

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Lehrbuch der Chemie für Oberrealschulen

Anorganische Chemie

Mitteregger, Josef

1879

LEHRBUCH DER CHEMIE

FÜR

ÖBERREALSCHULEN.

VON

DR. JOSEF MITTEREGGER,

PROFESSOR AN DER K. K. OBERREALSCHULE IN KLAGENFURT.

Bibliothek

Inst. f. Allgem., Anorgan.
u. Theoret. Chemie
Universität Innsbruck

I. THEIL:

A N O R G A N I S C H E C H E M I E.

Mit 34 Holzschnitten und 1 Spectraltafel in Farbendruck.

UB INNSBRUCK



+C19247400X

WIEN, 1879.

ALFRED HÖLDER,

K. K. HOF- UND UNIVERSITÄTS-BUCHHÄNDLER,

ROTHENTHURMSTRASSE 15.

Chemie 1686

142

Bibliothek
der chemischen Institute
der Universität Innsbruck

ulb. 
Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Alle Rechte vorbehalten.

Vorwort.

Bei dem Umstande, dass wir in Oesterreich seit einer Reihe von Jahren unsere Lehrbücher der Chemie für Ober-Realschulen wegen Mangels geeigneter im Inlande erschie-
nener Bücher vom Auslande zu beziehen genöthigt sind, dürfte mein Bestreben, mit vorliegendem Werke den Ober-Realschülern ein dem Lehrplane entsprechendes, billiges Lehrbuch zu verschaffen, von massgebender Seite gewiss freundlich aufgenommen werden.

Der leitende Gedanke, den ich bei Abfassung desselben festhielt, war der, ein möglichst klares und vollständiges Bild des Gegenstandes mit den einfachsten Mitteln und auf dem kürzesten Wege zu entrollen.

Ich habe daher die Einleitung sehr kurz gehalten und nur die zum Verständnisse des Lehrstoffes nothwendigsten Begriffe aus wenigen einfachen Experimenten abgeleitet.

Die neueren chemischen Theorien wurden in naturgemässer Aufeinanderfolge und in inniger Verbindung mit dem Lehrstoffe aus den bekannten, mittelst Anschauung gewonnenen Thatsachen entwickelt, so dass die Chemie der Metalloide gleichzeitig eine Einleitung in die moderne Chemie bildet.

Alle jene Experimente, welche an einer Mittelschule leicht auszuführen sind, habe ich behufs Unterstützung des Gedächtnisses der Schüler kurz beschrieben und überall an die Spitze gestellt, um so die Eigenthümlichkeiten der Stoffe und deren Beziehungen zu einander leichter ableiten zu können.

Das Unwesentliche wurde nur mit wenigen Worten berührt oder ganz weggelassen; auch der technische Theil ist möglichst kurz behandelt aber doch nicht ganz vernachlässigt.

Am Schlusse eines jeden Abschnittes wurden in einem kurzen Ueberblicke die wichtigsten Ergebnisse recapitulirt und an hiezu geeigneten Stellen passende stöchiometrische Aufgaben angebracht.

Wie mir die Durchführung meines Planes gelungen, mögen meine geehrten Herren Fachcollegen beurtheilen, denen ich dieses Buch zur freundlichen Aufnahme empfehle.

Klagenfurt, im März 1879.

Der Verfasser.

Inhalt.

Einleitung.

	Seite
Chemische Zersetzung	1
Elemente	2
Chemische Verbindungen	2
Affinität	3
Chemischer Process	3
Stöchiometrie	4
Atom und Molekül	5
Chemische Zeichen	6
Chemische Formeln und Gleichungen	7
Allotropie	8
Eintheilung der Chemie	8

Metalloide.

1. Wassertoff	9
Messen der Gase	11
2. Chlorgruppe.	
Chlor	15
Chlorwasserstoff	18
Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs	20
Brom	24
Jod	26
Fluor	27
Typus Wasserstoff	29
3. Sauerstoffgruppe.	
Sauerstoff	30
Ozon	33
Knallgas	36

Wasser	37
Zusammensetzung des Wassers	41
Typus Wasser	43
Sauerstoff und Chlor	45
Einfache und zusammengesetzte Radicale	48
Gesättigte und ungesättigte Verbindungen	49
Werthigkeit	49
Theorie der Sauerstoffsäuren	50
Empirische und rationale Formeln	50
Schwefel	52
Schwefelwasserstoff	54
Typus Schwefelwasserstoff	56
Schwefel und Sauerstoff	57
Schwefeldioxyd	57
Schwefeltrioxyd	59
Schwefelsäure	60
Dihydrische Säuren	65
Selen und Tellur	66
4. Stickstoffgruppe.	
Stickstoff	68
Atmosphärische Luft	69
Ammoniak	71
Zusammensetzung des Ammoniaks	73
Typus Ammoniak	75
Salpetersäure	75
Oxyde des Stickstoffs	80
Phosphor	83
Phosphorwasserstoff	87
Phosphor und Sauerstoff	89
Phosphorsäuren	90
5. Bor	92
6. Kohlenstoffgruppe.	
Kohlenstoff	95
Sumpfgas	98
Typus Sumpfgas	99
Kohlensäure	100
Kohlenoxyd	104
Schwefelkohlenstoff	104
Anhang. Trockene Destillation	105
Leuchtgas	107
Verbrennungsprocess	109
Heizung	110
Beleuchtung	112

	Seite
Silicium	115
Kieselsäure	116
Silicate	117
Recapitulation	119
Typen	120
Chemische Charaktere	121
Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte	122
Beziehungen der Gasvolumgewichte zu den Atom- und Molekular- gewichten	124
Metalle.	
Die Metalle im Allgemeinen	127
A. Leichte Metalle.	
1. Kaliumgruppe.	
Kalium	129
Natrium	137
Lithium	145
Rubidium, Cäsium	146
Ammonium	146
2. Calciumgruppe.	
Calcium	149
Glas	156
Strontium	159
Barium	160
Spectralanalyse	162
Massanalyse	164
3. Magnesiumgruppe.	
Magnesium	167
Beryllium	169
4. Aluminiumgruppe.	
Aluminium	170
Thon	175
Thonwaaren	177
B. Schwere Metalle.	
5. Zinkgruppe.	
Zink	181
Cadmium	184
Indium	185
6. Eisengruppe.	
Eisen	185
Roheisen	187
Stabeisen	190
Stahl	192
Eisenverbindungen	197

VIII

	Seite
Mangan	202
Chrom	206
Uran	209
Kobalt	210
Nickel	212
7. Zinngruppe.	
Zinn	214
Titan	218
Zirconium	218
Thorium	218
8. Antimongruppe.	
Arsen	219
Antimon	223
Wismuth	227
Vanadium	229
9. Wolframgruppe.	
Wolfram	230
Molybdän	230
10. Bleigruppe.	
Blei	231
Thallium	236
11. Silbergruppe.	
Kupfer	236
Quecksilber	242
Silber	247
12. Goldgruppe.	
Gold	253
Platin	256
Platinmetalle	257
Uebersicht der Metalle	258

Einleitung.

Chemie ist die Wissenschaft von den verschiedenen Arten der Materie auf der Erde; eine Erscheinung, bei welcher die materielle Verschiedenheit der Körper hervortritt, heisst eine chemische Erscheinung. Die Körper, aus welchen auf irgend eine Art wenigstens zwei materiell verschiedene Stoffe erhalten werden können, heissen zusammengesetzte Körper, chemische Verbindungen. Der Act ihrer Trennung heisst chemische Zersetzung.

Chemische Zersetzung. Wenn aus einem Körper zwei oder mehrere neue Körper entstehen, so heisst dieser Vorgang Zersetzung oder Zerlegung, die entstandenen neuen Körper sind die Zersetzungsproducte.

Versuche: 1. Man erhitze rothes Quecksilberoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasretorte und fange das dabei sich entwickelnde Gas in einem Cylinder auf. Das im Cylinder sich ansammelnde Gas hat die Eigenschaft, dass ein hineingetauchter glimmender Spahn sich entzündet und lebhaft verbrennt. Dieses Gas nennt man Sauerstoff. Im Retortenhalse zeigt sich ein grauer Anflug von Quecksilbertröpfchen. Es wird demnach das Quecksilberoxyd in Quecksilber und Sauerstoff zerlegt.

2. Erhitzt man Silberoxyd, ein schwarzbraunes Pulver, in einer Proberöhre, so wird nach kurzer Zeit ein, in die Röhre getauchter, glimmender Spahn sich lebhaft entzünden; ein Beweis, dass ebenfalls Sauerstoff ausgeschieden wurde. In der Röhre bleibt blankes Silber zurück.

3. Leitet man durch Wasser einen galvanischen Strom, und fängt die an den beiden Polen sich entwickelnden Gase getrennt auf (Fig. 1), so findet man, dass das am elektropositiven Pole auftretende Gas ebenfalls die Eigenschaften des Sauerstoffs zeigt, das am elektronegativen Pole auftretende Gas hingegen entzündet sich, wenn es einer Flamme genähert wird, und brennt mit schwach leuchtender Flamme. Man nennt es Wasserstoff. Das Wasser wird somit durch den galvanischen Strom in Sauerstoff und Wasserstoff, zwei ganz zerlegt.



Fig. 1.
verschiedene Gase,

4. Erhitzt man Platinchlorid, einen gelben Körper, in einer Proberöhre, so entwickelt sich ein gelbgrünes Gas, von stechendem Geruch, Chlor genannt, welches ein hineingehaltenes Lackmuspapier bleicht, und als Rückstand bleibt ein schwarzer Körper, welcher beim Zerreiben Glanz annimmt und sich als ein Metall, Platin, erweist. Das Platinchlorid wurde somit in Platin und Chlor zerlegt.

Elemente. Die bei diesen Versuchen erhaltenen Zersetzungsproducte: Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Quecksilber, Silber, Platin, lassen sich auf keine Art in neue Körper zerlegen. Unzerlegbare Körper nennt man einfache Stoffe, Grundstoffe oder Elemente. Die in Elemente zerlegbaren Stoffe nennt man zusammengesetzte Körper, oder chemische Verbindungen.

Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Quecksilber, Silber, Platin sind Elemente, Quecksilberoxyd, Silberoxyd, Wasser, Platinchlorid sind zusammengesetzte Körper.

Es sind bis jetzt 64 Elemente bekannt, die man gewöhnlich in zwei Gruppen theilt: Metalloide und Metalle. Die letzteren sind gute Leiter der Electricität und Wärme und haben einen starken Glanz. Die ersteren besitzen diese Eigenschaften nicht.

Chemische Verbindungen. Bringt man zwei verschiedenartige Körper mit einander in innige Berührung, so bleiben entweder die Eigenschaften der beiden Körper unverändert und man nennt in diesem Falle das Entstandene ein Gemenge, oder es entsteht ein neuer Körper mit anderen Eigenschaften, in welchem Falle man den Vorgang eine chemische Vereinigung und das Entstandene eine chemische Verbindung nennt.

Eine Verbindung unterscheidet sich von einem Gemenge durch folgende charakteristische Merkmale:

1. Bei einer chemischen Verbindung kann man die verbundenen Bestandtheile mittelst der Sinnesorgane nicht wieder erkennen, wohl aber ist dieses bei Gemengen in der Regel der Fall.
2. Eine chemische Verbindung kann nicht auf mechanischem, sondern auf chemischem Wege gehoben werden, während die Bestandtheile eines Gemenges leicht wieder auf mechanischem Wege getrennt werden können.
3. Bei einer chemischen Vereinigung wird immer Wärme frei. Bei Mischungen bleibt die Temperatur unverändert, oder es erfolgt eine Temperatursabnahme.
4. Die chemischen Verbindungen finden nur unter bestimmten, unveränderlichen Gewichtsverhältnissen statt; eine mechanische Vereinigung dagegen in jedem Verhältnisse.

Versuche: 1. In einer Proberöhre erhitzt man Schwefel zum Sieden, und steckt in die Schwefeldämpfe einen vorher etwas erwärmten dünnen Kupferstreifen. Das Kupfer verbindet sich mit Schwefel unter prachttvoll rothem Lichte zu Schwefelkupfer, einem schwarzgrauen, spröden Körper.

2. Mengt man in einer Reibschale 4 Theile Schwefelpulver mit 7 Theilen Eisenfeile, so erhält man ein Gemenge von Eisen und Schwefel, worin man mit blossem Auge die Bestandtheile erkennen kann, sowie man dieselben auf mechanischem Wege leicht trennen kann, z. B. das Eisen mit einem Magneten, den Schwefel durch Abschlämmen mit Wasser. Erhitzt man aber das Gemenge in einer Proberöhre, so fängt es an zu glühen und verwandelt sich in eine schwarzgraue Masse, worin man weder mit dem Mikroskop die Bestandtheile wieder erkennt, noch das Eisen mit dem Magnete oder den Schwefel mit Wasser trennen kann. Es hat eine chemische Verbindung stattgefunden, der entstandene neue Körper ist Schwefeleisen.

3. Mischt man 25 Theile Quecksilber mit 4 Theilen Schwefel in einer Reibschale innig mit einander, so erhält man ein graues Pulver, ein Gemenge, aus welchem man das Quecksilber sowohl als den Schwefel durch geeignete Mittel wieder entfernen kann. Erhitzt man aber das Gemenge in einer Proberöhre, so erfolgt eine schwache Verpuffung und der entstandene neue Körper ist schwarzes Schwefelquecksilber, worin sich weder Schwefel noch Quecksilber durch mechanische Mittel erkennen lässt.

4. Mischt man zu diesem Schwefelquecksilber 7 Theile Eisenfeile und erhitzt das Gemenge in einer Proberöhre, so findet man nach einigem Erhitzen an den kälteren Stellen der Röhre Quecksilbertropfen, und der Rückstand hat die Eigenthümlichkeiten des Schwefeleisens. Hier wurde das Quecksilber durch das Eisen aus seiner Verbindung mit Schwefel verdrängt, indem sich das Eisen mit Schwefel verband und das Quecksilber frei wurde.

5. Ueber Kupferspähne leitet man in einer Kugelhöhre Sauerstoff unter gelindem Erhitzen des Kupfers. Das Kupfer kommt ins lebhaftes Glühen und verwandelt sich in eine schwarze Masse, Kupferoxyd. Das Kupfer hat sich mit Sauerstoff verbunden.

6. Ueber dieses so erhaltene Kupferoxyd leitet man unter gleichzeitigem Erwärmen trockenes Wasserstoffgas, das Kupferoxyd kommt wieder ins Glühen, verwandelt sich in rothes metallisches Kupfer, während Wasserdämpfe aus der Röhre entweichen. Hier hat sich der Wasserstoff mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds zu Wasser verbunden, während das Kupfer frei wurde.

Affinität. Diejenige Kraft welche die Elemente zu Verbindungen vereinigt und sie zusammenhält, heisst Affinität, chemische Anziehungskraft, Verwandtschaft.

Wie die vorhergehenden Versuche zeigen, ist die Affinität bei verschiedenen Körpern verschieden. So ist z. B. die Affinität des Schwefels zum Eisen grösser, als die zum Quecksilber, die Affinität des Sauerstoffs zum Wasserstoff grösser, als die zum Kupfer.

Die Affinität wird ferner noch wesentlich modificirt durch den Aggregatzustand, durch Wärme, Electricität, Licht etc.

Chemischer Process. Der Vorgang, bei welchem entweder eine Verbindung der Elemente, oder eine Trennung der verbundenen Elemente stattfindet, heisst ein chemischer Process.

Analyse, Synthese. Um die Zusammensetzung einer chemischen Verbindung zu ermitteln, kennt die Chemie zwei Wege, entweder scheidet sie dieselbe in ihre Bestandtheile — diesen Weg nennt man die Analyse, oder sie setzt die Verbindung aus ihren Bestandtheilen zusammen — dieser Weg heisst Synthese. Alle chemischen Prozesse beruhen auf der Verschiedenheit der Affinität der Elemente zu einander.

Gesetzmässigkeiten bei chemischen Vorgängen.

Stöchiometrie.

Die chemischen Prozesse finden nach folgenden vier Gesetzen, welche man auch stöchiometrische Gesetze nennt, statt:

1. Gesetz der Erhaltung der Materie.

Das Gewicht einer Verbindung ist gleich der Summe der Gewichte ihrer Bestandtheile, und die aus einer Verbindung ausgeschiedenen Bestandtheile wiegen zusammen so viel, wie ihre Verbindung.

2. Gesetz der bestimmten Gewichtsverhältnisse.

Wenn sich zwei oder mehrere Elemente mit einander verbinden, so geschieht dies in einem ganz bestimmten Verhältnisse der Gewichte der sich verbindenden Körper.

So verbindet sich stets:

1 G. T.	Wasserstoff	mit 35.5 G. T.	Chlor	zu 36.6 G. T.	Chlorwasserstoff.
1 "	"	" 80	" Brom	" 81	" Bromwasserstoff.
1 "	"	" 127	" Jod	" 128	" Jodwasserstoff.
1 "	"	" 19	" Fluor	" 20	" Fluorwasserstoff.

Ferner:

35.5 G. T.	Chlor	mit 39 G. T.	Kalium	zu 74.5 G. T.	Chlorkalium.
35.5 "	"	" 23	" Natrium	" 58.5	" Chlornatrium.
35.5 "	"	" 108	" Silber	" 143.5	" Chlorsilber.

Ferner:

16 G. T.	Sauerstoff	mit 40 G. T.	Calcium	zu 56 G. T.	Calciumoxyd.
16 "	"	" 207	" Blei	" 223	" Bleioxyd.
16 "	"	" 200	" Quecksilber	" 216	" Quecksilberoxyd.

Ferner:

32 G. T.	Schwefel	mit 40 T.	Calcium	zu 72 T.	Schwefelcalcium.
32 "	"	" 207	" Blei	" 239	" Schwefelblei.
32 "	"	" 200	" Quecksilber	" 232	" Schwefelquecksilber.

Das, was bei diesen Elementen der Fall ist, gilt auch für alle anderen Elemente. Jedem derselben kommt eine bestimmte Zahl zu, seine Verhältnisszahl, welche den kleinsten Massenbetrag ausdrückt, welcher von dem Element in irgend eine Verbindung eintritt. Diese Verhältnisszahlen stellen die Verbindungsgewichte der Elemente dar.

3. Gesetz der vielfachen Verbindungsgewichtsverhältnisse, oder multiplen Proportionen.

Wenn sich zwei Elemente in mehr als einem Verhältnisse vereinigen, so stehen, bei gleichbleibender Menge des einen, die verschie-

denen Gewichtsmengen des anderen Elementes unter sich in einem sehr einfachen Zahlenverhältnisse, und die grösseren Gewichtsmengen sind stets Multipla seines Verbindungsgewichtes.

Es vereinigen sich:

28 T. Stickstoff mit	16 T. Sauerstoff zu	Stickoxydul.
28 " " "	32 " " "	Stickoxyd.
28 " " "	48 " " "	Salpetrigsäureanhydrid.
28 " " "	64 " " "	Stickstoffperoxyd.
28 " " "	80 " " "	Salpetersäureanhydrid.

Hier verhalten sich die Sauerstoffmengen, welche mit derselben Menge Stickstoff verbunden sind, wie 1:2:3:4:5, und die grösseren Gewichtsmengen des Sauerstoffs sind das 2-, 3-, 4-, 5fache der niedrigsten Gewichtsmenge desselben, 16, seinem Verbindungsgewicht.

4. Gesetz der bestimmten Volumverbindungsverhältnisse.

Gasförmige Körper verbinden sich miteinander nach gleichem Volumen oder doch nach einfachen Volumverhältnissen, und wenn die Verbindung wieder gasförmig ist, so ist ihr Volumen entweder gleich der Summe der Volumina der Bestandtheile, oder es ist in einem einfachen Verhältnisse verkleinert.

1 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Chlor = 2 Vol. Chlorwasserstoff.

2 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Sauerstoff = 2 Vol. Wasserdampf.

3 Vol. Wasserstoff + 1 Vol. Stickstoff = 2 Vol. Ammoniak.

Es verbindet sich also 1 Vol. eines Gases mit 1, 2, oder 3 Vol. eines andern. Das Volum der entstandenen Verbindung ist entweder gleich gross, oder auf $\frac{2}{3}$ oder $\frac{1}{2}$ des Volums der Bestandtheile verkleinert.

Theorie der Atome und Moleküle.

Alle Körper sind theilbar. Bei fortgesetzter mechanischer Theilung eines Körpers erhält man schliesslich die denkbar kleinsten Theilchen, welche durch mechanische Mittel nicht mehr in noch kleinere Theile zertheilt werden können. Diese denkbar kleinsten Theilchen eines Körpers heisst man Massentheilchen, Moleküle.

In dem kleinsten Theilchen, dem Molekül, einer Verbindung existiren jedoch noch kleinere von einander verschiedene Theilchen. Z. B. In einem Molekül Schwefeleisen ist noch immer ein noch kleineres Theilchen Eisen und ein Theilchen Schwefel enthalten, welche durch mechanische Mittel nicht getrennt werden können. Das kleinste Theilchen eines Elementes im Molekül einer Verbindung nennt man Atom.

Die Moleküle existiren frei, die Atome dagegen nicht. Wenn Atome aus Verbindungen ausgeschieden werden und sie finden ungleichartige Atome, mit denen sie sich verbinden können, so vereinigen sie sich mit denselben zu Molekülen von Verbindungen. (Status nascendi.) Sind keine ungleichartigen Atome vorhanden, mit

denen sie sich verbinden können, so treten sie mit gleichartigen Atomen zu Molekülen von Elementen zusammen. Jedes Molekül einer Verbindung oder eines Elementes besteht somit mindestens aus zwei Atomen. Man spricht daher von Wasserstoff-, Chlor-, Sauerstoff-, Blei-Atomen und von Wasserstoff-, Chlor-, Sauerstoff-, Blei-, Chlorwasserstoff-, Wasser-, Bleioxyd-Molekülen.

Aus dem Allen folgt:

Ein Molekül ist die kleinste Menge eines Elementes oder einer Verbindung, welche im freien Zustande auftritt und an chemischen Vorgängen Theil nimmt.

Ein Atom ist die kleinste Menge eines Elementes, welche in das Molekül einer chemischen Verbindung eintreten kann.

Durch den Begriff der Atome findet das Gesetz der bestimmten Gewichtsverhältnisse und der multiplen Proportionen eine einfache und natürliche Erklärung.

Die Affinität wirkt nur zwischen den Atomen, und bei chemischen Processen findet eine Vereinigung oder Trennung der Atome statt.

Jedes Atom besitzt ein bestimmtes Gewicht; so wie die Atome untheilbar sind, so sind auch ihre Gewichte untheilbar. Besitzt nun 1 Atom Wasserstoff das Gewicht = 1 und 1 Atom Chlor das Gewicht = 35.5, so kann, wenn 1 Atom Wasserstoff mit 1 Atom Chlor sich verbindet, nur 1 Gew.-T. Wasserstoff sich nur mit 35.7 Gew.-T. Chlor vereinigen, und wenn ein Atom Sauerstoff das Gewicht = 16 hat und sich mit dem Stickstoff 1 Atom, oder 2, 3, 4, 5 Atome Sauerstoff verbinden, so können nur 1×16 , 2×16 , 3×16 , 4×16 oder 5×16 Gew.-T. Sauerstoff in die Verbindung eintreten.

Das Verbindungsgewicht eines Elementes ist daher zugleich auch sein Atomgewicht.

Das Molekulargewicht eines Elementes oder einer Verbindung ist gleich der Summe der Gewichte der einzelnen Atome des Moleküls.

Weil ein Molekül eines Elementes in der Mehrzahl der Fälle aus zwei Atomen besteht, so ist das Molekulargewicht eines Elementes, mit wenigen Ausnahmen, das doppelte Atomgewicht.

Chemische Zeichen. Jedem Element hat man ein Zeichen (Symbol) beigelegt; dasselbe ist der Anfangsbuchstabe seines lateinischen Namens, dem in den meisten Fällen ein charakteristischer zweiter Buchstabe zugefügt ist.

Das chemische Zeichen bedeutet aber nicht blos den Namen des Elementes, sondern es bedeutet gleichzeitig 1 Atom mit seinem Atom-

gewichte. So bedeutet O 1 Atom oder 16 Gewichtstheile Sauerstoff, S bedeutet 1 Atom oder 32 Gew.-T. Schwefel, und C bedeutet 1 Atom oder 12 Gew.-T. Kohlenstoff.

Die folgende Tabelle enthält die Namen der Elemente mit ihren chemischen Zeichen und Atomgewichten.

(Die weniger wichtigen Elemente sind klein gedruckt.)

Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte	Namen der Elemente	Symbole	Atomgewichte
Aluminium	Al	27·4	Natrium	Na	23
Antimon	Sb	122	Nickel	Ni	58
Arsen	As	75	Niobium	Nb	94
Barium	Ba	137	Osmium	Os	199·4
Berillium	Be	9·4	Palladium	Pd	106·6
Blei	Pb	207	Phosphor	P	31
Bor	B	11	Platin	Pt	197·4
Brom	Br	80	Quecksilber	Hg	200
Cadmium	Cd	112	Rhodium	Rh	104·4
Caesium	Cs	133	Rubidium	Rb	85·4
Calcium	Ca	40	Ruthenium	Ru	104·4
Cerium	Ce	92	Sauerstoff	O	16
Chlor	Cl	35·5	Schwefel	S	32
Chrom	Cr	52	Selen	Se	79·4
Didym	Di	94	Silber	Ag	108
Eisen	Fe	56	Silicium	Si	28
Erbium	E	112·6	Stickstoff	N	14
Fluor	Fl	19	Strontium	Sr	87·5
Gallium	Ga	69·9	Tantal	Ta	182
Gold	Au	197	Tellur	Te	128
Indium	In	113·4	Thallium	Tl	204
Jod	J	127	Thorium	Th	231
Iridium	Ir	197·4	Titan	Ti	50
Kalium	K	39	Uran	U	120
Kobalt	Co	58·8	Vanadium	V	51·3
Kohlenstoff	C	12	Wasserstoff	H	1
Kupfer	Cu	63·4	Wismuth	Bi	210
Lanthan	La	90	Wolfram	W	184
Lithium	Li	7	Yttrium	Y	68
Magnesium	Mg	24	Zink	Zn	65
Mangan	Mn	55	Zinn	Sn	118
Molybdän	Mo	96	Zirkonium	Zr	89·6

Chemische Formeln und Gleichungen. Die Bezeichnung einer chemischen Verbindung durch die Atomzeichen ihrer Bestandtheile nennt man eine chemische Formel. So stellt HgO das Molekül

einer Verbindung dar, die aus 1 Atom Quecksilber und 1 Atom Sauerstoff besteht.

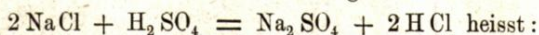
Wenn zwei oder mehrere Atome eines Elementes in eine Verbindung eintreten, so bezeichnet man dieses dadurch, dass man unten zur Rechten des Atomzeichens die Zahl setzt, welche anzeigt, wie viel Atome des Elements in der Verbindung vorhanden sind. So stellt PtCl_4 das Molekül einer Verbindung dar, worin 1 Atom Platin mit 4 Atomen Chlor verbunden ist. H_2SO_4 bedeutet ein Molekül einer Verbindung, worin 2 Atome Wasserstoff, 1 Atom Schwefel und 4 Atome Sauerstoff verbunden sind.

Aus der Molekularformel lässt sich das Molekulargewicht berechnen, indem man die Gewichte aller darin vorhandenen Atome addirt. Z. B. Das Molekulargewicht der Schwefelsäure H_2SO_4 :

$$\begin{array}{r} \text{H}_2 = 2 \times 1 = 2 \\ \text{S} = \quad \quad 32 = 32 \\ \text{O}_4 = 4 \times 16 = 64 \\ \hline \text{Molekulargewicht} = 98 \end{array}$$

Die Anzahl der Moleküle einer Verbindung wird durch eine Zahl links vor der Verbindung ausgedrückt. So bezeichnet 2HgO 2 Moleküle Quecksilberoxyd, $3\text{H}_2\text{SO}_4$ 3 Moleküle Schwefelsäure.

Die Bezeichnung eines chemischen Processes durch Symbole und Formeln der verschiedenen auf einander einwirkenden Elemente und Verbindungen, durch Gleichsetzung derselben vor und nach der Einwirkung, nennt man eine chemische Gleichung. Z. B.



2 Moleküle Chlornatrium und 1 Molekül Schwefelsäure wirken so aufeinander ein, dass daraus 1 Molekül Natriumsulfat und 2 Moleküle Chlorwasserstoff entstehen.

Allotropie. Gewisse Körper, einfache wie zusammengesetzte, existiren in zwei oder mehr Zustandsformen (Modificationen), in denen sie nicht bloß verschiedene physikalische Eigenschaften haben, sondern auch in ihrem chemischen Verhalten sehr verschieden sind. Wie z. B. Sauerstoff, Schwefel, Phosphor, Kohlenstoff etc. Man nennt diese Zustände der Körper, in denen sie ganz verschiedene Eigenschaften und Wirkungen zeigen, allotropische Zustände.

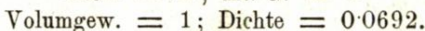
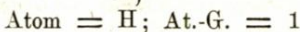
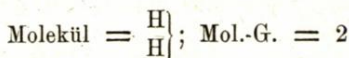
Eintheilung der Chemie. Zur Erleichterung des Studiums der Chemie werden die Elemente nach ihrer Aehnlichkeit in physikalischer und chemischer Beziehung in gewisse Gruppen getheilt, vor allen in die zwei Hauptgruppen: Metalloide und Metalle; diese bilden mit ihren Verbindungen die unorganische Chemie, während die organische Chemie nur die Verbindungen des Kohlenstoffes umfasst.

Unorganische Chemie.

Metalloide.

1. Wasserstoff. Hydrogenium. H.

Normalelement.



Schon von Paracelsus im 16. Jahrhundert als brennbare Luft bekannt, von Cavendish 1766 als eigenthümliche Gasart näher beschrieben, und 1877 von Pictet und Cailletet zu einer Flüssigkeit verdichtet.

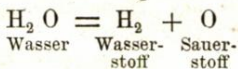
Vorkommen. Der Wasserstoff ist in der Natur äusserst verbreitet, kommt jedoch sehr selten frei vor. Hauptsächlich findet er sich in Verbindung mit Sauerstoff im Wasser, welches $\frac{1}{9}$ seines Gewichtes Wasserstoff enthält, sowie in fast allen Pflanzen- und Thierstoffen.

Darstellung. Zur Darstellung des Wasserstoffes wendet man Wasser oder mit Wasser verdünnte Schwefelsäure oder Salzsäure an.

1. Durch Zersetzung des Wassers:

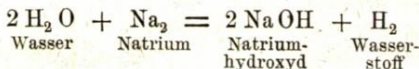
a) Mittelst des galvanischen Stromes durch Elektrolyse.

Leitet man durch Wasser, welches mit etwas Schwefelsäure angesäuert ist, den galvanischen Strom, und fängt die an den beiden Polen auftretenden Gase gesondert in Glascylindern auf, so sammelt sich am negativen Pole der Wasserstoff an, und zwar in der doppelten Volummenge, als der am positiven Pole auftretende Sauerstoff. Der Process kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden:



b) Mittelst Natrium.

Bringt man unter einen mit Wasser gefüllten Cylinder ein Stückchen Natrium, so steigt dieses im Cylinder empor und zersetzt das Wasser, indem es sich mit Sauerstoff und einem Theil des Wasserstoffes verbindet, während der andere Theil des Wasserstoffes frei wird und den Cylinder allmählich anfüllt.

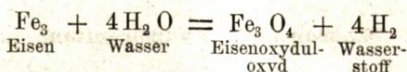


Das gebildete Natriumhydroxyd löst sich im Wasser auf.

c) Mittelst Eisen.

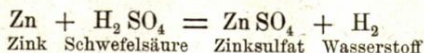
Lässt man Wasserdämpfe durch ein rothglühendes Eisenrohr streichen, in welchem sich ein spiralförmig gewundener Eisendraht

befindet, so verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit Eisen zu Eisenoxyduloxyd, der Wasserstoff wird frei und kann in einem Cylinder aufgefangen werden:



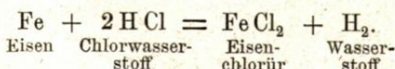
2. Aus Schwefelsäure oder Salzsäure mittelst Zink oder Eisen.

Man bringe in eine Gasentwicklungsflasche Zinkschnitzel, übergieße sie mit Wasser und setze hierauf etwas Schwefelsäure zu:



Das gebildete Zinksulfat löst sich im Wasser auf.

Nimmt man Eisen und Salzsäure (Chlorwasserstoff), so ergibt sich folgender Process:



Das Eisenchlorür bleibt im Wasser gelöst.

Experimente mit Wasserstoff. 1. Ein mit Wasserstoff gefüllter Cylinder wird einer Flamme genähert; der Wasserstoff verbrennt mit schwachleuchtender Flamme (brennbares Gas).

2. In einen mit Wasserstoff gefüllten Cylinder, die offene Seite nach unten, wird ein brennendes Wachskerzchen geführt; das Gas wird entzündet, während das Kerzchen im Wasserstoffgase erlischt, aber beim Zurückziehen sich an der Wasserstoffflamme wieder entzündet, (unterhält das Brennen nicht).

3. Ein mit Wasserstoff und ein mit Luft gefüllter Cylinder werden mit den Mündungen so übereinander gestellt, dass der Wasserstoff in dem oberen ist; werden nun beide Cylinder umgekehrt, so steigt der Wasserstoff in den oberen und die Luft sinkt in den unteren Cylinder, was durch ein brennendes Kerzchen nachzuweisen ist. (Ist leichter als die Luft.)

4. Kleine Luftballone aus Collodiumhäutchen, mit Wasserstoff gefüllt, steigen rasch in die Höhe.

5. Wasserstoff, aus einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre auströmend, wird angezündet (aber erst nachdem sich das Gas schon einige Zeit entwickelt hat, weil sonst Explosion erfolgt), und eine Glasglocke darüber gehalten. Die Glocke beschlägt sich mit Wassertropfen. (Beim Verbrennen des Wasserstoffes bildet sich Wasser.)

6. Ueber die Wasserstoffflamme wird eine etwas weitere Glasröhre gesteckt; man vernimmt einen Ton, der bei längerer Röhre tiefer, bei kürzerer höher ist. (Chemische Harmonica.)

7. Wasserstoff wird in einer Glocke mit Luft gemischt, und dann angezündet; es erfolgt eine Explosion. (Bildet mit Luft ein explodirendes Gemenge, daher Vorsicht.)

8. Man lässt Wasserstoff auf einen früher ausgeglühten Platinschwamm strömen. Der Platinschwamm kommt ins Glühen, und der Wasserstoff entzündet sich. (Döbereiner's Zündmaschine.)

Eigenschaften. Der Wasserstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas. (Er wird bei einem Druck von 650 Atmosphären

und — 140° C. zu einer stahlblauen Flüssigkeit verdichtet. (Galt früher für ein permanentes Gas.) Er ist der leichteste aller Körper. Sein Volumgewicht wird als 1 angenommen. Seine Dichte (Luft = 1) ist 0.0692, er ist also $14\frac{1}{2}$ mal leichter als Luft. Ein Liter Wasserstoff wiegt 0.0896 Grm. = 1 Krith. Er unterhält das Athmen und Brennen nicht, ist aber selbst brennbar, und verbrennt mit blasser, schwachleuchtender, aber sehr heisser Flamme zu Wasser, daher der Name Hydrogenium (Wasserbildner). Er wird vom Wasser in geringer Menge absorhirt. 1000 Vol. Wasser absorbiren 19 Vol. H.

Der Wasserstoff zeigt die grösste Affinität zu Chlor und Sauerstoff, mit denen er sich direct unter Lichtentwicklung zu vereinigen vermag. Mit den übrigen Metalloïden, Bor ausgenommen, lässt er sich auf indirectem Wege verbinden. Auch mit einigen wenigen Metallen verbindet er sich.

Graham fand, dass Wasserstoff mit Palladium eine Art Legirung eingeht. Wird nämlich bei der Elektrolyse des Wassers Palladium als negativer Pol eingetaucht, so nimmt dieses Metall sein 900faches Volum H auf, wobei es an Gewicht und Volumen zunimmt, ohne seine metallischen Eigenschaften einzubüssen. Es ändert dadurch wohl seine Dichte, seine Leitungsfähigkeit für Wärme und Electricität, gibt aber den H bei gewöhnlicher Temperatur und im luftleeren Raum nicht ab, und verhält sich überhaupt ähnlich, wie eine Metallegirung. Dadurch gewinnt die Vermuthung, dass der H der Dampf eines höchst flüchtigen Metalles ist, eine gewisse Wahrscheinlichkeit.

Anwendung. Zum Füllen der Luftballone, zum Knallgebläse und zum Drummond'schen Kalklicht, bei Döbereiner'schen Zündmaschinen.

Der Wasserstoff ist das leichteste aller Elemente und tritt in Verbindungen immer in der geringsten Gewichtsmenge auf, deshalb wird sein Volumgewicht im Vergleich mit anderen einfachen oder zusammengesetzten Gasen, und sein Verbindungs- oder Atomgewicht im Vergleich mit anderen Elementen = 1 angenommen.

Der Wasserstoff ist somit das **Normal-Element**, mit dem alle anderen verglichen werden.

Um die Volumina verschiedener Gase und ihre Gewichte mit einander vergleichen zu können, muss man dieselben für denselben Druck und dieselbe Temperatur berechnen. Man ist übereingekommen, den Barometerdruck von 760^{mm} als Normaldruck, und die Temperatur von 0° C. als Normaltemperatur anzunehmen.

Ist nun das Gewicht 1 Vol. Wasserstoffs = 1, so wiegt unter denselben Druck- und Temperatur-Verhältnissen:

1 Vol. Sauerstoff	= 16
1 " Stickstoff	= 14
1 " Chlor	= 35·5
1 " Chlorwasserstoff	= 18·25
1 " Wasserdampf	= 9
1 " Ammoniak	= 8·5
1 " Sumpfgas	= 8
1 " Luft	= 14·45.

Diese Zahlen geben die Volumgewichte der entsprechenden Gase.

Da nun 1 Liter Wasserstoff bei 0° C. und 760^{mm}. Druck 0·0896 Grm. wiegt, so wiegt 1 Liter Sauerstoff 16mal so viel u. s. w., das heisst, das Litergewicht eines Gases erfährt man, wenn man sein Volumgewicht mit 0·0896 multiplicirt.

Das Litergewicht des Wasserstoffs 0·0896 Grm. heisst 1 Krith. In Fällen, wo keine grosse Genauigkeit erforderlich, kann man statt 0·0896 den Annäherungswerth 0·09 nehmen, ohne einen grossen Fehler zu begehen.

Es wiegt demnach unter den Normalbedingungen des Druckes und der Temperatur:

1 Liter Sauerstoff	$16 \times 0\cdot0896 = 1\cdot434$	Grm.
1 " Stickstoff	$14 \times 0\cdot0896 = 1\cdot254$	"
1 " Chlor	$35\cdot5 \times 0\cdot0896 = 3\cdot181$	"
1 " Chlorwasserstoff	$18\ 25 \times 0\cdot0896 = 1\cdot642$	"
1 " Wasserdampf	$9 \times 0\cdot0896 = 0\cdot806$	"
1 " Ammoniak	$8\cdot5 \times 0\cdot0896 = 0\cdot762$	"
1 " Sumpfgas	$8 \times 0\ 0896 = 0\cdot717$	"
1 " Luft	$14\cdot45 \times 0\cdot0896 = 1\cdot294$	"

Das Gewicht eines bestimmten Volumens (in Litern) eines Gases ist somit = der Anzahl Liter, multiplicirt mit dem Litergewicht.

Das Volum eines Gases (in Litern) von bekanntem Gewicht (in Grammen) ist = dem Gewicht desselben dividirt durch sein Litergewicht. Alles dieses versteht sich auf 0° C. und 760^{mm}. Druck bezogen.

Beim Messen der Gase hat man die Temperatur, den Druck, unter dem das Gas sich befindet, und den Feuchtigkeitsgrad zu berücksichtigen.

Nach Gay Lüssac beträgt die Zunahme des Volumens bei jedem Gase für die Temperaturerhöhung von 1° C. $\frac{1}{273} = 0\cdot003665$ des Rauminhaltes bei 0° C.

Nimmt also ein Gas bei 0° C. 1 Vol. ein,

so nimmt es bei 1° „ 1 + 0·003665 Vol.,
 „ „ „ „ 2° „ 1 + 0·003665 \times 2 Vol.
 „ „ „ „ 3° „ 1 + 0·003665 \times 3 „
 „ „ „ „ t° „ 1 + 0·003665 \times t „ ein.

Bezeichnet man das Volum bei 0° C. mit V_0 , das Volum bei t° C. mit x (Normaldruck vorausgesetzt), und den Ausdehnungscoefficienten 0·003665 mit α , so verhält sich:

$$V_0 : x = 1 : 1 + \alpha t \text{ daraus:}$$

$$1. \quad x = V_0 (1 + \alpha t) \text{ und}$$

$$2. \quad V_0 = \frac{x}{1 + \alpha t}$$

Will man nun wissen, welchen Raum 100 C. C. Wasserstoff, bei 0° gemessen, bei einer Temperatur von 20° C. einnehmen, so hat man nach Gleichung 1.:

$$x = 100 (1 + 0\cdot003665 \times 20) = 100 \cdot 1\cdot0733 = 107\cdot33 \text{ C. C.}$$

Will man dagegen wissen, welchen Raum 100 C. C. eines Gases, bei 20° C. gemessen, bei der Normaltemperatur 0° einnehmen, so hat man nach Gleichung 2.:

$$V_0 = \frac{100}{1 + 0\cdot003665 \cdot 20} = \frac{100}{1\cdot0733} = 93\cdot17 \text{ C. C.}$$

Nach dem Mariotte'schen Gesetz verhalten sich die Volumina der Gase, wie umgekehrt der auf ihnen lastende Druck, d. h. je grösser der Druck, desto kleiner das Volum.

Ein Gas, welches bei normalem Druck den Raum 1 einnimmt, nimmt bei doppeltem oder dreifachem Drucke nur $\frac{1}{2}$ oder $\frac{1}{3}$ des Raumes ein.

Bezeichnet man das Volum bei t° und 760^{mm} Druck wieder mit x , das Volum bei t° und einem Drucke b mit V_t , den Normaldruck von 760^{mm}. mit B , so verhält sich:

$$x : V_t = b : B.$$

Nach Gleichung 1. aber ist:

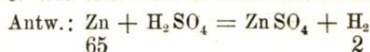
$$x = V_0 (1 + \alpha t).$$

Durch Substitution dieses Werthes für x in die obige Proportion erhält man:

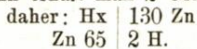
$$V_0 (1 + \alpha t) : V_t = b : B, \text{ daraus:}$$

$$V_0 (1 + \alpha t) = \frac{V_t \cdot b}{B} \text{ oder:}$$

5. Wie viel Liter H erhält man aus 130 Grm. Zn?



Aus 65 Grm. Zn erhält man 2 Grm. H,

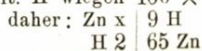


$$\frac{260}{65} = 4 \text{ Grm. H.}$$

4 Grm. H nehmen bei 0° C. und 760mm. einen Raum von 4 : 0.09 = 44.4 Liter ein.

6. Wie viel braucht man Zink, um 100 Liter H zu erzeugen?

Antw. 10^l Lit. H wiegen $100 \times 0.09 = 9 \text{ Grm.}$,



$$\frac{585}{2} = 292.5 \text{ Grm. Zn.}$$

7. Welchen Raum nehmen 139.8 Lit. H, bei 20° C. und 737mm Druck im feuchten Zustande gemessen, bei 0° C., 760mm Druck und im trockenen Zustande ein?

Antw. $V_t = 139.8$; $b = 737$; $t = 20^\circ$; $s = 17$
daher Formel 5)

$$V_0 = \frac{139.8 (737 - 17)}{760 (1 + 0.003665 \cdot 20)} = \frac{139.8 \cdot 720}{760 \cdot 1.0733} = 123.4 \text{ Liter.}$$

8. Wie viel Schwefelsäure ist nöthig, um 300 L. Wasserstoff zu erzeugen? (Antw. 1318 Grm.)

9. Welchen Raum nehmen 300 Lit. H, feucht bei 40° C. und 755mm Druck ein? (Antw. 359.09 Lit.)

10. Wie viel Natrium braucht man, um 15 Grm. H zu erzeugen? (345 Grm.)

11. Welchen Raum nehmen 15 Grm. H bei 0° C. und Normaldruck ein? (167.4 Lit.)

12. Welchen Raum nehmen 15 Grm. H, feucht, bei 15° C. und 742.7mm Druck ein? (183.8 Lit.)

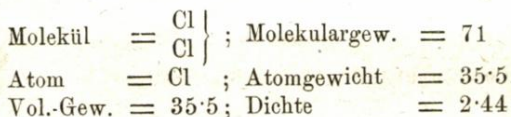
13. Wie viel braucht man Zink und Schwefelsäure, um einen Luftballon von 5 Cub.-Met. Inhalt mit feuchtem Wasserstoff bei 20° und 747mm Barometerstand zu füllen? (12154 Grm. Zn, 19531 Grm. H₂SO₄.)

