Verbindungen 507—509.
 — -glas 467, 508.
 — -salze, Analogie mit Diphenyljodoniumsalzen 222
 Thallohydroxydpapier 85
 Thenardit 436.
 Thenardsblau 483, 633.
 Thermit 480.
 Thermo-element 271, 337, 653.
 — -lumineszenz 235.
 Thio-antimoniate 276.
 — -carbaminsäures Ammonium 318.
 — -dumidquecksilber 178.
 — -kohlenensäure 319.
 Thionyl-chlorid 175, 176.
 — -gruppe 176
 Thiophen 256.
 Thiophosphate 256.
 Thioschwefelsäure 173.
 Thomas-schlacke 230, 466, 610.
 — -verfahren 610.
 Thomsonsche Regel 532.
 Thorianit 494.
 Thorit 494.
 Thorium und Verbindungen 495—499; als Radioelement 707.
 — -subphosphat 254, 496.
 Thulium 505, 713.
 Thyro-jodin 216.
 Tinkal 368.
 Tinten 619, sympathetische 635.
 Titan und Verbindungen 362—365.
 Titanit 362
 Tombak 510, 529.
 Ton 488.
 Tonen von Photographien 545
 Tonerde 482—484; essigsaure 484, kolloide 484.
 — -lacke 484.
 Tonwaren 488—491
 Topas 224.
 Torf 290.
 Total-Löschapparat 297, 298.
 Trasse 457.
 Traubenzucker, Nachweis 581.
 Trauzblock 559, 672.
 Treibprozeß 538.
 Tribolumineszenz 262, 514
 Tricarboniumdisulfid 318
 Trichloräthylen 335.
 Tridymit 341, 345.
 Trimercuraldehyd 313, 335
 Trimethylamin 447
 Trinitro-phenol 109, 677
 — -toluol 671, 677.
 Trinkwasser, Reinigung 59, 60, 286; mit Chlorkalk 460, mit Calceumpermanganat 603, durch Ozon 85, von Eisen und Mangan 620.
 Trioxymercuriessigsäure 523.
 Tripel 344.
 — -punkt 71.
 Triphenyl-methan 487.
 — -methyl 567.
 Triphyllin 440
 Trisiliciumoktochlorid 354.
 Trisulfimid 180.
 Trithiokohlensäure 317.
 Trithionsäure 174, 175.
 Tri-p-xylylblei 567.
 Trocknen von Gasen 85, 73, 97, 165, 248
 Troulit 617
 Trommersche Probe 531.
 Trona 431.
 Tropfsteine 465.
 Tschugajews Reagens 632
 — Salz 648.
 Tunkzundhölzer 205, 239
 Turkis 477, 487.
 Turmalin 477.
 Turnbillsblau 624.
 Turpethum minerale 519.
 Tyndalleffekt 62, 346.

Überchlor-säure 207—210.
 — säureanhydrid 208.
 — saures Kalium 408, 409.
 Über-chromsäuren 79, 583.
 — gangspunkt siehe Umwandlungspunkt.
 — jodsäure 223.
 — mangansäure 603.
 — sättigte Lösung 437.
 — schwefelsäure 169, 170.
 — trägerkatalysatoren 645.
 — träger, Sauerstoffüberträger 205.
 Ultra-filter 347.
 — marin 491—493; Theorien der Färbung 147, 492.
 — mikroskop 347.
 Umkehr des Spektrums 398, **423** (Abb.), 731.
 Umkehrbare Reaktionen siehe Gleichgewicht.
 Umwandlungspunkt **145**, 436, 522, 554.
 Undurchsichtigkeit u. elektrisches Leitvermögen 280, **375**.
 Unter-borsäuren 378.
 — bromige Säure 215.
 — chlorige Säure 201—208.
 — jodige Säure 221.
 — phosphorige Säure 255; Strukturformel 685.
 — phosphorsäure 253, 254.
 — salpetersäure 128.
 — salpetrige Säure 125, 126.
 — schwefelsäure siehe Dithionsäure.
 — schweflige Säure 171, 172.
 Uran und Verbindungen 592—594; radioaktive Zerfallsprodukte des Urans 704; Nebenreihe des Urans 706.
 — blei 706.
 — carbid 325, 592.
 — mineralien, Alter 705; Gehalt an Radium 698.
 — pecherz 592.
 Uranylsalze 594; radioaktive Wirkungen 697.
 Urao 431.
 Ur-materie 709.
 — teer 291.
 Vakuum, Herst. mittels Kokoskohle 285; mittels Kohlensäure 295, 296.
 Valenz, Definition 49; elektrostatische Auffassung