14. Wie viel Liter trockenen Wasserstoff erhält man bei 10° C. und 749mm Barometerstand aus 300 Grm. Zink? (109.6 Lit.)

2. Chlorgruppe oder Halogene.

Einwerthige Metalloide.

Chlor. Cl.



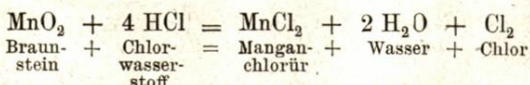
Wurde von Scheele 1774 entdeckt und oxydirte Salzsäure genannt, von Davy 1810 als Element erkannt.

Vorkommen. Das Chlor findet sich in der Natur niemals im freien Zustande, dagegen in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Natrium als Natriumchlorid (Steinsalz, Kochsalz, Seesalz) in grossen Massen und höchst verbreitet. Alles Erdreich, die Quell- und Flusswässer, Pflanzen und Thiere enthalten stets etwas Chlor in Form von Chlor-Metallen.

Darstellung. Das Chlor wird dargestellt aus Chlorwasserstoffsäure oder Kochsalz.

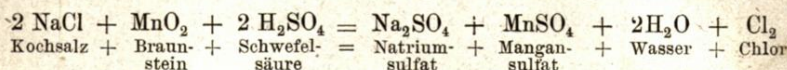
1. Aus Chlorwasserstoffsäure:

Lässt man Chlorwasserstoffsäure in gelinder Wärme auf bohnen-grosse Stücke Braunstein, Mangansuperoxyd, einwirken, so findet folgende Reaction statt:



2. Aus Kochsalz:

Eine Mischung von 2 Theilen Kochsalz, 2 Theilen Braunstein, 5 Theilen Schwefelsäure und $2\frac{1}{2}$ Theilen Wasser gibt beim Erwärmen eine reichliche Menge Chlor, welches sich ruhig und gleichmässig entwickelt. Der Process wird durch folgende Gleichung versinnlicht:



Zur Bereitung des Chlors im Kleinen nimmt man einen mit Welter'schem Trichter versehenen Glaskolben und leitet das Gas in eine zweihälsige Woulff'sche Flasche mit trockenem Braunstein gefüllt, um die mitgerissene Chlorwasserstoffsäure zu absorbiren, und dann durch concentrirte Schwefelsäure, um dasselbe zu trocknen; schliesslich fängt man es in offenen, trockenen Gefässen auf, in welche die Entwicklungsröhre bis auf den Boden geht. Da das Chlor specifisch schwerer ist als die Luft, so wird diese leicht von unten nach oben durch das Chlor verdrängt. Man kann es auch unter warmem Wasser auffangen. Zur Darstellung des Chlors im Grossen wendet man Blei- oder Steinzeuggefässe an, welche zum Theil mit Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure) gefüllt sind und im Wasser- oder Dampfbade erhitzt werden. Der Braunstein kann in einem siebartig durchlöcherten Cylinder von oben luftdicht eingesetzt werden, der durch tieferes Einsenken oder theilweises Heben eine stärkere Entwicklung des Gases oder Unterbrechung der Gasentwicklung ermöglicht, ohne das Gefäss zu öffnen.

Experimente mit Chlor. 1. Ein brennender Spahn in Chlorgas getaucht erlischt. (Unterhält das Brennen nicht.)

2. Ein brennendes Wachskerzchen brennt einige Zeit im Chlorgas fort mit rother stark russender Flamme, unter gleichzeitiger Bildung von weissen Dämpfen.

3. Eine Leuchtgasflamme brennt im Chlor unter denselben Erscheinungen weiter.

4. Ein Streifen Papier mit Terpentinöl getränkt in eine Flasche mit reinem, trockenem Chlor getaucht, entzündet sich unter schwacher Explosion, Ausscheidung einer grossen Menge Russ und Bildung weisser Dämpfe. (Bei Versuch 2, 3, 4 verbindet sich Cl mit dem H des Kohlenwasserstoffs, während C ausgeschieden wird.)

5. Eine Wasserstoffflamme in einen Cylinder mit Chlor getaucht, brennt mit leuchtender Flamme unter Bildung von Chlorwasserstoffdämpfen.

6. Zwei gleichgrosse Cylinder, der eine mit Chlor, der andere mit Wasserstoff gefüllt, werden mit ihren offenen Seiten übereinandergestellt und die Gase durch Umschwenken gemengt; nähert man dann gleichzeitig die Cylinder mit den Oeffnungen einer Flamme, so erfolgt Explosion unter Feuererscheinung und Bildung weisser Chlorwasserstoffdämpfe. (Grosse Affinität zu Wasserstoff.)

7. Verschieden gefärbte Cottonstreifen werden befeuchtet in ein Gefäss mit Chlor gegeben; sie werden allmählig gebleicht. (Bleicht Farbstoffe.)

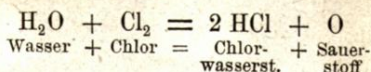
8. Ein Stück trockenem Phosphors entzündet sich im Chlorgas von selbst und verbrennt mit grünlicher, schwach leuchtender Flamme zu Phosphorchlorid.

9. Gepulvertes Antimon, Wismuth, sowie Stanniol in Chlorgas geworfen, verbrennen unter lebhaftem Erglühen und Bildung weisser Dämpfe. (Grosse Affinität zu den Metallen.)

10. Chlorwasser bleicht Farbstoffe, Lackmustinctur und Indigolösung, und löst Gold an.

11. Chlorwasser zu Eau de Cologne gegossen, zerstört den Geruch des letzteren. (Cl zerstört Riechstoffe.)

Eigenschaften. Das Chlor ist ein grünlich-gelbes Gas von durchdringendem, erstickendem Geruche und unangenehmem, brennendem Geschmacke, unterhält das Brennen und Athmen nicht. Schon in geringer Menge eingeathmet, greift es die Respirationsorgane an und erregt Husten, Erstickungsanfälle, Bluthusten und in grösserer Menge wirkt es tödlich. Diese nachtheiligen Wirkungen mildert man durch Einathmung von Weingeist- oder Aetherdämpfen. Wird bei einem Druck von vier Atmosphären oder einer Temperatur von -40° zu einer gelben, schweren, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeit verdichtet. Sein Vol.-Gew. = 35.5; Dichte = 2.44, ist also fast $2\frac{1}{2}$ mal schwerer als die Luft, 1 Liter Chlorgas wiegt 3.181 Grm. Das Chlor ist im Wasser löslich; 1 Vol. Wasser absorbiert bei 15° 2.4 Vol. Cl. Eine Auflösung von Cl in Wasser heisst Chlorwasser, aqua chlorata. Dasselbe ist von herbem Geschmack und zeigt alle Eigenschaften des gasförmigen Chlors. Wird gesättigtes Chlorwasser auf 0° abgekühlt, so entsteht ein krystallinisches Hydrat von der Zusammensetzung $\text{Cl}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$; diese Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren in Wasser und flüssiges Chlor. Das Chlorwasser muss im Dunklen oder in Flaschen von schwarzem Glase aufbewahrt werden, denn am Lichte wird das Wasser vom Chlor zersetzt, indem sich Chlorwasserstoff bildet und Sauerstoff frei wird, nach der Gleichung:



Dieser Vorgang findet noch rascher statt, wenn gleichzeitig ein oxydirbarer Körper zugegen ist. Deshalb gilt Cl auch als ein indirectes, aber sehr energisches Oxydationsmittel.

Das Chlor besitzt eine grosse Verwandtschaft zu allen Elementen, namentlich zu den Metallen und zum Wasserstoff. Mit den Metallen verbindet es sich directe häufig unter Feuererscheinung, ebenso mit dem Wasserstoffe bei Einwirkung des directen Sonnenlichtes unter Explosion.

Der grossen Verwandtschaft des Chlors zum Wasserstoff ist es zuzuschreiben, dass es Farbstoffe bleicht, Riech- und Ansteckungsstoffe zerstört, indem es sich mit dem H dieser organischen Verbindungen zu Chlorwasserstoff vereinigt, wodurch selbe in farblose oder geruchlose Verbindungen umgewandelt werden.

Die Chlorverbindungen nennt man im Allgemeinen Chloride.

Anwendung. Als indirectes Oxydationsmittel, zum Bleichen von Baumwolle und Leinen, von Lumpen in der Papierfabrikation, zur Desinfection, d. i. zum Zerstören von Riech- und Ansteckungsstoffen in bewohnten Räumen, Gräften und Leichenhäusern, namentlich in Form von Chlorkalk, welchen man mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure zersetzt, wodurch Cl in Freiheit gesetzt wird.

Chlor und Wasserstoff.

Chlorwasserstoff, HCl.

Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure.

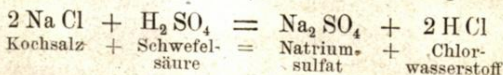
Molec.-Gew. = 36.5; Vol.-Gew. = 18.25; Dichte = 1.264.

(1772 von Priestley entdeckt.)

Vorkommen. In den Exhalationen einiger Vulkane, im Magen-safte höher organisirter Thiere.

Bildung. Durch Vereinigung gleicher Raumtheile Chlor und Wasserstoff am Sonnenlichte, durch Einwirkung des Chlors auf wasserstoffhaltige Substanzen.

Darstellung. Man erhitzt Kochsalz mit Schwefelsäure in einem Kolben und fängt das entweichende Gas unter Quecksilber auf. Weil es specifisch schwerer als Luft ist, kann man es übrigens auch wie das Chlor in offenen Gefässen auffangen. Die Processgleichung ist:



Experimente mit HCl. 1. Das Gas mit Luft in Berührung bildet dicke Nebel. (Verdichtet den Wasserdampf der Luft.)

2. Ein brennendes Kerzchen in einen Cylinder mit HCl getaucht, erlischt. (Unterhält das Brennen nicht.)

3. In einen Cylinder mit HCl, dessen offene Seite in Quecksilber taucht, spritzt man von unten etwas blaue Lackmustinctur; diese wird geröthet und steigt rasch im Cylinder empor. (Färbt Lackmustinctur roth.)

4. Ein Fläschchen aus starkem Glase mit HCl gefüllt, wird unter Wasser geöffnet; das Wasser stürzt mit grösster Vehemenz in das Fläschchen und füllt dasselbe ganz an. (Wird vom Wasser lebhaft absorbirt.)

5. Leitet man über ein, in einer Kugelhöhre befindliches Stückchen Kalium Chlorwasserstoffgas, so verbrennt das Kalium zu Kaliumchlorid, während Wasserstoff frei wird und an der Ausströmungsöffnung der Röhre angezündet werden kann.

Eigenschaften. Farbloses Gas von stechendem Geruch und saurem Geschmack, kann das Athmen und Brennen nicht unterhalten. Ist schwerer als die Luft, Dichte = 1.264 (Luft = 1). Bildet an der Luft weisse Nebel und röthet Lackmus. Wird bei -40° oder einem Druck von 4 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

Vom Wasser wird es lebhaft absorbirt. Wasser von 15° löst 480 Volumina Chlorwasserstoff auf. Eine solche Auflösung heisst Chlorwasserstoffsäure, oder gewöhnlich Salzsäure.

Zur Darstellung der Salzsäure leitet man das HCl-Gas zuerst durch eine Woulff'sche Flasche mit lauem Wasser, um es zu waschen, und dann in eine mit kaltem Wasser gefüllte grössere Flasche, in welcher die Gasleitungsröhre nur etwas unter dem Wasser einzutauchen braucht, weil die Salzsäure als schwerere Flüssigkeit ohnehin zu Boden sinkt.

Zur Darstellung im Grossen wird Kochsalz in gusseisernen Retorten, mit Schwefelsäure übergossen, erhitzt und das sich entwickelnde Gas durch eine Reihe Woulff'scher Flaschen aus Steinzeug geleitet, in denen Wasser vorgeschlagen ist. Bei der Fabrikation der Soda wird übrigens Salzsäure als fast werthloses Nebenproduct in ungeheuren Massen gewonnen.

Die Salzsäure ist eine wasserhelle Flüssigkeit, welche meist an der Luft raucht. Ihr specifisches Gewicht ist um so grösser, je mehr sie HCl enthält. Eine bei 0° gesättigte Salzsäure hat ein specifisches Gewicht von 1.22 und enthält 45 Gewichtsprocente HCl. Meist aber hat sie ein specifisches Gewicht von 1.15—1.19 und enthält 30—38 Gewichtsprocente HCl (concentrirte Salzsäure).

Beim Erhitzen verliert die concentrirte Salzsäure fortwährend Chlorwasserstoffgas, bis der Siedepunkt auf 110° gestiegen ist. Die bei dieser Temperatur überdestillirende Säure raucht an der Luft nicht, hat ein specifisches Gewicht 1.1, und enthält 20% HCl. Jede Salzsäure, welche über 20% HCl enthält, raucht an der Luft.

Die Salzsäure löst viele Metalle unter H-Entwicklung auf.

Die rohe Salzsäure ist durch Eisen, freies Chlor, Schwefelsäure verunreinigt und meist gelb gefärbt.

Anwendung. Zur Darstellung von Chlor, sowie zu zahlreichen anderen Operationen in der Industrie und im Laboratorium.

Theoretische Versuche

zur Ermittlung der Zusammensetzung des Chlorwasserstoffs.

1. Durch eine \surd förmige an einem Schenkel offene, am anderen aber zugeschmolzene und mit Salzsäure gefüllte Glasröhre (Fig. 2) leite man den galvanischen Strom, jedoch so, dass der positive Pol an der offenen, der negative an der geschlossenen Stelle der Röhre ist. In den offenen Theil der Röhre giesse man etwas Indigolösung. Am positiven Pol tritt Cl auf, was man am Geruche und dadurch erkennt, dass die Indigolösung entfärbt wird. Am negativen Pol im geschlossenen Schenkel sammelt sich H an, den man dadurch erkennt, dass man den offenen Schenkel erst mit Wasser ganz anfüllt, mit dem Daumen verschliesst, den H durch eine geschickte Wendung der Röhre in den offenen Schenkel bringt, diesen Theil einer Flamme nähert, den Daumen wegzieht, worauf sich der nun auströmende H entzündet.

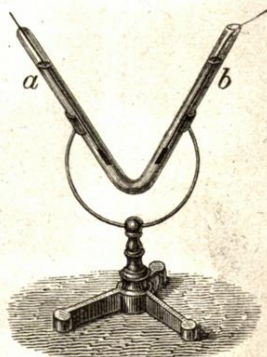


Fig. 2.

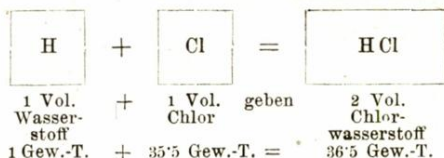
2. Man leite den galvanischen Strom durch conc. Salzsäure, welche sich in einer mit einem durchbohrten Kork verschlossenen Flasche befindet. (Fig. 3.) Durch die Bohrung des Korkes stecke man ein Gasleitungsrohr. Das aus diesem Gasleitungsrohre auströmende Gasgemenge von Cl und H lasse man längere Zeit durch eine an beiden Enden mit Glashähnen versehene Röhre streichen. Nach etwa einer Stunde kann man annehmen, dass beide Gase in demselben Mengenverhältniss, wie sie durch den galvanischen Strom abgeschieden wurden, in der Röhre enthalten sind. Die beiden Glashähne werden nun geschlossen, die Röhre wird mit dem einen Ende in conc. Jodkaliumlösung getaucht, der unter die Flüssigkeit getauchte Glashahn geöffnet, damit etwas Jodkaliumlösung eindringen kann, hierauf der Hahn wieder geschlossen. Durch geeignetes Neigen der Röhre verbreitet man die Flüssigkeit über die Wände der Röhre, so dass dem Gasgemenge eine grosse Oberfläche geboten ist. Das Cl wird vom Jodkalium vollständig absorbiert, indem es sich mit Kalium verbindet, während das Jod ausgeschieden wird, was sich durch die braune Färbung zu erkennen gibt. Taucht man nun das eine Ende der Röhre in verdünnte Jodkaliumlösung und öffnet den Hahn, so dringt rasch die Lösung in die Röhre ein und füllt sie genau bis zur halben Höhe. Wird sie noch tiefer eingesenkt und auch der zweite Glashahn geöffnet, so strömt der H aus, welcher angezündet verbrennt. Daraus entnehmen wir, dass sich bei der Bildung des Chlorwasserstoffs 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor verbindet.



Fig. 3.

3. Man lasse das durch Elektrolyse der Salzsäure erhaltene Gasgemenge längere Zeit durch eine enge, an einer Stelle in eine dickwandige Kugel auf-

geblasene, Röhre aus starkem Glase streichen, welche an beiden Enden mit Glashähnen versehen ist. Ist das Gasgemenge eine hinreichende Zeit durchgestrichen, so verschliesst man die Hähne und veranlasst die directe Vereinigung der beiden Gase. Dies kann geschehen durch directes Sonnenlicht, oder durch das wirksame Licht, welches durch Verbrennung des Schwefelkohlenstoffes im Stickstoffoxydgase erzeugt wird. Man hänge die Röhre an einem Stative auf und zünde das in einem Cylinder befindliche Gemisch von Schwefelkohlenstoff und Stickstoffoxyd hart daneben an. Die Vereinigung erfolgt unter Feuererscheinung. Taucht man hierauf die Röhre mit einem Ende unter Quecksilber und öffnet den eingetauchten Hahn, so findet man, dass weder Gasblasen aus der Röhre entweichen, noch Quecksilber in die Röhre eindringt. Die Verbindung der Gase ist ohne Ausdehnung oder Zusammenziehung ihres Volums erfolgt. Wird aber die Röhre unter blauer Lackmustinctur geöffnet, so stürzt die Flüssigkeit in die Röhre, wie in einen leeren Raum, und füllt sie ganz an, die Tinctur wird roth gefärbt. Es hat sich Chlorwasserstoff gebildet, welcher vom Wasser absorbirt wurde. Dieser Versuch lehrt, dass sich 1 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Chlor zu 2 Vol. Chlorwasserstoff vereinigt. Dieser Satz kann in folgender Weise graphisch ausgedrückt werden:



Folgerungen.

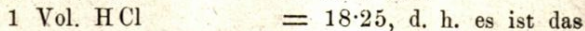
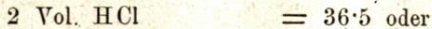
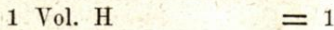
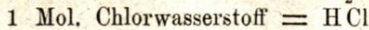
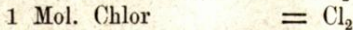
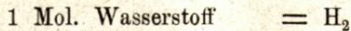
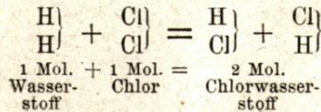
Aus dem Umstande, dass sich alle Gase bei gleichen Druck- und Temperatur-Verhältnissen in gleicher Weise ausdehnen oder zusammenziehen, schliesst man, dass alle Gase in gleichem Volumen eine gleiche Anzahl Moleküle enthalten (Avogadro).

Somit enthält 1 Vol. Wasserstoff eben so viel Wasserstoffmoleküle, als 1 Vol. Chlor Chlormoleküle enthält.

Würde sich bei der Verbindung des Wasserstoffs mit Chlor zu Chlorwasserstoff 1 Mol. Wasserstoff mit 1 Mol. Chlor verbinden, so müssten so viel Chlorwasserstoffmoleküle entstehen, als Wasserstoff- oder Chlormoleküle vorhanden sind; d. h. es müsste 1 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Chlor nur 1 Vol. Chlorwasserstoff geben, was den Versuchen widerspricht. Nachdem aber aus 1 Vol. H und 1 Vol. Cl 2 Vol. HCl entstehen oder aus jedem H-Molekül und Cl-Molekül doppelt so viele HCl-Moleküle entstehen, so kann die Vereinigung der beiden Gase nur in der Weise erfolgen, dass sich jedes H-Mol. und jedes Cl-Mol. in zwei Theile spaltet, und sich jedes halbe Mol. H mit einem halben Mol. Cl verbindet. Somit entstehen doppelt so viele HCl-Mol. als Cl- oder H-Mol. vorhanden sind.

Jedes halbe Molekül Wasserstoff und jedes halbe Molekül Chlor bildet ein Atom. Somit besteht jedes Molekül Wasserstoff oder Chlor aus 2 Atomen, und das Molekül Chlorwasserstoff besteht aus 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Chlor.

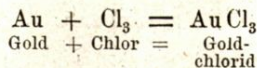
Die Bildung von Chlorwasserstoff kann graphisch in folgender Weise dargestellt werden.



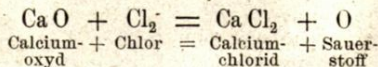
Volumgewicht des Chlorwasserstoffs 18·25, was durch Versuche erwiesen ist.

Chloride. Die Chloride werden gewöhnlich nach einer der folgenden Methoden dargestellt:

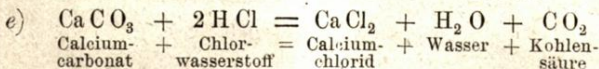
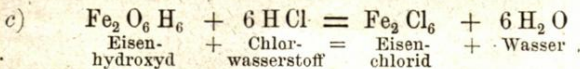
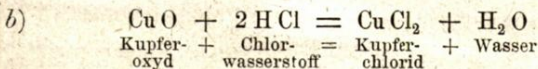
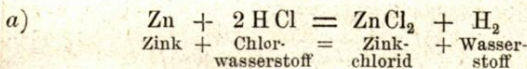
1. Durch directe Einwirkung von Cl, wie bei den meisten Metallen.



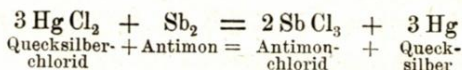
2. Durch Ueberleiten eines Chlorstroms über die Oxyde, wodurch Sauerstoff ausgetrieben wird.



3. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Metalle, Oxyde, Hydroxyde, Sulfide oder Carbonate, wobei entweder H, Wasser, Schwefelwasserstoff oder Kohlensäure entsteht.



4. Durch Einwirkung der Chloride von solchen Metallen, welche zum Cl eine geringe Verwandtschaft haben.



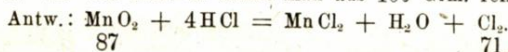
Die Chloride der Nichtmetalle sind meist flüchtige, durch Wasser zersetzbare Flüssigkeiten.

Die Metallchloride sind meist fest, und ausser Silberchlorid und Quecksilberchlorür, die in Wasser gar nicht löslich sind, und Bleichlorid, welches sich im Wasser schwer löst, alle in Wasser löslich.

Reactionen. Freies Chlor, Chlorwasserstoff und alle löslichen Chloride geben mit Silbernitrat einen weissen, käsigen Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist.

Beispiele und Aufgaben.

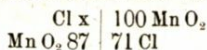
1. Wie viel Grm. Cl erhält man aus 100 Grm. reinem Braunstein?



87

71

Aus 87 Braunstein erhält man 71 Cl., daher:



$$7100 : 87 = 81.6 \text{ Grm. Cl.}$$

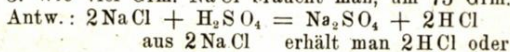
2. Welchen Raum nehmen diese 81.6 Grm. Cl bei 20° C. und 730mm Druck im trockenem Zustande ein?

Antw.: 81.6 Cl nehmen bei 0° und 760mm Druck einen Raum von 81.6 : 3.181 (Litergewicht) = 25.6 Lit. ein.

Nach Formel 4. Seite 14 ist:

$$V_t = \frac{25.6 \cdot 760 (1 + 0.003665 \cdot 20)}{730} = \frac{25.6 \cdot 760 \cdot 1.0733}{730} = 28.6 \text{ Lit.}$$

3. Wie viel Grm. Na Cl braucht man, um 73 Grm. H Cl zu erzeugen?



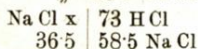
aus 2 Na Cl erhält man 2 H Cl oder

" Na Cl

" H Cl

" 58.5 Na Cl

" 36.6 H Cl, daher:



$$73 \times 58.5 : 36.5 = 117 \text{ Grm. Na Cl.}$$

4. Welchen Raum nehmen 117.766 Grm. H Cl-Gas im feuchten Zustande bei 15° und 742.7mm Druck ein?

Antw.: 117.766 Grm. = 73 Lit. bei 0°.

Nach Formel 6. Seite 14 ist:

$$V_t = \frac{73 \cdot 760 (1 + 0.003665 \cdot 15)}{742.7 - 12.7} = \frac{73 \cdot 760 \cdot 1.054975}{730} = 80.18 \text{ Liter.}$$

5. Wie viel Grm. NaCl braucht man, um 30 Liter feuchtes Chlorwasserstoffgas bei 20° und 737mm Druck zu erzeugen?

Antw.: Hier ist zuerst das Volum für die Normalverhältnisse zu berechnen.

Nach Formel 5. Seite 14 ist:

$$V_0 = \frac{30(737 - 17)}{760(1 + 0.003665 \cdot 20)} = \frac{30 \cdot 720}{760 \cdot 1.0733} = 26.48 \text{ Lit. bei } 0^\circ \text{ und } 760\text{mm}$$

26.48 Liter wiegen 26.48×1.642 (Litergewicht) = 43.46 Grm.; daher:

NaCl x	43.46 HCl
HCl 36.5	58.5 NaCl

$$43.46 \times 58.5 : 36.5 = 69.1 \text{ Grm. NaCl.}$$

6. Wie viel Kg. Kochsalz braucht man, um 50 Kg. 30percentige Salzsäure zu erzeugen, und wie viel Kg. Wasser hat man in die Absorptions-Flasche vorzuschlagen?

Antw.:

HCl x	50 Salzs.
Salzs. 100	30 HCl

$x = 15$ Kg. HCl. In 50 Kg. 30percentiger Salzsäure sind 15 Kg. HCl enthalten. Ferner:

NaCl x	15 HCl
KCl 36.5	58.5 NaCl

$$58.5 \times 15 : 36.5 = 24 \text{ Grm. NaCl.}$$

Oder beide Proportionen in Eine vereinigt:

NaCl x	50 Salzs.
Salzs. 100	30 HCl
HCl 36.5	58.5 NaCl

$$x = 58.5 \times 3 \times 5 : 36.5 = 24 \text{ Grm. NaCl.}$$

50 Kg. 30percentige Salzsäure enthalten 15 Kg. HCl, daher 50 — 15 = 35 Kg. Wasser.

7. Wie viel Grm. wiegen 5 Lit. Cl? (15.905 Grm.)

8. Wie viel Grm. Cl erhält man aus 50 Grm. MnO₂? und welchen Raum nimmt dasselbe bei Normalverhältnissen im trockenen Zustande ein? (40.8 Grm. = 12.8 Lit)

9. Wie viel Grm. MnO₂ braucht man, um 20 Lit. trockenen Cl-Gases zu erzeugen? (78 Grm.)

10. Wie viel Grm. Schwefelsäure sind erforderlich, um 117 Grm. NaCl zu zersetzen, wie viel Grm. HCl erhält man daraus, und welchen Raum nimmt derselbe ein bei 747mm Druck, 20° C. im feuchten Zustande? (98 Grm. H₂SO₄ 73 Grm. HCl = 44.6 Lit. bei O₂, 49.8 Lit. bei 20.)

11. Wie viel Kg. NaCl und H₂SO₄ braucht man, um 100 Kg. 36percentige Salzsäure zu erzeugen? (58.2 Kg. NaCl und 48.4 Kg. H₂SO₄.)

12. Wie viel Grm. 35percentige Salzsäure sind erforderlich, um 5 Liter trockenen Cl-Gases zu erzeugen? (93.5 Grm.)

Brom. Br.

$$\text{Molekül} = \left. \begin{array}{l} \text{Br} \\ \text{Br} \end{array} \right\}; \text{ Mol.-Gew.} = 160.$$

$$\text{Atom} = \text{Br}; \text{ At.-Gew.} = 80.$$

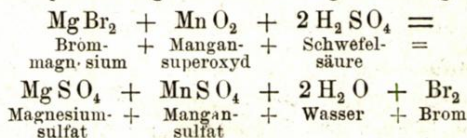
$$\text{Vol.-Gew.} = 80; \text{ Dampf-Dichte} = 5.5.$$

$$\text{Dichte des flüss. Br.} = 3.19 \text{ (Wasser} = 1).$$

Entdeckt von Balard, 1826, im Wasser des mittelländischen Meeres.

Vorkommen. Selten, in Verbindung mit Natrium und Magnesium in geringer Menge im Meerwasser, einigen Salzsoolen und Mineralwässern.

Gewinnung. Aus den Mutterlaugen des Seesalzes oder der Salzsoolen, indem man den Abdampfrückstand dieser Mutterlaugen, meist MgBr_2 enthaltend, mit Braunstein und Schwefelsäure destillirt, und die Bromdämpfe in abgekühlten Vorlagen auffängt.

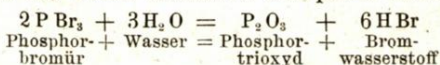


Eigenschaften. Dunkelbraunrothe Flüssigkeit von starkem Geruche (daher der Name Brom von $\beta\rho\rho\rho\rho\rho\rho$ = Gestank), scharfem, schrumpfendem Geschmacke, ist 3.19mal schwerer als Wasser, siedet bei 63° , verdampft aber schon bei gewöhnlicher Temperatur und bildet schwere braune Dämpfe, welche 5.5mal schwerer als Luft sind. Ein Tropfen Br in einen Glasballon gegossen, füllt in kurzer Zeit denselben mit braunen Dämpfen an. Erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer krystallinischen bleigrauen Masse. 100 Theile Wasser lösen 32 Theile Br auf. Färbt Stärkekleister orangegeb. Verhält sich sonst ganz wie Chlor, nur sind seine Einwirkungen im allgemeinen schwächer, wird von Chlor aus seinen Verbindungen verdrängt.

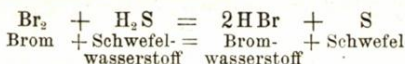
Anwendung. In der Medicin und Photographie, sowie zur Erzeugung von Theerfarben.

Bromwasserstoff. $\text{HBr} = 81.$

Darstellung. HBr kann nicht in derselben Weise wie HCl dargestellt werden, weil beim Erhitzen von NaBr mit H_2SO_4 ein Theil des freiwerdenden HBr zerlegt wird, denn es bildet sich: $2\text{HBr} + \text{H}_2\text{SO}_4 = 2\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{Br}_2$. Daher wendet man zur Darstellung von HBr Phosphorbromür an, dessen Dämpfe man durch mit Wasser befeuchtete Glassplitter streichen lässt.



Eine wässrige Lösung von HBr erhält man, wenn man Br im Wasser vertheilt mit Schwefelwasserstoff behandelt.



Den ausgeschiedenen Schwefel entfernt man durch Filtriren.

Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas, wird von Wasser in grosser Menge absorbt und verhält sich ähnlich wie HCl.

Reaction. HBr und die löslichen Bromide geben mit Silbernitrat einen gelblichweissen Niederschlag von Silberbromid, der in Ammoniak schwer löslich ist.

Jod. J.

Molekül = $\frac{J}{J}$; Mol.-Gew. = 254.

Atom = J; At.-Gew. = 127.

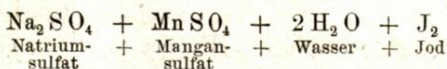
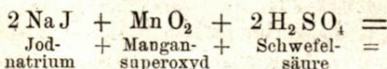
Vol.-Gew. = 127; Dampfdichte = 8·8.

Dichte des festen Jod = 4·95 (Wasser = 1).

Wurde von Curtois in Paris 1811 in der Asche der Seepflanzen entdeckt.

Vorkommen. Das Jod ist zwar sehr verbreitet, findet sich jedoch immer nur in verhältnissmässig geringen Mengen vor, stets an Metalle, Natrium, Kalium und Magnesium gebunden; vorzugsweise in Seepflanzen, Seethieren, im Thran der Dorschleber, und in einigen Salzsoolen und Mineralwässern. (Adelheidsquelle.)

Gewinnung. Aus der eingedampften Mutterlauge der Kelp- und Varec Soda (Aschen von Meerespflanzen), welche hauptsächlich Jodnatrium enthält, durch Erhitzen derselben mit Braunstein und Schwefelsäure.



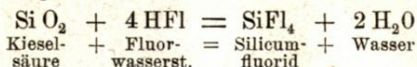
Das Gemenge von Mutterlaugensalzen, Braunstein und Schwefelsäure wird in einer Retorte erhitzt, deren Hals in eine Reihe von ineinander gesteckten birnförmigen Glasballonen gesteckt ist, in denen sich die Joddämpfe zu einer krystallinischen Masse verdichten.

Eigenschaften. Jod bildet schwarzgraue, metallisch glänzende Blättchen, welche 4·95mal so schwer als Wasser sind. Ist weich, färbt mit brauner Farbe ab. Verflüchtigt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur. Schmilzt bei 107°, siedet bei 180° und bildet prachtvoll violette Dämpfe, welche 8·8mal so schwer als Luft sind. (Schwerstes Gas, $\omega\delta\delta\eta\zeta$ = veilchenblau.) Der Joddampf besitzt einen chlorähnlichen Geruch, und setzt sich an den kälteren Wänden des Gefässes in Krystallblättchen ab. (Erhitzen von J in einem Kolben.)

Jod ist in Wasser kaum, in Alkohol und Aether leicht mit brauner, in Chloroform und Schwefelkohlenstoff mit purpurrother Farbe löslich. Färbt Stärkekleister schon in sehr geringer Menge intensiv blau, diese Färbung verschwindet beim Kochen, tritt aber beim Erkalten wieder auf. Wirkt auf den Organismus zerstörend und als ein heftiges Gift. Sonstiges Verhalten wie Br, nur schwächer.

Anwendung. In der Medicin als Heilmittel bei Drüsenkrankheiten und in der Photographie.

Eigenschaften. Fluorwasserstoff bildet ein farbloses, stark rauchendes, leicht condensirbares Gas von stechendem Geruche und stark saurem Geschmacke, wirkt eingeathmet sehr schädlich und erzeugt auf der Haut schmerzhaftige Entzündungen. Von Wasser wird HFl sehr begierig absorhirt und bildet dann die wässerige Flusssäure. Fluorwasserstoff greift Glas an, indem er mit der Kieselsäure desselben eine flüchtige Verbindung bildet.



Die wässerige Lösung muss daher in Platin-, Blei- oder Gutta-perchgefässen aufbewahrt werden, denn Glas- und alle anderen Gefässe werden davon angegriffen.

Anwendung. Zum Aetzen von Schrift und Zeichnungen auf Glas und zum Aufschliessen von kieselsauren Verbindungen in der analytischen Chemie.

Um Glas zu ätzen überzieht man dasselbe erst mit einer Schichte Wachs und gravirt dann die Schrift oder Zeichnung in das Wachs, so dass die zu ätzenden Glasstellen blossgelegt werden. Das so vorbereitete Glas setzt man nun den Dämpfen von HFl aus, oder übergiesst es mit wässriger Flusssäure. Im ersteren Falle werden die geätzten Stellen matt, im letzteren glatt.

Reactionen. Die löslichen Fluoride geben mit Bariumchlorid einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sich in Salzsäure löst. Erwärmt man ein Fluorid mit Schwefelsäure in einem Probirgläschen, so wird dieses an jenen Stellen geätzt, die mit dem Gemisch in Berührung waren.

Recapitulation.

Die vier vorausgehenden Elemente Cl, Br, J und Fl bilden eine natürliche Gruppe, deren Glieder sich ausserordentlich ähnlich verhalten. Mit H verbinden sie sich leicht und direct in dem Verhältniss von Atom zu Atom, im gasförmigen Zustande von Volum zu Volum. Diese Verbindungen treten ohne Condensation des Volums ein, und die entstehenden Körper schmecken sauer, röthen Lackmustinctur und sind starke Säuren. Man nennt sie Wasserstoffsäuren. Sie sind sämmtlich gasförmig, condensirbar, rauchen an der Luft, sind sämmtlich im Wasser löslich und entstehen durch ähnliche Reactionen.

Alle vier Elemente verbinden sich directe mit Metallen zu Salzen. Man nennt sie daher Salzbildner oder Halogene. Ihre Salze heissen Haloidsalze.

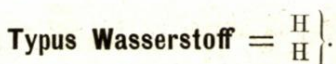
In den Verbindungen mit H und den Metallen zeigt sich eine Steigerung der Kraft, mit welcher der H oder das Metall festgehalten wird. Die Jodverbindungen werden durch Cl und Br, die Bromverbindungen durch Cl zersetzt.

Fl ist durch besondere Eigenthümlichkeiten von den übrigen Gliedern der Gruppe getrennt, während Cl, Br und J eng mit einander verknüpft sind und eine entschiedene Abstufung in ihren Eigenschaften darbieten:

	Cl	Br	J
Aggregatzustand bei gew. Temperatur	gasförmig	flüssig	fest
Farbe	als Gas	gelbgrün,	braunroth, violett
	flüssig	gelb,	dunkel-schwarz-
Siedepunkt	-40°	+ 63°	180°
Atomgewicht	35.5	80	127

Das Atomgewicht des Broms ist nahezu das Mittel von denen von Cl und J.

$\frac{35.5 + 127}{2} = 81.25$, und in allen seinen Eigenschaften steht es zwischen Cl und J.

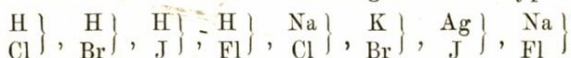


Bei der Bildung von HCl aus H und Cl hat man gesehen, dass in jedem Molekül Wasserstoff $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ ein Atom H durch ein Atom Cl vertreten wurde, indem sich aus jedem Molekül Wasserstoff ein Molekül Chlorwasserstoff $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ bildete. Es kann daher ein Molekül Chlorwasserstoff als 1 Molekül Wasserstoff angesehen werden, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch Cl ersetzt ist. Ebenso kann HBr, HJ, HFl als je ein Molekül Wasserstoff angesehen werden, worin 1 Atom H durch Br, J oder Fl ersetzt ist.

Diese Säuren tauschen ihren Wasserstoff gerne gegen Metalle aus und es entstehen Haloidsalze, wie: NaCl, KBr, AgJ, NaFl. Diese Salze können demnach betrachtet werden als ein Molekül Wasserstoff, worin 1 Atom H durch Metall, das andere durch ein Halogen ersetzt ist.

Es kann somit das Wasserstoffmolekül $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ als eine Grundform oder ein Typus angesehen werden, wornach die Wasserstoffsäuren und die Haloidsalze gebildet sind.

Man schreibt daher diese Verbindungen in der Typenform:



Gleichzeitig ersieht man, dass die eben genannten Elemente sich stets nur in der Weise mit einander verbinden, dass nur 1 Atom des einen 1 Atom des anderen Elementes bindet. 1 Atom H bindet immer

nur 1 Atom Cl, Br, J oder Fl, sowie 1 Atom Cl, Br, J oder Fl stets nur 1 Atom von K, Na oder Ag zu binden im Stande ist. Ihre atombindende Kraft ist = 1. Die Grösse der chemischen Kraft, welche 1 Atom Wasserstoff festhalten kann, nennt man eine Verbindungseinheit. Elemente, deren chemische Kraft eine Verbindungseinheit beträgt, heissen einwerthige oder einatomige Elemente. Somit sind der Wasserstoff, die Halogene, sowie einige Metalle, wie K, Na, Li, Ag, einwerthige Elemente.

Der Typus Wasserstoff ist gleichzeitig die Grundform für die Verbindungen der einwerthigen Elemente untereinander.

3. Sauerstoffgruppe.

Zweiwerthige Metalloide.

Sauerstoff, Oxygenium. O.

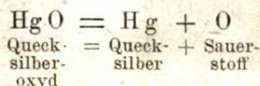
Molekül	=	$\begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix}$	}; Mol. Gew. = 32
Atom	=	O	; At.-Gew. = 16
Vol.-Gew.	=	16	; Dichte = 1.1056.

Der Sauerstoff wurde 1774 fast gleichzeitig von Scheele und Priestley als Bestandtheil der atmosphärischen Luft entdeckt und vom ersteren aus Braunstein, vom letzteren aus Quecksilberoxyd dargestellt. Lavoisier erkannte 1775 seine Bedeutung für den Verbrennungsprocess. Galt früher als permanentes Gas, wurde aber 1877 von Pictet und Cailletet zu einer Flüssigkeit verdichtet.

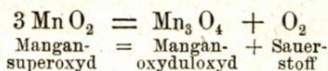
Vorkommen. Der Sauerstoff ist das verbreitetste Element. Im freien Zustande findet er sich in der Luft, von welcher er $\frac{1}{5}$ ihres Volumens ausmacht, ausserdem aber gebunden im Wasser, welches $\frac{8}{9}$ seines Gewichtes Sauerstoff enthält, ferner in fast allen unorganischen und organischen Körpern. Man nimmt an, dass $\frac{1}{2}$ der gesammten Erdmasse aus Sauerstoff besteht.

Darstellung. Der Sauerstoff kann dargestellt werden: aus den Oxyden der edlen Metalle, aus Superoxyden, aus sauerstoffreichen Salzen und aus der Luft.

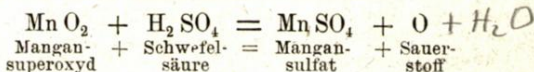
1. Durch Erhitzen von Silberoxyd oder Quecksilberoxyd findet eine Spaltung in Metall und Sauerstoff statt. Erhitzt man Quecksilberoxyd in einer schwer schmelzbaren Glasretorte zur dunklen Rothglühhitze, so entweicht Sauerstoff und Quecksilber, welches sich aber im Retortenhals wieder verdichtet.



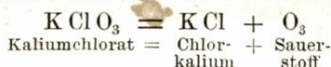
2. Erhitzt man Mangansuperoxyd oder Braunstein in einer eisernen Retorte zur Glühhitze, so entweicht $\frac{1}{3}$ des vorhandenen Sauerstoffes.



3. Wird Braunstein mit Schwefelsäure erhitzt, so erhält man die Hälfte des darin enthaltenen Sauerstoffes.

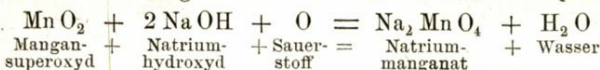


4. Die beste und bequemste Darstellung für Versuche ist die aus Kaliumchlorat. Man erhitzt dieses Salz in einer Retorte, wobei es in Chlorkalium und Sauerstoff zerfällt.

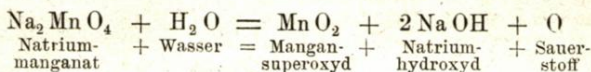


Anfangs geht die Sauerstoffentwicklung sehr langsam vor sich, gegen Ende aber entwickelt sich derselbe so stürmisch, dass häufig die Retorte in Trümmer geht. Um dieses zu vermeiden, mischt man das Kaliumchlorat zur Hälfte mit gepulvertem Braunstein, Eisenoxyd oder Kupferoxyd. Dadurch wird die Gasentwicklung rascher und gleichmässiger und findet bei geringerer Temperatur statt.

5. Aus der Luft. Erhitzt man in weiten Röhren ein Gemenge von Braunstein und Aetznatron (Natriumhydroxyd) auf 450° und leitet gleichzeitig einen Luftstrom darüber, so bildet sich durch den O der Luft Natriummanganat und Wasser.



Leitet man nun Wasserdampf über das Natriummanganat, so wird dieses in Mangansuperoxyd, Natriumhydroxyd und Sauerstoff zerlegt.



Dieses kann nun beliebig wiederholt werden, wodurch man den O aus der Luft isolirt und den Stickstoff entfernt.

Experimente mit Sauerstoff. 1. Man füllt zwei Cylinder in der pneumatischen Wanne mit Sauerstoff, in den einen taucht man einen glimmenden Holzspahn, er entzündet sich und brennt lebhaft weiter. In den andern taucht man ein glimmendes Wachskerzchen, es entzündet sich ebenfalls. (Unterhält das Brennen.)

2. Vier Glaskolben à 2 Liter Inhalt und eine gleich grosse Flasche werden mit Sauerstoff in der Weise gefüllt, dass man das Gasentwicklungsrohr in das offene Gefäss bis auf den Boden gehen lässt. Der Sauerstoff verdrängt die Luft und füllt das Gefäss allmählig an, welches man wegnimmt, wenn ein glimmender Holzspahn am Halse desselben sich entzündet. (Sauerstoff ist schwerer als die Luft.)

3. In einen dieser Kolben senkt man ein an einem Drahte befestigtes Stückchen Kohle, welches man früher an der Lampe zum Glühen bringt. Die Kohle brennt in O lebhaft unter Funkensprühen fort, und verbrennt zu Kohlensäure. Kalkwasser, in den Kolben gegossen, wird getrübt.

4. Ein Stückchen Schwefel wird in einem Löffelchen entzündet und dann in den zweiten Kolben gesenkt. Er verbrennt mit prachtvoll azurblauem Lichte zu Schwefeldioxyd. Blaue Lackmustinctur, in den Kolben gegossen, wird geröthet.

5. Ein Stückchen gut abgetrockneter Phosphor wird in einem Löffel mit einem warmen Glasstabe angezündet und in den dritten Kolben gesenkt. Er verbrennt mit blendendem Lichtglatze zu Phosphorperoxyd, welches sich an den Wänden als weisses zerfliessliches Pulver ansetzt. Blaue Lackmustinctur wird dadurch ebenfalls geröthet.

6. In den vierten Kolben senkt man ein mit Magnesiumdraht umwickeltes Stückchen Kohle, nachdem man ein vorspringendes Stückchen Magnesium an einer Weingeistlampe entzündet hat. Das Magnesium verbrennt mit prachtvoll weissem Lichte zu einem weissen Pulver, Magnesiumoxyd, welches rothe Lackmustinctur blau färbt.

7. In die mit Sauerstoff gefüllte Flasche, auf deren Boden man etwas Wasser gibt, steckt man eine spiralig gewundene Stahlfeder, die man mit Hilfe eines Zündschwammes entzündet. Die Stahlfeder verbrennt unter lebhaftem Funkensprühen zu Eisenoxyduloxyd, welches schmilzt und glühend im Wasser untersinkt und sich noch häufig in das Glas einschmilzt.

Zur Ansammlung grösserer Mengen Sauerstoffs für verschiedene Versuche bedient man sich zweckmässig des in Fig. 4 abgebildeten Gasbehälters oder Gasometers.

8. Lässt man aus diesem O in eine Weingeistflamme strömen, so wird diese dadurch so heiss, dass eine hineingehaltene Stricknadel schmilzt und unter lebhaftem Funkensprühen verbrennt.

9. Lässt man Sauerstoff aus dem Gasbehälter durch eine rechtwinkelig aufwärts gebogene Röhre strömen, stellt darüber einen mit H gefüllten Cylinder, die offene Seite nach unten gekehrt, zündet dann den H an und senkt den Cylinder über die Röhre herab, so beobachtet man an der Ausströmungsstelle des O eine Flamme. (Der Sauerstoff brennt im Wasserstoffgase.)

Eigenschaften. Der Sauerstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, etwas schwerer als die Luft. Dichte = 1.1056. 1 Liter O wiegt 1.4336 Grm. Wird bei -140° und einem Drucke von 470 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, wobei der Druck auf 350 Atmosphären zurückgeht. (Galt früher für ein permanentes Gas.) Ist selbst nicht brennbar (nur im H), unterhält aber das Brennen. Brennare Körper verbrennen im Sauerstoff mit

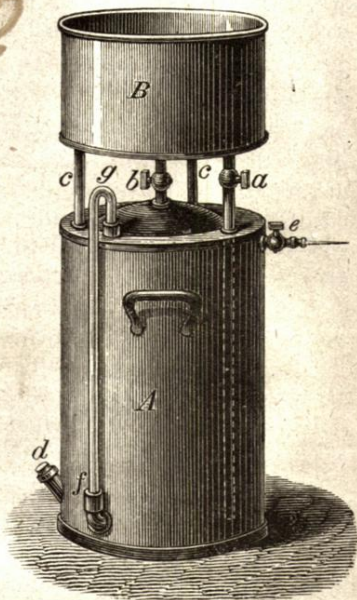


Fig. 4.

erhöhtem Glanze, mit stärkerer Licht- und Wärmeentwicklung und in kürzerer Zeit, als in der Luft. Er unterhält das Athmen, und ist zum Leben der Thiere unbedingt nöthig.

Von Wasser wird er in geringer Menge absorbirt. 1 Vol. Wasser absorbirt 0.03 Vol. O, eine für die im Wasser lebenden Thiere ausreichende Menge.

Der Sauerstoff verbindet sich mit allen Elementen (Fluor ausgenommen), ebenso mit vielen Verbindungen. Den Vorgang, bei welchem eine Vereinigung der Körper mit Sauerstoff stattfindet, nennt man Oxydiren, Oxydation, die entstandene Verbindung Oxyd. Viele Oxyde schmecken sauer und röthen Lackmüstinctur, solche heissen saure Oxyde (deshalb der Name Oxygen = Säurebildner); andere Oxyde haben einen laugenhaften Geschmack und färben rothe Lackmüstinctur blau, diese heissen basische Oxyde; einige verändern die Lackmüstinctur nicht und sind geschmacklos, das sind indifferente Oxyde. (Wasser, Kohlenoxyd.) Ist die Oxydation von einer Wärme- und Lichtentwicklung begleitet, so heisst sie eine Verbrennung. Die Wärmeentwicklung ist eine Folge der chemischen Vereinigung zweier Körper und findet auch bei der langsamen Oxydation statt (stille Verbrennung, Verwesung), nur ist wegen der langen Zeit, auf welche die Wärmeentwicklung vertheilt ist, eine Temperaturerhöhung kaum bemerkbar.

Wird einem Oxyde der Sauerstoff ganz oder theilweise entzogen, so heisst dieser Vorgang Desoxydation oder Reduction, Desoxydiren oder Reduciren.

Die Körper, welche im Stande sind, den Oxyden mit Leichtigkeit den O zu entziehen, heissen Reductionsmittel; die geeignetsten sind: Kohlenstoff und Wasserstoff.

Activer Sauerstoff, Ozon.

Molekül = $\begin{matrix} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{matrix} \text{O}$; Mol.-Gew. = 48;

Volumgewicht = 24.

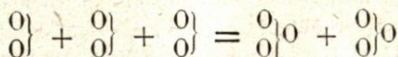
Wurde 1840 von Schönbein entdeckt.

Vorkommen. Fast überall in geringer Menge in der Luft, namentlich auf Wiesen, in Nadelholzwäldern, in Gebirgsgegenden, an Gewässern, vorzüglich auf dem Meere.

Bildung. Das Ozon bildet sich auf sehr verschiedene Weise, namentlich bei der Elektrolyse des Wassers, wenn der elektrische Funke durch die Luft schlägt, wie beim Blitz, oder wenn ein elektrischer Strom von starker Spannung ohne Funken mittelst eines Inductionsapparates durch Sauerstoff oder atmosphärische Luft geht, bei der langsamen Verbrennung oder Oxydation des Phosphors, der

ätherischen Oele und vieler anderer organischer Körper, bei Verdunstung des Wassers unter Einwirkung des Sonnenlichtes, bei der Verdichtung der Wasserdünste in der Luft zu Nebel, Thau, Regen oder Schnee.

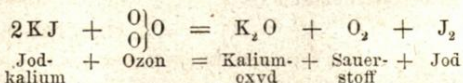
Bei der Bildung des Ozons aus Sauerstoff findet immer eine Volumverminderung von 3 : 2 statt, daher die Ozonbildung durch folgende Gleichung versinnlicht wird:



3 Moleküle Sauerstoff = 2 Moleküle Ozon.

Darstellung und Experimente. 1. Eine grosse, etwa 10 Liter haltende Flasche, wird erst mit warmem Wasser ausgeschwenkt, um sie etwas anzuwärmen, dann bringt man auf den Boden ein blankes Stück Phosphor mit so viel Wasser, dass derselbe nur zur Hälfte bedeckt wird, und verschliesst die Flasche lose mit einem Kork. Bei der nun stattfindenden langsamen Verbrennung des Phosphors in feuchter Luft bildet sich Ozon, das sich nach einiger Zeit durch den eigenthümlichen Geruch zu erkennen gibt.

Bringt man nun in diese mit ozonisirter Luft gefüllte Flasche an einem Drahte einen Papierstreifen, der mit Jodkaliumlösung und Stärkekleister bestrichen ist, so färbt sich der Streifen in kurzer Zeit blau. Das Ozon zersetzt nämlich das Jodkalium, indem es sich mit K verbindet und das J frei macht, welches Stärkekleister bläut.



Solche Papierstreifen werden auch zur Bestimmung des relativen Ozongehaltes der Luft benützt. Schönbeins Ozonometer.

2. Taucht man in ozonisirte Luft Papierstreifen mit einer Lösung von Mangansulfat oder von basischem Bleiacetat getränkt, so werden diese braun von gebildeten Superoxyden. Ein von Schwefelblei geschwärzter Papierstreifen wird weiss, da sich aus dem Schwefelblei Bleisulfat bildet. Ein mit alkoholischer Lösung von Guajaktinctur getränkter Streifen wird blau.

3. Leitet man Luft oder Sauerstoff durch eine Glasröhre, durch welche gleichzeitig ein starker Inductionsstrom ohne Funken hindurchgeht, so bildet sich eine reichliche Menge Ozon.

4. Bringt man bei der Elektrolyse des Wassers an den positiven Pol, wo der Sauerstoff zum Theil als Ozon auftritt, ein blankes Silberblech, so wird dieses in kurzer Zeit schwarz von gebildetem Silbersuperoxyd.

5. Trägt man in concentrirte Schwefelsäure, in einem Kolben, unter Abkühlen Kaliumpermanganat oder Baryumsuperoxyd ein, so entwickelt sich ebenfalls Ozon, was sowohl durch den Geruch als durch obige Reactionen erkannt werden kann.

6. Setzt man in einer geräumigen Flasche etwas Terpentinöl unter öfterem Umschütteln einige Tage dem Sonnenlichte aus, so bildet sich Ozon, dieses wird aber vom Terpentinöl absorbirt und festgehalten. (Ozonträger.)

Löst man nun zwei oder drei Tropfen dieses ozonisirten Terpentinöls in etwas Guajaktinctur, so bläut sich dieselbe nicht, beinahe augenblicklich aber, wenn man etwas Platinmohr, Blutzellen oder Eisenvitriollösung zusetzt. (Ozonüberträger.)

Desgleichen wird Indigolösung durch ozonisirtes Terpentinöl nur sehr langsam gebleicht, augenblicklich aber auf Zusatz eines der genannten Ozonüberträger.

Eigenschaften. Das Ozon ist verdichteter Sauerstoff, 3 Vol. Sauerstoff bilden 2 Vol. Ozon. Es besitzt einen eigenthümlichen Geruch, woher sein Name ($\omicron\zeta\omega$ = ich rieche). Ozon ist ein kräftiges Oxydationsmittel, wirkt viel energischer als gewöhnlicher O, daher nennt man es auch activen Sauerstoff. Das Ozon ist ein sogenannter allotropischer Zustand des Sauerstoffs. Es verwandelt Metalle, selbst Silber in Oxyde, diese in Superoxyde, bleicht Pflanzenfarbstoffe, zerstört Fäulnisgeruch und Miasmen, wirkt heftig auf die Athmungsorgane ein. Bei 230° wird es wieder in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt.

Reines Ozon kann man nicht darstellen, es lässt sich nur Sauerstoff mit höchstens 5% Ozongehalt erhalten.

Seine kräftig oxydirenden Eigenschaften verdankt es der Leichtigkeit, womit ein Molekül Ozon = $\text{O} \begin{array}{l} \text{O} \\ | \\ \text{O} \end{array}$ das dritte Atom Sauerstoff abgibt.

Es spielt in der Luft eine wichtige Rolle, indem es dieselbe von den Miasmen und Fäulnisgerüchen reinigt. In grossen Städten ist wegen des grossen Verbrauchs wenig Ozon zu finden.

Die Sauerstoffverbindungen oder Oxyde werden gewöhnlich dargestellt:

1. Durch directe Oxydation beim Erhitzen oder durch Verbrennung.
2. Durch indirecte Oxydation, mittels eines sauerstoffreichen Körpers, wie Salpetersäure oder salpetersaure und chlorsaure Salze.
3. Durch Glühen eines Hydroxydes oder eines Carbonats oder Nitrats.
4. Durch Ausscheidung eines Oxyds aus einem Salze durch ein stärkeres anderes basisches Oxyd.

Die Oxyde der Nichtmetalle sind entweder gasförmig oder fest, und gehören meist zu den sauren Oxyden.

Die Metalloxyde sind ausnahmslos feste Körper und meist basische Oxyde. Sie sind im Wasser entweder ganz unlöslich oder sie werden nur unter Ueberführung in Hydroxyde vom Wasser gelöst. Alle Metalloxyde, welche in der Hitze nicht zersetzt werden, sind schmelzbar (mit Ausnahme des Calciumoxydes).

Je nach der Menge Sauerstoff, welchen die Oxyde enthalten, nennt man sie: Suboxyd, Oxydul, Oxyd, Sesquioxyd, Superoxyd.

Sauerstoff und Wasserstoff.

Knallgas.

Bei der Elektrolyse des Wassers (Seite 9) hat sich gezeigt, dass dasselbe in 2 Vol. H und 1 Vol. O zerfällt. Mischt man nun beide Gase in diesem Verhältnisse miteinander, so erhält man das Knallgas.

Experimente mit Knallgas. 1. 2 Cylinder mit H gefüllt werden unter eine mit Wasser gefüllte und oben mit einem Messinghahn versehene Glasglocke gebracht, und hierauf 1 Cylinder voll O zugegeben. Auf dem Hahn der Glocke schraubt man eine ebenfalls mit einem Hahn verschliessbare Gummio- oder Thierblase und füllt das Gasgemisch in die Blase über. Taucht man nun das Ausströmungsrohr dieser Blase in eine concentrirte Seifenlösung, welche sich in einem Schälchen befindet, öffnet den Hahn und drückt die Blase etwas zusammen, so bildet sich ein grobblasiger Seifenschaum. Berührt man nun diesen Schaum, nachdem man den Hahn geschlossen und die Blase entfernt hat, mit einem brennenden Kerzchen, so erfolgt die Vereinigung der beiden Gase zu Wasser unter Feuererscheinung und mit betäubendem Knall.

2. Man erzeugt mit Hilfe eines an das Ausströmungsrohr der Blase angesetzten Strohhalms, den man in die Seifenlösung eintaucht, Seifenblasen mit Knallgas gefüllt, welche schnell in der Luft emporsteigen; lässt man sie durch einen Hilfen mit einem an einer Stange befestigten Wachslichte anzünden, so explodiren dieselben in der Luft. (Dieser Versuch gelingt nur, wenn man zur Seifenlösung Glycerin setzt.)

Die Explosion desselben entsteht dadurch, dass bei Vereinigung der beiden Gase zu Wasser eine sehr hohe Temperatur entsteht, wodurch der entstandene Wasserdampf so ausgedehnt wird, dass er ein weit grösseres Volumen einnimmt, als beide Gase vor der Vereinigung. Der entstandene Wasserdampf kühlt sich schnell ab, wird tropfbar flüssiges Wasser, dadurch entsteht ein luftleerer Raum, in welchen die äussere Luft mit grosser Heftigkeit stürzt.

Bei der Verbrennung des Knallgases entsteht die grösste Hitze, welche man überhaupt erzeugen kann. Zu diesem Behufe leitet man in eine Wasserstoffflamme jene Menge Sauerstoff, welche zur Wasserbildung erforderlich ist (auf 2 Vol. H 1 Vol. O); man erhält so die Knallgasflamme, auch Knallgasblase genannt.

3. Zur Herstellung einer solchen nimmt man zwei Gasometer, deren einer mit Wasserstoff, der andere mit Sauerstoff gefüllt ist. Zur Ausströmung der beiden Gase bedient man sich des Daniell'schen Hahns, dessen Einrichtung aus Fig. 5 ersichtlich ist. Es sind zwei concentrische Röhren; durch

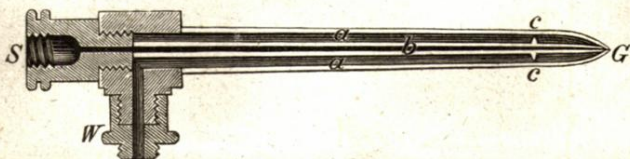


Fig. 5.

die weitere lässt man erst den Wasserstoff ausströmen und zündet ihn an, dann leitet man durch die engere Röhre Sauerstoff und regulirt die Zuströmung desselben so, dass die Flamme am kleinsten wird. Da sich die Gase in dieser Röhre selbst nicht mischen, sondern erst unmittelbar bei ihrem Austritte zusammentreffen, ist eine Explosion unmöglich.

4. Hält man nun in diese Flamme etwas Pfeifenthon, so schmilzt er, Stahl- oder Eisendraht schmilzt unter Funkensprühen. Ein dicker Platindraht schmilzt wie Wachs, verflüchtigt sich unter Funkensprühen und die Flamme färbt sich grün.

5. Leitet man die Flamme auf ein Kalkstück, so kommt dasselbe in eine solche Weissgluth, dass es einen blendenden Lichtglanz verbreitet, und zwar so intensiv, dass eine Kerzenflamme als Schatten an einer weissen, vom Kalklichte beleuchteten Wand sichtbar wird. Man nennt dieses Licht das Drummond'sche Kalklicht, und benützt es als Signallicht auf Leuchttürmen, zur Beleuchtung der Nebelbilderapparate und des Sonnenmikroskops, statt des Sonnenlichtes.

Wasser, Wasserstoffoxyd = H_2O .

Mol Gew. = 18;

Vol.-Gew. = 9;

Dampfdichte = 0.623 (Luft = 1);

Dichte des flüssigen Wassers = 1.

Vorkommen. Gasförmig als Wasserdunst in der Luft, flüssig als Nebel, Wolken, Regen, Thau, Quell-, Brunnen-, Fluss-, Mineral- und Meerwasser, fest als Reif, Hagel, Schnee und Eis, dann in Verbindungen als Hydrat- und Krystallwasser.

Bildung. Durch Verbrennung von Wasserstoff, oder durch Hinüberleiten von Wasserstoff über erhitzte Metalloxyde.

Darstellung. Chemisch reines Wasser stellt man durch Destillation des in der Natur vorkommenden, stets mineralische Stoffe enthaltenden Wassers dar, wobei die gasförmigen Stoffe entweichen und die festen Substanzen als nicht flüchtig zurückbleiben.

Eigenschaften. Das reine Wasser ist geruch-, geschmack- und farblos, in dickeren Schichten hat es eine blaugrüne Farbe. Es gefriert bei 0° und bildet hexagonale Krystalle (Schneesternchen). Bei 100° und Normal-Luftdruck siedet es, d. h. es verdampft auch im Innern, wodurch ein Aufwallen von den entweichenden Dampfblasen entsteht; an der Oberfläche verdunstet es bei jeder Temperatur. Bei 4° C. hat es seine grösste Dichte, und diese wird als 1 angenommen zum Vergleich mit flüssigen und festen Körpern. 1 C. C. Wasser von 4° wiegt 1 Gramm. Es ist im Zustande seiner grössten Dichte 770mal schwerer als die Luft. Der Wasserdampf nimmt einen 1700mal so grossen Raum ein, als die gleiche Gewichtsmenge flüssigen Wassers. Das Vol.-Gew. des Wasserdampfes ist = 9, seine Dichte = 0.623; 1 Liter Wasserdampf wiegt 0.8064 Grm.

Beim Gefrieren dehnt sich das Wasser um $\frac{1}{10}$ seines Volumens aus, daher das Eis nur eine Dichte von 0.92 hat, somit leichter als Wasser ist, und auf dem Wasser schwimmt, indem $\frac{1}{10}$ aus demselben herausragt und $\frac{9}{10}$ unter Wasser getaucht sind. (Bildung der Eisdecke auf stehenden Gewässern, Zertrümmerung der Gesteine durch Frost.)

Das Wasser ist das allgemeinste Lösungsmittel für die verschiedensten festen Körper und viele Gase. Das auf der Erde vorkommende Wasser ist daher niemals ganz rein, sondern enthält mehr oder weniger gasförmige und feste Substanzen aufgelöst. Am reinsten ist das Schneewasser.

Schon das Regenwasser absorbiert Gase aus der Luft, wie Sauerstoff und Kohlensäure. Dringt es nun in die Dammerde und in den darunter befindlichen Boden ein, so nimmt es neuerdings Kohlensäure auf, und löst dann gewisse fast überall vorhandene Substanzen, wie: Chlornatrium, Gips an und für sich schon auf; andere aber löst es durch Vermittlung der Kohlensäure auf, wie: Calcium- und Magnesiumcarbonat, indem sich lösliche Bicarbonate bilden.

Kommt es dann als Quellwasser zu Tage, so enthält es mannigfache Salze gelöst. Fast in jedem Quell- oder Brunnenwasser sind vorhanden:

Kohlensäure,
Calciumcarbonat,
Magnesiumcarbonat,
Calciumsulfat,
Kaliumsulfat,
Natriumchlorid,
organische Substanz.

Eine gewisse Menge gasförmiger, namentlich Kohlensäure, und fester Substanzen, 100—300 Milligramm im Liter, sind für ein gutes Trinkwasser nothwendig. Die Kohlensäure verschafft ihm den erfrischenden Geschmack, und die gelösten Salze befördern die Verdauung und liefern die für die Knochenbildung nöthigen mineralischen Stoffe. Ein gutes Trinkwasser soll eine Temperatur von 7—10° C. haben.

Das als Trinkwasser benützte Grundwasser grösserer Städte enthält meistens eine viel grössere Menge von obigen Salzen, 500 bis 1500 Milligramm im Liter, darunter schädliche Substanzen, wie salpetersaure Salze, Ammoniak und organische Stoffe, herrührend von den sich zersetzenden thierischen Verunreinigungen des Bodens. Solche Wässer haben nicht selten eine gelbliche Farbe, sind trübe, haben einen salpeterähnlichen Geschmack, und sind ungesund. Durch Kohle filtrirt, kann ein unreines Wasser theilweise gereinigt werden, namentlich von färbenden und riechenden Substanzen.

Wasser, welches keine oder nur kleine Mengen von Calciumsalzen enthält, löst Seife ohne Trübung und Zersetzung auf, und da sich in solchem Wasser Hülsenfrüchte leicht weich kochen lassen, so nennt man es weiches Wasser, wie Regen- und Flusswasser.

Wasser dagegen, welches wegen seines Kalkgehaltes die Seife zersetzt und in Flocken absetzt, und die Hülsenfrüchte mit einer Kalkkruste überzieht, so dass sie sich nicht weich kochen, nennt man

hartes Wasser, wie die meisten Quell- und Brunnenwässer. Dieses wird jedoch durch längeres Stehen oder Kochen wieder weich, indem sich unter Entweichung der Kohlensäure das Calciumcarbonat wieder ausscheidet; im letzteren Falle als Schlamm- oder Kruste an den Wänden der Pfannen oder Kessel und bildet dann den Pfannen- oder Kesselstein.

Hartes Wasser kann für viele häusliche und gewerbliche Zwecke, wie zum Waschen, Bierbrauen, in der Färberei und zum Speisen der Dampfkessel nicht verwendet werden. Im letzteren Falle veranlasst es durch Bildung des Kesselsteines eine schnellere Zerstörung der Kesselwände.

Um die Härte eines Wassers zu prüfen, bedient man sich einer weingeistigen Seifenlösung. Dieses Verfahren beruht darauf, dass reines Wasser mit einer Seifenlösung geschüttelt, klar bleibt und einen längere Zeit bleibenden Schaum bildet, während im harten Wasser ein flockiger Niederschlag von Kalkseife entsteht, und erst nach Zusatz einer grösseren Menge Seifenlösung ein bleibender Schaum sich bildet. Aus der Menge der verbrauchten Seifenlösung schliesst man auf die im Wasser vorhandene Menge seifenzeretzender Substanzen, oder was dasselbe ist, auf seine Härte.

Enthält ein Quellwasser nebst den gewöhnlichen Bestandtheilen auch andere seltener in merklichen Mengen gelöst oder die gewöhnlichen in besonders grosser Menge, so heisst es Mineralwasser, und wird es zu Zwecken der Gesundheitspflege verwendet, Gesundbrunnen oder Heilquelle.

Man unterscheidet:

Säuerlinge oder Sauerbrunnen, wenn sie viel freie Kohlensäure enthalten und säuerlich schmecken. Diese enthalten häufig eine grössere Menge Natriumcarbonat (Natronsäuerlinge), oder Eisen-carbonat (Eisensäuerlinge, Stahlquellen).

Soolquellen oder Salzsoolen, wenn sie eine grössere Menge Chlornatrium enthalten und salzig schmecken.

Bitterwässer, wenn sie Magnesiumsulfat (Bittersalz), Magnesiumchlorid und Natriumsulfat enthalten und bitter schmecken.

Schwefelquellen, wenn sie durch einen Gehalt von Schwefelwasserstoff charakterisirt sind.

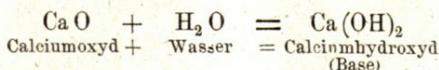
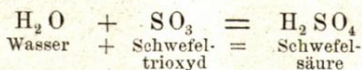
Thermen nennt man Quellen, deren Temperatur höher ist, als die mittlere Jahrestemperatur des Ortes.

Das Meerwasser enthält 3—4% Salze aufgelöst, namentlich Chlornatrium, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Natrium- und Magnesiumsulfat, Jod- und Bromverbindungen, und hat einen unangenehmen, salzigen Geschmack.

Verbindungen des Wassers. Das Wasser verbindet sich mit vielen Körpern in verschiedenen Verhältnissen.

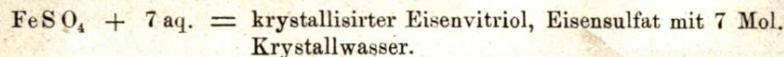
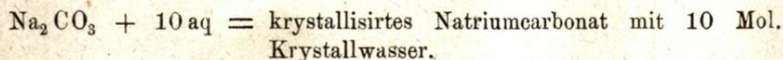
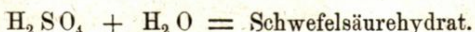
Hiebei können zweierlei Fälle eintreten.

Entweder tritt das Wasser unter Zersetzung in das Molekül einer Verbindung, so dass seine Elemente einen integrierenden Theil des zusammengesetzten Moleküls bilden. In diesem Falle nennt man es Constitutionswasser. Verbindet sich nämlich Wasser mit einem sauren Oxyd, so entsteht eine Säure, verbindet sich Wasser mit einem basischen Oxyd, so entsteht eine Base, Z. B.



Hier bilden die Elemente des Wassers einen integrierenden Theil des Moleküls.

Oder das Wasser tritt unmittelbar in die Verbindung und besteht in derselben selbstständig als Wasser, indem die Wassermoleküle dem Molekül der Verbindung nur äusserlich hinzugefügt sind. In diesem Falle nennt man es Hydratwasser oder Krystallwasser. Das Hydratwasser kommt meist mit Säuren in Verbindung vor, das Krystallwasser in krystallisirten Salzen, in denen es die Krystallgestalt bedingt. Letzteres wird in den Formeln häufig mit aq bezeichnet. Z. B.



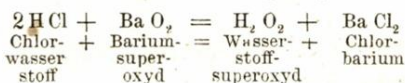
Viele krystallisirte Salze haben die Eigenschaft, einen Theil ihres Krystallwassers an trockener Luft zu verlieren und zu einem weissen Pulver zu zerfallen. Man sagt: sie verwittern. Andere Salze ziehen aus der Luft Wasser an und lösen sich darin; man sagt dann: sie zerfliessen.

Um mechanisch beigemengtes Wasser (Feuchtigkeit oder hygroskopisches Wasser) aus Gasen oder Flüssigkeiten zu entfernen, d. h. um sie zu trocknen, wendet man solche Körper an, welche Wasser begierig aufnehmen, wie concentrirte Schwefelsäure, Alkohol, gebrannter Kalk oder Chlorcalcium. Um Gase zu trocknen, leitet man sie durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Chlorcalciumröhren. Flüssigkeiten schüttelt man, um sie zu entwässern, wiederholt mit geschmolzenem Chlorcalcium oder digerirt sie mit gebranntem Kalk. Auch feste Körper, bei denen ein Trocknen durch Wärme unthunlich ist, können dadurch getrocknet oder trocken gehalten werden, dass man sie unter einer Glasglocke neben Chlorcalcium oder concentrirter Schwefelsäure stehen lässt. (Exsiccator.)

Wasserstoffsperoxyd. $H_2 O_2$.

Mol.-Gew. = 34.

Darstellung. Bildet sich bei der Elektrolyse des Wassers und wenn Sauerstoff bei Gegenwart von Wasser ozonisirt wird. Man stellt es dar, wenn man zu kalter verdünnter Salzsäure Bariumsperoxyd setzt.



Das hiebei entstehende Chlorbarium lässt man ankrystallisiren und verdampft das überflüssige Wasser unter dem Recipienten der Luftpumpe.

Eigenschaften. Eine syrupdicke Flüssigkeit von schrumpfend bitterem Geschmack und eigenthümlichem Geruche. Es ist die sauerstoffreichste Verbindung (94%), oxydirt die meisten Metalle und wirkt bleichend. Gewisse Körper zerlegen $H_2 O_2$ in $H_2 O$ und O , ohne selbst an der Reaction theilzunehmen, wie Silber und Platin in Pulverform. (Katalytische Wirkung.) Der hiebei frei werdende Sauerstoff ist Ozon und wirkt heftig oxydirend.

Theoretische Versuche

zur Ermittlung der Zusammensetzung des Wassers.

1. Wird Wasser durch Elektrolyse zersetzt, so erhält man 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff, woraus hervorgeht, dass im Wasser 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff verbunden sind.

2. Leitet man über gewogene Kupferspäne, in einer Kugelhöhre, unter Erhitzen Sauerstoff, so verbrennt das Kupfer unter lebhaftem Erglühen zu Kupferoxyd. Ueber das Kupferoxyd, welches man früher abgewogen, wird nun reines, trockenes Wasserstoffgas geleitet, indem man gleichzeitig das Kupferoxyd erwärmt. Hiebei wird das Kupferoxyd wieder zu Kupfer reducirt, da der Wasserstoff, vermöge der grösseren Affinität, sich mit dem Sauerstoff des Kupferoxyds verbindet und Wasser bildet. Wird nun der hiebei entstehende Wasserdampf in einem am offenen Ende der Kugelhöhre angebrachten Chlorcalciumrohr aufgenommen, so kann man aus der Gewichtszunahme desselben die Menge des gebildeten Wassers ermitteln.

Genauere Versuche haben nun hiebei gelehrt, dass auf 100 Gewichtstheile Wasser stets 88.89 Gewichtstheile Sauerstoff und 11.11 Gewichtstheile Wasserstoff entfallen, oder dass in 18 Gewichtstheilen Wasser 2 Gewichtstheile Wasserstoff und 16 Gewichtstheile Sauerstoff enthalten sind.

3. Man mischt 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Sauerstoff und überträgt das Gemisch in der beim Knallgas angegebenen Weise in eine Blase. Mit Hilfe dieser Blase leitet man die Gase durch eine Glasröhre in den geschlossenen und mit Quecksilber gefüllten Schenkel, der in Fig. 6 abgebildeten Uförmigen Röhre, indem man gleichzeitig durch den am Buge angebrachten Hahn das überschüssige Quecksilber abfließen lässt. Der gaserfüllte Schenkel ist mit einem weiteren Rohr umgeben, durch welches die Dämpfe des bei 132° siedenden Amylalkohols streichen. Dadurch wird das Gasgemenge auf eine Temperatur von über 100° erwärmt und gleichzeitig sein Volum ausgedehnt. Wenn dann keine Volumvermehrung mehr stattfindet, wird in beiden Schenkeln die Quecksilbersäule durch Nachfüllen oder Ablassen des Metalls ins gleiche Niveau gebracht, und der Stand des Gases bezeichnet. Den offenen Schenkel verschliesst man hierauf mit einem Stoppel, nachdem man noch etwas Queck-

silber nachgegossen hat. Nun wird mittelst einer Leydenerflasche durch das Gasmengende ein elektrischer Funke schlagen gelassen, wodurch sich die beiden Gase unter Feuererscheinung vereinigen. Das gebildete Wasser aber bleibt bei der hohen Temperatur dampfförmig, und wenn man nach Entfernung des Stoppels das Quecksilber durch den Hahn abfließen lässt, bis es in

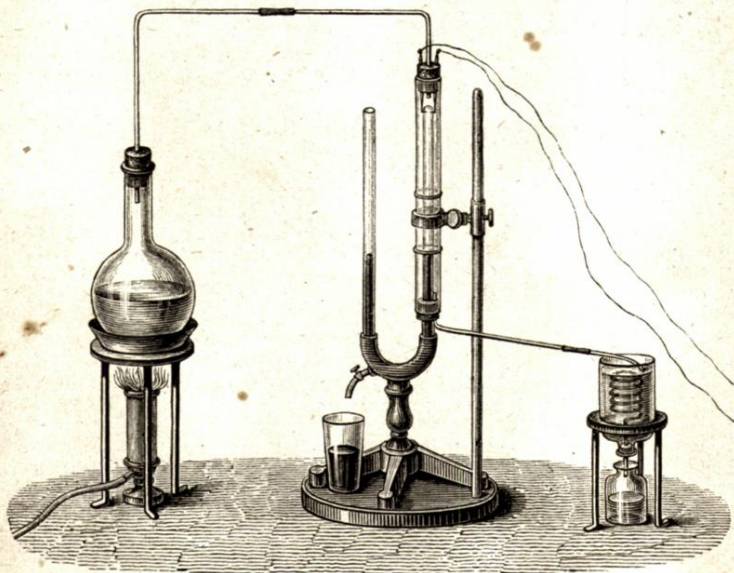
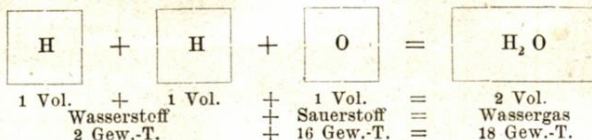


Fig. 6.

beiden Schenkeln wieder gleich hoch steht, so beobachtet man, dass sich das ursprüngliche Volum der Gase um ein Drittel vermindert hat. Die übrigbleibenden zwei Dritttheile Gas sind Wasserdampf. Daraus ersieht man, dass sich 2 Vol. Wasserstoff mit 1 Vol. Sauerstoff zu 2 Vol. Wasserdampf vereinigen.

Dieser Satz kann in folgender Weise bildlich veranschaulicht werden:



Es findet also bei der Bildung von Wassergas aus Wasserstoff und Sauerstoff eine Volumverminderung von 3 : 2 statt.

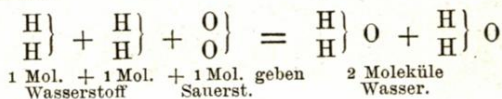
Folgerungen.

Dem Gesetze von Avogadro zufolge enthalten gleiche Volumina verschiedener Gase eine gleichgrosse Anzahl Moleküle, gleiche Druck- und Temperaturverhältnisse vorausgesetzt. 1 Vol. Sauerstoff enthält somit eben so viele Sauerstoffmoleküle, als 1 Vol. Wasserstoff

Wasserstoffmoleküle enthält. Nachdem bei der Vereinigung von H mit O zu Wasser doppelt so viele Wassermoleküle entstehen, als Sauerstoffmoleküle vorhanden sind, so muss sich jedes Sauerstoffmolekül in zwei Hälften spalten und jedes halbe Molekül O mit einem Molekül H zu einem Molekül Wasser verbinden, und eben so viele Wassermoleküle bilden, als H-Moleküle vorhanden sind.

Jedes Molekül Sauerstoff besteht somit ebenfalls aus 2 Atomen, und ein Molekül Wasser besteht aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff.

Die Bildung von Wasser kann daher in folgender Weise ver-
sinnlicht werden:



$$2 \text{ Vol. H} = 2$$

$$1 \text{ Vol. O} = 16$$

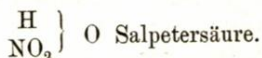
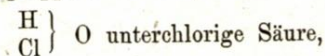
$$2 \text{ Vol. H}_2\text{O} = 18$$

$$1 \text{ Vol. H}_2\text{O} = 9. \text{ Das Volumgewicht des Wassergases ist 9.}$$



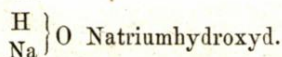
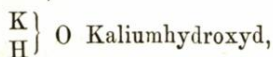
So wie das Wasserstoffmolekül $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\}$ die Grundform einer Reihe chemischer Verbindungen bildet, so stellt auch das Wassermolekül $\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$ eine solche Grundform oder einen Typus für eine grössere Gruppe von Verbindungen vor.

Wird nämlich im Wassermolekül 1 Atom H durch ein säurebildendes oder elektronegatives Element, oder auch wohl durch eine elektronegative Atomgruppe substituirt, so entsteht eine Säure. Z. B.:



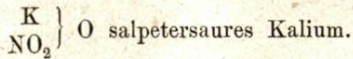
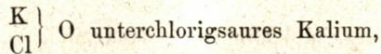
Solche Säuren, welche nach dem Wasser-Typus constituirt sind, heissen, zum Unterschiede von den Wasserstoffsäuren, Sauerstoffsäuren oder Oxyssäuren.

Wird im Wassermolekül 1 Atom H durch ein Metall oder elektropositives Element vertreten, so entsteht eine Base. Z. B.:



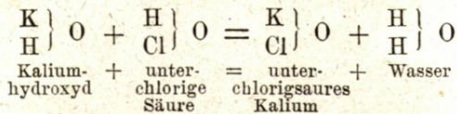
Solche Basen nennt man auch Oxybasen.

Wird im Wassermolekül 1 Atom H durch ein Metall, das andere Atom H durch ein säurebildendes Element oder eine säurebildende Atomgruppe ersetzt, so entsteht ein Salz. Z. B.:

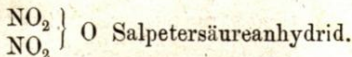
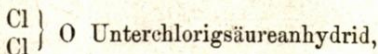
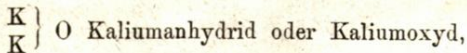


Solche Salze nennt man, zum Unterschied von den Haloidsalzen, Sauerstoffsalze oder Oxyalze.

Eine Sauerstoffsäure und eine Base reagiren so auf einander, dass ein Sauerstoffsalz, unter Austritt von Wasser entsteht. Z. B.:



Ist im Wasser-Typus der ganze Wasserstoff durch ein und dasselbe Element oder Atomgruppe ersetzt, so entsteht ein Anhydrid. Z. B.:



Die Anhydride der Metalle heisst man übrigens gewöhnlich nur Oxyde.

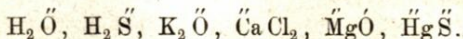
Aus diesen Betrachtungen geht hervor, dass 1 Atom Sauerstoff stets 2 Atome Wasserstoff oder überhaupt 2 Atome eines einwerthigen Elementes zu binden im Stande ist. Seine atombindende Kraft ist somit = 2, der Sauerstoff ist ein zweiwerthiges Element.

Die Werthigkeit oder Valenz eines Elementes ist seine atombindende Kraft.

Sowie der Sauerstoff ist auch der Schwefel, das Selen und Tellur, sowie eine grosse Anzahl von Metallen, wie: Ca, Sr, Ba, Mg, Zn, Pb, Cu, Hg etc. zweiwerthig.

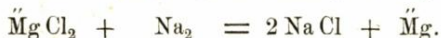
(Die Werthigkeit bezeichnet man durch Striche auf dem chemischen Zeichen des Elementes. Z. B.: Ö, Š, Ča.)

1 Atom eines zweiwerthigen Elementes bindet stets 2 Atome eines einwerthigen oder 1 Atom eines zweiwerthigen Elementes. Z. B.:



Sie besitzen zwei Verbindungseinheiten.

Bei Reactionen wird stets 1 Atom eines zweiwerthigen, gegen 2 Atome eines einwerthigen Elementes ausgetauscht und umgekehrt. Z. B.:

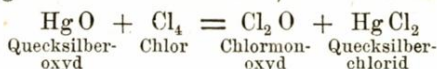


Der Wasser-Typus gibt uns gleichzeitig die Grundform der Verbindungen zweiwerthiger Elemente mit einwerthigen oder zweiwerthiger Elemente untereinander.

Sauerstoff und Chlor.

Unterchlorigsäureanhydrid oder Chlormonoxyd. Cl_2O .

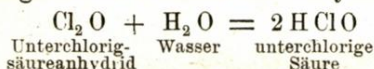
Darstellung. Man leitet über Quecksilberoxyd, das sich in einer mit Eis gekühlten Röhre befindet, trockenes Chlorgas:



Eigenschaften. Ist ein röthlichgelbes Gas von chlorähnlichem Geruch, welches sich bei -10° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit verdichtet. Zersetzt sich oft ohne äussere Ursache unter der heftigsten Explosion. Ist ein kräftiges Oxydationsmittel und wirkt bleichend.

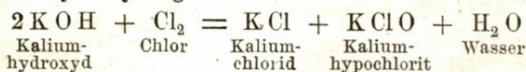
Unterchlorige Säure. HClO oder $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{Cl} \end{array} \text{O}$.

Darstellung. Durch Auflösen des Anhydrids im Wasser.



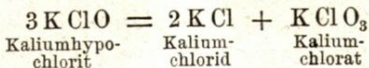
Eigenschaften. Die unterchlorige Säure hat eine gelbliche Farbe und einen chlorähnlichen Geruch. Sie ist wie das Anhydrid ein starkes Oxydations- und Bleichmittel.

Unterchlorigsaure Salze oder Hypochlorite, MClO ($\text{M} =$ einwerthiges Metall), werden erhalten durch Sättigung der unterchlorigen Säure mit Metallhydroxyden. Mit Chloriden gemengt, erhält man die Hypochlorite durch Einleiten von Chlor in kalte Lösungen der Hydroxyde gewisser Metalle:



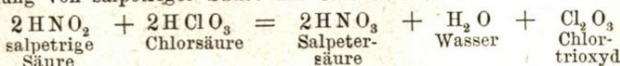
Auf diese Weise werden die Hypochlorite als Bleichmittel und zum Zwecke der Desinfection fabrikmässig dargestellt, wie die Javelle'sche Lauge (Kaliumhypochlorit), und der Chlorkalk (Calciumhypochlorit). Sie sind wenig beständig, werden schon durch die

Kohlensäure der Luft zersetzt, indem Cl_2O frei wird, daher charakterisiren sie sich durch den an Cl erinnernden Geruch. Sie wirken bleichend, aber erst vorzugsweise bei Gegenwart von Säuren, wodurch Cl_2O und Cl frei wird. Durch Kochen werden sie in Chloride und Chlorate zersetzt:



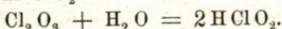
Chlorigsäureanhydrid, chlorige Säure.

Chlorigsäureanhydrid oder Chlortrioxyd, Cl_2O_3 , entsteht bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Chlorsäure:



Ist ein tiefgrünelgelbes Gas von stechendem, chlorähnlichem Geruche; zersetzt sich bei 60° unter Explosion in Cl und O. Bildet mit Wasser:

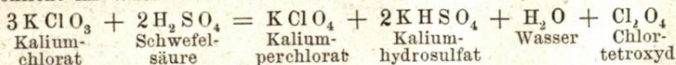
Chlorige Säure, HClO_3 .



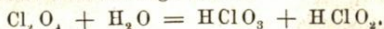
Ist eine grünlichgelbe Flüssigkeit von stark oxydirenden und bleichenden Eigenschaften.

Die chlorigsauren Salze oder Chlorite MClO_3 werden in ähnlicher Weise wie die Hypochloride dargestellt, und sind ebenfalls von bleichender Wirkung.

Chlortetroxyd oder Chlorperoxyd, Cl_2O_4 , wird erhalten, wenn man gepulvertes Kaliumchlorat in kaltgehaltene Schwefelsäure einträgt, und bei Lampenlicht im Wasserbade erwärmt.