381, 519, 715; Erweiterung der Valenzlehre 639, 681—692; Haupt- und Nebenvalenzen 639, 681—684; Gesetzmäßigkeiten der Valenz 390, 391.
 Vanadin 571.
 Vanadinsaures Silber als Katalysator 158.
 Vanadium und Verbindungen 571—573.
 Varc 217, 431.
 Venetianischrot 616.
 Verbindungen 6—8, 28—32; dualistische Theorie von Berzelius 100; Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen 28—30; V. im Gegensatz zu Gemischen 6—8, 18, 19.
 —, heteropolare 379; homöopolare 379.
 Verbrennung 16—18, 25—28.
 —, umgekehrte 407.
 Verbrennungserscheinungen im Sauerstoff 22—24.
 — wärmen 23, 296.
 Vergiften von Katalysatoren siehe unter Kontaktgifte.
 Ver-golden 411, **549**.
 — kalkung 5, 18.
 — nickeln 411.
 — puffung 307, **670**.
 — schiebungsregel **704**, 722.
 — silbern 411, 540.
 — teilungssatz **195**, 213, 218, 287.
 Viehsalz 428.
 Viskose 317.
 Viskosität 164.
 Vitriole 167; Hydrate 690, 691.
 Vitriol-öl 156, 168.
 — schiefer 485.
 Vivianit 620.
 Volhardsche Kupferbestimmung 587; Silberbestimmung 548.
 Vulkanisieren **145**, 175, 275.

Wackenrodersche Flüssigkeit 174.
 Wad 595.

Wärmethorem von Nernst 376.

Wasser 58—74; Aggregatzustände 68—72; Dampfdruck bei verschiedenen

Temperaturen 70; Dissoziation 72; Gefrierendes, als Sprengmittel 68; Härte 465, 466; Enthärten 427, 466, **483**; Konstanten 58 (Schmelzpunkt, Siedepunkt, spez. Gewicht von Eis, Wasser und Wasserdampf), 62 (Dielektrizitätskonstante), 68 (Schmelzwärme), 69 (molekulare Gefrierpunktniedrigung), 69 (Erniedrigung des Gefrierpunkts durch Druck), 70 (Sättigungsdruck des Wasserdampfes, Verdampfungswärme), 71 (kritische Temperatur, kritischer Druck), 72 (Bildungswärme, Dissoziation); W. als Lösungsmittel 62; Nachweis 74, 481, 564, in Alkohol 533; Molekulargröße 62; quantitative Bestimmung 74; reaktionsbegünstigende Wirkung **155**, **306**, **307**; Reinigung 59, 60; Schutzwirkung 205; Zersetzung durch Metalle 33, 34, durch im Lichtbogen geschmolzenes Fe 73, durch Elektrolyse 45.

Wasser-blei 583.

— dampfdestillation 232.

— gas **34**, **302**.

— glas **345**, 349, 427, 434.

— stoff **32—58**, aktiver

699; Bestimmung neben

Methan 206; Darstel-

lung **33—35**, 305, 384,

338, 455, 613; Eigen-

schaften 35—43; flüs-

siger 36; Konstanten

32; Legierungen 38;

naszierender 58; Red-

uktionsercheinungen

43, 44; Spektrallinien

39; Verbrennungs-

wärme 39; Vorkommen

32, 33; Wärmeleitfähig-

keit 38.

Wasserstoff, aktiver 699.

— ballon 36.

— elektrode 384.

— flamme 39—40.

— gärung 33.

— ionen, Konzentration

in Wasser 61; Ladung

eines Ions 61.

- Wasserstoff-peroxyd 74-81.
 371, 399, 428, 472, 478,
 518; Auftreten bei der
 Autoxydation 80, 500;
 Bildungsweisen, Kon-
 stanten, Vorkommen 74
 —77; Eigenschaften 77
 —80; elektrolytische
 Darstellung 170; oxy-
 dierende und reduzie-
 rende Wirkungen 77
 —79, 207; Saurenatur,
 Peroxyde 79; Struktur-
 formel 80, 81.
- Wasserzersetzungappa-
 rate 45 (Abb.), 73 (Abb)
 Wavellit 487.
- Weich-lot 554
 —manganerz 599.
- Weinstein 412.
 —öl 411
- Weiß-blech 554; Entzin-
 nung 189, 554
 —bleierz 558, 563.
 —feuer 264, 478.
 —guß 529.
 —gußmetall 271.
 —nickelkies 627
 —spießglanzerz 272.
- Weldon-Verfahren 188,
 600.
- Wertigkeit siehe Valenz
- Westonelement 515
- Wettersicherheit v Spreng-
 stoffen 676, schlagende
 Wetter 319
- Widmannstädtensche
 Figuren 604.
- Willemitt 698
- Williams sons Violett
 624.
- Wismut und Verbindungen
 567—570.
- Witherit 470, 474.
- Wolfram u Verbindungen
 589—591.
- bronzen 591, 594, 625.
- Wolframit 589.
- Wolfram-lampen 590.
- stahl 589.
- Wollastonit 466.
- Wollschweiß 411.
- Wölsendorfer Flußspat 224.
- Woodsches Metall 568.
- Wulfenit 583.
- Würfel-erz 620.
- salpeter 435
- Wurtzit 514.
- Xanthogensäure 316.
- Xenon 661.
- Xenotim 494.
- Xylolith 449.
- Ytterbinderden 502.
- Ytterbium 502.
- Yttererden 494, 501, 502
- Yttrium 502.
- Yttrantalit 494.
- Zaffer 632
- Zahnschmelz 224.
- Zechsteinmeer 396
- Zementation 611
- Zemente 457
- Zementit 612
- Zementkupfer 527
- Zeolithe 493.
- Zerfallsgesetz 701, 702.
- Zerstäuber, Beckmann-
 scher, zur Demon-
 stration der Flammen-
 färbung 394 (Abb)
- Ziegelsteine 491
- Ziervogel-Prozeß 539.
- Zincum sulfuricum ist
 Zinksulfat.
- Zink 509—514.
- ammoniaksalze 513
- arsenid 267.
- Zinkate 511, 512
- Zink-blende 142, 509, 513;
 Sidotsche Blende 514,
 698
- carbonat 513
- chlorid 512.
- fluorid 229.
- glas 509.
- hydrazid 138.
- legierungen 510.
- oxyd 512
- schaum 538
- spat 509, 513.
- staub 510; Verwen-
 dung 511, 512
- sulfat 512.
- Zink-sulfid 513.
- vitriol 512.
- weiß 512.
- Zinn 558—557; graues 553,
 554; metallisches 553
 —555; Verbindungen
 555—557.
- siehe auch Stann-.
- asche 554.
- baum 553
- chlorür 555.
- dioxyd 556.
- diphenyl 557.
- geschrei 553
- kies 553.
- komposition 557.
- (2)-Acetat 556.
- (2) Chlorid 555
- (4)-Chlorid 556, 557
- (4)-Fluorid 557
- (2)-Nitrat 555
- (2)-Oxyd 555
- (4)-Oxyd 556
- (2)-Sulfat 555
- (2)-Sulfid 556
- (4)-Sulfid 557.
- Zinnober 515, 523
- Zinn-oxydul 555.
- pest 554.
- salz 555.
- saure 556.
- stein 553, 556
- sulfid 557.
- tetra-bromid 557.
- — —chlorid 556, 557
- — —phenyl 557.
- wasserstoff 557.
- Zirkonium und Verbin-
 dungen 365—367
- Zünd-blättchen 408.
- holzer 205, 236, 239,
 407.
- hutschen 313
- kirsche 472
- schwamm 239
- Zündung von Schießstoffen
 673
- Zundwaren 288—240
- Zwang, Prinzip v kleinsten
 70, 94, 118, 119, 238,
 801, 416, 442.
- Zwischenladung 674.
- Zwitterelement 186

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie

von

Prof. Dr. A. Bernthsen

Geh. Hofrat und ordentlicher Professor an der Universität zu Heidelberg

16. Auflage. XV, 699 Seiten. 8°. 1924

G.-M. 10.—, geb. G.-M. 12.—

Erste Besprechungen der 16. Auflage.