Ein hellgelbes, gewürzhaft riechendes, condensirbares Gas; zersetzt sich am Lichte oder beim Erwärmen mit der heftigsten Detonation. Mit Wasser zerfällt es in Chlorsäure und chlorige Säure:

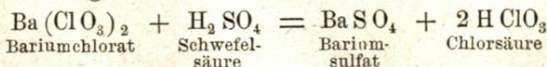


Chlorsäure und ihre Salze.

Das Chlorsäureanhydrid Cl_2O_5 ist nicht bekannt.

Chlorsäure. HClO_3 oder $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{ClO}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}$.

Darstellung. Aus Bariumchlorat mittelst Schwefelsäure:

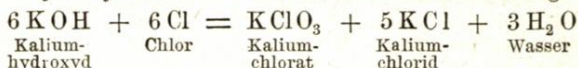


Die Lösung der Chlorsäure wird durch Filtration vom unlöslichen Bariumsulfat getrennt, und unter dem Recipienten der Luftpumpe eingedampft.

Eigenschaften. Schwach gelblich gefärbte, syrupdicke, sauer-schmeckende Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen zerlegt. Sie röthet Lackmus und bleicht es dann vollständig. Papier mit ihr getränkt, entzündet sich beim Trocknen. Ist ein energisches Oxydationsmittel.

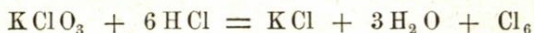
Chlorsaure Salze oder Chlorate, $MClO_3$ oder $\left. \begin{matrix} M \\ ClO_2 \end{matrix} \right\} O$.

Kaliumchlorat bereitet man durch Einleiten von Cl in eine Lösung von Kaliumhydroxyd und Kochen der entstehenden Flüssigkeit.



Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation. Die übrigen Chlorate werden in ähnlicher Weise oder durch Sättigung der Chlorsäure mit Basen erhalten.

Alle Chlorate sind im Wasser löslich. Sie wirken nur bei Gegenwart von Säuren bleichend. Die Chlorate verpuffen auf glühenden Kohlen, und geben mit brennbaren Stoffen gemischt, explodirende Substanzen, indem sie ihren Sauerstoff leicht an oxydirbare Körper abgeben. Beim Erhitzen zerfallen sie in Chloride und O. Schmelzende Chlorate sind deshalb kräftige Oxydationsmittel. Mit Salzsäure entwickeln sie reichlich Cl.



Experimente. 1. Man reibt eine geringe Menge Kaliumchlorat mit Schwefelblumen in einer Reibschale tüchtig zusammen; es erfolgen peitschenknallähnliche Explosionen.

2. Auf einem Uhrglase vermischt man etwas KClO_3 mit Schwefelsäure. Es entwickelt sich ein gelbes Gas, Chlortetroxyd. Kleine Papierstücke darauf gebracht, werden mit Heftigkeit weggeschleudert.

3. Ganz wenig KClO_3 mit S gemischt bringt man auf einen Ambos, und schlägt mit einem Hammer darauf; es erfolgt ein heftiger Knall.

4. Ebenso wird ein ganz kleines Stückchen Phosphor mit KClO_3 in ein Papier gewickelt und mit dem Hammer auf dem Ambos geschlagen (Vorsicht nothwendig).

5. Gepulvertes KClO_3 und Zucker wird mit einer Federfahne gemengt, in ein Schälchen gegeben und mit einem Tropfen Schwefelsäure übergossen; es erfolgt eine glänzende Verbrennung.

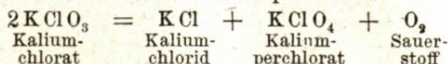
6. In lauwarmes Wasser bringt man einige Gramm KClO_3 dazu ein Stückchen Phosphor. Lässt man nun durch eine enge Röhre Schwefelsäure zum Salze fließen, so verbrennt der Phosphor unter Wasser.

Ueberchlorsäure und ihre Salze.

Das Anhydrid Cl_2O_7 ist nicht bekannt.

Ueberchlorsäure, HClO_4 , erhält man aus Kaliumperchlorat durch Destillation desselben mit Schwefelsäure als weiskrystallinische Masse, mit 1 Mol. Wasser verbunden, welche sich beim Erhitzen auf 110° in weisse stark nach Cl riechende Dämpfe verwandelt, die sich beim Abkühlen zu einer gelblichen Flüssigkeit verdichten. Diese Flüssigkeit ist die normale Ueber-

chlorsäure HClO_4 . Sie ist leicht unter Explosion zerlegbar, ein Tropfen auf Holz oder Papier gebracht explodirt unter Lichterscheinung. Die überchlorsauren Salze oder Perchlorate, MClO_4 , erhält man durch Sättigen der Ueberchlorsäure mit Basen. Das bekannteste Perchlorat, das Kaliumperchlorat entsteht beim Erhitzen von Kaliumchlorat, wenn man das Erhitzen unterbricht, sobald die Gasentwicklung schwächer wird. Man erhält in diesem Momente ein Gemenge von Kaliumchlorid und Kaliumperchlorat:



Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation.

Die Perchlorate sind im Allgemeinen im Wasser löslich und verpuffen mit geringerer Heftigkeit wie die Chlorate.

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

Es gibt, wie aus dem Vorhergehenden ersichtlich, folgende Anhydride und Säuren des Chlors:

Cl_2O Unterchlorigsäureanhydrid oder Chlormonoxyd,

Cl_2O_3 Chlorigsäureanhydrid oder Chlortrioxyd,

Cl_2O_4 Chlortetroxyd; dann:

HClO Unterchlorige Säure,

HClO_2 Chlorige Säure,

HClO_3 Chlorsäure.

HClO_4 Ueberchlorsäure.

Einfache und zusammengesetzte Radicale.

Drückt man die obigen Verbindungen in der Form des Wassertypus aus, so erhält man folgende Formeln:

$\begin{array}{l} \text{Cl} \\ \text{Cl} \end{array} \text{O}$ Chlormonoxyd, oder Unterchlorigsäureanhydrid,

$\begin{array}{l} \text{ClO} \\ \text{ClO} \end{array} \text{O}$ Chlortrioxyd, oder Chlorigsäureanhydrid,

$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{Cl} \end{array} \text{O}$ unterchlorige Säure,

$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{ClO} \end{array} \text{O}$ Chlorige Säure,

$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{ClO}_2 \end{array} \text{O}$ Chlorsäure,

$\begin{array}{l} \text{H} \\ \text{ClO}_3 \end{array} \text{O}$ Ueberchlorsäure.

Man ersieht daraus, dass im Chlormonoxyd und in der unterchlorigen Säure der H im Wassermolekül durch Cl ersetzt ist, während in den übrigen Verbindungen der H durch Atomgruppen aus Cl und O substituirt ist. Die Atomgruppen ClO , ClO_2 und ClO_3 haben somit die Fähigkeit, 1 Atom H oder Cl in Verbindungen zu ersetzen.

Die Elemente nennt man auch einfache Radicale. Atomgruppen, welche die Rolle eines Elementes übernehmen und bei Reactionen ein Element zu ersetzen vermögen, heissen zusammengesetzte Radicale.

H, Cl sind einfache, ClO, ClO₂ und ClO₃ zusammengesetzte Radicale.

Gesättigte und ungesättigte Verbindungen.

Drückt man die Werthigkeit eines Elementes durch so viele Arme aus, als dasselbe Verbindungseinheiten enthält, so erscheint Wasserstoff und Chlor mit einem, und Sauerstoff mit zwei Armen:



An jedem solchen Arme kann sich ein Atom eines einwerthigen Elementes anhängen. Sind nun in einer Verbindung alle Werthigkeiten, oder Verbindungsarme durch Werthigkeitsarme anderer Elemente gebunden, so ist dies eine gesättigte Verbindung, ist dieses nicht der Fall, eine ungesättigte Verbindung.

So sind:

- H—Cl, Chlorwasserstoff,
- H—O—H, Wasser,
- Cl—O—Cl, Chlormonoxyd,
- Cl—O—O—O—Cl, Chlortrioxyd,
- Cl—O—O—O—O—Cl, Chlortetroxyd,
- H—O—Cl, unterchlorige Säure,
- H—O—O—Cl, chlorige Säure,
- H—O—O—O—Cl, Chlorsäure und
- H—O—O—O—O—Cl Ueberchlorsäure

gesättigte Verbindungen. Hingegen: —O—H, —O—Cl, —O—O—Cl und —O—O—O—Cl ungesättigte Verbindungen, weil noch ein Werthigkeitsarm unausgeglichen ist.

Werthigkeit zusammengesetzter Radicale.

Ungesättigte Atomgruppen spielen häufig die Rolle eines Elementes und bilden die zusammengesetzten Radicale. Sie besitzen wie die Elemente eine Werthigkeit, welche ihren noch offenen Verbindungseinheiten oder Werthigkeitsarmen entspricht. So sind die Atomgruppen: OH, ClO, ClO₂, ClO₃ einwerthige Radicale.

Die Gruppe OH kommt sehr häufig vor, und heisst Hydroxyl, oder Wasserrest, weil sie bei verschiedenen Reactionen im Wassermolekül unangegriffen bleibt.

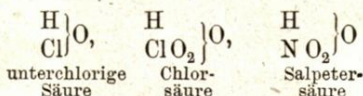
Reste.

Sowie die Gruppe OH bei Reactionen im Wassermoleküle meist unangegriffen bleibt, so bleiben gewisse Atomgruppen in Säuremolekülen beim Austausch ihres Wasserstoffs gegen Metalle ebenfalls unangegriffen. Z. B. wird im Chlorsäuremolekül HClO_3 der Wasserstoff durch ein Metall, K, vertreten, KClO_3 , so bleibt die Gruppe ClO_3 unberührt. Eine solche Atomgruppe nennt man einen Säurerest. So in der Salpetersäure HNO_3 die Gruppe NO_3 , in der Schwefelsäure H_2SO_4 die Gruppe SO_4 . Dass diese Reste ebenfalls eine Werthigkeit besitzen, ist aus dem Vorausgehenden einleuchtend.

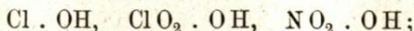
Theorie der Sauerstoffsäuren.

Die Sauerstoffsäuren kann man sich von verschiedenen Gesichtspunkten aus zusammengesetzt denken.

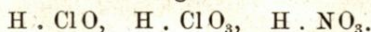
1. Als Wassermoleküle, worin der H theilweise durch ein säurebildendes einfaches oder zusammengesetztes Radical ersetzt ist; Wassertypus. Z. B.



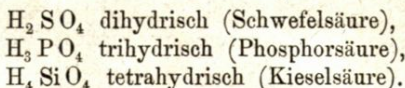
2. Oder als Verbindungen von Säureradicalen mit Hydroxyl, OH. Z. B.



3. Oder endlich als Verbindungen der Säurereste mit Wasserstoff.

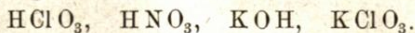


Säuren, welche nur 1 Atom durch Metall ersetzbaren Wasserstoff besitzen, heissen monohydrische oder einbasische Säuren, diejenigen aber, welche 2, 3 oder 4 Atome ersetzbaren Wasserstoff besitzen, heissen di-, tri- oder tetrahydrische Säuren. Z. B.



Empirische und rationelle Formeln.

Die empirischen Formeln drücken nur die quantitative Zusammensetzung eines Moleküls einer Verbindung aus, durch Angabe der Anzahl der Atome eines jeden Elementes, ohne Rücksicht auf ihre Gruppierung. Z. B.



Die rationellen Formeln hingegen sind der Ausdruck der Anschauung über die Gruppierung der einzelnen Atome im Molekül der Verbindung.

Man unterscheidet:

1. Dualistische Formeln, nach denen man sich die Verbindungen stets aus zwei Theilen zusammengesetzt vorstellt. Diese Formeln waren früher die vorherrschenden, sind aber jetzt gänzlich ausser Gebrauch gekommen. Z. B.

Ca O, C O₂ Calciumcarbonat.

2. Typenformeln, in denen das Molekül der Verbindung nach einer bestimmten Grundform constituirt ausgedrückt wird. Z. B.

$\left. \begin{array}{l} H \\ Cl \end{array} \right\}$, $\left. \begin{array}{l} Na \\ Cl \end{array} \right\}$, $\left. \begin{array}{l} Ag \\ J \end{array} \right\}$ nach dem Typus-Wasserstoff,

$\left. \begin{array}{l} H \\ Cl \end{array} \right\} O$, $\left. \begin{array}{l} K \\ Cl \end{array} \right\} O$, $\left. \begin{array}{l} K \\ H \end{array} \right\} O$, $\left. \begin{array}{l} H \\ Cl O_2 \end{array} \right\} O$, $\left. \begin{array}{l} H \\ N O_2 \end{array} \right\} O$, $\left. \begin{array}{l} K \\ N O_2 \end{array} \right\} O$, nach dem Wassertypus.

3. Strukturformeln, in denen die Atomverketzung nach der Werthigkeit zur Anschauung gebracht ist. Z. B. H—O—H, Cl—O—Cl, K—O—Cl, H—O—O—O—Cl, K—O—H etc.

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel Grm. O erhält man aus 200 Grm. KClO₃?

Antw.: $KClO_3 = KCl + O_3$

$$K = 39$$

$$Cl = 35.5$$

$$O_3 = 48$$

$KClO_3 = 122.5$ geben $O_3 = 48$; daher:

Ox	200 KClO ₃
KClO ₃	122.5
	48

$$9600 : 122.5 = 78.36 \text{ Grm. O.}$$

2. Welchen Raum nehmen 78.36 Grm. O bei den Normalverhältnissen der Temperatur und des Druckes ein?

Antw.: $78.36 : 1.434$ (Litergew.) = 54.64 Liter.

3. Wie viel Grm. KClO₃ braucht man, um einen Gasometer von 100 Liter Inhalt mit feuchtem Sauerstoff bei 15° und 732.7mm Barometerstand zu füllen?

Antw.: Nach Formel 5. Seite 14 ist:

$$V_0 = \frac{100(732.7 - 12.7)}{760(1 + 0.003665 \cdot 15)} = \frac{100 \cdot 720}{760 \cdot 1.054975} = 89.8 \text{ Liter}$$

bei 0° und 760mm Bar.

89.8 Liter wiegen: 89.8×1.434 (Litergew.) = 128.77 Grm., somit:

KClO ₃ x	128.77 O
O 48	122.5 KClO ₃

$$128.77 \times 122.5 : 48 = 328.6 \text{ Grm. KClO}_3.$$

4. Wie viel Liter O erhält man aus 500 Grm. KClO₃?

Antw.: 136.53 Liter?

5. Wie schwer sind 3 Liter O bei Normalverhältnissen? Antw.: 5·734 Grm.
 6. Welchen Raum nehmen 21·33 Liter O bei 15° und 750mm Druck gemessen, bei 0° und 760mm Druck ein? Antw.: 20 Liter.
 7. Wie viel Grm. O erhält man aus 100 Grm. HgO? (7·4 Grm.)
 8. Wie viel Kg. Braunstein (MnO_2) müssen geglüht werden, um 1·385 Kg. O zu erzeugen? (19·875 Kg.)
 9. Wie viel Grm. Sauerstoff erhält man durch Glühen von 113 Grm. MnO_2 , und welchen Raum nimmt derselbe bei Normalverhältnissen ein? (13·85 Grm. = 9·658 Liter.)
 10. Wie viel Grm. $KClO_3$ braucht man zur Füllung eines Gasometers von 50 Liter Inhalt unter den Normalverhältnissen? (183·11 Grm.)

Schwefel. Sulphur. S.

At.-Gew. 32. Dichte = 2·05.

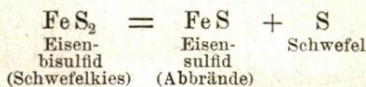
Dampfdichte bei 800° = 2·2.

Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Der Schwefel ist in der Natur sehr verbreitet, und findet sich sowohl im freien Zustande, gediegen, als auch in zahlreichen Verbindungen. Gediegen findet er sich, krystallisirt in rhombischen Octaëdern, oder in krystallinischen Massen im Kalkstein, Gyps eingesprengt und häufig gemengt mit erdigen Substanzen, vorzugsweise in Sicilien.

In Verbindungen mit Metallen kommt er in Mineralien, welche die Namen Kiese, Glanze und Blenden führen (Schwefelkies FeS_2 , Bleiglanz PbS , Zinkblende ZnS), vor, mit O und Metallen in zahlreichen schwefelsauren Salzen, von denen das Calciumsulfat $CaSO_4$ (Gyps), Bariumsulfat $BaSO_4$ (Schwerspat) häufig grosse Lager bilden. Mit H verbunden als Schwefelwasserstoff findet er sich in den Schwefelquellen und bildet überdies einen wesentlichen Bestandtheil vieler thierischer und pflanzlicher Stoffe.

Gewinnung. Der gediegen vorkommende Schwefel wird von seinen erdigen Beimengungen durch Ausschmelzen oder Abdestilliren befreit. Aus Schwefelkies gewinnt man ihn durch Erhitzen in geschlossenen Gefässen, wobei ein Theil des Schwefels frei wird.



Der auf die eine oder andere Weise erhaltene Schwefel, welcher meist noch 10% fremder Bestandtheile enthält und keine rein schwefelgelbe Farbe besitzt, wird entweder als Rohschwefel in Blöcken, oder durch Destillation oder Sublimation gereinigt, und als Stangenschwefel, oder in Form eines zarten Pulvers als Schwefelblumen in den Handel gebracht.

Zu diesem Behufe erhitzt man den Rohschwefel in eisernen Retorten zum Sieden und leitet die Dämpfe durch den kurzen Retorten-

hals in eine gemauerte Kammer, Fig. 7, worin sie sich anfangs zu einem feinen Pulver (Schwefelblumen), in der Folge aber, wenn die Wände sich mehr erhitzen (111°), zu tropfbarflüssigem Schwefel verdichten, welcher sich auf dem Boden der Kammer ansammelt und in Stangenform gegossen wird.

Experimente. 1. Erhitzen von Schwefel in einer geräumigen Proberröhre bis zum Schmelzen. Ist Anfangs dünnflüssig, hell gefärbt, später dickflüssig und dunkel, dann wieder mehr dünnflüssig und siedet zuletzt, dunkelrothe Dämpfe bildend.

2. In die Schwefeldämpfe steckt man einen blanken, früher etwas erhitzten Kupferstreifen. Das Kupfer verbrennt mit prachtvoll kirschrothem Lichte zu Schwefelkupfer.

3. Den zum Kochen erhitzten Schwefel lässt man etwas unter die Siedhitze abkühlen und giesst ihn rasch in kaltes Wasser, er bildet sodann eine bernsteingelbe, durchscheinende Masse, welche weich und plastisch ist. (Amorpher Schwefel.)

4. Schwefelblumen werden in Schwefelkohlenstoff gelöst, und die Lösung zur Krystallisation langsam verdunsten gelassen. Es bilden sich schwefelgelbe, durchsichtige Krystalle, rhombische Octaëder. (Octaëdrischer Schwefel.)

5. Man schmilzt in einem Tiegel Schwefel, und lässt ihn dann langsam erkalten. Sobald sich eine Kruste gebildet hat, stösst man diese ein und giesst den noch flüssigen Schwefel aus. Im Tiegel zeigen sich

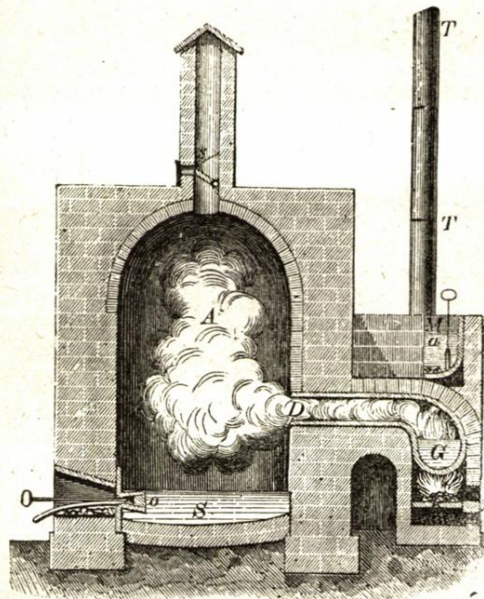


Fig. 7.

zahlreiche, hochgelbe, glänzende Prismen des monoklinen Systems. (Prismatischer Schwefel.)

6. Zur Darstellung von Schwefelblumen im Kleinen, wird S aus einer kleinen Retorte mit kurzem Halse in einen grossen Kolben destillirt.

7. In einem Kolben wird S zum Sieden erhitzt und in die Dämpfe Eisenfeile geworfen. Das Eisen verbrennt mit prachtvoller Feuererscheinung zu Schwefeleisen.

Eigenschaften. Der Schwefel ist in drei allotropischen Zuständen bekannt, die sich durch charakteristische Eigenthümlichkeiten unterscheiden.

1. Der octaëdrische oder gewöhnliche Schwefel ist ein spröder, hellgelber Körper von 2.05 Dichte, krystallisirt in rhombischen Octaëdern und ist in Schwefelkohlenstoff löslich.

2. Der prismatische Schwefel bildet biegsame, hochgelbe glänzende nadelförmige Krystalle des monoklinen Systems, von 1.98 Dichte, löslich in Schwefelkohlenstoff. Verwandelt sich nach einiger Zeit wieder in gewöhnlichen Schwefel.
3. Der amorphe Schwefel, durch rasches Abkühlen des dickflüssigen erhalten, ist eine gelblichbraune, fadenziehende, plastische, amorphe Masse, und wird deshalb auch zur Herstellung von Formen verwendet; von 1.95 Dichte, unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Verwandelt sich auch nach kurzer Zeit in gewöhnlichen Schwefel, beim Erhitzen auf 100° augenblicklich.

Der Schwefel ist ein dimorpher Körper, weil er in zweierlei Krystallsystemen krystallisirt.

Der Schwefel ist geschmack- und geruchlos, leicht entzündlich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxyd. Er ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Chloroform. Er ist ein schlechter Leiter der Wärme und Elektrizität, wird durch Reiben negativ elektrisch.

Wird S erhitzt, so knistert er, schmilzt bei 111° zu einer hellgelben, dünnen Flüssigkeit, bei weiterem Erhitzen wird er immer dunkler, braunroth und zäher, bis er bei 250° so zähflüssig wird, dass er kaum mehr aus dem Gefässe herausfließt. Bei noch stärkerem Erhitzen bleibt die Farbe zwar dunkelbraunroth, er wird aber wieder dünnflüssig, bis er bei 440° zu sieden beginnt und sich in einen braunrothen Dampf verwandelt, dessen Dichte 6.6 ist. Erst bei 800° ist seine Dichte normal, nämlich 2.2.

Der Schwefel hat eine grosse Affinität zu den Metallen, mit denen er sich unter Feuererscheinung zu Sulfiden vereinigt.

Aus gewissen Verbindungen, wie aus Schwefelleber, scheidet sich auf Zusatz von Säuren der Schwefel als feines, weissgelbes Pulver aus, welches Schwefelmilch genannt wird.

Anwendung. Zur Fabrikation der Schwefelsäure, des Schiesspulvers, der Schwefelhölzer und Schwefelfäden, zum Bestreuen des Weinstockes bei der Traubenkrankheit, zum Vulkanisiren des Kautchuks, sowie in der Medicin.

Schwefel und Wasserstoff.

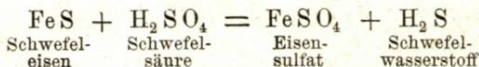
Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid. H_2S .

Mol.-Gew. = 34,

Vol.-Gew. = 17, Dichte = 1.19.

Vorkommen. Findet sich in den Exhalationen einiger Vulkane, in den Schwefelquellen (Baden) und tritt überall da auf, wo schwefelhaltige, organische Substanzen (Eier, Exkremente) faulen, wie in den Kloaken, Unrathkanälen.

Darstellung. Schwefelwasserstoff wird durch Zersetzung eines Schwefelmetalls mit Schwefelsäure oder Salzsäure dargestellt. Man nimmt zu diesem Zwecke fast ausschliesslich Schwefeleisen, welches man in einer Gasentwicklungsflasche mit Wasser und Schwefelsäure übergiesst.



Experimente. 1. Man füllt einen Cylinder unter lauwarmem Wasser mit H_2S , welchen man an einer Flamme entzündet. Das Gas verbrennt mit blauschwarzer Flamme unter Ausscheidung von S an den Wänden.

2. Ein in H_2S getauchtes, feuchtes, blaues Lackmuspapier wird geröthet.

3. In eine mit H_2S gefüllte Flasche wird mittelst einer Proberöhre etwas rauchende Salpetersäure gegossen und der Hals schnell mit dem von einem Kautschukfingerling bekleideten Daumen geschlossen. Es erfolgt eine explosionsartige Feuererscheinung unter Ausscheidung von Schwefel.

4. Ein blankes Silberblech über H_2S gehalten, schwärzt sich. Ebenso ein in eine Bleilösung getauchter Papierstreifen.

5. Man leitet H_2S nacheinander durch vier Cylinder, wovon der erste eine Lösung von Antimonchlorid, der zweite Zinnchlorür, der dritte arsenige Säure, der vierte Bleizucker enthält. Es entsteht im ersten Cylinder ein orangefarbiger Niederschlag von Schwefelantimon, im zweiten ein brauner von Schwefelzinn, im dritten ein gelber von Schwefelarsen und im vierten ein schwarzer von Schwefelblei. (Fällt Metalle als Schwefelmetalle aus ihren Lösungen.)

6. In eine Flasche mit destillirtem Wasser wird H_2S so lange geleitet, bis beim Schütteln desselben der Daumen, womit man die Flasche schliesst, herausgetrieben wird. (Schwefelwasserstoffwasser.)

Eigenschaften. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, coërcibles Gas, welches einen herben Geschmack und widerlichen Geruch nach faulen Eiern besitzt. Es ist schwerer als die Luft, Dichte = 1.19. Es ist brennbar, verbrennt zu Wasser und Schwefeldioxyd, röthet Lackmus und wirkt eingathmet giftig. Eine Atmosphäre, welche $\frac{1}{10}$ dieses Gases enthält, wirkt für niedere Thiere schon tödtlich. Wird durch Oxydationsmittel rasch oxydirt unter Ausscheidung von S. Schwefelwasserstoff wird vom Wasser absorbirt. 1 Vol. Wasser nimmt $2\frac{1}{2}$ Vol. H_2S -Gas auf. Diese Lösung heisst Schwefelwasserstoffwasser. Dieses zersetzt sich in schlecht verschlossenen Flaschen schnell, indem sich der Schwefel als weisser Bodensatz niederschlägt.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas, indem sie sich mit dem S zu Schwefelmetallen verbinden und den H ausscheiden. Daher kommt es, dass Silber, Blei, Kupfer an H_2S -haltiger Luft anlaufen. Schwefelwasserstoff scheidet viele Metalle aus ihren Lösungen als Schwefelmetalle aus, welche oft eigenthümliche Färbungen zeigen. Diese sind theils in Säuren und Schwefelammonium unlöslich, theils in Säuren unlöslich aber in Schwefelammonium löslich, theils in Säuren löslich aber im Wasser und in Schwefelammonium unlöslich, theils

endlich in Säuren, Wasser und Schwefelammonium löslich. Nach diesem verschiedenen Verhalten der Metalle zu Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium werden sie in gewisse Gruppen geschieden. Schwefelwasserstoff spielt daher bei der Scheidung und Erkennung der Metalle in der analytischen Chemie eine wichtige Rolle.

Anwendung nur in der analytischen Chemie.

Wasserstoffpersulfid, H_2S_2 , gelbliche ölige Flüssigkeit, schwerer als Wasser, hat, wie das Wasserstoffsperoxyd, bleichende Wirkung.

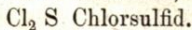
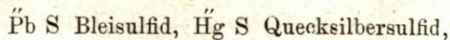
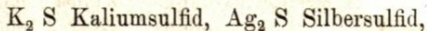
Typus Schwefelwasserstoff $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} S$.

Sowie das Molekül Wasser $\begin{matrix} H \\ | \\ H \end{matrix} O$ die Grundform für die Oxyde, Oxyssäuren, Oxybasen und Oxyalze gibt, so stellt auch das Schwefelwasserstoffmolekül eine solche Grundform für viele Schwefelverbindungen vor.

Wird nämlich im Schwefelwasserstoffmolekül ein Atom Wasserstoff durch ein Metall ersetzt, so gibt dies eine Sulfobase z. B.: $\begin{matrix} K \\ | \\ H \end{matrix} S$, Kaliumhydro-sulfid.

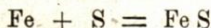
Wird im H_2S -Molekül 1 Atom H durch ein elektronegatives Radical ersetzt, so entsteht eine Sulfosäure, ist das eine Atom H durch ein Metall, das andere Atom durch ein säurebildendes Radical vertreten, so entsteht ein Sulfosalz.

Ist endlich jedes H Atom durch dasselbe Radical vertreten, so entstehen die verschiedenen Sulfide. Z. B.:

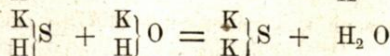
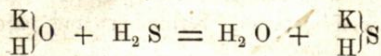


Sulfide. Der S ist in seinem chemischen Verhalten analog dem O, er bildet ganz ähnliche Verbindungen wie dieser. Die Sulfide entstehen auch in analoger Weise, wie die Oxyde:

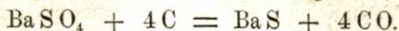
1. Durch Erhitzen mit Schwefel:



2. Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Hydroxyde oder Salze:



3. Durch Reduction von Sulfaten mit glühendem Kohlenstoff:



Die Sulfide der leichten Metalle sind im Wasser löslich, die der schweren Metalle unlöslich. Die Sulfide des Cl, P, B, Si, Mg und Al werden durch Wasser zersetzt. Die meisten Schwefelmetalle gehen beim Erhitzen an der Luft in Sulfate oder in Schwefeldioxyd und Metalloxyd oder Metall über. (Rösten.)

Reactionen. Die meisten Metallsulfide entwickeln mit Salzsäure entweder in der Kälte oder beim Erhitzen Schwefelwasserstoff. Die wenigen Metallsulfide, welche durch HCl nicht zersetzt werden, verwandeln sich mit Salpetersäure oder Königswasser in Sulfate, worin dann die Schwefelsäure nachgewiesen werden kann. Mit Natriumcarbonat zusammengeschmolzen geben sie eine Masse, welche mit Wasser befeuchtet auf Silberblech einen schwarzen Anflug zurücklässt.

Schwefel und Sauerstoff.

Man kennt folgende Oxyde und Säuren des Schwefels:

SO_2 Schwefeldioxyd oder Schwefligsäure-Anhydrid,

SO_3 Schwefeltrioxyd oder Schwefelsäure-Anhydrid,

H_2SO_3 schweflige Säure (Monothionige Säure),

H_2SO_4 Schwefelsäure (Monothion-Säure),

$H_2S_2O_3$ unterschwefelige Säure (Dithionige Säure),

$H_2S_2O_6$ Unterschweifelsäure (Dithionsäure),

$H_2S_3O_6$ Trithionsäure,

$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure,

$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure.

Von den Säuren sind nur die drei ersten von Wichtigkeit.

Schwefeldioxyd oder Schwefligsäure-Anhydrid. SO_2

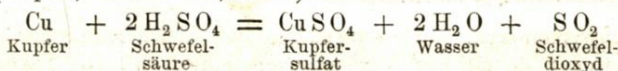
Mol.-Gew. 64, Vol.-Gew. 32,

Dichte = 2 2 (Luft = 1).

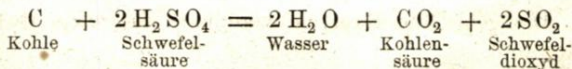
Vorkommen. In den Exhalationen mancher Vulkane.

Darstellung.

1. Durch Verbrennung von Schwefel oder Schwefelmetallen an der Luft.
2. Durch Desoxydation der Schwefelsäure, indem man Metalle (Kupfer, Quecksilber, Silber) oder Kohle mit Schwefelsäure erhitzt.



Oder:



Kohle wird gewöhnlich bei der Darstellung im Grossen verwendet.

Experimente. 1. Man bringt in einen Glaskolben Kupferschnitzel und concentrirte Schwefelsäure und erhitzt. Das dabei sich entwickelnde Gas kann man über Quecksilber auffangen. Am bequemsten für den Experimentator ist aber das Auffangen des Gases an der Luft. Nachdem das Gas bedeutend schwerer ist als die Luft, lässt es sich wie das Chlor in offenen Flaschen auffangen, welche man auf dem Boden eines geräumigen, hohen, cylindrischen Glasgefässes aufstellt, und die Gasentwicklungsröhre bis auf den Boden reichen lässt.

2. Nachdem das Fläschchen gefüllt, wird die Luft auch aus dem grossen Gefäss verdrängt, indem das Schwefeldioxyd immer höher steigt. (Ist schwerer als die Luft.) Dieses erkennt man durch ein brennendes Wachskerzchen, welches sofort erlischt, wenn es in das Gas eingetaucht wird (Unterhält das Brennen nicht.)

3. Auf den Boden des grossen Gefässes bringt man eine rothe Rose; sie wird vollkommen gebleicht. (Bleicht Farbstoffe.)

4. Das mit SO_2 gefüllte Fläschchen wird mit dem Daumen geschlossen, herausgehoben und unter Wasser geöffnet. Das Wasser steigt in demselben langsam empor und füllt es allmählig ganz an. (Wird vom Wasser absorbiert.)

5. Auf den Boden des grossen Gefässes giesst man Wasser, welches mit blauer Lackmustinctur versetzt ist. Lackmus wird roth und später gebleicht.

6. Man leitet in einen geräumigen Ballon von verschiedenen Seiten SO_2 und H_2S ; die beiden Gase zersetzen sich und es wird an den Wänden des Ballons reichlich S ausgeschieden.

7. Vollkommen trocknes (mittelst Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknet) Schwefeldioxyd wird durch eine U förmige Röhre geleitet, die mit Schnee und Kochsalz (Kältemischung) umgeben ist; SO_2 wird zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet.

8. Flüssiges SO_2 in kaltes Wasser gegossen, bringt dasselbe zum Gefrieren.

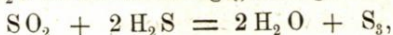
9. Man bringt etwas Quecksilber in ein dünnwandiges und enges Proberöhrchen, umwickelt dasselbe mit Baumwolle und giesst flüssiges SO_2 darauf. Das Quecksilber erstarrt, sobald man durch Blasen das Verdampfen beschleunigt. (Erzeugt durch Verdunsten grosse Kälte.)

10. Ein Weingeistthermometer, in gleicher Weise behandelt, sinkt auf -60° .

Eigenschaften. Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas, von erstickendem Geruch, schwerer als die Luft, hat die Dichte 2.2. Es unterhält das Brennen und Athmen nicht, bewirkt eingeathmet Husten und Erstickungszufälle. Wird bei -10° oder einem Druck von 3 Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung hohe Kältegrade erzeugt. Wasser absorbiert bei 15° das 44fache seines Volumens. Die Lösung reagirt sauer und enthält H_2SO_3 , schweflige Säure, welche an der Luft O anzieht und sich in H_2SO_4 verwandelt.

Schwefeldioxyd, sowie schweflige Säure bleichen organische Farbstoffe, womit sie farblose Verbindungen eingehen. Die Farbe kehrt wieder zurück, sobald man die schweflige Säure durch Schwefelsäure austreibt. (Die gebleichte Rose, in verdünnte Schwefelsäure getaucht, wird wieder roth.)

SO₂ mit H₂S zersetzen sich gegenseitig:



daher beim Zusammentreffen beider S ausgeschieden wird.

Schweflige Säure verhindert die Gährung und Fäulniss, und wirkt reducirend, indem sie den sauerstoffhaltigen Körpern den Sauerstoff entzieht und in Schwefelsäure übergeht.

Anwendung. Man benützt das Schwefeldioxyd, sowie dessen Lösung im Wasser, die schweflige Säure, zum Bleichen der Wolle, Seide, Strohwaaren und Badschwämme, welche Gegenstände durch Cl nicht gebleicht werden können. Die mit SO₂ gebleichten Sachen müssen aber sehr gut ausgewaschen werden, damit die Farben nicht wieder erscheinen. Ferner zum Conserviren des Weins, des Hopfens und thierischer Stoffe. Zum Feuerlöschen in Kaminen und geschlossenen Räumen. (Bucher's Feuerlöschdosen.)

Die schweflige Säure, H₂SO₃, ist nur in Lösung bekannt.

Die schwefligsauren Salze oder Sulfite werden erhalten durch Einleiten von SO₂ in Wasser, worin eine Base gelöst oder suspendirt ist. Die Sulfite der Alkalimetalle sind löslich, die andern unlöslich. Sie verwandeln sich an der Luft durch O-Aufnahme in Sulfate.

Reaction. Alle Sulfite entwickeln, mit Salzsäure erwärmt, SO₂, welches durch den Geruch erkannt wird.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäure-Anhydrid. SO₃.

Mol.-Gew. = 80.

Darstellung. SO₃ bildet sich, wenn ein Gemenge von SO₂ und O über schwachglühenden Platinschwamm geleitet wird. SO₂ + O = SO₃. Am zweckmässigsten erhält man es durch schwaches Erhitzen von Vitriolöl, H₂SO₄ + SO₃, wobei SO₃ entweicht. Man erhitzt Vitriolöl in einer Retorte und steckt den Retortenhals in eine trockene gut abgekühlte Vorlage. In der Vorlage und schon im Retortenhalse verdichtet sich das Schwefeltrioxyd als weisse asbestartige Masse.

Experimente. 1. Man streut in die SO₃ enthaltende Vorlage Schwefelblumen. Es bilden sich an den Wänden verschiedenfarbige Flecken. Schwefel geht mit SO₃ gefärbte Verbindungen ein.

2. Das im Retortenhalse krustenartig haftende SO₃ wird ins Wasser geworfen; es entsteht ein Zischen, als ob ein glühendes Metall hineingegeben worden wäre.

Eigenschaften. Das Schwefeltrioxyd ist eine weisse krystallinische Masse, welche an der Luft stark raucht, indem es sich bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt, die Wasserdämpfe der Luft ver-

dichtet und sich mit ihnen verbindet. Schmilzt bei 25° und siedet bei 35° . Vereinigt sich mit Wasser unter bedeutender Temperaturerhöhung (daher das Zischen) zu Schwefelsäure: $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$. Röthet im vollkommen trockenen Zustande Lackmuspapier nicht. Wird in der Glühhitze in SO_2 und O zerlegt.

Schwefelsäure.

Man unterscheidet eine englische Schwefelsäure und eine rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure.

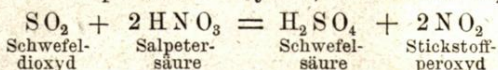
a) Englische Schwefelsäure, H_2SO_4 .

Mol.-Gew. = 98.

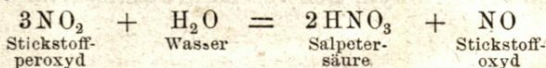
Dichte = 1.84 (Wasser = 1).

Darstellung. Die englische Schwefelsäure, auch schlechtweg nur Schwefelsäure genannt, wird durch Oxydation des Schwefeldioxyds mit Salpetersäure unter gleichzeitiger Einwirkung von Wasser und Luft dargestellt.

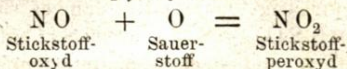
Zu diesem Behufe wird Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrannt, und dieses durch Salpetersäure oxydirt, wobei sich H_2SO_4 bildet:



Das hiebei entstandene Stickstoffperoxyd wird aber bei Gegenwart von Wasserdämpfen wieder in Salpetersäure verwandelt, welche abermals oxydirend wirkt:



Das hiebei entstandene Stickstoffoxyd wird aber bei Gegenwart von Luft wieder in Stickstoffperoxyd verwandelt:



Nachdem aus dem Stickstoffperoxyd immer wieder Salpetersäure entsteht, so könnte eigentlich mit einer kleinen Menge Salpetersäure eine unbegrenzte Menge Schwefelsäure erzeugt werden, wenn nicht doch immer unvermeidliche Verluste stattfinden würden, deshalb muss Salpetersäure in geringer Menge immer zugegeben werden.

Experiment. Um die Bildung von Schwefelsäure im Kleinen zu zeigen, leitet man in einen grossen Ballon, auf dessen Boden man etwas rauchende Salpetersäure bringt, aus einem Kolben durch Erhitzen von Cu mit H_2SO_4 erzeugtes SO_2 und aus einem anderen Kolben Wasserdämpfe, Luft kann durch ein Kautschukrohr von Zeit zu Zeit eingeblasen werden. Nach einiger Zeit sammelt sich am Boden etwas verdünnte Schwefelsäure an, womit man die geeigneten Versuche anstellen kann.

Fabrikmässig wird die Schwefelsäure in einer eigenen Anlage, dem Bleikammernapparat (Fig. 8), erzeugt, welcher aus folgenden Theilen besteht:

1. Aus einem Ofen F, in welchem durch Verbrennen von Schwefel oder Rösten von Schwefelmetallen, besonders Schwefelkies, SO_2 erzeugt wird. Mittelst des brennenden S erhitzt man in Tiegeln ein Gemisch von Salpeter und Schwefelsäure, wobei sich Salpetersäure und Stickstoffperoxyd entwickelt, die mit SO_2 und Luft gemengt durch ein weites Rohr in einen Kühlapparat und dann in den

2. Denitrificateur, C, gelangen, einen mit Coaksstücken gefüllten Kasten, in welchem von oben, M, ein Strom von Schwefelsäure, welche Stickstoffperoxyd und Salpetersäure enthält, eintritt. Das SO_2 entzieht hier der Schwefelsäure die Stickstoffverbindungen und gelangt mit diesen in eine Reihe von

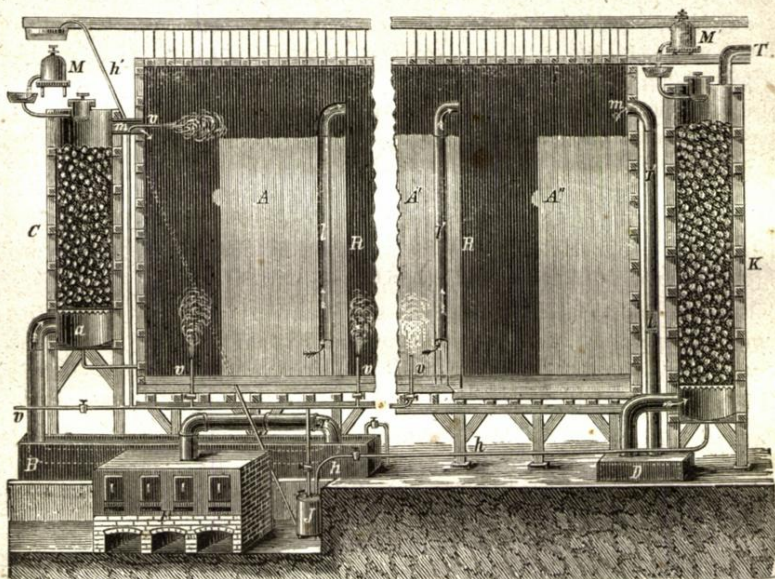


Fig. 8.

3. Bleikammern, welche durch Rohre mitsammen in Verbindung stehen. A, A', A''. In diesen nun geht die Bildung von Schwefelsäure vor sich unter Mitwirkung von Wasserdämpfen, die durch verschiedene Röhren, v, v, einströmen und auch die Mischung der Gase veranlassen.

4. Der letzte Apparat, K, hat den Zweck; den aus den Kammern ausströmenden Gasen das mitübergerissene Stickstoffperoxyd zu entziehen. Er ist gefüllt mit Coaks, über welche concentrirte Schwefelsäure fließt, welche die Stickstoffverbindungen aufnimmt und dann wieder in den Denitrificateur geleitet wird.

Auf dem Boden der am tiefsten liegenden Kammer sammelt sich eine Säure, Kammersäure, von 1.5 spec. Gewicht an, welche durch Eindampfen in Bleipfannen concentrirt wird, wodurch man die Pfannensäure, von 1.72 spec. Gewicht, erhält, welche schon zu vielen Zwecken

verwendet werden kann. Die letzte Concentration muss in Platin- oder Glasgefässen vorgenommen werden, weil durch die concentrirte Säure das Blei angegriffen wird.

Eigenschaften. Die so erhaltene sogenannte englische Schwefelsäure hat ein spec. Gewicht von 1·8 und enthält noch immer etwas Wasser, häufig auch Bleisulfat, herrührend von den Bleipfannen, welches sich beim Verdünnen der Säure als weisser Niederschlag ausscheidet. Nicht selten enthält sie auch Arsen- und Stickstoffverbindungen. Durch Destillation wird sie gereinigt.