Obwohl die 15. Auflage erst 1921 zur Ausgabe gelangt ist, zeigte sich für die vorliegende 16. Auflage eine durchgreifende Bearbeitung des gesamten vorliegenden Stoffes für geboten, so die Harnsäuregruppe, Zucker- und Cellulosegruppe, Pyran- und Chromangruppe, mit ihren Verbindungen, Ketonsäuren. Auf die heutigen Anschauungen über das Wesen der organisch-chemischen Reaktionen, der additionellen Verbindungen und den Anteil der Doppelverbindungen ist besondere Rücksicht genommen. Die Technik und das Gewerbe berührende Verbindungen wurden eingehender behandelt, soweit es der knappe Raum zuließ. In der neuen Form wird das Werk nicht nur seine bisherigen Bezieher zufriedenstellen, sondern sich auch viele neue Freunde erwerben zum Nutzen der technischen Wissenschaften.

Allgemeine österr. Chemiker- und Techniker-Zeitung. 1924. Nr. 16.

Wenn ein Lehrbuch der Chemie in der sechzehnten Auflage erscheint, dann ergibt sich eigentlich die Brauchbarkeit von selbst. Der Referent braucht daher bei einer solchen Neuauflage nur auf die vorgenommenen Veränderungen hinzuweisen. Solche wünschenswerten Verbesserungen und Nachträge sind diesmal in großer Zahl vorgenommen worden, besonders bei Gebieten, die noch recht eigentlich im Werden begriffen sind, wie die Zucker- und Cellulosegruppe, die Frage der freien Valenzen, die Tautomerie und manches andere. Auch viele für die Technik oder die Gewerbe wichtigen Abschnitte wurden etwas ausführlicher behandelt.

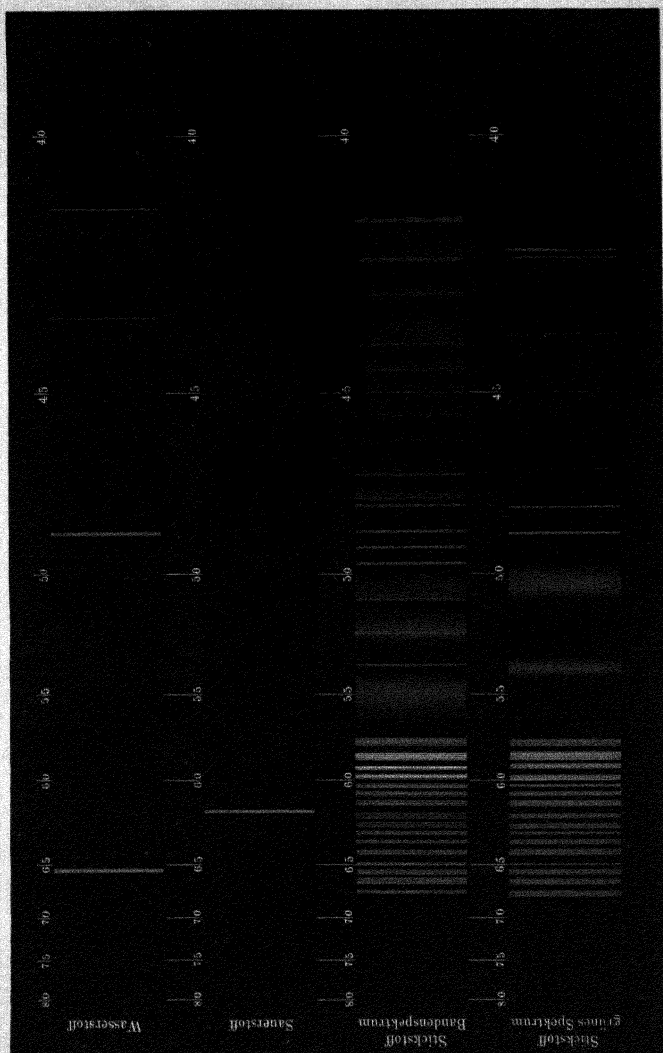
Für denjenigen, der den „Bernthsen“ noch nicht kennt, sei folgendes gesagt: Es gibt unter den Lehrbüchern der Chemie zwei Kategorien. Die einen werden benutzt zum Einpausen für das Examen und die anderen mehr zum Nachschlagen beim experimentellen oder literarischen Einarbeiten. Zu der ersten Kategorie gehört der Bernthsen nicht. Dazu bringt er zuviel Einzelheiten, und die mannigfachen schätzenswerten Hinweise auf die Originalliteratur geben dem Buche mehr den Charakter eines kleinen Handbuches. Daß der Autor das Buch selbst so auffaßt, bezeugt die neue seitliche Numerierung der einzelnen Abschnitte, die den Gebrauch als kleines Nachschlagebuch erleichtern.