Die reine Schwefelsäure ist eine farblose ölige Flüssigkeit von 1·84 spec. Gewicht, siedet bei 326° und wird unter 0° fest. Sie ist sehr hygroskopisch, zieht Wasser aus der Luft an, das 15fache ihres Gewichtes. Deshalb dient sie zum Austrocknen von Gasen und anderen Substanzen, welche man neben Schwefelsäure in einen geschlossenen Raum bringt (Exsiccator).

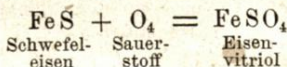
Ebenso entzieht sie vielen organischen Substanzen die Elemente des Wassers und verkohlt sie. Zucker, Holz etc. wird von ihr geschwärzt. Giesst man Schwefelsäure in's Wasser, so erhitzt sich dieses oft bis zum Kochen, gleichzeitig tritt Volums-Verminderung ein. Dieser Umstand erklärt sich daraus, dass Schwefelsäure sich noch mit einem und mehr Molekülen Wasser verbindet und sogenannte Hydrate bildet, wie $H_2SO_4 + H_2O$, $H_2SO_4 + 2H_2O$.

Die Schwefelsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur oder bei einer Temperatur, welche unter ihrem Kochpunkte liegt, die stärkste Säure und zersetzt fast alle Salze anderer Säuren, indem sich die betreffenden Sulfate bilden und die andere Säure ausgetrieben wird.

b) Die rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser oder böhmische Schwefelsäure, auch Vitriolöl genannt, ist Schwefelsäure mit einer veränderlichen Menge SO_3 , daher $= H_2SO_4 + xSO_3$.

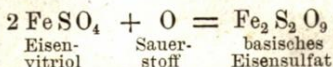
Darstellung. Man stellt sie aus dem Eisenvitriol, vorzugsweise in Sachsen (Nordhausen) und Böhmen, dar, daher der Name.

Der Eisenvitriol wird aus den Schwefel-Abbränden, FeS , durch Verwittern an feuchter Luft erhalten.

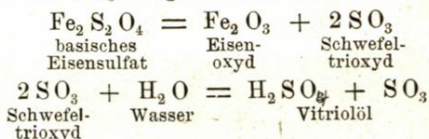


Durch Auslaugen mit Wasser und Eindampfen der Lösung erhält man den Vitriol krystallisirt.

Der Vitriol wird dann calcinirt, d. h. an der Luft zur Vertreibung des Krystallwassers erhitzt, dabei nimmt er noch O auf und verwandelt sich in basisches Sulfat.



Der calcinirte Vitriol wird hierauf in birnförmigen Steinzeugretorten (Fig. 9) erhitzt, und die Dämpfe von SO_3 in Vorlagen geleitet, in welchen sich etwas Wasser oder englische Schwefelsäure befindet, wovon das SO_3 aufgenommen wird und Vitriolöl entsteht.



Das in den Retorten zurückbleibende Eisenoxyd kommt als rothe Anreicherfarbe unter dem Namen Engelroth oder Colcothar in den Handel.

Eigenschaften. Das Nordhäuser Vitriolöl ist eine bräunliche ölige Flüssigkeit, von 1.9 spec. Gew. Sie stösst an der Luft schwere weisse Dämpfe (SO_3) aus, daher sie auch rauchende Schwefelsäure heisst. Bei 0° setzen sich aus derselben Krystalle ab von der Zusammensetzung: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$. Die Affinität zu Wasser ist bei dieser Säure viel grösser, als bei der englischen, daher die Wärmeentwicklung beim Vermischen mit Wasser eine viel bedeutendere ist, so dass man beim Eingiessen derselben ein Zischen

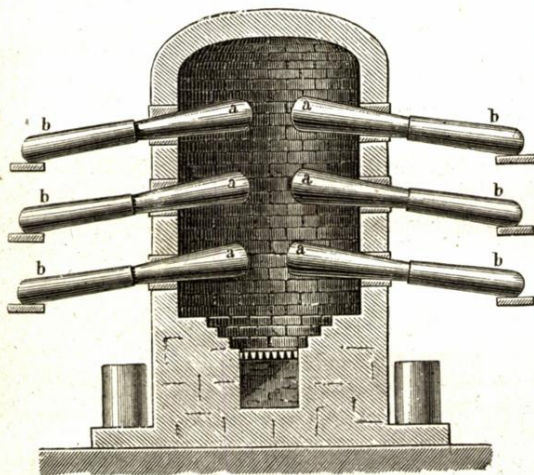


Fig. 9.

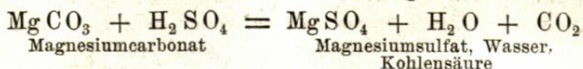
hört. Die übrigen Eigenschaften sind wie bei der englischen, nur ist sie stärker als diese.

Anwendung. Die Schwefelsäure findet unter allen Säuren die verbreitetste Anwendung. Die Fabrikation fast aller wichtigen Chemikalien beruht auf der Anwendung von Schwefelsäure; ferner gebraucht man sie zum Beizen des Eisens, zur Scheidung des Goldes vom Silber, bei der Erzeugung der Stearinkerzen etc. Die rauchende Schwefelsäure wird fast ausschliesslich in der Färberei zum Auflösen des Indigos verwendet.

Schwefelsaure Salze oder Sulfate werden gewonnen:

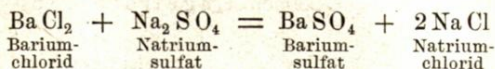
1. Durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Metalle, Metalloxyde, Hydroxyde oder Sulfide.

2. Durch Verdrängung einer anderen Säure mittelst Schwefelsäure, wozu sich namentlich die Carbonate eignen, z. B.

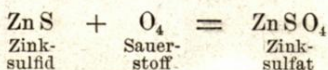


Aber auch die meisten anderen Salze, wie: Chloride, Nitrate, Phosphate und Salze organischer Säuren geben mit Schwefelsäure Sulfate.

3. Durch Wechselwirkung zwischen zwei Metallsalzen, von denen das eine ein Sulfat ist, das andere ein Metall enthält, dessen Sulfat unlöslich oder schwer löslich ist. Z. B.



4. Durch Oxydation von Sulfiden. Die meisten Schwefelmetalle oxydiren sich beim Erhitzen oder auch bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft zu Sulfaten. Z. B.

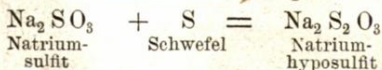


Die meisten Sulfate sind im Wasser löslich. Unlöslich sind die Sulfate des Bleies, des Bariums und Strontiums. Die meisten Sulfate mit Ausnahme des Bleisulfats und der Sulfate der Kalium- und Calciumgruppe werden bei Rothglühhitze zersetzt und hinterlassen einen Rückstand, der ganz oder theilweise aus Metalloxyd besteht. Alle Sulfate werden durch Glühen mit Kohle zersetzt, und werden hiebei in Sulfide, Metalle, Oxyde oder Oxydsulfide verwandelt. In der Glühhitze werden sie ebenfalls durch Borsäure, Phosphorsäure und Kieselsäure zersetzt.

Reaction. Alle löslichen Sulfate geben mit Bariumsalzlösungen einen weissen in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Die unlöslichen Sulfate werden durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in lösliches Natriumsulfat übergeführt, worin sich die Schwefelsäure in der angegebenen Weise nachweisen lässt.

Unterschweflige Säure und ihre Salze.

Unterschweflige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ist nur in ihren Salzen bekannt. Die unterschwefligsauren Salze oder Hyposulfite werden dargestellt durch Kochen der Auflösung eines Sulfits mit Schwefel:

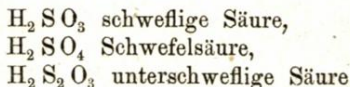


Setzt man zu einem Hyposulfit eine Säure, so entweicht SO_2 unter gleichzeitiger Ausscheidung von S.

Die Hyposulfite lösen Silberchlorid, -Bromid, -Jodid und -Cyanid mit Leichtigkeit auf. Wegen dieser Eigenschaft findet das Natriumhyposulfit in der Photographie Anwendung.

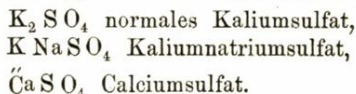
Dihydrische Säuren.

Die drei Säuren des Schwefels:

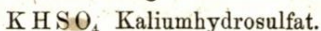


enthalten 2 Atome durch Metall vertretbaren Wasserstoff, sie heissen daher dihydrische Säuren und bilden zweierlei Salze:

1. Normale, worin beide Atome Wasserstoff entweder durch 2 Atome eines oder zweier einwerthigen Metalle, oder durch 1 Atom eines zweiwerthigen Metalles vertreten sind. Z. B.:



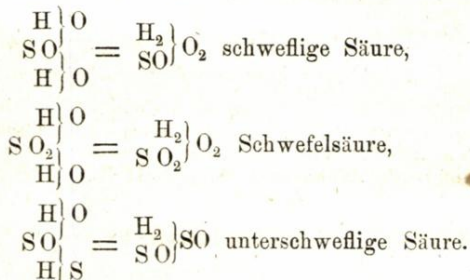
2. Saure oder Hydrosulfate, in welchen nur 1 Atom H durch 1 Atom eines einwerthigen Metalles vertreten ist, z. B.:



Bei allen diesen Reactionen findet man, dass die Atomgruppe SO_4 unangegriffen bleibt. Diese Gruppe bildet somit einen sogenannten Rest, den Schwefelsäurerest.

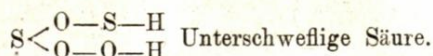
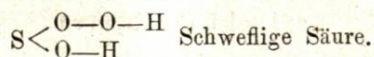
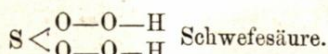
Ebenso die Gruppen: SO_3 Schwefligsäurerest und S_2O_3 Unterschwefligsäurerest.

Fasst man diese Säuren nach dem Wassertypus auf, so findet man, dass je 2 Wassermoleküle durch Vertretung zweier Wasserstoffatome, durch ein zweiwerthiges Radical, in ein Molekül vereinigt sind.

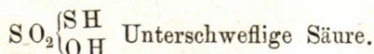
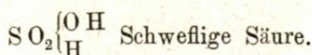
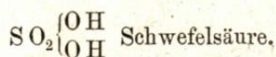


Die zusammengesetzten Radicale SO und SO_2 sind zweiwerthig, denn sie haben beide noch 2 offene Verbindungs-Einheiten: $-\text{S}-\text{O}-$ und $-\text{O}-\text{S}-\text{O}-$.

Betrachtet man obige Säuren in ihren Structurformeln, nämlich die Atome nach ihrer Werthigkeit verkettet, so erhält man:



In diesen Formeln sieht man, dass 2 Atome Sauerstoff unmittelbar mit 1 Atom Schwefel zusammenhängen, zu SO_2 ; diese Gruppe besteht also überall für sich allein. Daher kann man diese Säuren mit Rücksicht auf ihre Structur auch so schreiben:



Selen. Se.

At.-G. = 79.4; Dichte = 4.5.

Das Selen findet sich nur selten in der Natur vor, fast immer in Begleitung mit Schwefel, an einige Metalle wie Blei, Eisen, Kupfer gebunden. Man stellt es aus dem selenhaltigen Schlamm, der sich in den Bleikammern einiger Schwefelsäurefabriken absetzt, dar.

Das Se kann wie der Schwefel in drei verschiedenen Zuständen auftreten. Es erscheint gewöhnlich als bleigraue Masse von metallischem Glanze, schmilzt bei 217° und destillirt bei 700° . An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blaurother Flamme zu SeO_2 unter Entwicklung eines Geruches nach faulem Rettig. In seinen Verbindungen gleicht es dem Schwefel.

Tellur. Te.

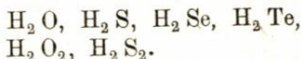
At.-G. = 128; Dichte = 6.25.

Findet sich sehr selten frei, oder in Verbindung mit Gold, Silber, Blei oder Wismuth vor. Es ist zinnweiss, metallglänzend und spröde. Schmilzt bei 500° und verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu TeO_2 . Zeigt in den Verbindungen die grösste Aehnlichkeit mit S und Se.

Recapitulation.

Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur bilden eine natürliche Gruppe, die Sauerstoffgruppe, welche sich dadurch charakterisirt, dass 1 Atom eines jeden dieser Elemente mit 2 Atomen H zu ähnlichen Verbindungen zusammentritt. Sie sind daher alle zweiwerthig.

Ein Volum der gasförmigen Elemente verbindet sich mit je 2 Vol. H unter Verdichtung auf 2 Volume. Die analogen H-Verbindungen sind:



S, Se und Te zeigen dieselbe Abstufungen in der Affinität, wie Cl, Br, J.

Das Atomgewicht des Se ist nahe das Mittel von denen des S und Te, $\frac{32 + 128}{2} = 80$ (statt 79.4). Das Atomgewicht des O ist genau die Hälfte von dem des S, er besitzt die negativsten Eigenschaften und steht ungefähr in demselben Verhältnisse zu den drei anderen Elementen der Gruppe, in welchem sich das Fl zu Cl, Br und J befindet.

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel Grm. Schwefeleisen sind nothwendig zur Erzeugung von 11.2 Liter H_2S ?

Antw.: 11.2 Liter H_2S wiegen, nachdem das Litergewicht des $\text{H}_2\text{S} = \text{Vol.-Gew.} \times 1 \text{ Krith} = 17 \times 0.0896 = 1.52$ Grm. ist: $11.2 \times 1.52 = 17$ Grm. Ferner: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S}$, aus 88 FeS erhält man 34 H_2S ,

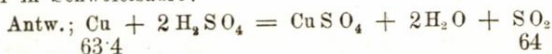
$$\begin{array}{r|l} \text{daher: FeS } x & 17 \text{ H}_2\text{S} \\ \text{H}_2\text{S } 34 & 88 \text{ FeS} \\ \hline x & = 44 \text{ Grm. FeS.} \end{array}$$

2. Welchen Raum nehmen 17 Grm. H_2S bei 740mm Druck und 20° ein?

Antw.; 17 Grm. $\text{H}_2\text{S} = 17 : 1.52$ (Lit.-Gew.) = 11.18 Lit. $V_0 = 11.18$, $b = 740$, $t = 20$, daher nach der Formel 6., Seite 14:

$$V_t = \frac{760 \cdot 11.18 \cdot 1.0733}{740} = 12.32 \text{ Liter.}$$

3. Wie viel Liter SO_2 erhält man durch Auflösen von 126.8 Grm. Kupfer in Schwefelsäure?



63.4

64

$$\begin{array}{r|l} \text{Somit: SO}_2 \text{ } x & 126.4 \text{ Cu} \\ \text{Cu } 63.4 & 64 \\ \hline x & = 128 \text{ Grm. SO}_2 \end{array}$$

128 Grm. SO_2 nehmen so viel Liter ein, als das Litergewicht des SO_2 in 128 Grm. enthalten ist.

Das Litergew. von SO_2 ist = Vol.-Gew. \times Krith = $32 \times 0.0896 = 2.867$; somit 128 : 2.867 = 44.6 Liter.

4. Welchen Raum nehmen 110.2 C. C. SO_2 bei 760mm Druck und 20° C. gemessen bei 760mm und 0° ein?

Antw.: 100 C. C. (Nach Formel 5.)

5. Wie viel Grm. H_2S erhält man aus 22 Grm. FeS, und welchen Raum nimmt dieser unter den Normalverhältnissen ein? (8.5 Grm. = 5.57 Lit.)

6. Wie viel Liter SO_2 entstehen durch Verbrennung von 16 Grm. S?
(11.15 Lit)
7. Wie viel Kg. H_2SO_4 erhält man der Theorie nach aus 100 Kg. S?
(306 Kg)
8. Wie viel Kg. S sind nöthig, um 100 Kg. H_2SO_4 zu erzeugen?
(32.65 Kg.)
9. Wie viel Grm. FeS und wie viel Grm. H_2SO_4 sind erforderlich, um
17 Grm. H_2S zu erzeugen? (44 Grm. FeS und 49 Grm. H_2SO_4 .)

4. Stickstoffgruppe.

Drei- und fünfwerthige Metalloide.

Stickstoff. Nitrogenium. N.

$$\text{Molekül} = \left. \begin{array}{c} \text{N} \\ \text{N} \end{array} \right\}; \text{ Mol.-Gew.} = 28.$$

$$\text{Atom} = \text{N}; \text{ At.-Gew.} = 14.$$

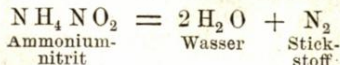
$$\text{Vol.-Gew.} = 14; \text{ Dichte} = 0.97.$$

Entdeckt von Rutherford, 1772, zuerst dargestellt aus der atmosphärischen Luft von Scheele und Lavoisier 1777. Von Pictet und Cailletet 1877 zu einer Flüssigkeit verdichtet.

Vorkommen. Der Stickstoff findet sich im freien Zustande mit Sauerstoff gemengt in der atmosphärischen Luft vor, welche nahezu $\frac{4}{5}$ Raumtheile davon enthält; in chemischer Verbindung im Ammoniak, in den Nitraten oder salpetersauren Salzen (daher der Name Nitrogenium von Nitrum, Salpeter), sowie in zahlreichen organischen Substanzen, namentlich im Thierkörper.

Darstellung. Man stellt den Stickstoff aus der atmosphärischen Luft dar, indem man derselben den Sauerstoff durch eine Substanz entzieht, welche wegen ihrer Affinität sich gerne mit O verbindet, z. B. durch Verbrennen von Phosphor oder Alkohol in einem geschlossenen mit Luft gefüllten Raume.

Rein erhält man ihn durch Erhitzen von Ammoniumnitrit, wobei sich dieses Salz in Wasser und Stickstoff zersetzt:



Experimente. 1. Ein grosses, weites, cylinderförmiges Glasgefäss wird zur Hälfte mit Wasser gefüllt, auf das Wasser ein grosser flacher Kork und auf diesen ein Schälchen gelegt. In das Schälchen bringt man ein Stück abgetrockneten Phosphor und stürzt dann eine Glasglocke darüber, welche oben mit einem offenen Halse versehen ist (eine Flasche mit abgesprengtem Boden), so dass der Rand der Glocke auf dem Boden des Gefässes aufsteht, wobei das Wasser innerhalb und ausserhalb sich gleich hoch stellt. Dann zündet man den Phosphor mit einem erwärmten, durch den Hals eingeführten Glasstabe an und verschliesst den Hals sogleich mit einem luftdicht schliessenden Kork. Der Phosphor verbrennt auf Kosten des O zu P_2O_5 , welches sich schnell im Wasser

löst. Das Wasser steigt in der Glocke und nimmt ein Fünftel des von der Luft früher eingenommenen Raumes ein.

2. Nachdem man durch Nachgiessen von Wasser den Stand desselben innerhalb und ausserhalb der Glocke wieder gleich hoch gestellt, öffnet man den Kork und steckt ein brennendes Kerzchen hinein; dieses erlischt sogleich. (Unterhält das Brennen nicht und brennt selbst nicht.)

Eigenschaften. Der Stickstoff ist ein farb-, geruch- und geschmackloses Gas, brennt nicht, unterhält weder das Brennen noch das Athmen, ist aber nicht giftig, wird bei 560 Atmosphären Druck und -140° zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. (Galt früher für ein permanentes Gas.) Ist etwas leichter als die atmosphärische Luft, Dichte = 0.97. 1 Liter = 1.254 Grm.

Verbindungen. Der N bildet eine grosse Anzahl von Verbindungen, die aber in der Regel nur auf indirectem Wege gebildet werden; nur Wolfram und Titan verbinden sich in der Hitze direct unter Feuererscheinung mit demselben. Stickstoffgas charakterisirt sich daher auch durch keine Eigenschaft, welche auf einer Verbindungserscheinung beruht.

Der N verbindet sich mit anderen Elementen meistens nur im sogenannten Status nascendi, im Entstehungszustande, d. i. in jenem Momente, wo derselbe aus einer Verbindung austritt und gleichzeitig mit einem anderen ebenfalls austretenden Elemente zusammentrifft. Die Stickstoffverbindungen nennt man mit Ausnahme der Verbindungen mit den Elementen der Chlor- und Sauerstoffgruppe Nitride. Nur die Verbindungen mit H und O haben eine Beständigkeit, die anderen zersetzen sich oft von selbst oder durch die unbedeutendste Veranlassung meist explosionsartig.

Atmosphärische Luft.

Vol.-G. = 14.45; Dichte = 1.

Die atmosphärische Luft ist ein Gemenge von 76.9 Gew.-% N und 23.1 Gew.-% O; oder dem Volumen nach ein Gemenge von 79.9 Vol.-% N und 21 Vol.-% O. Die beiden Bestandtheile sind nicht chemisch verbunden, sondern nur gemengt. Dass die Luft keine Verbindung zwischen N und O ist, erhellt aus Folgendem:

1. Mischt man N und O in dem Verhältnisse, wie sie in der Luft enthalten sind, so erhält man Luft, welche alle Eigenschaften der atmosphärischen Luft besitzt, doch lässt sich weder eine Temperaturerhöhung noch eine Elektrizitätserscheinung nachweisen, während dies doch bei jeder chemischen Vereinigung stattfindet; ebenso findet keine Volumverminderung statt, was sonst immer der Fall ist, wenn sich zwei Gase in ungleichen Volumen chemisch verbinden.

2. Die vom Wasser absorbirte Luft ist sauerstoffreicher, als die gewöhnliche atmosphärische Luft, indem sich der O leichter löst, als der N.

Diese Erscheinung würde nicht stattfinden, wenn die Luft eine Verbindung wäre, denn alsdann würden die beiden Gase in dem Verhältnisse absorbirt werden, in welchem sie in der Luft enthalten sind.

Ein Liter Luft wiegt bei 0° und 760^{mm} Druck 1·2936 Grm. Die Luft ist sonach 770mal leichter als Wasser.

Das gegenseitige Verhältniss von N und O hat man in freier Luft in allen Höhen, zu allen Tages- und Jahreszeiten, in allen Welttheilen, so gut wie unverändert gefunden.

Die Untersuchung der atmosphärischen Luft auf ihren Sauerstoffgehalt nennt man Eudiometrie, Luftgütemessung.

Ausser den genannten Bestandtheilen finden sich in veränderlicher Menge etwas Wasserdampf und Kohlensäure, sowie ganz unbedeutende Mengen von Ammoniak in der Luft. Durchschnittlich enthalten 100 Raumtheile Luft:

Stickstoff	78·35	Raumtheile
Sauerstoff	20·77	„
Wasserdampf	0·84	„
Kohlensäure	0·04	„

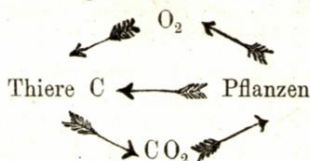
Der Sauerstoff bildet das Lebelement der Luft; er unterhält das Athmen, die Verbrennung, ist thätig bei der Verwesung und Verwitterung. Der Stickstoff nimmt keinen Antheil an den chemischen Processen auf der Erde. Er mässigt die Oxydationserscheinungen, indem er als ein Verdünnungsmittel des Sauerstoffs fungirt, und wirkt überhaupt nur im physikalischen Sinne.

Der Wasserdampf der Luft ist sehr veränderlich. Er ist übrigens die Ursache der meteorologischen Erscheinungen der Luft, wie Tau, Regen, Schnee.

Der Kohlensäuregehalt der Luft ist nur geringen Schwankungen unterworfen. Kohlensäure entsteht bei der Verbrennung, Verwesung, Fäulniss und beim Athmungsprocess. Die ausgeathmete Luft enthält 100mal so viel Kohlensäure, wie die eingeathmete. Bei den genannten Processen wird O der Luft verbraucht und dafür Kohlensäure geliefert. Auf diese Weise müsste der O der Luft allmählig abnehmen und der Kohlensäuregehalt anwachsen. Dem ist jedoch nicht so. Den Ausgleich des gestörten Gleichgewichtes vermitteln die Pflanzen.

So wie das Thierleben ein Oxydationsprocess, so ist das Pflanzenleben ein Reductionsprocess. Die durch den Athmungsprocess erzeugte, sowie die durch andere Vorgänge in die Luft gebrachte Kohlensäure, wird von den Pflanzen aufgenommen, unter Einwirkung des Sonnenlichtes in Kohlenstoff und Sauerstoff zerlegt, ersterer in den Pflanzenkörper aufgenommen, letzterer an die Luft zurückgegeben.

Dies kann bildlich dargestellt werden:



Woraus hervorgeht, dass sich das Pflanzen- und Thierleben gegenseitig ergänzt.

Ein weiterer nie fehlender Bestandtheil der Luft ist Ammoniak, welches als gasförmiges Zersetzungsproduct thierischer Substanzen stets in geringer Menge (1—40 Milliontel) vorhanden ist.

Ausser den genannten Stoffen finden sich in der Luft auch kleine Mengen von Ozon; ferner gasförmige nicht näher erforschte Verbindungen, Zersetzungs- und Fäulnisproducte der verschiedensten Art, Miasmen genannt, und endlich feste Theilchen in Form eines feinen Staubes, sowohl mineralischen, als auch organischen Ursprungs, darunter organisirte Körper, wie Keime und Samen niederer, meist mikroskopischer Pflanzen und Thiere. Solche Keime bilden wahrscheinlich die sogenannten Ansteckungsstoffe oder Contagien, welche man bei epidemischen Krankheiten als Ursache der Verbreitung derselben annimmt.

Stickstoff und Wasserstoff.

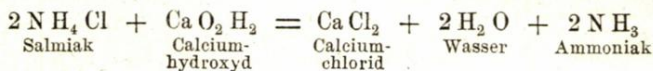
Ammoniak. NH₃.

Mol.-Gew. = 17; Vol.-Gew. = 8·5.

Dichte = 0·59.

Vorkommen. Stickstoff und Wasserstoff vereinigen sich nur im Entstehungszustande zu Ammoniak. Dieses bildet sich bei der Fäulnis und trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Substanzen, und findet sich in geringer Menge in der Luft vor.

Darstellung. Man stellt dasselbe durch Erhitzen von Salmiak (Chlorammonium) mit gelöschtem Kalk (Calciumhydroxyd) in Glasballonen dar, wobei sich Calciumchlorid bildet, während Wasser und Ammoniak entweicht:



Experimente. 1. Für Versuche stellt man das Ammoniakgas am besten aus concentrirtem wässerigen Ammoniak (Salmiakgeist) dar, indem man dasselbe in einem Kolben mässig erhitzt und das Gas zum Trocknen durch eine mit gebrannten Kalkstücken gefüllte Woulff'sche Flasche leitet. Man fängt es unter Quecksilber auf, oder, da es leichter als Luft ist, in einem unten offenen Gefässe nach oben, durch Verdrängung der Luft.

2. Eine auf diese letztere Weise gefüllte Flasche wird mit dem Daumen verschlossen und unter Wasser, den Hals nach abwärts gekehrt, geöffnet. Das Wasser stürzt mit grosser Vehemenz in die Flasche und füllt sie ganz an. (Wird vom Wasser begierig absorbt.)

3. In einem unter Quecksilber mit NH_3 gefüllten Cylinder spritzt man etwas rothe Lackmustinctur; diese steigt im Cylinder rasch empor und färbt sich blau. (Das Ammoniak reagirt alkalisch.)

4. In einen mit NH_3 gefüllten Cylinder bringt man ein Stückchen Eis; dieses schmilzt und das Ammoniak wird vom Wasser absorbt.

5. In einem Stehkolben erhitzt man etwas Ammoniakflüssigkeit zum Kochen und leitet aus dem Gasometer O hindurch. Das mit O gemischte NH_3 Gas brennt nach dem Anzünden am Halse mit gelber Flamme.

6. In eine Kugelhöhre bringt man ein Stückchen Kalium und leitet unter Erwärmen des Kaliums NH_3 darüber. Das Kalium überzieht sich mit einer braunen Kruste von Kaliumnitrid und der Wasserstoff entweicht, welcher an der Mündung der Röhre angezündet verbrennt.

7. Zwei gleich grosse Cylinder, wovon der eine mit HCl , der andere mit NH_3 gefüllt ist, werden mit den Mündungen übereinander gebracht; es erfolgt die Vereinigung beider Gase zu einem weissen Salze, Salmiak, unter Feuererscheinung.

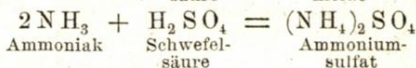
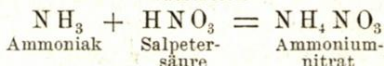
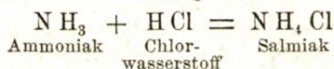
Eigenschaften. Ammoniak ist ein farbloses Gas von stechemdem Geruche und laugenartigem Geschmack. Es ist bedeutend leichter als die Luft, Dichte = 0.59. Es unterhält das Brennen und Athmen nicht: afficirt heftig die Nasenschleimhäute und Thränendrüsen. Brennt an der Luft nicht, wohl aber mit O gemischt. Es wird bei einem Druck von $6\frac{1}{2}$ Atmosphären, oder bei einer Abkühlung auf -40° flüssig und bei -80° fest. Beim Verdunsten des flüssigen Ammoniaks wird eine sehr grosse Verdunstungskälte erzeugt, worauf die fabrikmässige Darstellung des Eises beruht. (Carré'sche Eismaschine.)

Von Wasser wird Ammoniak ausserordentlich leicht absorbt; 1 Vol. Wasser kann bei 15° 700 Vol. Ammoniakgas aufnehmen. Der Act der Absorption ist mit beträchtlicher Wärmeentwicklung, bedeutender Vergrösserung des räumlichen Umfangs und Verminderung der Dichte verbunden. Die wässrige Lösung des Ammoniaks ist unter dem Namen Ammoniakflüssigkeit, Aetzammoniak oder Salmiakgeist bekannt und bildet eine farblose Flüssigkeit, welche stark nach Ammoniak riecht, und alle Eigenschaften des Gases besitzt. Ihre Dichte steht im umgekehrten Verhältnisse zu ihrer Concentration und schwankt zwischen 0.85 und 1; bei einer Dichte von 0.9 enthält sie 29% und bei einer Dichte von 0.96 10% Ammoniak.

Zur Darstellung des Aetzammoniaks im Grossen leitet man das Gas zuerst durch eine Woulff'sche Flasche mit lauem Wasser, um es zu waschen, und dann in eine grosse Flasche mit kaltem Wasser, um es zu absorbiren.

Ammoniakgas und Aetzammoniak verhalten sich ähnlich wie die Basen: laugenhafter Geschmack und Bläuung von rother Lackmustinctur.

In der That vereinigt sich das Ammoniak mit den Säuren zu Salzen, und zwar ohne Ausscheidung von Wasser. Z. B.



Alle diese Salze stimmen in ihrem Verhalten mit den Salzen des Kaliums und Natriums vollkommen überein. Man nimmt in diesen Verbindungen die Atomgruppe NH_4 Ammonium als zusammengesetztes Radical an, welches sich ähnlich wie Kalium und Natrium verhält.

Anwendung. Das Ammoniak wird als Ammoniakflüssigkeit zur Neutralisation der Säuren, zur Fällung von Metalloxyden, zum Reinigen der Kleider, zur künstlichen Erzeugung von Eis, in der Färberei und verschiedenen anderen Gewerben verwendet.

Reaction. Das Ammoniak erkennt man durch den Geruch, oder dadurch, dass man einen in verdünnte Salzsäure getauchten Glasstab darüber hält, um welchen sich dichte weisse Nebel bilden, von gebildetem Salmiak. Ist das Ammoniak in Verbindung, so muss es erst durch Vermischen mit gebranntem Kalk und Wasser in Freiheit gesetzt werden, um obige Reaction zu zeigen.



Theoretische Versuche zur Ermittlung der Zusammensetzung des Ammoniaks.

1. Leitet man in einer \surd förmigen, an einem Schenkel geschlossenen Glasröhre, in gleicher Weise, wie dies bei HCl geschehen ist, den galvanischen Strom durch Ammoniakflüssigkeit, welche mit einigen Tropfen Schwefelsäure versetzt wurde, so tritt am elektropositiven Pole der Stickstoff, am elektronegativen der Wasserstoff auf, welche man an den charakteristischen Eigenschaften erkennen kann.

2. Eine 1 Met. lange, an einem Ende geschlossene, am anderen Ende mit einem Glashahn versehene Röhre (Fig. 10) fülle man mit Chlor. Dann lasse man durch den Glashahn etwas höchst concentrirte Ammoniakflüssigkeit eintreten, mit der Vorsicht, dass keine Luft in die Röhre kommt. Das Chlor vereinigt sich mit dem H des NH_3 zu HCl und der Stickstoff wird frei. Auf dem offenen Theil der Röhre setzt man hierauf ein zweimal rechtwinkelig gebogenes enges Glasrohr, und taucht dessen anderes Ende in verdünnte Schwefelsäure. Durch Oeffnen des Glashahns wird vermöge des Luftdrucks die verdünnte Schwefelsäure in die Röhre gepresst und füllt dieselbe zu zwei Dritttheilen an, das letzte Drittel bleibt mit Stickstoff gefüllt. Berücksichtigt man, dass die Röhre früher mit Cl gefüllt war, also drei Raumtheile eingenommen hat, und dass sich jedes Vol. Cl mit 1 Vol. H verbindet, so lehrt dieser Versuch, dass bei der Bildung von

Fig. 10. Ammoniak 3 Vol. H sich mit 1 Vol. N verbunden haben.

3. In eine Uförmige Röhre (Fig. 11), deren einer Schenkel offen, der andere dagegen in eine Spitze ausgezogen und durch einen Glashahn verschlossen ist, fülle man Quecksilber, so dass der geschlossene Schenkel damit gefüllt ist. In diesen bringe man bis zu $\frac{1}{3}$ desselben Ammoniakgas, und lasse, nachdem man den Stand des Quecksilbers in beiden Schenkeln gleich hoch gestellt hat, durch dasselbe 10 Minuten lang den Funken einer Inductionsmaschine schlagen, dadurch wird NH_3 in H und N zerlegt, das Gas dehnt sich aus, und nachdem man das Quecksilber wieder in beiden Schenkeln gleich hoch gestellt hat, findet man, dass das Gas sich auf das Doppelte ausgedehnt hat. Beim Oeffnen des Hahns wird durch Nachfüllen von Quecksilber im offenen Schenkel das Gas, als geruchloses brennbares Gas, Wasserstoff mit Stickstoff gemengt, ausströmen. Dieser Versuch lehrt uns, dass Wasserstoff und Stickstoff, zu Ammoniak vereinigt, nur halb so viel Raum einnehmen, als sie im freien Zustande erfüllen. Mit anderen Worten:

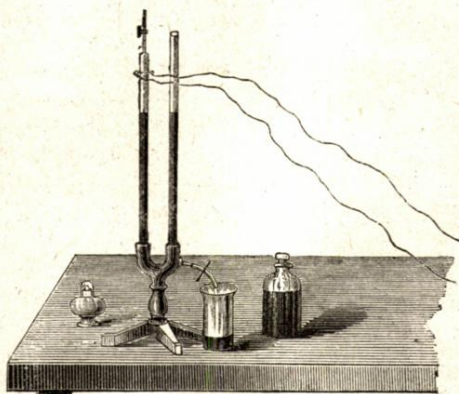
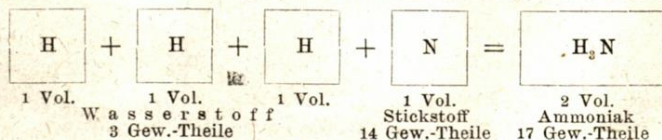


Fig. 11.

4 Vol. der elementaren Bestandtheile des Ammoniaks verdichten sich im Acte der Vereinigung zu 2 Vol. Ammoniak; oder 3 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Stickstoff geben 2 Vol. Ammoniak.

Dieser Satz kann in folgender Weise bildlich ausgedrückt werden:

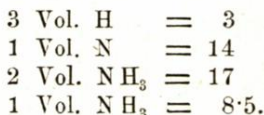
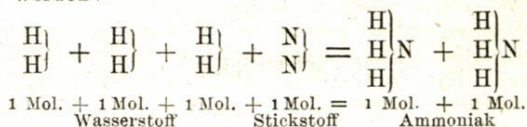


Es findet also bei der Bildung von Ammoniak aus Wasserstoff und Stickstoff eine Volumsverminderung von 4 : 2 statt.

Folgerungen.

Nachdem gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichen Druck- und Temperaturverhältnissen eine gleiche Anzahl von Molekülen enthalten, so enthält 1 Vol. Stickstoff ebensoviele Stickstoffmoleküle, als 1 Vol. Wasserstoff Wasserstoffmoleküle enthält. Nachdem ferner bei der Vereinigung von H mit N zu Ammoniak, doppelt so viele Ammoniakmoleküle entstehen, als Stickstoffmoleküle, und $\frac{3}{2}$ mal so viele als Wasserstoffmoleküle vorhanden sind, so muss sich jedes halbe Molekül Stickstoff mit drei halben Molekülen Wasserstoff verbinden. Jedes Molekül Stickstoff besteht somit auch aus 2 Atomen, und 1 Molekül Ammoniak besteht aus 3 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Stickstoff.

Die Bildung von Ammoniak kann daher in folgender Weise versinnlicht werden:



Das Volumgewicht des Ammoniaks ist somit = 8.5.



Sowie die H-Atome im HCl und im H₂O durch andere einfache oder zusammengesetzte Radicale ersetzt werden können, so kann auch im H₃N der H Atom für Atom durch einwerthige Elemente oder Radicale vertreten werden. Z. B. Cl₃N Chlorstickstoff, Br₃N Bromstickstoff, HJ₂N Dijodamid oder Jodstickstoff, K₃N Kaliumnitrid.

In allen diesen Verbindungen hält 1 Atom N stets 3 Atome eines einwerthigen Elements gebunden. Die atombindende Kraft des Stickstoffs ist somit = 3, und der Stickstoff ein dreierwerthiges Element = $\overset{'''}{\text{N}}$.

Aehnliche Verbindungen wie der Stickstoff bilden Phosphor, Arsen, Antimon. Z. B. H₃P Phosphorwasserstoff, H₃As Arsenwasserstoff, H₃Sb Antimonwasserstoff; sowie die Chloride: PCl₃, AsCl₃, SbCl₃ etc.

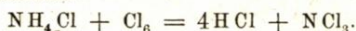
Daher sind auch P, As, Sb dreierwerthige Elemente, und das Ammoniak ist der Typus für die Verbindungen der dreierwerthigen Elemente.

Im Salmiak NH₄Cl hingegen sind mit 1 Atom N 5 Atome eines einwerthigen Elementes verbunden; dadurch charakterisirt sich der Stickstoff als fünfwerthiges Element = $\overset{\text{V}}{\text{N}}$.

Im Stickstoff sehen wir, dass derselbe mit wechselnden Valenzen oder Werthigkeiten auftritt, nämlich als dreierwerthig und fünfwerthig. Ein Gleiches zeigen auch P, As, Sb. Z. B. PCl₅, AsCl₅, SbCl₅.

Stickstoff und die Elemente der Chlorgruppe.

Chlorstickstoff. NCl₃, erhält man durch fortgesetztes Einleiten von Cl in eine Lösung von Salmiak:



Bildet eine ölartige, gelbe, im Wasser unlösliche Flüssigkeit, welche in Berührung mit den meisten Körpern, als besonders Phosphor, Arsen, Oelen etc. oft auch von selbst, ohne äussere Veranlassung, mit der grössten Heftigkeit explodirt. Ist deshalb eine sehr gefährliche Substanz.

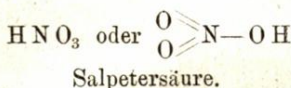
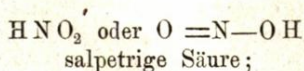
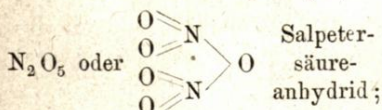
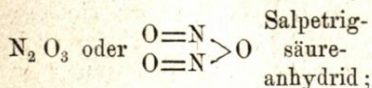
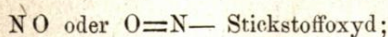
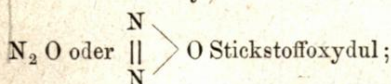
Durch Zusammenreiben von Jod mit Ammoniak bildet sich Jodstickstoff, NHJ_2 , als braunes Pulver, welches, durch Abfiltriren von der Flüssigkeit getrennt und getrocknet, eine heftig explodirende Substanz gibt.

Stickstoff und Sauerstoff.

Man kennt folgende Oxyde und Säuren des Stickstoffs:

Oxyde:

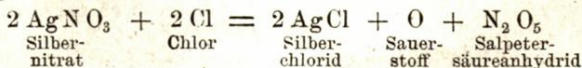
Säuren:



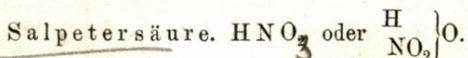
In den drei ersten Oxyden fungirt der Stickstoff als dreiwertiges, in den beiden letzten als fünfwerthiges Element. Die beiden Säuren sind monohydrisch.

Salpetersäure.

Das Salpetersäureanhydrid, N_2O_5 , erhält man durch Einwirkung von Cl auf Silbernitrat:

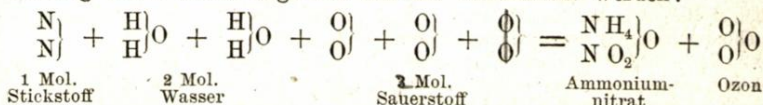


Farbloser, fester Körper, der mit Wasser vereinigt, Salpetersäure gibt:



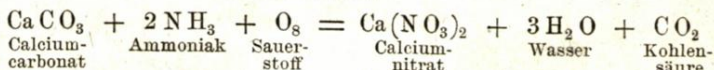
Bildung. Stickstoff und Sauerstoff vereinigen sich nur im Entstehungszustande oder wenn durch ein Gemenge von N, O und Wasser-

dampf der elektrische Funke schlägt, zu Salpetersäure; im letzteren Falle bei gleichzeitiger Bildung von Ozon und Ammoniak, welches sich sogleich mit der Salpetersäure zu Ammoniumnitrat vereinigt. Die Bildung kann durch folgendes Schema versinnlicht werden:



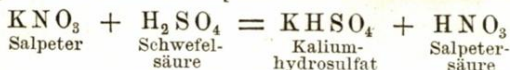
Daraus erklärt sich der Umstand, dass nach Gewittern immer Ammoniumnitrat im Regenwasser nachgewiesen werden kann.

Salpetersäure, respective salpetersaure Salze, entstehen ferner bei der Fäulniss stickstoffhaltiger organischer Substanzen, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hydroxyden oder Carbonaten der Metalle der Kalium- oder Calciumgruppe. Es bildet sich hiebei vorerst Ammoniak, welches dann durch Sauerstoffaufnahme in Salpetersäure übergeht und mit der vorhandenen Base ein Nitrat bildet:

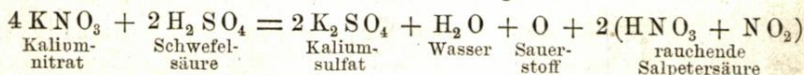


Daher finden sich im gedüngten Boden immer salpetersaure Salze vor.

Darstellung. Man stellt die Salpetersäure durch mässiges Erhitzen von gleichen Theilen Salpeter und Schwefelsäure dar:



Nimmt man auf 2 Theile Salpeter 1 Theil Schwefelsäure, so erfolgt die vollständige Zersetzung der salpetersauren Salze erst bei einer sehr hohen Temperatur, so dass dabei ein grosser Theil der Salpetersäure in O und rothen Dampf von Stickstoffperoxyd zerfällt. Der O entweicht, während das Stickstoffperoxyd sich mit der Salpetersäure mengt und die rothe rauchende Salpetersäure bildet. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Zur Darstellung der Salpetersäure im Kleinen bedient man sich einer tubulirten Retorte, deren Hals in einer Vorlage steckt. In die Retorte bringt man den Salpeter und die Schwefelsäure, und erhitzt, die Vorlage, in welche die Säuredämpfe treten, kühlt man mit kaltem Wasser. (Fig. 12.)

Zur Darstellung im Grossen wendet man den viel billigeren Chilisalpeter, NaNO_3 , an, den man in gusseisernen Kesseln mit Schwefelsäure erhitzt, und die überdestillirende Säure in Woulff'schen Flaschen aus Steinzeug auffängt.

Experimente. 1. Lackmustinctur wird durch Salpetersäure roth.

2. Eine glühende Kohle in erhitzte, rauchende Salpetersäure getaucht, brennt darin lebhaft fort.

3. Gepulvertes Wismuth mit rauchender Salpetersäure übergossen, wird stürmisch unter Entwicklung von rothen Dämpfen gelöst.

4. Wolle wird gelb gefärbt.

5. Indigolösung wird gelb.

6. Gleiche Theile rauchende Salpetersäure und Alkohol werden in einem hohen Cylinder gemischt. Es findet stürmische Reaction unter Bildung von angenehm riechenden Oxydationsproducten und rother Dämpfe statt.

7. In ein Porzellanschälchen gebe man 2 Theile rauchende Salpetersäure und giesse dazu 1 Theil erwärmtes Nelkenöl; es findet lebhaftere Entzündung und Verbrennung statt. (Vorsicht.)

8. Eisenvitriol wird braun gefärbt.

9. Auflösen von Kupfer, Quecksilber in mässig verdünnter Salpetersäure.

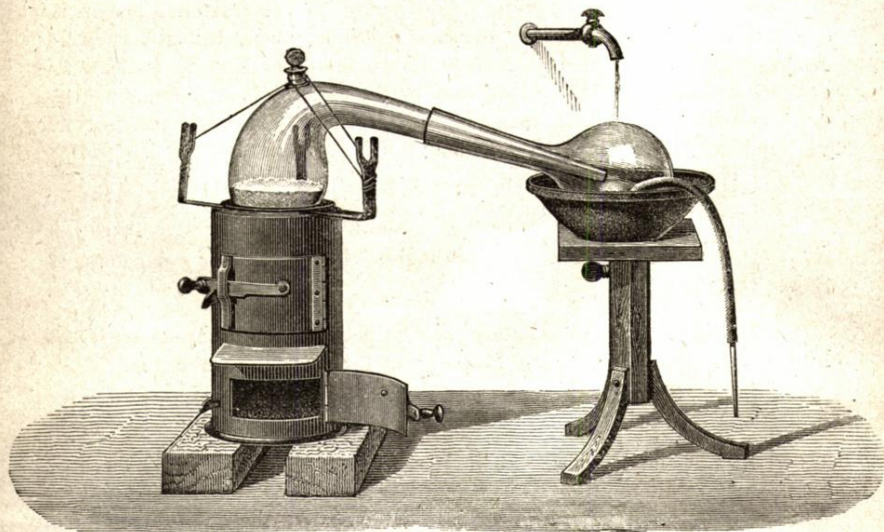


Fig. 12.

Eigenschaften. Die gewöhnliche Salpetersäure ist eine farblose oder schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, welche an der Luft raucht, einen stechenden Geruch und starksauren Geschmack hat. Ihre Dichte = 1.5. Sie siedet bei 86° unter theilweiser Zersetzung; ist überhaupt sehr leicht zersetzbar, und zerfällt schon durch Einwirkung des Sonnenlichtes in O und Stickstoffperoxyd, wodurch sie sich gelb färbt. Sie lässt sich in allen Verhältnissen mit Wasser mischen, wodurch ihr Siedepunkt erhöht wird. Eine Mischung, welche bei 120° siedet, hat die Zusammensetzung $2 \text{HNO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$, ist also ein Hydrat und hat die Dichte 1.4. Diese ist die gewöhnliche Säure des Handels und ist viel beständiger als die normale.

Mit Wasser verdünnte Salpetersäure heisst Scheidewasser, weil sie Kupfer und Silber, nicht aber Gold auflöst, dieses also von jenen scheidet.

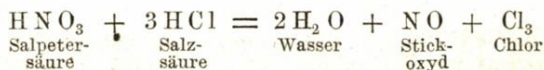
Die rothe, rauchende Salpetersäure ist gelb oder gelbroth gefärbt, stösst an der Luft rothbraune Dämpfe aus und hat eine Dichte von 1.55. Sie wirkt noch stärker als die gewöhnliche.

Salpetersäure ist besonders beim Erwärmen ein ausserordentlich starkes Oxydationsmittel und wirkt mit grösserer oder geringerer Heftigkeit mit wenigen Ausnahmen auf alle Elemente ein. Die Nichtmetalle und von den Metallen Antimon, Zinn, Wolfram werden in Säuren, die übrigen Metalle aber in Nitate verwandelt, indem sich gleichzeitig Stickstoffoxyd oder Stickstoffperoxyd bildet. Auch auf organische Stoffe wirkt sie heftig oxydirend ein. Auf einige derselben wirkt sie in der Weise ein, dass ein Theil des H in denselben durch NO_2 vertreten wird. Eine derartige Substituierung nennt man Nitrirung, und die entstandenen Verbindungen Nitroverbindungen.

Die Salpetersäure ist eine der stärksten Säuren und wird nur von der Schwefelsäure aus ihren Verbindungen ausgetrieben.

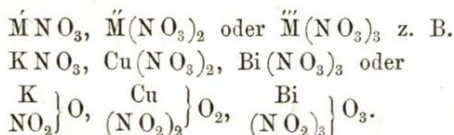
Anwendung. Die Salpetersäure dient zum Auflösen und Aetzen der Metalle, zum Oxydiren vieler Substanzen, zur Fabrikation von Schwefelsäure, zum Scheiden von Gold, zum Färben, zur Erzeugung der Schiessbaumwolle und der Nitroverbindungen.

Königswasser oder Salpetersalzsäure heisst eine Mischung von 1 Theil Salpetersäure mit 2—3 Theilen Salzsäure. Dieses Gemisch entwickelt freies Cl, denn:



Es wirkt deshalb wie Cl, löst viele Metalle, auch Platin und Gold, den König der Metalle, auf, und heisst deshalb Königswasser.

Salpetersaure Salze oder Nitate Die Nitate haben nach der Werthigkeit des darin vorhandenen Metalls die Zusammensetzung:



Die Nitate finden sich in der Natur ziemlich häufig vor. Die Bildung derselben wurde bereits erklärt.

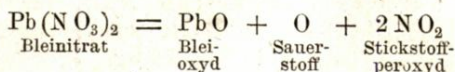
Man stellt sie gewöhnlich durch Auflösen der Metalle, ihrer Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate in Salpetersäure dar. Die normalen Nitate sind alle im Wasser löslich, nur einige basische Nitate sind

un- oder schwerlöslich. Sie haben einen kühlend-salzigen Geschmack, schmelzen leicht, werden beim Erhitzen zersetzt, indem sich O entwickelt. Sie wirken somit heftig oxydirend. Salpeter auf glühende Kohle gestreut verpufft, Kohle oder Schwefel, in geschmolzenen Salpeter geworfen, verbrennen mit grösster Lebhaftigkeit.

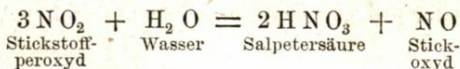
Reaction. Wird Salpetersäure oder eine Nitratlösung mit Schwefelsäure gemischt und dann ein Eisenvitriolkrystall zugesetzt, so färbt sich dieser braun und es entwickeln sich auch meist braune Dämpfe. Setzt man zu einem Gemenge von einer Nitratlösung und Schwefelsäure etwas Indigolösung und erhitzt, so verschwindet die blaue Farbe und macht einer gelben Platz.

Stickstoffperoxyd (Untersalpetersäure). N_2O_2 .

Diese Verbindung entsteht beim Vermischen von Stickoxydgas mit Luft oder O, und bei der Zersetzung der Salpetersäure durch Wärme oder Licht. Man stellt sie dar durch starkes Erhitzen von Bleinitrat in einer Retorte von schwer schmelzbarem Glase:



Das Stickstoffperoxyd bildet gelbrothe Dämpfe, die sich beim Abkühlen zu einer rothgelben Flüssigkeit verdichten, welche bei 20° siedet, bei -9° farblos wird und bei -20° zu farblosen Krystallen erstarrt. Das Vol.-Gew. des Gases ist = 23, Dichte = 1.59. Die Dämpfe des Stickstoffperoxydes können nicht eingeathmet werden, sie röthen Lackmus und färben die Haut gelb. Mit Wasser in Berührung gibt es Salpetersäure und Stickoxyd:

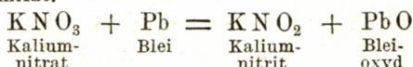


Von concentrirter Salpetersäure wird es absorbirt (rauchende Salpetersäure), welche dadurch rothgelb gefärbt wird.

Salpetrigsäureanhydrid, salpetrige Säure.

Salpetrigsäureanhydrid: N_2O_3 , bildet sich beim Vermischen von 4 Vol. Stickoxyd mit 1 Vol. Sauerstoff, oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Stärkemehl und Condensation der entstehenden gelbrothen Dämpfe durch starke Abkühlung. Salpetrigsäureanhydrid ist ein dunkelrothes Gas, das sich bei starker Abkühlung in eine dunkelblaue Flüssigkeit verwandelt. Mit wenig Wasser bildet sie salpetrige Säure: $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HNO}_2$. Diese ist ein unbeständiger Körper und im freien Zustande wenig gekannt.

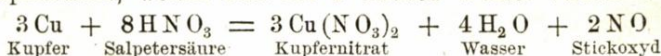
Die Nitrite $\overset{M}{M}NO_2$ oder $\overset{M}{NO}$, erhält man meist durch Erhitzen oder durch Reduction der Nitrates, indem man z. B. Blei mit Kaliumnitrat schmilzt.



Die Nitrite sind alle im Wasser löslich. Ihre wässrigen Lösungen absorbiren aus der Luft O und gehen in Nitrates über. Mit Säuren versetzte Lösungen von Nitrates wirken sowohl als Reductionsmittel, wie auch als Oxydationsmittel. Sie werden beim starken Erhitzen zersetzt, und verpuffen auf Kohle. Die mit Schwefelsäure angesäuerten Nitrite färben Jodkaliumkleister blau.

Stickstoffoxyd (Stickoxyd), NO.

Man stellt dieses Gas dar durch Einwirkung von Kupferspänen auf Salpetersäure, welche man mit 2 Theilen Wasser verdünnt.



Es ist ein farbloses Gas, dessen Vol.-Gew. = 15, Dichte = 1.038 ist. In Berührung mit Luft oder O verwandelt es sich sogleich in gelbrothe Dämpfe von Stickstoffoxyd:



In Wasser ist es wenig löslich, von den Ferrosalzen wird es mit tiefbraunschwarzer Farbe absorbirt. Es unterhält das Brennen nicht, Phosphor und Schwefelkohlenstoff jedoch brennen darin lebhaft fort.

Experimente. 1. Stickoxydgas unterhält das Brennen eines Wachskerzchens nicht; färbt sich an der Luft braun.

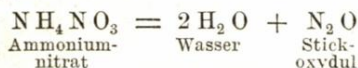
2. In ein Fläschchen mit NO lässt man unter Wasser etwas Luft einströmen; Bildung der braunen Dämpfe, welche beim Schütteln mit Wasser wieder verschwinden. Dieses kann öfter wiederholt werden.

3. Verbrennung von Schwefelkohlenstoffdämpfen in NO. Glänzende Lichterscheinung.

4. Absorption des NO durch eine Eisenvitriollösung.

Stickstoffoxydul (Stickoxydul), N₂O.

Man erhält diese Verbindung durch Erhitzen von Ammoniumnitrat in einer Retorte. Das entweichende Gas wird unter warmem Wasser aufgefangen.



Es ist ein farbloses Gas, von angenehmem Geruche und süßlichem Geschmacke. Das Vol.-Gew. = 22, Dichte = 1.524. Ist in kaltem

Wasser in ziemlicher Menge löslich. Wird mit einem Druck von 30 Atmosphären und 0° zu einer Flüssigkeit verdichtet, welche bei -80° siedet. Mit O oder Luft gemengt bildet es keine rothen Dämpfe. Es gibt an brennbare Körper mit Leichtigkeit seinen Sauerstoff ab. Die Verbrennungserscheinungen finden in diesem Gase fast ebenso lebhaft statt, wie in O. Es kann durch kurze Zeit eingeathmet werden. Bei 4—5 Minuten langem Einathmen wirkt es stark berauschend, es ruft Heiterkeit und lebhaftes Lachen hervor, weshalb es auch Lustgas genannt wird. In grösserer Menge eingeathmet, wirkt es schädlich. Es wird zuweilen als Betäubungsmittel angewendet.

Experimente. 1. Ein glimmender Span, entzündet sich im Stickoxydulgas und brennt wie in O. Ebenso ein Kerzchen, Kohle etc.

2. Brennender Schwefel erlischt darin, wenn er nicht stark erhitzt ist.

3. Stickoxydulgas mit Wasserstoff gemischt, gibt ein explodirendes Gemenge, wie Knallgas.

Beispiele und Aufgaben.

1. Welchen Raum nehmen 1000 c. c. Stickstoff, bei 757mm Barom. und 20° im feuchten Zustande gemessen, bei den Normalverhältnissen ein?

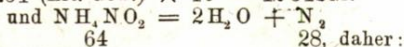
Antw.: Nach Formel 5. ist

$$V_0 = \frac{1000 (757-17)}{760 (1 + 0.003665 \cdot 20)} = 919.94 \text{ c. c.}$$

2. Wie viel Ammoniumnitrit braucht man zur Darstellung von 10 Lit. N?

Antw.: 10 Liter N wiegen:

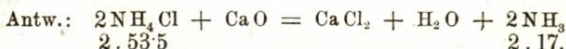
$$1.254 \text{ (Lit.-Gew.)} \times 10 = 12.54 \text{ Gr.}$$



$$\begin{array}{r|l} \text{NH}_4\text{NO}_2 \times & 12.54 \text{ N} \\ \text{N } 28 & 64 \text{ NH}_4\text{NO}_2 \end{array}$$

$$x = 28.66 \text{ Grm. Ammoniumnitrit.}$$

3. Wie viel Salmiak braucht man, um 50 Kg. 25procentige Ammoniak-Flüssigkeit darzustellen, und wie viel Wasser muss in die Vorlage gegeben werden?



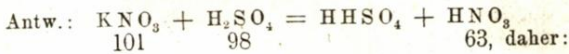
Aus 53.5 Gewichts-Theile Salmiak erhält man 17 Gewichts-Theile Ammoniak, daher:

$$\begin{array}{r|l} \text{NH}_4\text{Cl } x & 50 \text{ Ammoniakfl.} \\ \text{Ammoniakfl. } 100 & 25 \text{ NH}_3 \\ \text{NH}_3 \text{ } 17 & 53.5 \text{ NH}_4\text{Cl} \end{array}$$

$$x = 50 \cdot 25 \cdot 53.5 : 1700 = 39.33 \text{ Kg. NH}_4\text{Cl.}$$

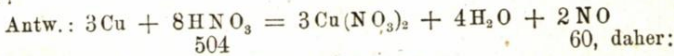
50 Kg. 25procentige Ammon-Flüssigkeit enthält 12.5 Kg. Ammoniak, daher braucht man $50 - 12.5 = 37.5$ Kg. Wasser.

4. Wie viel Kg. Salpeter und wie viel Kg. Schwefelsäure sind notwendig, um 20 Kg. concentrirte Salpetersäure zu erzeugen?



$$\begin{array}{r} \text{KNO}_3 \text{ x } 20 \text{ HNO}_3 \\ \text{HNO}_3 \text{ 63 } | \text{ 101 KNO}_3 \\ \hline \text{x} = 101.20 : 63 = 32.06 \text{ Kg. KNO}_3 \\ \text{und: } \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ x } 20 \text{ HNO}_3 \\ \text{HNO}_3 \text{ 63 } | \text{ 98 H}_2\text{SO}_4 \\ \hline \text{x} = 98.20 : 63 = 31.11 \text{ Kg. H}_2\text{SO}_4. \end{array}$$

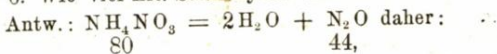
5. Wie viel Liter Stickoxyd erhält man aus 189 Grm. HNO_3 mit Kupfer?



$$\begin{array}{r} \text{NO x } 189 \text{ HNO}_3 \\ \text{HNO}_3 \text{ 504 } | \text{ 60 NO} \\ \hline \text{x} = 22.5 \text{ Grm. NO.} \end{array}$$

22.5 Grm. NO = 22.5 : 1.344 (Lit.-Gew.) = 16.7 Lit.

6. Wie viel Lit. Stickoxydul erhält man aus 100 Grm. Ammoniumnitrat?



$$\begin{array}{r} \text{N}_2\text{O x } 100 \text{ NH}_4\text{NO}_3 \\ \text{NH}_4\text{NO}_3 \text{ 80 } | \text{ 44 N}_2\text{O} \\ \hline \text{x} = 4400 : 80 = 55 \text{ Grm. N}_2\text{O.} \end{array}$$

55 N₂O = 55 : 1.97 (Lit.-Gew.) = 27.9 Liter N₂O.

7. Wie viel Liter Stickstoff erhält man aus 28.66 Grm. Ammoniumnitrit? Antw.: 10 Liter.

8. Wie viel Kg. 20% Ammoniakflüssigkeit erhält man aus 30 Kg. Salmiak? (47.66 Kg.)

9. Wie viel Kg. Salpetersäure erhält man aus 50 Kg. Salpeter? (31.19 Kg.)

10. Wie viel Kg. Chilisalpeter (NaNO_3) sind nöthig, um 30 Kg. Salpetersäure zu erzeugen? (40.48 Kg.)

11. Wie viel Kupfer braucht man zur Herstellung von 3 Liter Stickoxyd? (12.7 Grm.)

12. Wie viel Ammoniumnitrat braucht man zur Erzeugung von 10 Liter Stickoxydul? (36.14 Grm.)

Phosphor, P.

$$\text{Molekül} = \left. \begin{array}{l} \text{P}_2 \\ \text{P}_2 \end{array} \right\}; \text{ Mol.-Gew.} = 124$$

$$\text{Atom} = \text{P}; \text{ Atom.-Gew.} = 31,$$

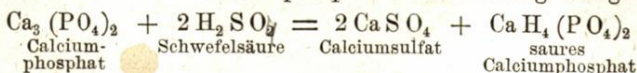
$$\text{Vol.-Gew.} = 62; \text{ Dampfdichte} = 4.294.$$

Der Phosphor wurde zuerst von Brandt in Hamburg 1669 aus dem Urin dargestellt. Hahn zeigte 1769 sein Vorkommen in den Knochen, und Scheele lehrte ihn daraus darstellen.

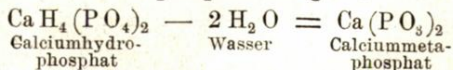
Vorkommen. Der Phosphor findet sich in der Natur nur in Verbindungen, meist mit O und Metallen in der Form phosphorsaurer

Salze oder Phosphate vor. Durch Verwitterung der phosphorsäurehaltigen Mineralien, worunter der Apatit oder Phosphorit, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, das wichtigste ist, geht der Phosphor in die Ackererde über. Die Pflanzen nehmen denselben daraus auf und verwenden ihn hauptsächlich zur Bildung der Samen. Mit den Pflanzen geht er in die Thiere über, wo er sich in grösster Menge in den Knochen als Calciumphosphat ablagert. Ebenso findet sich P im Fleische, im Blute, in der Nerven- und Gehirnschubstanz, im Harn etc.

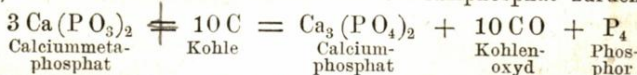
Gewinnung. Man gewinnt den Phosphor aus den Knochen, die aus $\frac{1}{3}$ organischen Substanzen (Leimschubstanz, Fett) und zu $\frac{2}{3}$ aus Calciumphosphat mit etwas Calciumcarbonat bestehen. Die Knochen werden zur Zerstörung der organischen Substanzen in einem Schachtofen weiss gebrannt und dann gepulvert. Das Pulver, die Knochenasche, etwa 80% Calciumphosphat enthaltend, wird in Bleifannen mit verdünnter Schwefelsäure übergossen. Hierbei entweicht Kohlensäure, und es bildet sich unlösliches Calciumsulfat (Gyps), während saures Calciumphosphat in die Lösung übergeht:



Die Lösung des sauren Calciumphosphat wird vom unlöslichen Calciumsulfat abgegossen und zur Syrupdicke eingedampft, mit Kohlenpulver innig gemengt und dann in einen eisernen Kessel bis zum schwachen Glühen erhitzt, wobei das saure Calciumsulfat unter Abgabe von Wasser in Calciummetaphosphat übergeht:



Das Gemisch aus Kohle und Calciummetaphosphat wird in irdenen Retorten zur Weissgluth erhitzt, wobei das Calciummetaphosphat in der Weise reducirt wird, dass $\frac{2}{3}$ des Phosphorgehaltes gewonnen werden, während das letzte Drittel als Calciumphosphat zurückbleibt:



Der Retortenhals, durch welchen die Phosphordämpfe und das Kohlenoxyd abziehen, taucht unter Wasser, welches sich in der Vorlage befindet. Das Kohlenoxyd entweicht in die Luft, während sich der Phosphor unter Wasser verdichtet. Dieser wird dann durch wiederholte Destillation aus gusseisernen Retorten, oder durch Filtration über Knochenkohle gereinigt und schliesslich in Stangenform gegossen.

Experimente. 1. Ein Stückchen abgetrockneter P wird in einem Schälchen angezündet und eine Glocke darüber gestürzt. Bildung von P_2O_5 .

2. Ein kleines Stück P wird an der Tafel gerieben, die geriebenen Stellen leuchten im Finstern, das Stückchen P entzündet sich beim Reiben.

3. Man bringt P und Wasser in ein Kölbchen, erhitzt es gelinde; der P schmilzt im lauwarmen Wasser. Leitet man hierauf aus dem Gasometer O zum P, so verbrennt er unter Wasser.

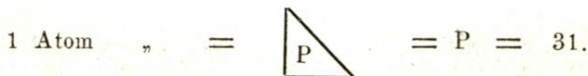
4. Man schüttelt P mit Schwefelkohlenstoff in einer Proberöhre, der P löst sich darin auf. Von dieser Lösung sprengt man mit einer Federfahne etwas auf einen Bogen Filtrirpapier. Nach Verdunstung des Schwefelkohlenstoffs entzündet sich der auf dem Papier feinvertheilte P von selbst, das Papier wird verkohlt, verbrennt aber nicht.

5. Einige Stücke trockenen P bringt man in eine tubulirte Retorte, an den Retortenhals schliesst man eine rechtwinkelig gebogene Glasröhre an, deren vertical absteigender Schenkel, mindestens 76^{cm} lang, unter Quecksilber taucht. Durch den Tubulus leitet man so lange trockenes Kohlensäuregas, bis alle atmosphärische Luft aus der Retorte verdrängt ist; dann setzt man in die Tubulatur luftdicht ein Thermometer ein, und erhitzt den Phosphor, am besten in einem Oelbade, auf 240°. Der P nimmt bald eine carminrothe Farbe an und zerfällt in rothes Pulver. (Rother Phosphor.)

6. Auf einer Eisenplatte erhitzt man ein Stückchen P, daneben etwas rothen P. Der gewöhnliche entzündet sich rasch, während der rothe P erst nach längerem Erhitzen zu brennen anfängt.

Eigenschaften. Man unterscheidet gewöhnlichen und rothen Phosphor.

1. Gewöhnlicher Phosphor. Der gewöhnliche P ist ein fester, durchscheinender, farbloser oder gelblichweisser, wachsglänzender Körper, der in der Kälte spröde, bei gewöhnlicher Temperatur aber weich wie Wachs ist, und sich schneiden lässt. Er schmilzt bei 44°, siedet bei 290° und verwandelt sich in ein farbloses Gas, dessen Dichte = 4.294, Vol.-Gew. = 62 ist. Daraus ergibt sich ein Moleculargewicht von 124. Nachdem aber sein At.-Gew. 31 ist, so stellt 1 Mol. P 4 Atome dar. Somit ist 1 Atom P nur halb so gross, wie 1 Atom H.



Die Dichte des festen P ist = 1.83.

Der P verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur; dabei oxydirt er sich zu Phosphorigsäure-Anhydrid und leuchtet im Dunkeln mit bläulichem Lichte, dem er seinen Namen Phosphoros, Lichtträger, verdankt. Gleichzeitig macht sich ein eigenthümlicher, knoblauchartiger Geruch bemerkbar, welcher dem Oxydationsproducte angehört; P selbst ist geruchlos. Die bei der Oxydation des P an der Luft freiwerdende Wärme bringt grössere Massen zum Schmelzen; es kann sich dabei

die Temperatur bis zur Entzündung desselben steigern. Er entzündet sich schon bei 60° C. und verbrennt mit blendend weissem Lichte zu Phosphorsäure-Anhydrid, P_2O_5 . Die Entzündung erfolgt auch beim Reiben, oder wenn man ihn zwischen den Fingern hält, daher man bei allen Operationen mit P die grösste Vorsicht beobachten muss, denn er macht sehr gefährliche, tiefe Brandwunden. In feinvertheiltem Zustande entzündet er sich bei gewöhnlicher Temperatur von selbst. Wegen seiner leichten Entzündbarkeit muss er unter Wasser aufbewahrt werden. Unter Wasser bedeckt er sich mit einer weissen, aus einer zahllosen Menge mikroskopischer Krystalle bestehenden Schicht.

Phosphor ist ein heftiges und tödtliches Gift. Als Gegengift wird Chlorwasser mit gebrannter Magnesia angewendet.

Der Phosphor ist in Wasser ganz, in Alkohol fast unlöslich. Er löst sich in Aether, in fetten und ätherischen Oelen wenig, in Benzin und Petroleum ziemlich leicht, in Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel in bedeutender Menge. Beim langsamen Verdunsten der Lösungen des P krystallisirt er in farblosen Rhombendodekaëdern.

2. Der rothe Phosphor entsteht aus dem gewöhnlichen P, wenn er längere Zeit dem Lichte ausgesetzt wird, wobei sich die Phosphorstangen mit einer gelbrothen Kruste bedecken. Am besten stellt man ihn dar durch längeres Erhitzen von gewöhnlichem P in einer sauerstofffreien Atmosphäre auf $240-250^{\circ}$.

Der rothe Phosphor ist ein rothes bis rothbraunes Pulver, hat eine Dichte von 2.1, schmilzt erst bei 260° und geht, etwas über seinen Schmelzpunkt erhitzt, wieder in gewöhnlichen P über. Er ist ohne Geruch und Geschmack und nicht giftig. Er verändert sich an der Luft nicht, leuchtet nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 200° . Er ist in den Lösungsmitteln des gewöhnlichen P, namentlich in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

In luftdicht verschlossenen Röhren anhaltend auf 360° erhitzt, verdampft er und bildet beim Erkalten schwarze, metallischglänzende Krystalle, deren Dichte = 2.34 ist. (Schwarzer Phosphor.)

Anwendung. Der Phosphor dient zur Vergiftung der Ratten und Mäuse, vorzüglich aber wegen seiner leichten Entzündbarkeit zur Erzeugung der Zündwaaren. Der rothe Phosphor dient zur Fabrikation der schwedischen Zündhölzchen.

Zündhölzchenfabrikation. Die in Rahmen eingeschraubten Hölzchen werden mit dem vorspringenden Ende zuerst in geschmolzenen Schwefel, Stearin oder Paraffin getaucht, dann erst in die Zündmasse. Die Zündmasse, welche das Köpfchen der Zündhölzchen bildet, bereitet man durch Vermischen von Leim oder Gummi mit Phosphor und einem sauerstoffreichen Körper, welche Substanzen man mit heissem Wasser zu einem gleichmässigen syropdicken Brei anrührt. Als sauerstoffreiche Körper verwendet man Mennig mit Salpetersäure, Braunstein, Salpeter, Kaliumchlorat. Nach dem Tunken werden die Hölzer vorsichtig getrocknet. Beim Anstreichen der Hölzchen entzündet sich zunächst der Phosphor und verbrennt durch Aufnahme von O aus dem

ihn umgebenden sauerstoffreichen Körper, und trägt die Verbrennung auf den Schwefel, dieser auf das Hölzchen über.

Die schwedischen Zündhölzchen enthalten im Köpfchen keinen P, sondern Kaliumchlorat, Schwefel und ein Bindemittel, während die Reibfläche mit einem Gemenge von rothem P, Schwefelantimon, Glaspulver und Leim überzogen ist.

Verbindungen. Der P verbindet sich mit H und N nur indirect, mit fast allen anderen Elementen aber direct, häufig unter Feuererscheinung. Man nennt die Phosphorverbindungen meistens Phosphide.

Phosphor und Wasserstoff.

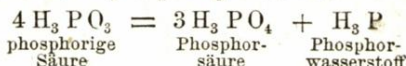
Man kennt dreierlei Verbindungen des P mit H:

$H_3 P$	gasförmiger	Phosphorwasserstoff
$H_4 P_2$	flüssiger	" "
$H_2 P_4$	fester	" "

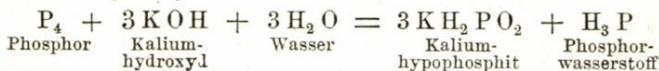
Gasförmiger Phosphorwasserstoff, $H_3 P$.

Dieser kann dargestellt werden:

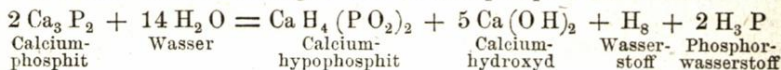
1. Durch Erhitzen von phosphoriger Säure:



2. Durch Erhitzen von P mit einer Lösung von Kalium- oder Natriumhydroxyd:



3. Durch Zusammenbringen von Calciumphosphid mit Wasser:



Das nach den letzteren beiden Methoden dargestellte Phosphorwasserstoffgas enthält stets flüssigen Phosphorwasserstoff beigemengt. Das Phosphorwasserstoffgas ist farblos und besitzt einen widerlichen, knoblauchartigen Geruch. Es ist brennbar und verbrennt mit leuchtender Flamme und unter Bildung von weissen Rauchringen zu $P_2 O_5$ und Wasser. Wenn demselben flüssiger Phosphorwasserstoff beigemengt ist, wie dies bei den obigen Darstellungsarten der Fall ist, so entzündet es sich an der Luft von selbst. Im reinen Zustande ist es nicht selbstentzündlich. Leitet man es durch Alkohol, oder lässt man es einige Zeit am Lichte stehen, oder bringt man es mit Kohle oder Schwefel in Berührung, so verliert es die Selbstentzündlichkeit. Mol.-Gew. = 34, Vol.-Gew. = 17, Dichte = 1.178.

Es reagirt nicht basisch wie NH_3 , jedoch gleicht es diesem insoferne, als es analog dem NH_3 mit HBr und HJ krystallisirbare Verbindungen eingeht, z. B. Jodphosphonium PH_4J , welche den Ammoniumverbindungen entsprechen. Durch Wasser oder Basen werden diese Salze zerlegt.

Experimente. 1. Zur Darstellung von selbstentzündlichem Phosphorwasserstoff füllt man einen Glaskolben auf $\frac{2}{3}$ mit concentrirter Kali- oder Natronlauge, fügt ein Stück P zu und etwas Aether, um durch dessen Verdampfen die atmosphärische Luft zu vertreiben. Man verschliesst hierauf den Kolben mit einem Kork, welcher mit einer Gasentwicklungsröhre versehen ist. Die Röhre mündet mit dem äusseren Ende unter Wasser. Beim Erhitzen des Kolbens entwickelt sich das Gas regelmässig in Blasen, welche, sowie sie an die Luft gelangen, sich entzünden und schöne weisse Dampfinge erzeugen, welche, sich immer mehr erweiternd, in die Luft steigen. Mischt man zur Kalilauge die doppelte Menge Alkohol, so entwickelt sich das nicht selbstentzündliche Phosphorwasserstoffgas; durch N_2O_3 wird es wieder entzündlich.

2. In ein nach unten sich trichterförmig verengendes Glas gibt man Wasser und ein Stück Phosphorcalcium; es entwickelt sich sofort selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas, und zwar durch längere Zeit.

Flüssiger Phosphorwasserstoff, H_4P_2 , ist in dem nach den letzten Methoden dargestellten gasförmigen Phosphorwasserstoff enthalten und scheidet sich daraus beim Durchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre als eine farblose, in Wasser unlösliche Flüssigkeit ab. Er ist selbstentzündlich und eine Spur seines Dampfes reicht hin, auch andere verbrennliche Gase, wie H , H_2 , P etc., selbstentzündlich zu machen.

Festen Phosphorwasserstoff, H_2P_4 , erhält man als gelbes, flockiges Pulver, durch Zersetzung von Phosphorcalcium mit warmer, concentrirter Salzsäure. Entzündet sich erst bei 160° .

Phosphor und Chlor, Brom, Jod.

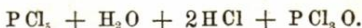
Phosphortrichlorid, PCl_3 , erhält man durch Einwirkung eines langsamen Stromes von Cl auf geschmolzenen P;

Phosphorpentachlorid, PCl_5 , aber durch Einwirkung eines Ueberschusses von Cl auf P oder PCl_3 .

PCl_3 ist eine farblose, rauchende Flüssigkeit, siedet bei 78° , zersetzt sich mit Wasser in HCl und phosphorige Säure: $\text{PCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_3$.

PCl_5 ist eine gelbliche krystallinische Masse von angreifendem Geruche, siedet bei 150° , zersetzt sich in Berührung mit Wasser in HCl und Phosphorsäure: $\text{PCl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = 5\text{HCl} + \text{H}_3\text{PO}_4$.

Es absorbirt aus der Luft Wasser und bildet dann Phosphoroxchlorid, PCl_3O :



Dieses ist eine farblose, stechend riechende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei 110° siedet.

Bromide und Jodide des Phosphors.

Durch Auflösen von P und Br, oder von P und J im Atomverhältniss in Schwefelkohlenstoff erhält man:

PBr_3 Phosphortribromid
 PBr_5 Phosphorpentabromid, dann
 PJ_2 Phosphordijodid,
 PJ_3 Phosphortrijodid.

Sie werden ebenfalls durch Wasser zersetzt. Anwendung der Haloidverbindungen des Phosphors in der organischen Chemie.

Phosphor und Sauerstoff.

Es gibt folgende Anhydride und Säuren des Phosphors:

P_2O_3 oder $\begin{array}{l} O=P > O \\ O=P > O \end{array}$ Phosphorigsäureanhydrid
 oder Phosphortrioxyd,

P_2O_5 " $\begin{array}{l} O=P=O \\ > O \\ O=P=O \end{array}$ Phosphorsäureanhydrid
 oder Phosphorpentoxyd,

H_3PO_2 " $\begin{array}{l} O H \\ O=P < -H \\ < H \end{array}$ unterphosphorige
 Säure,

H_3PO_3 " $\begin{array}{l} O H \\ O=P < -O H \\ < H \end{array}$ phosphorige
 Säure,

H_3PO_4 " $\begin{array}{l} O H \\ O=P < -O H \\ < O H \end{array}$ Phosphor-
 säure,

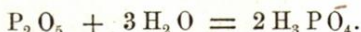
$H_4P_2O_7$ " $\begin{array}{l} O H \\ O=P < -O H \\ < O \\ O=P < -O H \\ < O H \end{array}$ Pyro-
 phos-
 phor-
 säure,

HPO_3 " $\begin{array}{l} O H \\ O=P < \\ < O \end{array}$ Metaphosphorsäure.

Die drei ersten Säuren sind zwar trihydrisch, aber nur die Phosphorsäure ist auch dreibasisch, d. h. es können alle drei H-Atome durch Metalle ausgetauscht werden. Die phosphorige Säure ist zweibasisch und die unterphosphorige Säure einbasisch, denn es kann nur der H des Hydroxyl durch Metalle ausgetauscht werden, nicht aber der H, welcher unmittelbar am P-Atom hängt. Die Atomgruppe PO existirt in allen Säuren für sich und bildet ein dreiwertiges Radical, welches drei Wassermoleküle zu einem Molekül der Säure vereinigt.

Phosphorsäureanhydrid, Phosphorpentoxyd, P_2O_5 , erhält man durch Verbrennen von P in trockener Luft oder in trockenem Sauerstoff.

Es ist eine schneeweisse, flockige Masse, welche rasch Wasserdampf aus der Luft anzieht und zerfliesst, wobei es sich in Phosphorsäure verwandelt. Es löst sich im Wasser mit Zischen, da es sich mit demselben unter bedeutender Temperaturerhöhung verbindet:

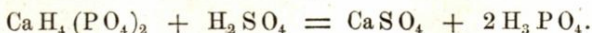


Phosphorsäure, H_3PO_4 oder $\left. \begin{matrix} H_3 \\ PO \end{matrix} \right\} O_3$.

Darstellung. 1. Durch Oxydation des P mit Salpetersäure. P wird in einer Retorte mit Salpetersäure von 1·2 specifischem Gewicht erhitzt, bis er vollständig gelöst ist, und die überschüssige Säure durch Abdampfen verjagt.

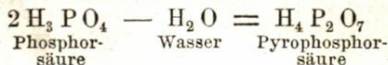


2. Im Grossen stellt man die Phosphorsäure aus Knochenasche dar. Man verwandelt zuerst das Calciumphosphat in saures Calciumphosphat mittelst Schwefelsäure, dampft die Lösung desselben bis zur Syrupdicke ein und erhitzt sie mit Schwefelsäure im Ueberschuss, wobei sich Calciumsulfat niederschlägt.



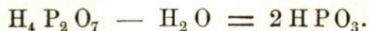
Wird die erhaltene Lösung von Phosphorsäure so weit abgedampft, dass sie eine Temperatur von 150° angenommen hat, so krystallisirt die Säure beim Abkühlen in harten farblosen Prismen heraus. Die Krystalle sind zerfliesslich, lösen sich leicht im Wasser, die Lösung schmeckt angenehm sauer.

Wird die Phosphorsäure auf 215° erhitzt, so entweicht Wasser und es entsteht eine Anhydrosäure, die Pyrophosphorsäure:



Diese Säure ist tetrahydrisch und vierbasisch.

Erhitzt man diese bis zur Rothglut, so verliert sie abermals Wasser und es entsteht eine andere Anhydrosäure, die Metaphosphorsäure oder glasige Phosphorsäure, HPO_3 :



Die Metaphosphorsäure ist monohydrisch und einbasisch. Sie verwandelt sich in wässriger Lösung durch Aufnahme von Wasser in Pyrophosphorsäure, und diese wiederum in Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure dient als Arzneimittel und zur Darstellung vieler Präparate.

Phosphate und phosphorsaure Salze. Die Phosphorsäure bildet drei Reihen von Salzen:

$\overset{M}{M}_3 PO_4$ normales Phosphat.

$\overset{M}{M}_2 H PO_4$ anderthalbfachsaures Phosphat.

$\overset{M}{M} H_2 PO_4$ dreifachsaures Phosphat.

Oder: $\overset{M}{M}_3 (PO_4)_2$, $\overset{M}{M}_2 H_2 (PO_4)_2$, $\overset{M}{M} H_4 (PO_4)_2$
bei zweiwerthigen Metallen.

Die normalen und anderthalbfachsauren Phosphate der Alkalimetalle sind im Wasser löslich, alle anderen unlöslich. Die dreifachsauren Phosphate sind alle löslich.

Die Phosphate spielen im Pflanzen- und Thierleben eine wichtige Rolle. Die meisten Pflanzen bedürfen zu ihrer Nahrung des Phosphors, namentlich zur Samenbildung, wie die Getreidearten. Der im Boden überall vorhandene phosphorsaure Kalk wird von kohlenensäurehaltigem Regenwasser gelöst und von den Pflanzen durch die Wurzeln aufgenommen. Der in den Samen sich ansammelnde Phosphor gelangt von da in den Thierkörper, wo er zur Bildung wichtiger Organe verwendet wird. Aus dem Thierkörper scheidet er wieder in Form von Phosphaten in den Excrementen und im Harne aus, und wird so wieder der Erde zurückgegeben, um den Kreislauf von Neuem zu beginnen.

Reactionen. Phosphorsäure und die löslichen Phosphate geben mit löslichen Bariumsalzen einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Mit Silbernitrat geben sie einen gelben Niederschlag (die Pyrophosphate und Metaphosphate einen weissen). Versetzt man die Lösung eines Phosphates mit einer Lösung Magnesiumsulfat, Ammoniak und Salmiak, so erhält man einen charakteristischen, krystallinischen Niederschlag: $Mg_2 NH_4 PO_4 + 6 aq$, welcher zur quantitativen Bestimmung der Phosphorsäure benützt wird. Das empfindlichste Reagens auf Phosphorsäure aber ist das molybdänsaure Ammoniak. Man setzt zur Lösung des Phosphates eine salpetersaure Lösung von Ammoniummolybdat und erwärmt gelinde, es scheidet sich ein intensiver gelber Niederschlag aus.

Phosphorigsäureanhydrid, Phosphortrioxyd, $P_2 O_3$ entsteht bei der langsamen Verbrennung des P in trockener atmosphärischer Luft. Zur Darstellung leitet man einen langsamen Strom von trockener Luft über überschüssigen, erwärmten Phosphor. Es ist ein weisses voluminöses Pulver, von Knoblauchgeruch. Verbindet sich rasch mit Wasser zu: **Phosphoriger Säure, $H_3 P O_3$** , welche man jedoch am leichtesten aus $P Cl_3$ darstellt, durch Zersetzung desselben mit Wasser. Krystallisirt in der Kälte, zerfließt aber schnell zu einer syrnpdicken Lösung. Ist ein starkes Reductionsmittel.

Die Hypophosphite entstehen beim Kochen der Hydroxyde von K, Na, Ca, Ba mit Wasser. Aus diesen stellt man die unterphosphorige Säure durch Zersetzung mit Schwefelsäure dar.

Recapitulation.

Die Elemente der Stickstoffgruppe: Stickstoff, Phosphor, sowie einige Metalle: Arsen, Antimon und Wismuth bilden eine natürliche Familie. Sie treten sowohl drei- als fünfwerthig auf. Sie verbinden sich mit 3 Atomen H, mit 3 und 5 Atomen Cl. Grosse Analogien zeigen sie auch in ihren Sauerstoffverbindungen. Analoge Verbindungen des N und P sind:

H₃N Ammoniak, H₃P Phosphorwasserstoff,
 Cl₃N Chlorstickstoff, Cl₃P Phosphortrichlorid,
 NH₄Cl Chlorammonium, PH₄J Jodphosphonium,
 N₂O₃ Stickstofftrioxyd, P₂O₃ Jodphosphortrioxyd,
 N₂O₅ Stickstoffpentoxyd, P₂O₅ Phosphorpentoxyd,
 HNO₃ Salpetersäure, HPO₃ Metaphosphorsäure.

5. Bor. B.

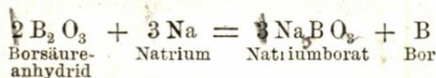
(Dreiwertig.)

At.-G. = 11; Dichte = 2.68.

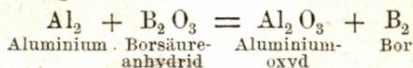
Wurde 1807 von Gay-Lussac und Thénard, und gleichzeitig von Davy entdeckt. Deville und Wöhler stellten 1857 zuerst das krystallisirte Bor dar.

Vorkommen. Das Bor kommt in der Natur selten und nur in Verbindungen vor; als Borsäure im Sassolin, als Natriumborat im Tinkal und Borax, als Magnesiumborat im Boracit.

Darstellung. 1. Wird Borsäureanhydrid durch Natrium in der Glühhitze zersetzt und die Masse mit Wasser und etwas HCl ausgezogen, so erhält man das Bor als ein amorphes, grünlich braunes Pulver.



2. Setzt man Borsäureanhydrid mit überschüssigem Aluminium der stärksten Weissgluth aus, so bildet sich Aluminiumoxyd und Bor.



Das reducirte Bor löst sich in dem überschüssigen Aluminium auf und scheidet sich aus demselben beim langsamen Erkalten in Krystallen aus, welche man von dem Aluminium durch Kochen mit Kalilauge und Salzsäure trennt.

Eigenschaften. Das Bor ist unschmelzbar. Man kennt es in zwei allotropischen Zuständen, als amorphes und als krystalli-

sirtes oder diamantartiges Bor. Das amorphe Bor verbrennt, an der Luft erhitzt, mit grossem Glanze; das krystallisirte widersteht auch beim stärksten Erhitzen der Oxydation. Das amorphe Bor wird von Schwefelsäure und Salpetersäure angegriffen, das krystallisirte nicht. Das krystallisirte Bor ist durchsichtig und bildet quadratische Oktaëder oder Prismen, ist gelblich oder braun, oft auch farblos, und kommt an Glanz, Härte und Lichtbrechungsvermögen dem Diamante gleich, man nennt es daher Diamantbor. Seine Dichte = 2.68.

Verbindungen. Das Bor verbindet sich direct mit Cl, Br, O, S und N, indirect auch mit Fl.