Apotheker-Zeitung. 1924. Nr. 61.

Spektra der Hauptgase.

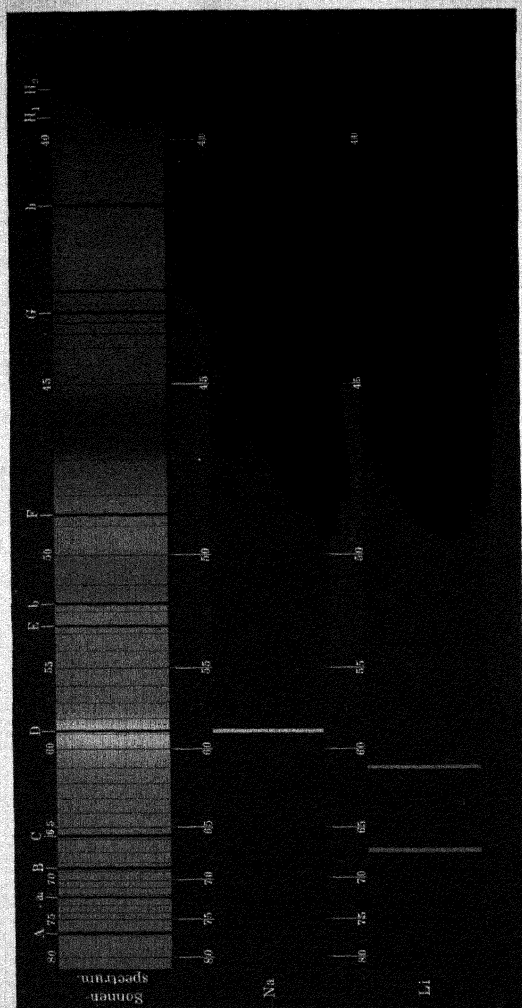
K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 39, 89.

Tafel I.

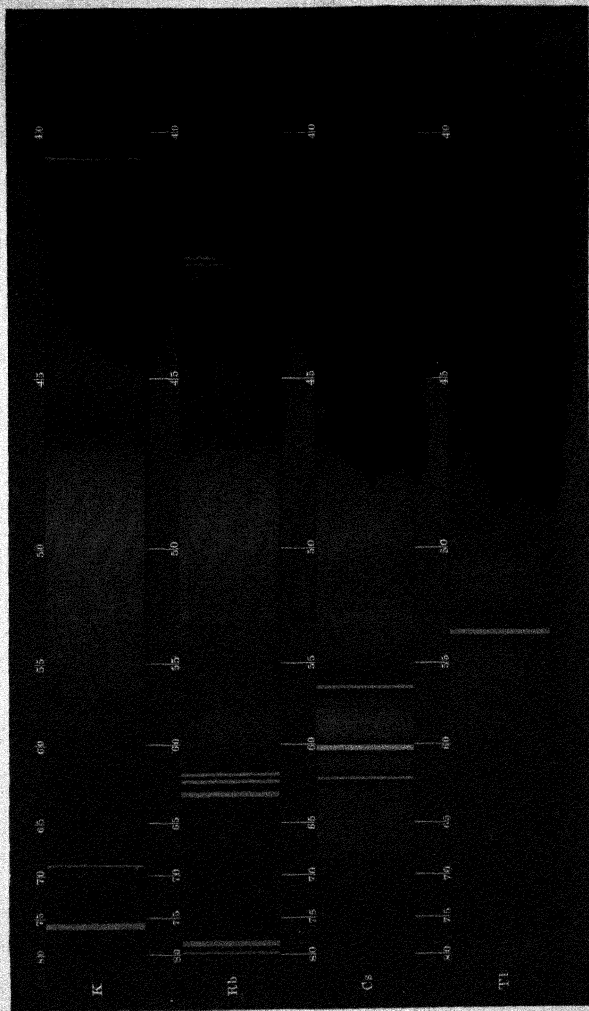


Spektra der Sonne, der

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 304, 390, 423, 438, 439, 441, 507.



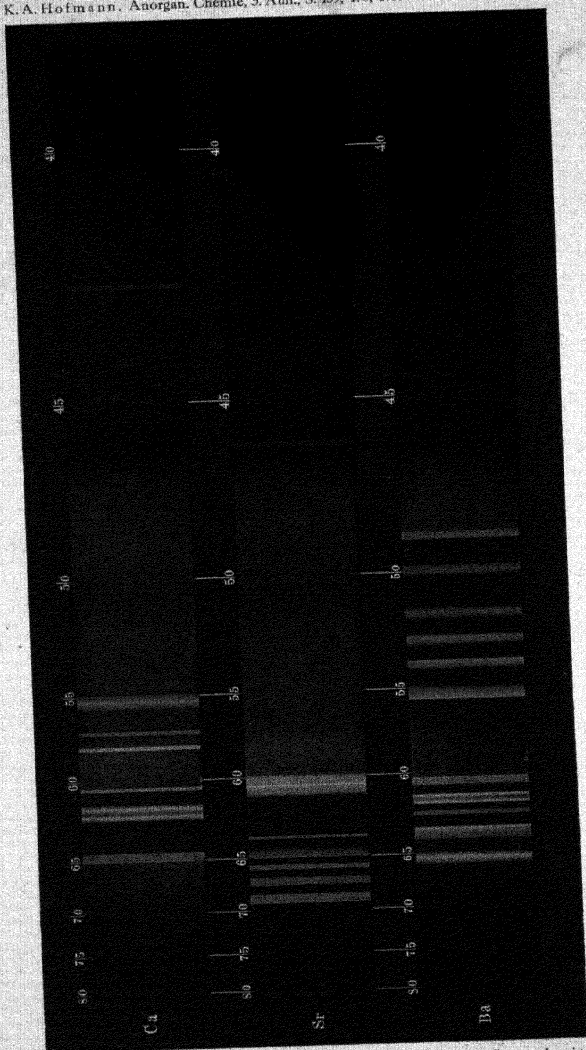
Nach H. Erdmann.



Spektra der Erdaalkalimetalle.

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 459, 470, 473.

Tafel III.