Die wichtigsten Verbindungen des Bors sind die mit Sauerstoff.

Borsäureanhydrid, Bortrioxyd, B_2O_3 .

Wird Borsäure bis über die Rothgluth erhitzt, so gibt sie Wasser ab und schmilzt zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, welche beim Erkalten eine glasartige Masse gibt.



Es verflüchtigt sich in der Weissglühhitze, an der Luft nimmt es Wasser auf, zerfällt zu einem weissen Pulver und verwandelt sich wieder in Borsäure.

Borsäure, $H_3 B O_3$ oder $\left. \begin{matrix} H_3 \\ B \end{matrix} \right\} O_3$.

Die Borsäure kommt im freien Zustande und in Verbindungen in der Natur vor. In gewissen Gegenden Italiens, namentlich in den sog. Maremmen von Toscana, entströmt die Borsäure mit heissen Wasserdämpfen (Fumarolen), gleichzeitig mit Schwefelwasserstoff und Ammoniak, aus Spalten der Erde. Ueber den Mündungen dieser Spalten (Suffioni genannt) werden zur Gewinnung der Borsäure gemauerte Bassins (Laguni) errichtet, die mit Wasser gefüllt sind. Die Borsäure wird vom Wasser aufgenommen, und diese wässerige Lösung wird dadurch mehr und mehr concentrirt, dass man sie von einer Lagune in die andere abfliessen lässt und schliesslich eindampft.

Fig. 13 zeigt eine Anlage für Borsäuregewinnung. A, B, C sind die gemauerten Lagunen, durch welche die heissen Dämpfe der Suffioni streichen. Die wässerige Lösung fliesst durch die Röhren m n in die unteren Bassins, von da in Klärbassins und endlich in die Abdampfpanne.

Zur Gewinnung der Borsäure im Kleinen setzt man zu einer heissgesättigten Lösung concentrirte Salzsäure bis zur sauren Reaction. Beim Erkalten scheidet sich die Borsäure in Krystallen aus, die man durch Umkrystallisiren in heissem Wasser reinigt.

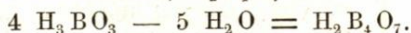
Die Borsäure bildet farblose, glänzende schuppige Krystalle, die sich fettig anfühlen. Sie löst sich schwer in kaltem Wasser, leichter

in heissem. Die Lösung röthet Lackmuspapier und färbt Curcumapapier braun. Sie ist auch in Alkohol löslich, die Lösung brennt mit schöner spargelgrüner Flamme. Die Borsäure verflüchtigt sich mit den Alkohol- und auch mit den Wasserdämpfen beim Kochen ihrer Lösungen.

Beim Erhitzen auf 100° verliert sie ein Molekül Wasser und verwandelt sich in eine monohydrische Säure, die Metaborsäure, H_3BO_2 .



Wird sie bis zur Rothgluth erhitzt, so treten aus 4 Molekülen Borsäure 5 Moleküle Wasser aus und es entsteht eine zweite Anhydrosäure, die Ditetraborsäure, $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$:



Die Borsäure ist bei gewöhnlicher Temperatur eine schwache Säure, treibt aber bei der Glühhitze, wegen der Feuerbeständigkeit ihres Anhydrids, selbst starke Säuren aus ihren Verbindungen aus.

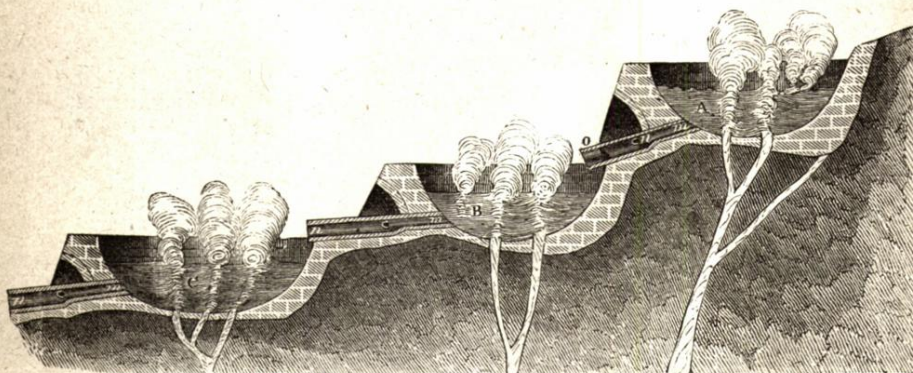


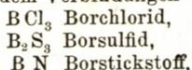
Fig. 13.

Borate oder borsäure Salze. Die meisten Borate entsprechen der Anhydrosäure: $\text{H}_2\text{B}_4\text{O}_7$, wie der Borax: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, das wichtigste Salz der Borsäure.

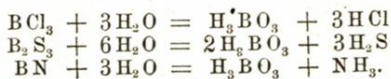
Ausser den Boraten der Alkalimetalle sind die Borate im Wasser unlöslich, aber in Säuren löslich. Sie sind leicht schmelzbar und befördern das Schmelzen anderer Körper, die mit ihnen gemengt werden. Daher benützt man sie häufig als Flussmittel.

Reactionen. Borsäure und die löslichen Borate geben mit Bariumsalzlösungen einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Mit Silbernitrat ebenfalls einen weissen. Ein Borat, mit Schwefelsäure und Alkohol gemischt, brennt angezündet mit spargelgrüner Flamme. Ein Streifen Curcumapapier in eine mit Salzsäure versetzte Boratlösung getaucht, färbt sich braun, wenn auch nur Spuren von Borsäure vorhanden sind.

Man kennt noch ausserdem Verbindungen des Bors mit Cl, S und N:



welche meist durch directe Vereinigung der Elemente erhalten werden. Sie zersetzen sich alle mit Wasser in Borsäure und die entsprechende Wasserstoffverbindung.



Da die in den Maremmen zu Tage tretenden Dämpfe neben Borsäure auch NH_3 und H_2S enthalten, so schliesst man, dass im Innern der Erde Borsulfid und Borstickstoff enthalten sind, welche durch die Wasserdämpfe zersetzt werden.

Das Bor bildet für sich eine eigene Gruppe, da es, obschon dreiwertig, doch nie wie N und P als fünfwerthiges Element auftritt. Auch ist keine Wasserstoffverbindung des Bors bekannt.

6. Kohlenstoffgruppe.

Vierwerthige Metalloide.

Kohlenstoff. Carbonium. C.

Atom.-Gew. = 12; Dichte 1.6—3.5.

Lavoisier erkannte 1773, dass der Diamant zu Kohlensäure verbrennt.

Vorkommen. Der Kohlenstoff ist eines der verbreitetsten und in grösster Menge vorkommenden Elemente, sowohl im freien Zustande, und in zahlreichen Verbindungen. Im freien Zustande findet er sich als Diamant und Graphit; künstlich dargestellt bildet er die amorphe Kohle. In Verbindungen treffen wir ihn als Kohlensäure in der Luft, als Kohlensäure-Salze oder Carbonate im Calcium- und Magnesiumcarbonat, Kalkstein und Dolomit, in mächtigen Felsenmassen; als Kohlenwasserstoffe in gasförmiger, flüssiger und fester Form, im Sumpfgas, Steinöl und Erdharz; endlich in allen organischen Gebilden und deren fossilen Ueberresten, den Stein- und Braunkohlen.

Eigenschaften. Der Kohlenstoff ist geruch- und geschmacklos, bei der höchsten Temperatur unschmelzbar und unvergasbar. Er ist in allen Lösungsmitteln, geschmolzenes Eisen ausgenommen, unlöslich. Beim Erhitzen an der Luft oder in Sauerstoff verbrennt er zu Kohlensäure.

Man kennt drei allotropic Modificationen des Kohlenstoffs: Diamant, Graphit, amorpher Kohlenstoff.

1. Diamant. Der Diamant findet sich relativ selten und zwar im aufgeschwemmten Schuttlande von Brasilien, Ostindien, Borneo, Capland und am Ural. Er bildet Krystalle des tesseralen Systems

(Triakisoktaëder, Hexakisoktaëder) häufig mit undeutlichen, rauhen und gekrümmten Flächen, spaltbar nach den Flächen des Oktaëders. Er ist vollkommen reiner C, verbrennt erst bei der grössten Weissglühhitze im Sauerstoffgase zu Kohlensäure. Seine Dichte = 3.5. Er ist neben krystallisirtem Bor der härteste Körper, namentlich besitzt er an den natürlichen Kanten und Ecken die grösste Härte. Er ist durchsichtig, farblos oder verschieden gefärbt, gelblich, braun, schwarz (Carbonadi), selten blau, grün oder rosenroth. Er besitzt das grösste Lichtbrechungsvermögen, woher das lebhaftes Farbenspiel und der starke Glanz (das Feuer) rührt. Diese kommen erst durch das Schleifen zur vollen Geltung. Man schleift ihn mit seinem eigenen Pulver (Diamantbrod) und gibt ihm am häufigsten die Brillantform. Er ist ein Nichtleiter der Electricität, wird aber beim Reiben elektrisch. Bei Luftabschluss einer sehr hohen Temperatur ausgesetzt, verwandelt er sich in eine graphitähnliche Masse. Man nimmt daher an, dass der Diamant nicht bei hoher Temperatur entstanden ist. Die Entstehung des Diamanten ist noch nicht aufgeklärt, ebensowenig als man künstliche Diamanten zu erzeugen im Stande ist. Der Diamant wird als werthvoller Edelstein, zum Schneiden des Glases und zum Bohren und Schleifen anderer Edelsteine verwendet.

Der Preis des Diamanten wird nach Karaten bestimmt. (1 Karat = 203 Mgrm.) Der Preis wächst im quadratischen Verhältniss der Anzahl der Karate, d. h. es wird die Anzahl der Karate eines Diamants mit sich selbst multiplicirt und das Product mit dem Preis eines Karats.

2. Der Graphit (Reissblei) kommt in den ältesten Gebirgen vor, in Böhmen, bei Passau, in England (Borowdale), auf Ceylon und in Sibirien (Graphit Alibert). Er bildet sich beim Schmelzen des Eisens, in welchem sich C auflöst, der beim Erstarren als Graphit sich ausscheidet (Hochofengraphit). Er ist eine weiche, schwarzgraue, stark abfärbende, metallisch glänzende, fettig anzufühlende Masse, die aus kleinen Krystallblättchen des hexagonalen Systems bestehen. Der Kohlenstoff ist also dimorph. Seine Dichte = 1.8—2.2. Er ist ein schlechter Wärme-, aber guter Electricitätsleiter. Wegen seiner Eigenschaft abzufärben, dient er zur Anfertigung der Bleistifte, wegen seiner Unschmelzbarkeit wird er zur Erzeugung feuerfester Schmelztiegel (Passauer- oder Graphittiegel) verwendet; ausserdem als Schmiermittel, um bei Maschinen die Reibung zu vermindern; dann als Anstrich für Eisen, um dasselbe vor Rost zu schützen (Ofenschwärze) und in der Galvanoplastik, um nicht leitende Gegenstände mit einer leitenden Oberfläche zu versehen.

3. Amorpher Kohlenstoff, Kohle. Dieser entsteht durch die Zersetzung organischer Substanzen und findet sich schon in der Natur als Stein- und Braunkohle vor.

Künstlich erhält man amorphen Kohlenstoff, wenn man organische Substanzen bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt oder bei Luftabschluss

erhitzt, wobei die mit Kohlenstoff verbundenen Elemente in den mannigfachsten Verbindungen entweichen, während Kohlenstoff, mit den Mineralbestandtheilen gemengt, zurückbleibt.

Man nennt diesen Vorgang die Verkohlung, oder wenn man dabei die flüchtigen Zesetzungsproducte in eigenen Apparaten theilweise verdichtet, trockene Destillation.

Je nach dem Materiale, welches zur Herstellung der Kohle verwendet wurde, unterscheidet man:

Holzkohle. Diese wird durch Verkohlung des Holzes in Haufen, sogenannten Kohlenmeilern, erzeugt. Das Holz wird zu einem halbkugelförmigen Haufen aufgeschichtet, in dessen Mitte ein vertikaler Schacht ausgespart wird. Nachdem der Haufen mit Rasen und Erde bedeckt ist, wird Feuer in den Canal gegeben, welches sich gleichmässig nach allen Seiten verbreitet, und das Holz verkohlt. Die Holzkohle besitzt noch die Holzstructur und ist ausserordentlich porös.

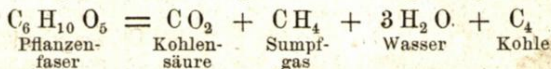
Thierkohle. (Knochenkohle, Beinschwarz, Spodium.) Die Thierkohle wird durch Glühen von thierischen Substanzen, namentlich Knochen, in verschlossenen Gefässen dargestellt. Die noch beigemengten mineralischen Bestandtheile können durch Säuren entfernt werden. Sie ist poröser als Holzkohle.

Russ, Kienruss, Lampenruss. Beim Verbrennen von kohlenstoffreichen und sauerstoffarmen organischen Substanzen (Kienholz, Theer, Harz) bei gehindertem Luftzutritt scheidet sich der Kohlenstoff, in fein vertheiltem Zustande, als schwarzer Rauch aus, der in langen Canälen aufgefangen wird. Dies gibt den Kienruss, der als schwarze Anstreicherfarbe verwendet wird. Durch unvollständige Verbrennung von Oel erhält man Lampenruss, welcher zur Druckerschwärze verwendet wird; aus dem Russ des Sesamöles verfertigt man in China die chinesische Tusche.

Gaskohle. Entsteht bei der Gasfabrikation durch Zersetzung der kohlenstoffhaltigen Gase, und setzt sich in der inneren Wandung der Gasretorten als dicke Kruste an. Sie ist sehr hart und kleinporig.

Coaks nennt man die Kohlen, welche beim Verkohlen der Steinkohlen erhalten werden. Sie sind blasig, porös und schwer verbrennlich, liefern aber einen grossen Hitzegrad.

Der in der Natur vorkommende amorphe Kohlenstoff ist in Folge eines Zersetzungsprocesses von Pflanzen bei Luftabschluss entstanden. Holz, Torf erleidet unter Wasser oder von Erde bedeckt, eine ähnliche Veränderung wie bei der Verkohlung, der H und der O entweicht als Wasser, Sumpfgas und CO_2 , während C zurückbleibt. Der Process kann ungefähr durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Man unterscheidet Braunkohle mit 60—75⁰/₀, Steinkohle mit 75—90⁰/₀ und Anthracit mit 95⁰/₀ Kohlenstoff. Braunkohle ist das jüngste, Anthracit das älteste Zersetzungsproduct.

Experimente. 1. In einen unter Quecksilber abgesperrten Cylinder, mit NH_3 gefüllt, bringt man ein Stückchen ausgeglühter Holzkohle; das Quecksilber steigt in die Höhe, das NH_3 wird von der Kohle absorbiert.

2. Etwas Kölnerwasser wird mit Kohlenpulver einige Zeit geschüttelt, dann durch Kohlenpulver filtrirt; es verliert seinen Geruch.

3. Kaffeeaufguss wird mit überschüssiger Knochenkohle einige Zeit geschüttelt, dann filtrirt; die durchlaufende Flüssigkeit ist farblos und hat keinen bitteren Geschmack mehr.

Jeder amorphe Kohlenstoff ist schwarz und undurchsichtig, (Dichte 1.2—2,) meist schlechter Wärme- und Elektrizitätsleiter; nur die Gas- kohle ist ein guter Leiter der Elektrizität.

Holzkohle und Thierkohle sind in Folge ihrer Porosität im Stande eine grosse Menge Gase zu absorbiren. 1 Vol. Holzkohle kann 90 Vol. NH_3 absorbiren. Die Holzkohle absorbiert ferner Riechstoffe, besonders ätherische Oele, Uebelgerüche, daher man sie zum Entfuseln des Branntweins, um fauliges Wasser wieder trinkbar zu machen, benützt. Die Thierkohle hat wieder die Eigenschaft, Farbstoffe, Bitterstoffe und Metall- oxyde aus ihren Lösungen aufzunehmen, daher man sie zum Entfärben des Zuckersyrups und anderer Flüssigkeiten verwendet. Die Kohlen verhindern ferner auch die Fäulniss, daher sie als Desinfectionsmittel benützt werden. Fleisch, offene Wunden, werden im Sommer mit Kohlenpulver bestreut, um den Fäulnissprocess zu verhindern, Wasser wird auf Schiffen in inwendig verkohlten Fässern aufbewahrt, Holz- pfähle werden äusserlich verkohlt, wenn man sie in die Erde eingräbt, Kohlenpulver wird als Zahnpulver benützt.

Die Holz-, Braun- und Steinkohlen sowie Coaks sind ferner wichtige Brennmaterialien und allgemeinste Reductionsmittel bei der Gewinnung der Metalle.

Verbindungen. Die Kohlenstoffverbindungen sind so zahlreich, dass ihrer speciellen Betrachtung der zweite Theil der Chemie gewidmet ist, die organische Chemie. Er vereinigt sich mit H, O und S directe, mit Cl und Br dagegen nur im Status nascendi, mit den meisten Metallen gar nicht. In der unorganischen Chemie werden nur die einfachsten Wasserstoff-, Sauerstoff- und Schwefelverbindungen betrachtet.

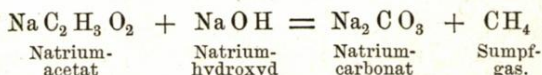
Kohlenstoff und Wasserstoff.

Sumpfgas, Grubengas, leichter Kohlenwasserstoff. CH_4 .

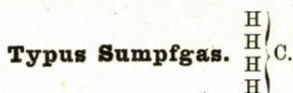
Dieses bildet sich bei der trockenen Destillation und der Fäulniss organischer Substanzen. Daher ist es ein Gemengtheil der Gase, welche bei der trockenen Destillation von Holz- und Steinkohlen ent-

stehen, so wie es sich in Sümpfen und Steinkohlenlagern entwickelt. In den Steinkohlengruben sammelt es sich in Spalten und dringt oft aus denselben heraus.

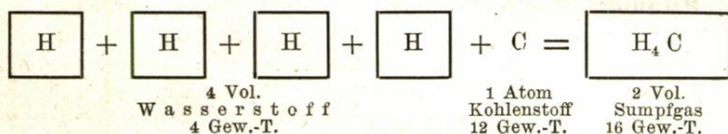
Darstellung. Man stellt das Sumpfgas am besten durch Erhitzen von 10 Theilen entwässertem Natriumacetat mit 30—40 Theilen Natronkalk in einer eisernen Retorte dar.



Eigenschaften. Es ist ein farb- und geruchloses Gas, Vol.-Gew. = 8, Dichte = 0.56. Es unterhält das Brennen nicht, brennt selbst mit schwachleuchtender Flamme. Mit 2 Vol. O, oder 10 Vol. Luft gemischt, bildet es ein heftig explodirendes Gemenge, welches sich in Steinkohlengruben häufig am offenen Lichte der Bergarbeiter entzündet und die grässlichsten Unglücksfälle veranlasst. Als Schutz dagegen dient die Davy'sche Sicherheitslampe. Man nennt ein solches explodirendes Gemenge feurigen Schwaden oder schlagende Wetter. Mit Luft gemischt kann es ohne Nachtheil eingeathmet werden. In der Weissglühhitze wird es in C und H zersetzt.



Das Sumpfgas gibt uns den vierten Typus chemischer Verbindungen. Der C ist im Stande 4 Atome H zu binden, ebenso 4 Atome Cl, oder 2 Atome vom zweiwerthigen O, er ist somit ein vierwerthiges Element. Wird CH_4 durch den Funkenstrom einer Inductionsmaschine zerlegt, so wird C als schwarzer Körper ausgeschieden und das ursprüngliche Gasvolumen verdoppelt sich. Es enthalten somit 2 Vol. Sumpfgas 4 Vol. H. Das Vol.-Gew. des Sumpfgases ist = 8, somit wiegen zwei Vol. = 16. Die vier Vol. H aber wiegen = 4, somit sind vier Gewichtstheile H mit zwölf Gewichtstheilen C verbunden, zu 16 Gew.-Theilen Sumpfgas. Die Bildung von Sumpfgas kann somit graphisch veranschaulicht werden:

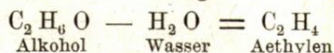


Das Sumpfgas ist die Grundform für die Verbindungen der vierwerthigen Elemente.

Aethylen, ölbildendes Gas, schwerer Kohlenwasserstoff. C₂H₄.

Dieses bildet sich bei der trockenen Destillation organischer Substanzen, ist ein wichtiger Bestandtheil des Leuchtgases und der Flamme aller Leuchtmaterialien.

Darstellung. Das Aethylen stellt man durch Erhitzen eines Gemenges von einem Theile Alkohol und vier Theilene concentrirter Schwefelsäure in einem Kolben dar; dem Alkohol werden durch die Schwefelsäure die Elemente des Wassers entzogen und es entweicht Aethylen:



Dabei bildet sich noch immer etwas Aether, Kohlensäure, Schwefeldioxyd, welches dadurch entfernt wird, dass man das Gas durch Kalkmilch oder Natronlauge leitet.

Eigenschaften. Farbloses Gas von schwachem Geruche, Vol.-Gew. = 14, Dichte = 0.97. Wird bei — 110 zu einer farblosen Flüssigkeit verdichtet. Von Alkohol, Kochsalzlösung, besonders aber von concentrirter Schwefelsäure wird es reichlich absorbirt. Es verbrennt mit helleuchtender Flamme und bildet mit drei Vol. O, oder 15 Vol. Luft gemengt ein beim Entzünden heftig explodirendes Gemenge. Es ist nicht athembar und wirkt eingeathmet schädlich.

In der Rothglühhitze zerfällt es in C und CH₄, in der Weissglühhitze in C und H. (Bildung der Gaskohle.) Mit Cl vereinigt es sich direct zu Aethylenchlorid, C₂H₄Cl₂, einer gelben öartigen Flüssigkeit, von aromatischem Geruch, woher es seinen Namen ölbildendes Gas erhalten hat.

Kohlenstoff und Sauerstoff.

Der Kohlenstoff verbindet sich in zweierlei Verhältnissen mit Sauerstoff, und zwar zu:

CO₂ Kohlensäure.

CO Kohlenoxyd.

Kohlensäure (Anhydrid), Kohlendioxyd. CO₂.

Mol.-Gew. = 44; Vol.-Gew. = 22,

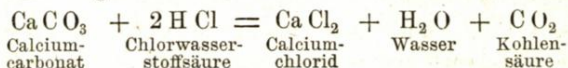
Dichte = 1.52.

Bildung. Die Kohlensäure entsteht beim Verbrennen von Kohlenstoff und kohlenstoffhaltigen Substanzen (allen gewöhnlichen Heiz- und Leuchtmaterialien), beim Athmungs- und Verwesungsprocess, bei der Gährung und Fäulniss organischer Substanzen.

Vorkommen. Die Kohlensäure ist im freien Zustande stets in der atmosphärischen Luft, im Quell- und Brunnenwasser vorhanden. Sie findet sich ferner gebunden in ungeheurer Menge in den kohlen-

sauren Salzen oder Carbonaten. Ausserdem strömt Kohlensäure in grossen Mengen aus dem Erdinnern, namentlich in vulkanischen Gegenden (sog. Mofetten), wie in der Hundsgrotte bei Neapel, im Todesthal auf Java, in der Dunsthöhle bei Pyrmont, im Brohlthale in der Rheinprovinz und an anderen Orten.

Darstellung. Zur Darstellung der Kohlensäure zersetzt man Calciumcarbonat (Marmor, Kreide) in einer Gasentwicklungsflasche mit Salzsäure, und fängt das entweichende Gas unter Wasser auf:



Experimente. 1. In einen mit CO_2 gefüllten Cylinder taucht man ein brennendes Kerzchen; dasselbe erlischt.

2. Einen mit CO_2 gefüllten Cylinder setzt man umgekehrt auf einen gleichgrossen mit Luft gefüllten; die CO_2 sinkt in den unteren, die Luft strömt in den oberen (durch brennende Kerzchen zu erweisen).

3. In ein grosses cylinderförmiges Gefäss hängt man mittelst Drähten brennende Wachskerzchen in verschiedenen Höhen auf und leitet auf den Boden einen kräftigen Strom Kohlensäure; diese füllt das Gefäss von unten nach oben allmählig an und die Kerzchen erlöschen nach der Reihe von unten nach oben.

4. Aus einem Cylinder wird CO_2 über ein brennendes Wachskerzchen gegossen; dasselbe erlischt, als ob man es mit Wasser übergossen hätte.

5. Leitet man CO_2 durch blaue Lackmustinctur, so wird diese weinroth gefärbt.

6. In eine Eprouvette gebe man etwas klares Kalkwasser und leite CO_2 durch; das Kalkwasser wird getrübt und es entsteht ein Niederschlag von CaCO_3 . Bei längerem Durchleiten verschwindet der Niederschlag wieder, indem sich saures Calciumcarbonat bildet, und die Lösung wird klar. Wird hierauf diese klare Lösung gekocht, so entweicht CO_2 und es entsteht wieder CaCO_3 als Niederschlag.

7. Ausgeathmete Luft bläst man durch Kalkwasser; dieses wird getrübt, weil CO_2 ausgeathmet wird.

8. Eine unter Wasser fast ganz mit CO_2 gefüllte Eprouvette taucht man mit dem offenen Ende unter Quecksilber und bringt ein Stückchen Aetzkali in dieselbe. Dieses löst sich in dem noch zurückgebliebenen Wasser und die CO_2 wird von der Kalilösung absorbiert, welche in der Röhre emporstiegt. Spritzt man hierauf concentrirte Salzsäure in die Röhre, so wird die CO_2 wieder frei und nimmt den gleichen Raum ein, wie früher.

9. Ueber ein, in einer Kugelhöhle befindliches und mit einer Flamme erwärmtes Stückchen Kalium wird ein Strom trockener CO_2 geleitet; das Kalium verbrennt mit purpurrothem Lichte zu Kaliumcarbonat unter Ausscheidung von Kohlenstoff.

Eigenschaften. Die Kohlensäure ist ein farbloses Gas von säuerlichem prickelndem Geschmack und stechendem Geruch, es ist 22mal schwerer als H und 1.52mal schwerer als Luft. Durch eine Compressionspumpe (Natterer's Apparatus) auf $\frac{1}{36}$ ihres Volums bei 0° zusammengedrückt, wird sie flüssig und ist in diesem Zustande leichter als Wasser. Strömt solche flüssige Kohlensäure in die Luft

aus, so wird sie wieder gasförmig, ein anderer Theil in Folge der Wärmebindung fest. Sie bildet dann einen weissen, schneeähnlichen Körper, der langsamer verdampft und mit Aether gemischt die kräftigste Kältemischung darstellt. Mit Hilfe der beim Verdampfen von flüssiger Kohlensäure und flüssigem Schwefeldioxyd erzeugten Kälte wurden Ende 1877 die bis dahin als permanente Gase geltenden Elemente: Sauerstoff, Wasserstoff und Stickstoff, unter gleichzeitiger Anwendung eines sehr hohen Druckes, von Pictet und Cailletet zu Flüssigkeiten verdichtet.

Wenn 1 Vol. O durch Verbrennung von eingeschlossenem Kohlenstoff sich in CO_2 verwandelt, so bleibt der Raum unverändert. 2 Vol. Kohlensäure enthalten mithin 2 Vol. Sauerstoff.

Kohlensäure ist nicht brennbar, unterhält das Brennen und Athmen nicht. Menschen und Thiere ersticken sehr schnell in der Luft, welche nur wenige Procente CO_2 enthält. Da sie anderthalbmal schwerer als die Luft ist, so sammelt sie sich in solchen Räumen, wo sie in grösserer Menge ausströmt oder entsteht, am Boden an, wie in der Hundsgrotte bei Neapel, im Todesthal auf Java, ferner in Brunnen, Gährkellern, Cloaken etc. und wird hier beim Betreten solcher Räume Menschen und Thieren gefährlich. Man sucht sie durch Luftzug, oder in Kalkmilch getauchte Strohbindel zu entfernen.

Die Kohlensäure wird vom Wasser absorbiert, und zwar nimmt 1 Vol. Wasser bei gewöhnlichem Luftdruck 1 Vol. CO_2 auf, bei 2-, 3-, . . . n-fachem Drucke das 2-, 3-, . . . n-fache. Beim Aufhören des Druckes verliert das Wasser wieder den Ueberschuss an CO_2 unter Aufschäumen (Moussiren). Solche unter stärkerem Druck entstandene Auflösungen von Kohlensäure sind die natürlichen Säuerlinge und die künstlichen Sodawässer, sowie die moussirenden Getränke, Bier, Champagner. Sodawasser im Kleinen erzeugt man im sogenannten Liebig'schen Gaskrug, im Grossen in eigens construirten Apparaten.

Während CO_2 eingeathmet schädlich wirkt, hat sie in Form von kohlensäurehaltigen Lösungen, in den Magen gebracht, eine angenehme erfrischende Wirkung.

Die Kohlensäure spielt in der Natur als allgemeine Pflanzennahrung eine wichtige Rolle. Die Pflanzen nehmen die Kohlensäure auf, zersetzen sie unter Einfluss der Sonnenwärme in O, der in die Luft zurückkehrt, und in C, der sich in der Pflanze mit den Elementen des Wassers verbindet und die Hauptmasse der Pflanzen bildet. Bei der Verbrennung des C zu CO_2 wird Wärme frei, die gleiche Menge Wärme ist aber auch wieder nothwendig, um die CO_2 zu zersetzen. Diese Wärme wird nun von der Sonne geliefert und bleibt in den Pflanzen so lange gebunden, bis sie durch Verbrennen derselben wieder frei wird. Durch Verbrennen des Holzes, der Steinkohlen etc.

entbinden wir daher die in ihnen seit langer Zeit aufgespeicherte Sonnenwärme und benützen dieselbe zum Heizen und Kochen.

Verwendung. Die Kohlensäure wird verwendet zur Erzeugung künstlicher Sauerlinge, in der Fabrikation von Soda und doppelt-kohlensaurem Natron und von Bleiweiss.

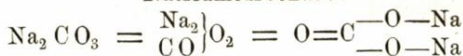
Carbonate oder kohlensäure Salze. Die eigentliche Kohlensäure H_2CO_3 ist nicht bekannt, wohl aber ihre Salze. Das was man gewöhnlich Kohlensäure nennt, ist nur das Anhydrid.

Man kennt, da sie eine dihydrische Säure ist, zweierlei Salze:

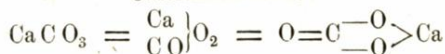
M_2CO_3 oder $\overset{M}{M}CO_3$ normale Carbonate,

$MHCO_3$ oder $\overset{M}{M}H_2(CO_3)_2$ saure Carbonate (Bicarbonat). Z. B.:

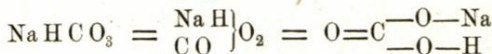
Natriumcarbonat:



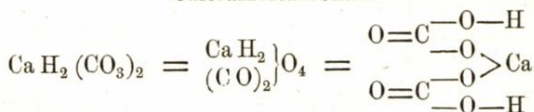
Calciumcarbonat:



Natriumbicarbonat:



Calciumbicarbonat:



Man sieht, dass die Atomgruppe CO als zweiwerthiges Radical fungirt, sowie die Atomgruppe CO_3 als der Säurerest in allen kohlensauen Salzen unverändert bleibt.

Die Kohlensäure verbindet sich mit den trockenen Metalloxyden nicht; sie verbindet sich mit denselben nur bei Gegenwart von Wasser oder mit ihren Hydroxyden, und bildet die Carbonate.

Die Carbonate der Alkalimetalle und die sauren Carbonate der Metalle der Calcium-Magnesium-Gruppe sind im Wasser löslich, alle anderen Carbonate unlöslich. Die Alkalicarbonate reagiren basisch. Alle Carbonate mit Ausnahme der Alkalicarbonate entlassen in der Glühhitze Kohlensäure unter Zurücklassung von Oxyden.

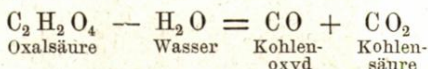
Reactionen. Freie Kohlensäure trübt Kalk- und Barytwasser. Die löslichen Carbonate geben mit Bariumsalzen einen weissen, in verdünnter Salpetersäure löslichen Niederschlag. Alle Carbonate entwickeln, mit Säuren übergossen, Kohlensäure unter Aufbrausen.

Kohlenoxyd, CO.

Mol.-Gew. = 28; Vol. = 14;
Dichte = 0.97.

Bildung. Kohlenoxyd bildet sich überall, wo Kohlenstoff bei ungenügendem Luftzutritt verbrennt oder CO_2 über glühende Kohlen streicht; auch bei der Reduction der Metalloxyde mit Kohle bildet sich Kohlenoxyd.

Darstellung. Es wird erhalten, wenn man Oxalsäure mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Die Schwefelsäure entzieht der Oxalsäure die Elemente von Wasser, wodurch dieselbe in Kohlenoxyd und Kohlensäure zerfällt:



Das entweichende Gas leitet man zur Entfernung der CO_2 durch eine Waschflasche, worin sich Natronlauge befindet.

Auch stellt man CO dar, indem man über glühende Kohlen, in einer eisernen Röhre, Kohlensäure leitet: $\text{CO}_2 + \text{C} = 2 \text{CO}$.

Eigenschaften. Farb- und geruchloses Gas, Dichte = 0.97. Verbrennt mit blauer Flamme zu CO_2 , wobei 1 Vol. CO $\frac{1}{2}$ Vol. O verbraucht und 1 Vol. CO_2 bildet. Es ist athembar, wirkt beim Einathmen positiv giftig. In geringen Mengen eingeathmet, verursacht es einen dumpfen Kopfschmerz, der bei Einathmung grösserer Mengen sich steigert, Bewusstlosigkeit und endlich den Tod herbeiführt. Durch Gebrauch von Kohlenbecken und durch Schliessung der Ofenklappen in Schlafzimmern, wodurch eine unvollständige Verbrennung des Kohlenstoffs und Bildung von CO stattfindet, kommen jährlich zahlreiche Unglücksfälle von Erstickungstod vor. Wenn CO_2 durch eine Schichte glühender Kohlen streicht, bildet sich ebenfalls CO. Dieses ist der Fall, wenn durch eine Schichte brennender Kohlen die Luft von unten eindringt und die Verbrennungsgase, insbesondere CO_2 , durch die oberen glühenden Kohlen streicht, über denen man dann häufig die blaue CO-Flamme beobachten kann.

Das CO ist ein kräftiges Reductionsmittel. Es reagirt auf Lackmus nicht, ist ein indifferentes Oxyd.

Bei Hochöfen tritt es in grossen Mengen in den Giftgasen auf, wo es dann als Brennstoff verwendet wird.

Kohlenstoff und Schwefel.**Schwefelkohlenstoff, Kohlensulfid. CS_2 .**

So wie beim Verbrennen des C in O CO_2 entsteht, so entsteht bei der Verbrennung von C in S-Dampf CS_2 .

Zur Darstellung leitet man Schwefeldämpfe durch glühende Kohlen, und kühlt das gasförmige Product stark ab.

Eigenschaften. Farblose, dünne, stark lichtbrechende, durchdringend riechende, sehr flüchtige Flüssigkeit, deren Dichte = 1.27, Siedepunkt 48° ist.

Beim Verdampfen von CS₂ wird sehr viel Wärme gebunden, so dass die Temperatur auf -10° sinken kann.

Versuch: Mehrere Stengel trockenes Moos werden in ein Fläschchen mit CS₂ gesteckt; dieser wird durch die Haarröhrchen des Mooses aufgesaugt und verdunstet in den oberen Aesten desselben. Hierbei wird so viel Wärme gebunden, dass die Wasserdünste der Luft sich auf dem Moose zu feinen Eisnadeln verdichten.

Er ist unlöslich im Wasser, daher man ihn unter Wasser aufbewahrt. Ist sehr leicht brennbar und verbrennt mit blauer Flamme zu CO₂ und SO₂. Der farblose Dampf brennt mit Sauerstoff gemischt unter lebhafter Explosion, mit Stickstoffoxyd gemischt langsam, aber mit blendendem, blassblauem Lichte, welches die intensivst chemisch wirksamen Strahlen enthält. (Versuch.)

Der Schwefelkohlenstoff löst Br, J, S, P, Fette, Kautschuk u. s. w. auf. Man wendet ihn daher zum Ausziehen des Fettes aus Knochen, Wolle, Samen an; dann zum Vulkanisiren des Kautschuks.

CS₂ ist das Anhydrid der Sulfokohlensäure, H₂CS₃ = $\frac{H_2}{CS}$ S₂ eine unbeständige, braune, ölartige Flüssigkeit, welche Sulfosalze bildet, die den Carbonaten analog zusammengesetzt sind. Z. B.



Anhang zu den Kohlenstoffverbindungen.

Trockene Destillation.

Die Zersetzung organischer Substanzen durch Erhitzen bei Luftabschluss heisst trockene Destillation.

Hiebei bilden sich flüchtige Destillationsproducte, Gase und Flüssigkeiten, während Kohlenstoff mit den mineralischen Bestandtheilen gemengt zurückbleibt. Für gewöhnlich werden der trockenen Destillation unterworfen: Holz, Steinkohlen, Knochen.

Die Zersetzungsproducte sind:

	Holz	Steinkohlen	Knochen
Gasförmige Producte:	Sumpfgas Aethylen Wasserstoff Kohlenoxyd Kohlensäure Wasserdampf	Sumpfgas Aethylen Wasserstoff Kohlenoxyd Schwefelkohlenstoff Schwefelwasserstoff Kohlensäure Ammoniak Schwefeldioxyd Wasserdampf	Sumpfgas Aethylen Wasserstoff Kohlenoxyd Schwefelwasserstoff Kohlensäure Ammoniak Wasserdampf
Dünnflüssige Producte:	Wasser Holzessig Holzgeist	Wasser Ammoniumcarbonat	Wasser Ammoniumcarbonat
Dickflüssige Producte:	Holztheer	Steinkohlentheer	Knochentheer oder thierisches Oel
Feste Rückstände:	Holzkohle	Coaks	Knochenkohle od. Spodium

Experimente. 1. Holz- und Steinkohlen werden in zwei Retorten stark erhitzt. Die Retortenhäse sind luftdicht in tubulirte Vorlagen eingefügt, in deren Tubulus ein durchbohrter Kork mit einer in eine Spitze ausgezogenen Glasröhre steckt.

2. Die beiderseits sich entwickelnden Gase werden an der Spitzröhre angezündet, sie brennen mit hellleuchtender Flamme.

3. Die Gase leitet man mittelst einer Kautschukröhre in Kalkwasser, es wird getrübt; ebenso in eine Bleisalzlösung, diese wird durch das Steinkohlengas geschwärzt, durch das Holzgas nicht.

4. Die Flüssigkeiten, welche in den Vorlagen sich verdichteten, werden in Glasbecher gegossen; man bemerkt überall eine hellere wässerige und dicke, dunkelgefärbte Flüssigkeit (Theer).

5. Das wässerige Destillat des Holzes röthet blaues Lackmuspapier, das der Steinkohlen bläut rothes Lackmuspapier.

6. Der Rückstand des Holzes ist Holzkohle, der der Steinkohlen Coaks.

Die trockene Destillation wird vorgenommen, um entweder die Gase (Leuchtgas), oder die wässerige Flüssigkeit (Holzessig, Holzgeist, Ammoniumcarbonat) oder nur die festen Rückstände (Holzkohle, Coaks, Spodium) zu gewinnen.

Leuchtgas.

Das Leuchtgas ist ein Gemenge von brennbaren Gasen, bestehend aus: Sumpfgas, Kohlenoxyd, Wasserstoff, Aethylen und Dämpfen von flüssigen Kohlenwasserstoffen. Es wird dargestellt durch die trockene Destillation von Steinkohlen, Holz, Torf, Harzen und Oelen. Am häufigsten stellt man es aus Steinkohlen, am besten aus sog. Backkohlen, die zusammengebackene Coaks liefern und wegen des grossen Wasserstoffgehaltes eine grosse Ausbeute an Gas geben.

Die gasförmigen Destillationsproducte der Steinkohlen enthalten ausser den Kohlenwasserstoffen, dem CO und dem H noch andere Gase, welche, als nicht brennbar, die Leuchtkraft beeinträchtigen, wie die CO₂, oder dem Gase entweder an und für sich oder durch ihre Verbrennungsproducte einen unangenehmen Geruch und sonstige schädliche Eigenschaften verleihen, wie die Schwefelverbindungen und das Ammoniak; diese Beimengungen müssen durch Reinigung mittelst gelöschtem Kalk oder Eisenvitriol mit Kalk und Sägespähnen (Laming'sche Masse) aus dem Gase entfernt werden.

Die hauptsächlichsten Bestandtheile einer Gasfabrik sind in Fig. 14 dargestellt.

In einem Ofen *A* werden die Steinkohlen in oval cylindrischen thönerenen Retorten zur dunklen Rothgluth erhitzt. Die Destillationsproducte streichen durch aufsteigende, oben abwärts gebogene Röhren zuerst in ein horizontales weites Rohr *B*, in welchem sich Theer und Gaswasser theilweise verdichten und abgeleitet werden. Von hier ziehen die Producte durch die Röhre in den Condensator *C*, mehrere Uförmige Röhren, worin die Producte so weit abgekühlt werden, dass sich der Theer und das Theerwasser nahezu ganz verdichten und abfliessen können. Die letzten condensirbaren Bestandtheile werden endlich in dem Wascher oder Scrubber *D* verdichtet.

Dieser ist ein hoher Cylinder mit Coaks gefüllt, über welche beständig kaltes Wasser durchräufelt, wodurch das Gas vollständig gewaschen wird. Die CO₂ und die Schwefelverbindungen verliert das Gas aber erst vollständig in dem Reiniger *E* (wovon immer mehrere vorhanden sind), ein eiserner Kasten, in welchem auf Holzgittern gelöschter Kalk, oder die oben erwähnte Laming'sche Masse, ausgebreitet ist, wodurch dem Gase die CO₂, H₂S und SO₂ vollständig entzogen wird. Das so gereinigte Gas (aus CH₄, C₂H₄ und anderen Kohlenwasserstoffen, H und CO bestehend) gelangt nun in den Gasometer *F*, einem grossen mit Wasser gefüllten Bassin, in welchem sich eine grosse Glocke aus Eisenblech auf und nieder bewegen kann. Durch die Röhre *m* kann das Gas ein- und durch die Röhre *n* abströmen. In dieser Glocke werden die Gasvorräthe für den Verbrauch angesammelt.

Versuch. Die Bestandtheile einer Gasfabrik werden im Kleinen zusammengestellt; man unterwirft in einer Retorte Bodghead-Kohle der trockenen Destillation, leitet die Gase durch eine Kühlröhre, dann durch eine Woulff'sche Flasche mit Kalkmilch und fängt sie in einer Glasglocke, welche eine ähnliche Einrichtung wie der Gasometer hat, auf, aus welcher man sie durch einen Brenner ausströmen lässt.

Bevor das Gas in das Röhrennetz übergeht, muss es noch den Druckregulator passiren, d. i. eine Vorrichtung, wodurch der Druck des in die Röhrenverzweigung strömenden Gases so regulirt werden kann, wie er dem jeweiligen Verbrauche entspricht.