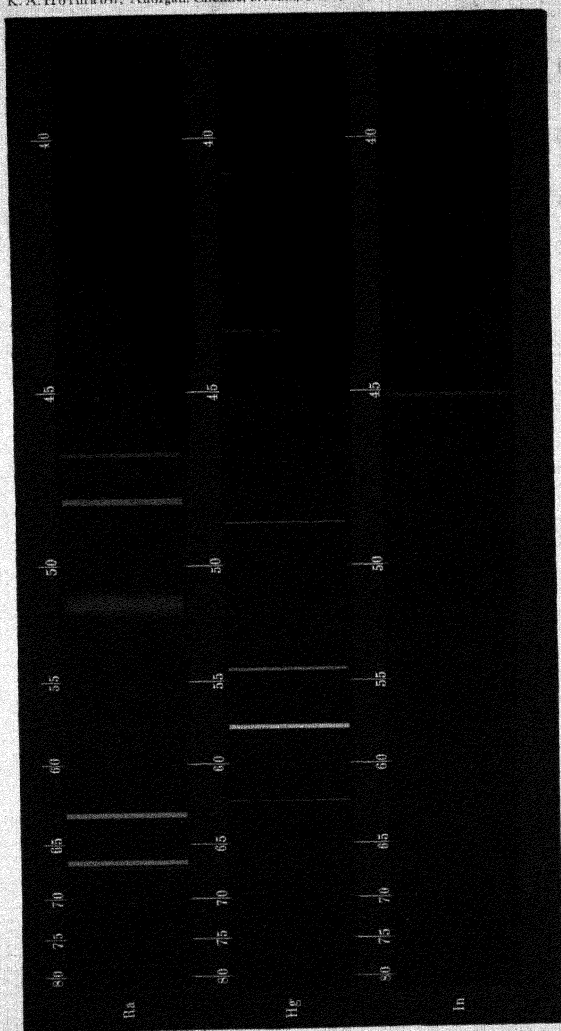


Nach H. Erdmann. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig.

Spektra von Radium, Quecksilber, Indium.

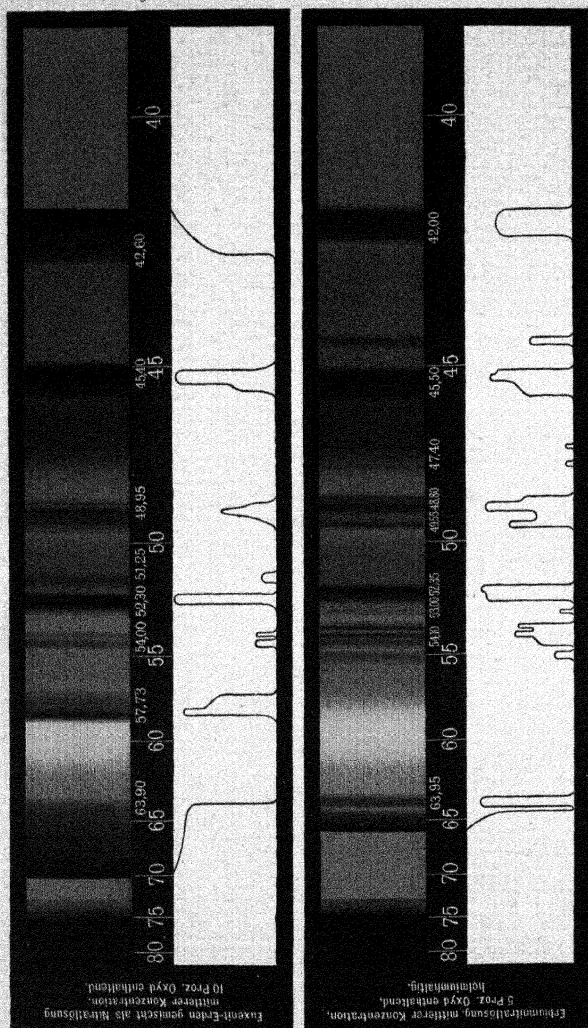
K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 507, 516, 698.

Tafel IV.

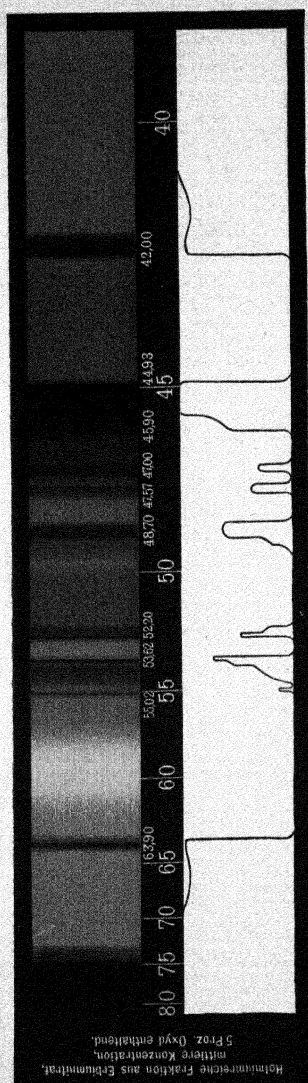


Nach H. Erdmann. Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn Akt.-Ges., Braunschweig.

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 503 ff.



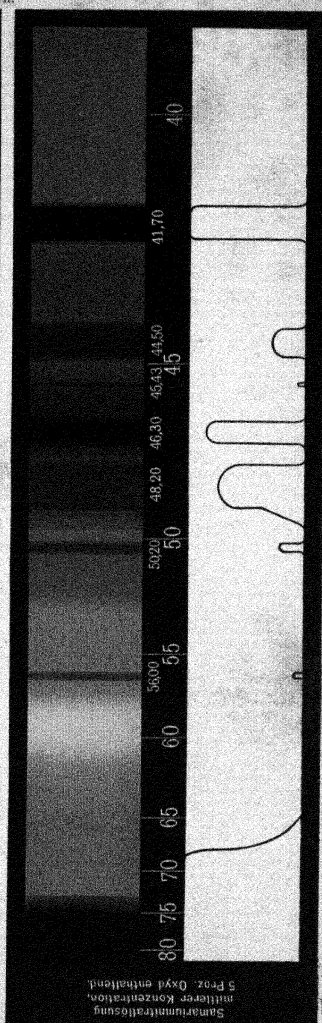
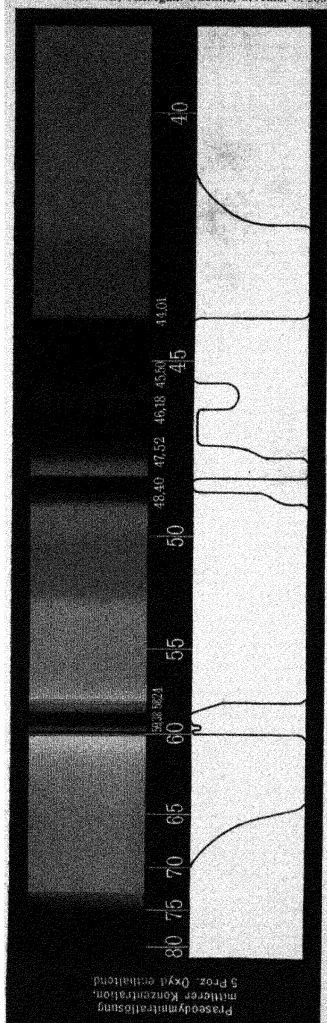
Nach K. A. Hofmann.



Absorptions-Spektren der Edelerden.

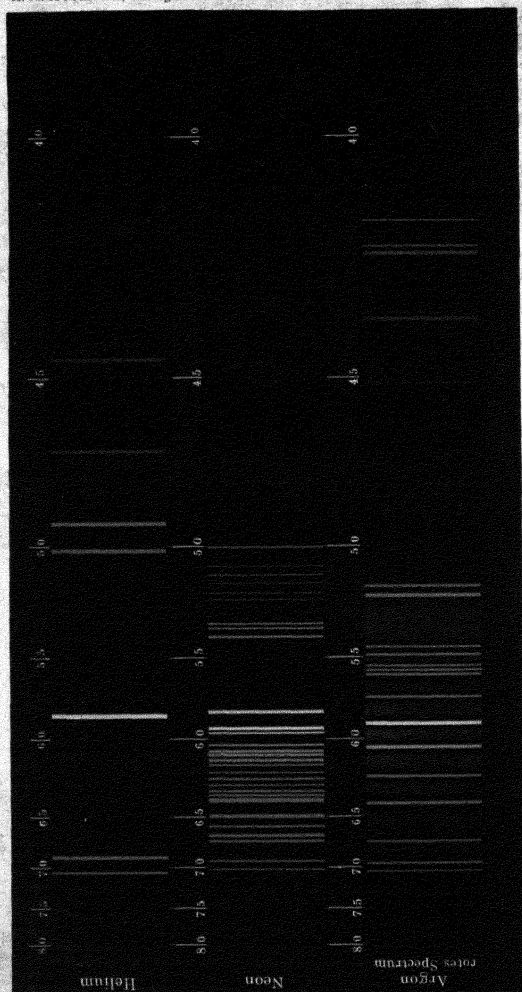
K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 503 ff.

Tafel VI.



Spektra der

K. A. Hofmann, Anorgan. Chemie, 5. Aufl., S. 657—661.



Nach H. Erdmann.