Um die auf einer Gasanstalt producirte, sowie die einem Consumenten gelieferte Gasmenge zu ermitteln, wendet man sog. Gasuhren oder Gaszähler an. In einem zur Hälfte mit Wasser gefüllten, trommelartigen Gefäß

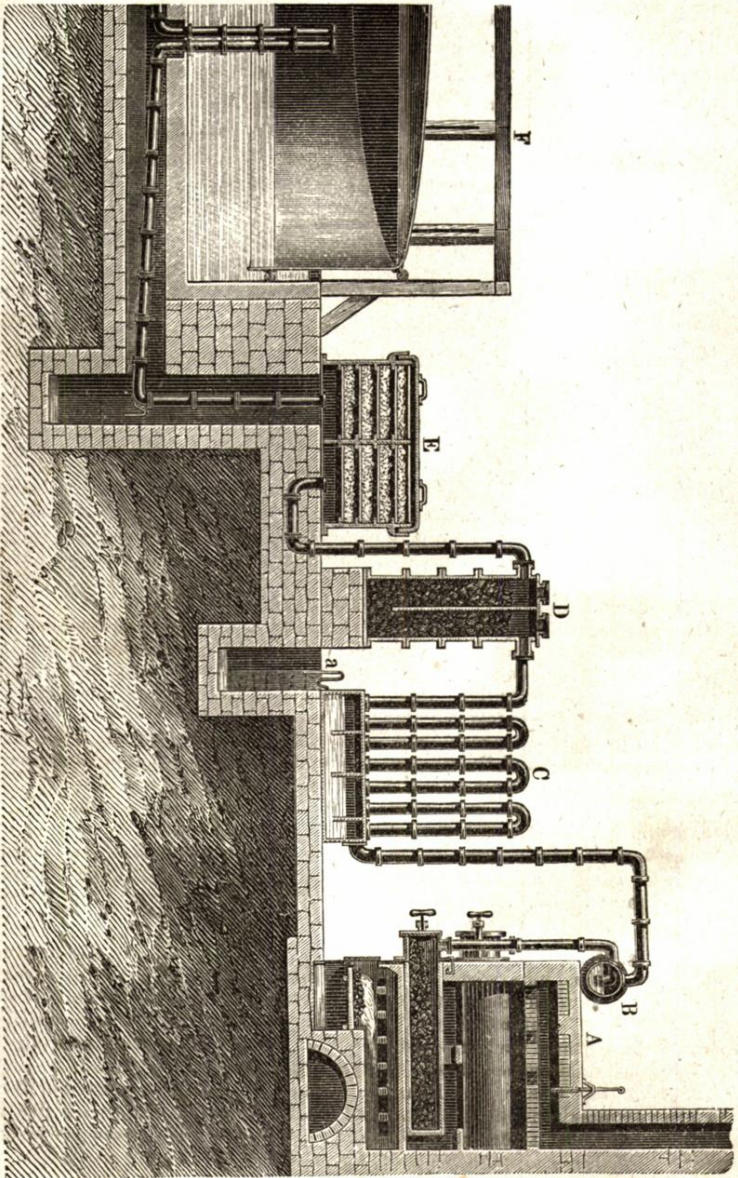


Fig. 14.

befindet sich eine drehbare, in vier Kammern abgetheilte Trommel, an deren Axe das Gas einströmt. Die Kammern füllen sich der Reihe nach mit Gas und entleeren sich wieder in den äusseren Raum, von wo das Gas durch die Leitungsröhre abzieht. Die Trommel wird durch den Gasstrom gedreht und je mehr Gas einströmt, desto öfter dreht sie sich. Ein mit der Axe verbundenes Uhrwerk zeigt die Menge des durchströmenden Gases an.

Die an den Enden der Leitungsröhren angebrachten Ausströmungsöffnungen, bei denen das Gas zur Verbrennung kommt, heissen Brenner. Man unterscheidet: Einlochbrenner, Schnitt- oder Fledermausbrenner, Loch- oder Fischschwanzbrenner und Argandbrenner

Als Nebenproducte der Steinkohlengas-Fabrikation sind zu erwähnen: die Coaks, welche als werthvolles Brennmaterial verwendet werden; das ammoniakhaltige Gaswasser, aus welchem die Ammoniaksalze gewonnen werden; der Gaskalk wird in der Gerberei angewendet, und der Theer zur Gewinnung einer Menge nützlicher Stoffe, wie Benzol, Phenol, der Theerfarben, des Paraffins, Asphalts u. s. w.

Die Gewinnung des Holzgases ist insoferne einfacher, als die Reinigung desselben wegen der fehlenden Schwefelverbindungen nicht so umständlich ist. Die Nebenproducte sind Holzkohlen und Holzessig.

Verbrennungsprocess.

Unter Verbrennung im weitesten Sinne versteht man jede chemische Vereinigung zweier Elemente unter Wärme- und Lichterscheinung (z. B. Antimon im Chlorgas, Kupfer im Schwefeldampf); im engeren Sinne versteht man jedoch darunter die directe Vereinigung eines Körpers mit Sauerstoff unter Wärme- und Lichtentwicklung.

Bei jeder Verbrennung kommen drei Körper in Betracht, der brennbare Körper, der Sauerstoff oder Verbrennungsunterhalter und das Verbrennungsproduct. Alle drei Körper nennt man, so lange sie glühend sind, Feuer. (Aeltere Anschauungen über Verbrennung. Phlogistontheorie.)

Damit ein Körper anfängt zu brennen, muss er auf eine bestimmte Temperatur gebracht oder angezündet werden. Der Temperaturgrad, welcher hiebei erforderlich ist, heisst die Anzündungstemperatur.

Phosphor entzündet sich bei 60° , Schwefel bei 260° , Holz bei 400° , Eisen muss auf die Weissglühhitze gebracht werden, damit es verbrennt. Körper, deren Anzündungstemperatur unter 15° liegt, heissen Pyrophore, z. B. $P H_3$, fein vertheiltes Fe, fein vertheilter P.

Damit ein Körper fortbrennen kann, muss er sich 1. auf der Anzündungstemperatur erhalten, und 2. muss beständig Sauerstoff zugegen sein. Sind diese Bedingungen nicht vorhanden, so muss er erlöschen. Daraus ergeben sich die Mittel, ein Feuer zu löschen: 1. Abkühlung durch Umgebung mit guten Wärmeleitern (Metalle) oder durch Wasser; 2. Abschluss von Luft durch Bedecken

oder Umgeben mit Gasen, welche das Verbrennen nicht unterhalten, Kohlensäure (Extincteurs), Schwefeldioxyd (Bucher's Feuerlöschdosen).

Aus eben diesen Bedingungen leiten sich aber auch die Mittel ab, wodurch eine Verbrennung begünstigt werden kann:

1. Zuleiten von heisser Luft, oder Vorwärmen und Austrocknen des Brennmaterials;

2. Zuleiten einer grösseren Menge Luft durch verstärkten Luftzug (Roste und Essen, Argand'sche Lampen), oder Zuführen von comprimierter Luft. (Gebläse.)

Bei jeder Verbrennung wird eine gewisse Wärmemenge erzeugt, die Verbrennungswärme, welche bei derselben Menge desselben Brennmaterials constant ist, und das Verbrennungsproduct hat eine bestimmte Temperatur, die Verbrennungstemperatur, welche verschieden ist, je nachdem die Verbrennung rascher oder langsamer, in einem kleineren oder grösseren Raume erfolgt und somit die Verbrennungswärme auf einen kleineren oder grösseren Zeitraum, oder auf einen kleineren oder grösseren Raum vertheilt wird. Die Wärmemenge, welche durch die Verbrennung eines bestimmten Gewichtsquantums Brennstoff erzeugt wird, bleibt gleich, ob dasselbe schnell oder langsam verbrennt; hingegen wird der Temperaturgrad um so höher, je schneller und in einem je kleineren Raume die Verbrennung stattfindet.

Geht die Verbrennung so langsam vor sich, dass wegen der Vertheilung der Verbrennungswärme auf einen langen Zeitraum die Verbrennungstemperatur eine niedrige ist, so heisst man dies eine stille Verbrennung. (Athmung, Verwesung.)

Beim Verbrennen der verschiedenen Stoffe an der Luft bemerkt man, dass einige mit Flamme, andere dagegen ohne Flamme verbrennen, verglühen. So verbrennen Schwefel, Holz, Phosphor, Spiritus, Oele, Harze, Leuchtgas etc. mit Flamme; Kohlenstoff, Eisen etc. verglühen. Alle Körper, welche bei ihrer Verbrennung eine so hohe Temperatur erzeugen, dass sie sich in Gas oder Dampf verwandeln, verbrennen mit Flamme. Die Flamme ist nämlich nichts anderes, als brennender Dampf oder brennendes Gas.

Der Zweck der Verbrennung ist nur in seltenen Fällen Gewinnung des Verbrennungsproductes, sondern meistens die Benützung der dabei auftretenden Erscheinungen: Wärme oder Licht, oder Heizung und Beleuchtung.

Heizung.

Die Heizung hat die Aufgabe, durch Verbrennung von brennbaren Körpern (Brennmaterialien) in geeigneten Feuerstätten (Oefen), möglichst viel Wärme, sowie einen möglichst hohen Wärmegrad zu

entwickeln und diese Wärme ihrer Bestimmung zuzuführen. Die erzeugte Wärme dient entweder zur Heizung bewohnter Räume oder zu technischen Zwecken des Siedens, Verdampfens, Glühens, Röstens, Schmelzens u. s. w.

Die wichtigsten Brennmaterialien oder Heizstoffe sind: Holz, Torf, Braunkohle, Steinkohle, Holzkohle, Coaks und brennbare Gase (Generator-, Hochofengase).

Der Werth eines Brennstoffes ist von der Menge der Wärme (Heizkraft), aber auch von der Temperatur (Verbrennungstemperatur) bedingt, die er bei seiner Verbrennung entwickelt.

Gleiche Gewichtsmengen der verschiedenen Körper entwickeln beim Verbrennen sehr verschiedene Wärmemengen.

Die Verbrennungswärme eines Brennstoffes ist in der Regel direct proportionirt der zur vollständigen Verbrennung erforderlichen Sauerstoffmenge. Darauf gründet sich die Berthier'sche Brennstoffprobe.

Man drückt die Wärmemenge oder die Heizkraft durch Wärmeeinheiten oder Calorien aus. Eine Wärmeeinheit ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um eine Gewichtseinheit Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen. Die Anzahl Wärmeeinheiten gibt die absolute Heizkraft.

So z. B. werden durch Verbrennen von 1 Gew.-Theil Kohlenstoff 80 Gew.-Theile Wasser von 0° auf 100°, oder 8000 Gew.-T. Wasser von 0° auf 1° erwärmt, und so hat man gefunden für:

(Durchschnittszahlen)

Holz	3000	Wärmeeinheiten
Braunkohle	4000	"
Steinkohle	6000	"
Alkohol	6800	"
Kohlenstoff	8000	"
Fett	9000	"
Petroleum	11800	"
Sumpfgas	13000	"
Wasserstoff	34000	"

Die Verbrennungstemperatur lässt sich nur selten mit Sicherheit ermitteln. Sie lässt sich aber berechnen. Die Verbrennungstemperatur ist gleich der in Wärmeeinheiten angegebenen Heizkraft desselben, dividirt durch die Summe der relativen Gewichtsmengen aller Verbrennungsproducte seiner Bestandtheile, jede dieser Gewichtsmengen multiplicirt mit der entsprechenden specifischen Wärme. So ist z. B. die Verbrennungstemperatur des Kohlenstoffs

a) in Sauerstoff:

$$\frac{8000}{3\frac{2}{3} \cdot 0.2164} = 10082^{\circ}$$

b) in Luft:

$$\frac{8000}{3^{2/3} \cdot 0.2164 + 8^{8/9} \cdot 0.244} = 2700^{\circ}.$$

Hiebei ist $3^{2/3}$ die Menge CO_2 , welche aus einem Gew.-Theil C entsteht, 0.2164 ihre spezifische Wärme, dann $8^{8/9}$ die Menge des N, welche in der Luft der entsprechenden Menge O beigemischt ist, und 0.244 seine spezifische Wärme. Bei einer derartigen Rechnung wird vorausgesetzt, das aller vorhandene O verzehrt wird, und dass die Verbrennungsproducte alle Wärme aufnehmen, was in der Wirklichkeit jedoch nicht der Fall ist, daher die obigen Hitzgrade in Wirklichkeit nicht so hoch sind.

Die Heizanlagen, deren man sich bei technisch-chemischen Processen bedient, um hohe Temperaturen hervorzubringen, sind: Herd-, Schacht- oder Flammenöfen, mit oder ohne Gebläse, und die Substanzen werden in ihnen entweder direct, oder eingeschlossen in Tiegel, Retorten, Cylinder, Röhren, Muffeln erhitzt. In einem Flammenofen schlägt die Flamme des auf dem Rost brennenden Brennstoffs über die Feuerbrücke auf den seitlich angebauten und überwölbten Herd, und je nach der Menge der durch den Rost oder besondere Oeffnungen eintretenden Luft wirken die glühenden Gase oxydierend oder reducierend, während Schachtöfen, in denen das Schmelzgut mit dem Brennmaterial gemengt ist, vorzugsweise für reducierende Schmelzprocesse sich eignen.

Das Löthrohr ist ein Apparat, mit welchem man im Kleinen gleichfalls die beiden entgegengesetzten Wirkungen hervorbringt, je nachdem man die Probe in das Innere der Flamme (Reductionsflamme), oder in die äussere Spitze derselben hält (Oxydationsflamme).

Beleuchtung.

Alle Körper strahlen bei höheren Temperaturen Licht aus, dessen Intensität abhängig ist von dem Aggregatzustand des Körpers und von der Temperatur.

Glühende Gase leuchten weniger als flüssige und feste Körper, weil die letzteren bei gleichem Volumen weit mehr wägbare Theilchen, also mehr leuchtende Punkte enthalten. Daher brennt H mit wenig leuchtender Flamme, bläst man aber Kohlenpulver durch die H-Flamme, so leuchtet sie sehr lebhaft.

Nur die Lichtentwicklung fester Körper ist für die künstliche Beleuchtung genügend. Die festen Körper erglühen im Allgemeinen bei 500° mit rothem Lichte (Rothglut), bei 1000° mit weissem (Weissgluth), und bei den höchsten Hitzgraden mit weissblauem Lichte (Blaugluth).

Zur künstlichen Beleuchtung werden, mit wenig Ausnahmen, brennende Kohlenwasserstoffgase verwendet, in deren

Flamme feinvertheilter Kohlenstoff (Russ) im weissglühenden Zustande der Träger der Lichtentwicklung ist.

Die Leuchtstoffe sind entweder schon an und für sich gasförmige Kohlenwasserstoffe (Leuchtgas), oder es sind flüssige Kohlenwasserstoffe, welche beim einfachen Erhitzen gasförmig werden (Petroleum), oder es sind andere feste oder flüssige Substanzen (Unschlitt, Wachs, Stearin, Oele), die bei der trockenen Destillation, welche im Dochte stattfindet, Kohlenwasserstoffgase geben.

Der wichtigste Bestandtheil dieser gasförmigen Kohlenwasserstoffe ist das Aethylen, welches für die Leuchtkraft der Flamme massgebend ist. Das Aethylen wird nämlich in der Rothglühhitze zerlegt in C und Sumpfgas ($C_2H_4 = C + CH_4$), in der Weissglühhitze aber in C und H ($C_2H_4 = C_2 + H_4$). In allen Fällen wird also C im feinstvertheilten Zustande ausgeschieden (Russ), dieser kommt in der Flamme zum Glühen und ist die Grundlage der Lichtentwicklung.

Betrachtet man eine einfache Kerzenflamme (Fig. 15), so kann man an derselben deutlich vier Theile unterscheiden: *a*) ein nicht leuchtender dunkler Kern um den Docht, *b*) die ihn nach unten umgebende blaue Hülle, *c*) der ihn nach oben umgebende hellweisse Lichtkegel und *d*) der den ganzen Flammenkörper umhüllende, schwach leuchtende Schleier.

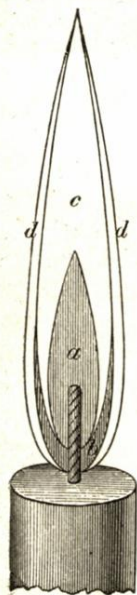


Fig. 15.

Durch den Docht werden die geschmolzenen Stearin-, Wachs oder Unschlitt-Theile aufgesaugt, durch die Hitze der Flamme der trockenen Destillation unterzogen und in Kohlenwasserstoffe verwandelt, welche sich nach allen Seiten, namentlich nach oben verbreiten. Diese bilden den dunklen Kern. Im untersten Theile der Flamme, wo der Luftzutritt am grössten ist, verbrennen die Gase, ohne Ausscheidung von Kohlenstoff, zu Kohlenoxyd und zu Kohlensäure. Dies bildet den unteren lasurblauen Saum.

Im helleuchtenden Theile wird das Aethylen in Sumpfgas und C, oder in H und C zerlegt, das Sumpfgas oder der H verbrennt, während der ausgeschiedene C weissglühend leuchtet. Der glühende C verbrennt erst im äusseren Schleier zu Kohlensäure.

Hält man einen kalten Körper (Metallplatte) in die Flamme, so wird sie abgekühlt, der glühende Kohlenstoff wird als Russ am kalten Körper abgeschieden.

Hält man in die Flamme (Spiritus- oder Gasflamme) ein feinmaschiges Drahtgitter, so wird sie so abgekühlt, dass sie oberhalb des Gitters nicht mehr weiter brennen kann. (Fig. 16.) Hält man hingegen das Drahtnetz über die Mündung eines Gasbrenners und zündet das Gas über dem Drahtnetze

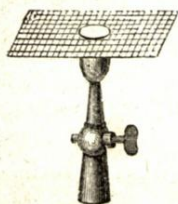


Fig. 16.

an, so reicht die Flamme nur bis zum Gitter, und setzt sich nicht unter dasselbe fort. (Fig. 17.)

Auf dieser Eigenschaft des Drahtnetzes beruht die Einrichtung der Davy'schen Sicherheitslampe. (Fig. 18.) Bei dieser Lampe ist die Flamme mit einem feinen Drahtgitter umgeben. Kommt man mit einer solchen Lampe in einen Raum, in welchem schlagende Wetter vorhanden sind, so entzünden sich dieselben wohl innerhalb des Gitters und brennen mit blauer Flamme. Diese Flamme pflanzt sich aber durch das Gitter nicht nach aussen fort. Dadurch wird der Arbeiter vor der Explosion geschützt und zugleich durch die Veränderung der Flamme in der Lampe gewarnt, dass er sich noch rechtzeitig zurückziehen und für Erneuerung der Luft durch Ventilation sorgen kann. Bei starkem Wetterzug in der Grube jedoch geht die Explosion auch durch das Gitter.



Fig. 17.

Fig. 18. Luft

Wird einer Flamme zu wenig Luft zugeführt, so tritt eine unvollständige Verbrennung ein, der Kohlenstoff wird nicht mehr weissglühend, sondern nur rothglühend und es scheidet sich sogar ein Theil unverbrannter C aus. Die Flamme wird roth und russend.

Wird umgekehrt der Luftzutritt über ein gewisses Mass verstärkt, so vermindert sich der leuchtende Theil, bis die ganze Flamme blau brennt. Dadurch hört die Flamme zwar auf zu leuchten, aber die Hitze derselben wird in Folge der rascheren Verbrennung bedeutend erhöht. Dieses ist der Fall bei der Gasflamme im Bunsen'schen Brenner. (Fig. 19.) Hier wird das Leuchtgas, bevor es zum Verbrennen kommt in der Röhre *a* mit Luft gemischt. Bei *b* strömt das Gas und durch die Oeffnungen *o* die Luft ein. Diese Flamme ist blau, sehr heiss und ist eine Heizflamme, welche zum Kochen etc. verwendet wird. Verschliesst man die Oeffnungen *o* mit den Fingern, so wird die Flamme wieder leuchtend.



Fig. 18.



Fig. 19.

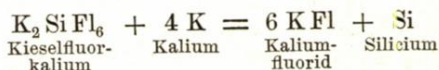
Silicium, Kiesel. Si.

At.-Gew. = 28.

Das amorphe Si wurde von Berzelius 1823, das krystallisirte 1856 von Sainte-Claire-Deville entdeckt.

Vorkommen. Das Silicium findet sich nur in Verbindung mit Sauerstoff als Kieselerde (Siliciumdioxyd) oder in Verbindung mit Sauerstoff und Metallen, in den kieselsauren Salzen, in gewaltigen Massen vor, und ist eines der verbreitetsten Elemente.

Darstellung und Eigenschaften. 1. Durch Glühen von Kieselfluor-Kalium mit Kalium:



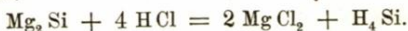
Das Fluorkalium wird durch Auslaugen mit Wasser entfernt und das Silicium bleibt als amorphes, glanzloses, braunes Pulver zurück, welches sich beim Erhitzen an der Luft leicht entzündet und zu Kieselerde verbrennt.

2. Schmilzt man Kieselfluorkalium mit Zink und Natrium zusammen, so entsteht Silicium, das sich in Zink auflöst, und beim Erkalten in Krystallen sich ausscheidet. Das Zink wird durch Salpetersäure entfernt. Das krystallisirte Si bildet schwarze glänzende Octaëder oder Blättchen, welche sehr hart sind. Dichte = 2.49. Ist unverbrennlich, in sehr hoher Temperatur schmelzbar.

Das Silicium zeigt grosse Aehnlichkeit mit B und C.

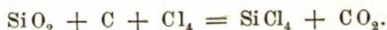
Verbindungen. Das Si verbindet sich mit H, Cl, Br, Fl, S und einigen Metallen.

Siliciumwasserstoff, H_4Si , bildet sich beim Behandeln von Silicium-Magnesium mit HCl:



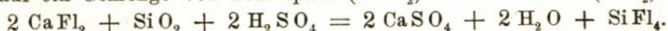
Farbloses, an der Luft mit Detonation selbst entzündliches Gas, mit weisser Flamme und unter Bildung ringförmiger Nebel zu SiO_2 und Wasser verbrennend, wie PH_3 .

Siliciumchlorid: SiCl_4 , wird erhalten, wenn man Cl über ein glühendes Gemenge von SiO_2 und C leitet:

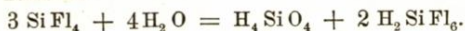


Farblose, bei 59° siedende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Kieselsäure und Chlorwasserstoff zerfällt.

Siliciumfluorid: SiFl_4 erhält man durch Einwirken von Schwefelsäure auf ein Gemenge von Flussspath (CaFl_2) und Kieselerde (SiO_2):



Das Gas ist farblos, raucht an der feuchten Luft und muss unter Quecksilber aufgefangen werden. Von Alkohol wird es absorbirt. Durch Wasser wird es in Kieselsäure H_4SiO_4 , und Kieselfluorwasserstoffsäure H_2SiFl_6 zersetzt.

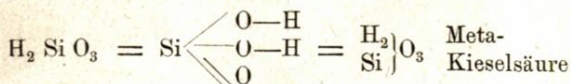
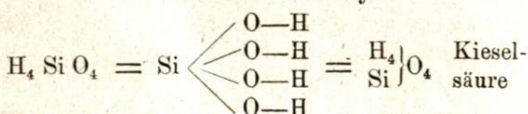
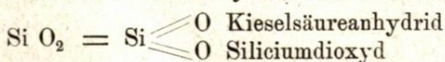


Man leitet das SiFl_4 -Gas mittelst einer Röhre bis auf den Boden eines Cylinders, in welchen man so viel Quecksilber gegeben hat, dass die Röhre unter Quecksilber mündet. Darüber giesst man erst Wasser. Das Rohr darf nicht im Wasser ausmünden, weil es sonst durch die sich ausscheidende H_4SiO_4 verstopft würde. Die Kieselsäure entfernt man durch Filtriren. Die im

Wasser aufgelöste Kieselfluorwasserstoffsäure ist eine farblose, stark saure Flüssigkeit. Sie bildet mit Metallen Kieselfluormetalle, indem der H durch Metalle ersetzt wird. K_2SiF_6 und $BaSiF_6$ sind unlöslich im Wasser, daher diese Säure als Reagens auf Kalium- und Bariumsalze angewendet wird.

Silicium und Sauerstoff.

Man kennt ein Anhydrid und zwei Säuren :



von der letzteren kennt man nur die Salze.

Kieselsäureanhydrid, Siliciumdioxyd, auch Kiesel-
erde genannt, SiO_2 .

Vorkommen. Das Kieselsäureanhydrid kommt krystallisirt und amorph vor. Krystallisirt kommt es als Quarz, mit allen seinen Abänderungen, vor; wie Bergkrystall, Citrin, Amethyst, Rauchtöps, Achat, Chalcedon, Feuerstein, Hornstein etc. Der Quarz bildet in losen Körnern an vielen Punkten die obere Bedeckung der festen Erdmasse oder in Körnern, die durch ein Bindemittel zu Sandstein vereinigt sind, grosse Gebirgsmassen. Das krystallisirte SiO_2 ist sehr hart, farblos oder mannigfach gefärbt, nur vor dem Knallgasgebläse schmelzbar. Dichte = 2.6. Unlöslich in Wasser, Säuren, und Alkalien.

Amorphes SiO_2 kommt als Opal vor. Es bildet glasige oder harzähnliche Massen von muschligem Bruch, geringer Härte. Dichte = 2.2. Künstlich erhält man es durch Ausglühen von Kieselsäure. Es ist dann ein weisses, äusserst lockeres, geschmackloses Pulver. Das amorphe SiO_2 ist zwar in Säuren (Flusssäure ausgenommen) unlöslich, aber in den Alkalien, und das künstlich dargestellte sogar in den Alkalicarbonaten löslich.

Anwendung. Siliciumdioxyd wird in Form von Quarz oder Sand zur Fabrikation des Glases, Porzellans, Steingutes, zur Erzeugung feuerfester Ziegel, zur Mörtelbereitung, die schönen Varietäten des Quarzes werden auch als Schmuckstein verwendet.

Kieselsäure, H_4SiO_4 , wird als weisser, flockiger, gelatinöser Niederschlag erhalten, wenn man eine Wasserglaslösung mit Salzsäure

versetzt, oder wenn man SiF_4 ins Wasser leitet. Die gallertartige Kieselsäure verliert schon beim Trocknen an der Luft Wasser, indem von 3 Mol. derselben 4 Mol. Wasser austreten und sie sich in die Anhydrosäure $\text{H}_4\text{Si}_3\text{O}_8$ verwandelt; bei 100° tritt abermals 1 Mol. Wasser aus und es entsteht eine andere Anhydrosäure, $\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_7$, diese geht beim Glühen in SiO_2 über. Die Kieselsäure ist im Wasser, in Säuren und Alkalien löslich.

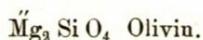
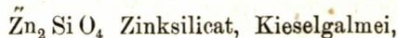
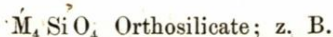
Nachdem sie im Wasser löslich ist, und sie bei vielen Verwitterungsprocessen entsteht, findet sie sich auch häufig im Quellwasser gelöst, namentlich in gewissen heißen Quellen auf Island (Geisir) und auf Neu-Seeland. Daraus schlägt sie sich als amorphes Kieselsäureanhydrid in der Form des Kieselsinters nieder. Dem gleichen Grunde verdanken gewisse Versteinerungen (Holzstein, Holzopal) ihre Entstehung.

Lebende organische Wesen nehmen aus dem Wasser und aus der Erde Kieselsäure auf. Wir finden sie in den Halmen der Gräser, in den Schachtelhalmen, im spanischen Rohre, wo sie die glatte harte Oberfläche bildet, in den Kieselschalen der Infusorien, als Kieselgühr oder Infusorienerde bekannt, sowie in geringer Menge in den Federn und Haaren der höheren Thierklassen.

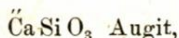
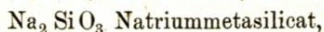
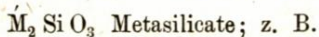
Silicate oder kieselsaure Salze.

Die Kieselsäure besitzt die Fähigkeit, sich in sehr verschiedenen Verhältnissen mit Basen zu Salzen verbinden zu können. Man unterscheidet Orthosilicate, Metasilicate und Polysilicate.

Die Orthosilicate werden von der normalen Kieselsäure abgeleitet:



Den Metasilicaten liegt eine für sich nicht darstellbare Anhydrosäure zu Grunde, welche durch Austritt von ein Mol. Wasser entstanden ist: $\text{H}_4\text{SiO}_4 - \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SiO}_3$.



Die Metasilicate sind am zahlreichsten. Die Polysilicate sind Salze verschiedener Anhydrosäuren, welche entstehen, wenn aus zwei

oder mehr Molekülen Kieselsäure ein oder mehr Moleküle Wasser austreten. Die entsprechenden Anhydrosäuren sind meist nicht darstellbar.

Man unterscheidet:

Disilicate (Dikieselsäure = $H_8 Si_2 O_8$):

$\dot{M}_6 Si_2 O_7$ Hexadisilicat; $Al_2 Si_2 O_7$ Kaolin, $Mg_3 Si_2 O_7$ Serpentin.

$\dot{M}_4 Si_2 O_6$ Tetradisilicat; $Ca Mg Si_2 O_6$ Diopsid.

$\dot{M}_2 Si_2 O_5$ Disilicat.

Trisilicate (Tri Kieselsäure = $H_{12} Si_3 O_{12}$):

$\dot{M}_8 Si_3 O_{10}$ Octotrisilicat; $Ca Al_2 Si_3 O_{10}$ Labrador.

$\dot{M}_6 Si_3 O_9$ Hexatrisilicat.

$\dot{M}_4 Si_3 O_8$ Tetratrisilicat; $Mg_2 Si_3 O_8$ Meerschäum.

$\dot{M}_2 Si_3 O_7$ Ditrilicat.

Tetra-, Penta-, Hexa- etc. Silicate.

Die Silicate stellt man gewöhnlich durch Zusammenschmelzen von gepulvertem Quarz mit den Hydroxyden oder Carbonaten dar, wobei Wasser oder CO_2 ausgetrieben wird.

Die Silicate der Alkalimetalle sind im Wasser löslich, die übrigen unlöslich. Viele von diesen werden durch Salzsäure, unter Ausscheidung von Kieselsäure, zerlegt; diese heissen: aufschliessbare Silicate. Die nicht aufschliessbaren Silicate werden durch Zusammenschmelzen mit den Hydroxyden oder Carbonaten von Kalium, Natrium, Calcium oder Barium oder durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure in den löslichen Zustand übergeführt, welche Operation man das Aufschliessen der Silicate nennt.

Beispiele und Aufgaben.

1. Wie viel P ist nöthig zur Darstellung von 392 Grm. krystallisirter Phosphorsäure?

Antw.:

$$\begin{array}{r} P = 31 \\ H_3 PO_4 = 98, \text{ daher} \\ \begin{array}{r|l} P x & 392 H_3 PO_4 \\ H_3 PO_4 98 & 31 P \end{array} \end{array}$$

$$x = 392 \cdot 31 : 98 = 124 \text{ Grm. P.}$$

2. Wie viel Grm. $CaCO_3$ sind erforderlich, um 100 Liter CO_2 darzustellen?

Antw.: 100 Liter $CO_2 = 100 \times 1.97$ (Lit.-Gew.) = 197 Grm. CO_2 .

Aus 100 Grm. $CaCO_3$ entstehen 44 Grm. CO_2 , daher:

$$\begin{array}{r|l} CaCO_3 x & 197 CO_2 \\ CO_2 44 & 100 CaCO_3 \end{array}$$

$$x = 19700 : 44 = 447.7 \text{ Grm. } CaCO_3.$$

3. Wie viel Grm. wiegen 100 C.C. CO_2 bei 20° und 757mm Barom. im feuchten Zustande gemessen? (0.177 Grm.)
4. Wie viel Grm. P sind erforderlich, um 3 Liter PH_3 zu erzeugen? (16.68 Grm.)
5. Wie viel Grm. H_3PO_4 erhält man aus 93 Grm. P? (294 Grm.)
6. Wie viel Liter CO_2 erhält man aus 100 Grm. CaCO_3 ? (89.2 Lit.)
7. Wie viel Grm. Natriumacetat braucht man, um 16 Grm. CH_4 zu erzeugen? (82 Grm.)
8. Wie viel Lit. CH_4 erhält man aus 100 Grm. Natriumacetat? (27.2 Lit.)
9. Wie viel Grm. B_2O_3 geben 100 Grm. Borax, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 10\text{aq}$? (18.32 Grm.)
10. Wie viel Grm. SiO_2 sind erforderlich zur Erzeugung von 1 Liter SiF_4 ? (2.69 Grm.)

Recapitulation.

Die Metalloide oder Nichtmetalle besitzen keinen Metallglanz (Tellur ausgenommen), sind schlechte Leiter der Elektrizität und Wärme, verbinden sich mit Wasserstoff (Bor ausgenommen), haben eine geringe Dichte, und liefern durch Verbindung mit Sauerstoff saure oder indifferente Oxyde, und in Verbindung mit Wasserstoff und Sauerstoff, Säuren und keine Basen.

Nach ihrer Werthigkeit und nach der Aehnlichkeit ihres chemischen Verhaltens theilt man sie in Gruppen.

1. Wasserstoffgruppe, einwerthig.
Wasserstoff.
2. Chlorgruppe, Halogene, einwerthig.
Chlor,
Brom,
Jod,
Fluor.
3. Sauerstoffgruppe, zweiwerthig.
Sauerstoff,
Schwefel,
Selen,
Tellur.
4. Stickstoffgruppe, drei- und fünfwerthig.
Stickstoff,
Phosphor.
5. Borgruppe, dreiwerthig.
Bor.
6. Kohlenstoffgruppe, vierwerthig.
Kohlenstoff,
Silicium.

Typen.

Aus dem Vorhergehenden ersieht man, dass die chemischen Verbindungen eine auffallende Uebereinstimmung in ihrer Structur zeigen, und die meisten nach vier Formen gebildet sind. Als Modelle dieser Formen lassen sich aufstellen: H_2 Wasserstoff, H_2O

Wasser, H_3N Ammoniak, H_4C Sumpfgas, die man auch Grundformen oder Typen nennt.

Der erste Typus, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array}$, repräsentirt alle Verbindungen, deren Molekül aus zwei Atomen einwerthiger Elemente besteht.

Der zweite Typus, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{O}$, umfasst sämtliche Verbindungen, deren Molekül aus 1 Atom eines zweiwerthigen Elements und 2 Atomen eines einwerthigen, oder aus 2 Atomen eines zweiwerthigen Elementes besteht. Hieher gehört auch der Typus Schwefelwasserstoff, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{S}$, als Grundform für Schwefelverbindungen.

Der dritte Typus $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{N}$, bezeichnet die Verbindungen, deren Molekül aus 1 Atom eines dreiwertigen und drei Atomen eines einwerthigen, oder aus zwei Atomen eines dreiwertigen Elementes zusammengesetzt ist.

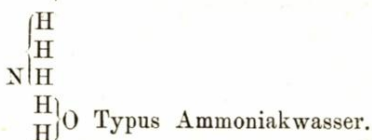
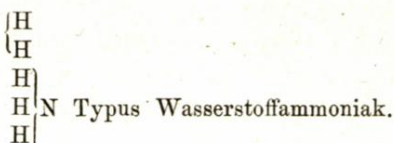
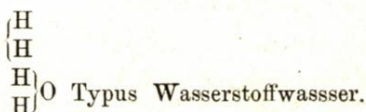
Der vierte Typus, $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \\ | \\ \text{H} \end{array} \text{C}$, gibt ein Structurmodell derjenigen Verbindungen, deren Molekül ein vierwerthiges Atom mit vier einwerthigen oder zwei zweiwerthigen Atomen enthält.

Alle diese Typen nehmen im Gaszustande 2 Volumina ein, d. h. jedes Molekül derselben hat das doppelte Volum von 1 Atom Wasserstoff.

Aus jedem der vorstehenden Typen erhält man noch weitere Grundformen durch Zusammentreten und Verdichtung mehrerer gleichartiger Moleküle zu einem einzigen Molekül, man nennt sie multiple oder condensirte Typen. Der Raum, welchen ein Molekül derselben in Gasgestalt einnimmt, beträgt ebenfalls 2 Volumina.

primär	secundär	tertiär	
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \\ \text{H}_3 \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{O}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \text{O}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \\ \text{H}_3 \end{array} \text{O}_3$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{N}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \text{N}_3$	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \\ \text{H}_3 \\ \\ \text{H}_3 \end{array} \text{N}_3$
$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \\ \\ \text{H} \end{array} \text{C}$	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \\ \\ \text{H}_2 \end{array} \text{C}_2$	$\begin{array}{c} \text{H}_3 \\ \\ \text{H}_3 \\ \\ \text{H}_3 \end{array} \text{C}_3$	

Ausser diesen gibt es noch gemischte oder Combinationstypen; z. B.



Chemische Charaktere.

Die Auffassung chemischer Verbindungen nach Typen gibt uns einen bequemen Anhaltspunkt für die Charakteristik und Classification derselben.

1. Säuren. Säuren sind Verbindungen im Typus Wasserstoff, Wasser oder Schwefelwasserstoff, worin der Wasserstoff theilweise durch ein einfaches oder zusammengesetztes, elektronegatives (Säure-) Radical vertreten ist.

Darnach gibt es also dreierlei Säuren: Wasserstoff-, Oxy- und Sulfo-Säuren. Säuren, welche 1, 2, 3 oder 4 Atome Wasserstoff enthalten, heissen mono-, di-, tri-, tetrahydrisch; Säuren, welche 1, 2, 3 oder 4 Atome durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, heissen ein-, zwei-, drei-, vierbasisch.

Wenn aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxyssäure der Wasserstoff theilweise mit der erforderlichen Menge von Sauerstoff in der Form von Wasser austritt, so entstehen Anhydrosäuren.

2. Basen. Basen sind Verbindungen im Typus Wasser oder Schwefelwasserstoff, worin der Wasserstoff theilweise durch elektropositive, einfache (Metalle) oder zusammengesetzte Radicale vertreten ist.

Man unterscheidet demnach Oxy- und Sulfobasen.

Basen, welche 1, 2, 3 Atome durch Säureradiale vertretbaren Wasserstoff enthalten, heissen mono-, di-, trihydrische Basen.

Wenn aus einem oder mehreren Molekülen einer Oxybase der Wasserstoff theilweise mit der erforderlichen Menge Sauerstoff als Wasser austritt, so entstehen Anhydrobasen.

3. Anhydride. Anhydride sind Verbindungen im Typus Wasser, worin der gesammte Wasserstoff entweder durch ein und das-

selbe elektropositive (Metalloxyde) oder elektronegative (Säureanhydride) Radical vertreten ist.

4. Sulfide sind Verbindungen im Typus Schwefelwasserstoff, worin der gesammte Wasserstoff durch ein und dasselbe elektropositive oder elektronegative Radical vertreten ist.

5. Salze. Salze sind Verbindungen im Typus Wasserstoff, Wasser oder Schwefelwasserstoff, worin der gesammte Wasserstoff theilweise durch elektropositive, theilweise durch elektronegative Radicale vertreten ist.

Demnach unterscheidet man Haloid-, Oxy- und Sulfosalze.

6. Saure Salze. Saure Salze sind Säuren, worin der Wasserstoff nur theilweise durch elektropositive Radicale vertreten ist.

Saure Salze können nur mehrbasische Säuren bilden.

7. Basische Salze sind Basen, worin der Wasserstoff nur theilweise durch elektronegative Radicale vertreten ist.

Nur mehrhydrige Basen können basische Salze bilden.

8. Anhydrosalze sind Salze der Anhydrosäuren oder Anhydrobasen.

Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte.

Bei der Bestimmung der Molekular- und Atomgewichte wird der Wasserstoff als die Einheit, als Normalelement angenommen.

1 Atom, H = 1 Gew.-T.

1 Volum, H = 1 "

1 Molekül, H₂ = 2 "

Molekulargewicht. Nach dem Gesetze von Avogadro enthalten alle Gase in gleich grossem Raume, bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, eine gleiche Anzahl Moleküle. Daraus ergibt sich:

Die Gewichte der Moleküle, oder die Molekulargewichte, verhalten sich wie die Gasvolumengewichte bei gleichem Druck und gleicher Temperatur.

Bei der Betrachtung der gasförmigen Elemente H, Cl, O, N haben wir gefunden, dass jedes Molekül derselben aus zwei Atomen besteht, und bei der Betrachtung ihrer gasförmigen Verbindungen HCl, H₂O, H₃N, dass das Volumen der Verbindung immer doppelt so gross ist als 1 Volum H, oder das Molekül der Verbindung doppelt so gross ist als 1 Atom H. Somit ist das Molekulargewicht diejenige Menge eines Körpers, welche im Gaszustande den Raum von 2 Atomen (Volumen) Wasserstoff einnimmt.

Aus diesen Thatsachen geht hervor:

1. Die Moleküle aller einfachen und zusammengesetzten Körper sind gleich gross und nehmen denselben Raum ein, wie zwei Atome Wasserstoff.

2. Das Molekulargewicht eines Körpers findet man, wenn man dessen Volumgewicht, als Gas, mit zwei multiplicirt. Denn:

$M : m = V : v$ die Molekulargewichte verhalten sich wie die Volumgewichte.

$$m = 2 = \text{Mol.-Gew. des H}$$

$$v = 1 = \text{Vol. „ „ H; somit}$$

$$M : 2 = V : 1; M = 2 V.$$

Die Molekulargewichte der Gase verhalten sich aber auch ebenso wie ihre Dichten:

$$M : m = D : d$$

$$m = 2 = \text{Mol.-Gew. des H}$$

$$d = 0.0692 = \text{Dichte des H, somit:}$$

$$M : 2 = D : 0.0692, \text{ daher:}$$

$$M = \frac{2}{0.0692} D = 28.9 D$$

Man findet daher das Molekulargewicht eines Körpers auch, wenn man seine Dampf-Dichte mit 28.9 multiplicirt.

Atomgewicht. Um das Atomgewicht eines Elementes zu bestimmen, ist die Kenntniss des Molekulargewichtes dieses Körpers im freien Zustande erforderlich. Da die Moleküle der gasförmig darstellbaren Elemente, mit wenigen Ausnahmen, aus zwei Atomen bestehen, so braucht man das Molekulargewicht bloß durch 2 zu dividiren, und man erhält das Atomgewicht. Zur grösseren Sicherheit ist jedoch auch die Kenntniss der Molekulargewichte der Mehrzahl seiner Verbindungen, sowie deren procentische Zusammensetzung erforderlich. Man nimmt dann als Atomgewicht dieses Elementes diejenige ganze Zahl an, die das grösste gemeinschaftliche Mass für seine in dem Molekül seiner Verbindungen enthaltenen Gewichtsmengen ist.

Das Molekulargewicht des Stickstoffs ist 28, somit $\frac{28}{2} = 14$ sein Atomgewicht.

Ferner:

1 Mol. NH_3	= 17	enthält 14	Stickstoff	und 3	Wasserstoff.
1 „ N_2O	= 44	„ 28	„	„ 16	Sauerstoff.
1 „ NO	= 30	„ 14	„	„ 16	„
1 „ NO_2	= 46	„ 14	„	„ 32	„
1 „ N_2O_5	= 108	„ 28	„	„ 80	„
1 „ HNO_3	= 63	„ 14	„	„ 49	Sauerstoff und Wasserstoff.

In diesen Verbindungen ist 14 das grösste gemeinschaftliche Mass der in den Molekülen derselben vorhandenen Stickstoffmengen, somit 14 das Atomgewicht des Stickstoffs.

Bei vielen Elementen, welche selbst nicht gasförmig darstellbar sind und deren Verbindungen auch nicht flüchtig sind, ist eine Atomgewichtsbestimmung in dieser Art nicht möglich.

Bei solchen Elementen nimmt man das Verbindungsgewicht als Atomgewicht an und controlirt dieses durch die spezifische Wärme.

Nach dem Gesetze von Dulong und Petit verhalten sich die Atomgewichte verkehrt wie die spezifischen Wärmen; d. h. je grösser das Atomgewicht eines Elementes, desto kleiner die spezifische Wärme.

Es ist somit das Product aus dem Atomgewicht und der spezifischen Wärme eine constante Zahl, oder die Atomwärme der Elemente ist gleich gross.

Diese constante Zahl ist $6 - 6.8$ oder im Mittel $= 6.4$.

Will man nun die Richtigkeit des angenommenen Atomgewichtes eines Elementes controliren, so multiplicirt man das Atomgewicht mit dessen spezifischer Wärme; ist das Product 6.4 oder nahezu so gross, so ist das Atomgewicht richtig. Z. B.

	Specifiche Wärme.	Atomgewicht.	Product
Schwefel	0.203	32	6.48
Quecksilber	0.032	200	6.4
Blei	0.031	207	6.41
Silber	0.059	108	6.37
Zink	0.095	65	6.39
Zinn	0.054	118	6.37

Beziehungen der Gas-Volumgewichte zu den Atom- und Molekulargewichten.

Wenn 1 Vol. H = 1 wiegt, so wiegt 1 Vol. N = 14, 1 Vol. O = 16, 1 Vol. Cl = 35.5 u. s. w. Daraus ersieht man, dass die Gasvolumgewichte der Elemente in der Regel mit dem Atomgewichte zusammenfallen.



















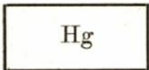


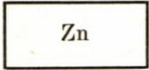


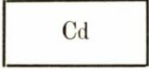


Auf dieselbe Einheit (H = 1) bezogen, sind die Gasvolumgewichte bei der Mehrzahl der im gasförmigen Zustande untersuchten Elemente zugleich die Atomgewichte.

Bei Phosphor und Arsen ist das Gasvolumgewicht doppelt so gross als ihr aus dem Molekulargewichte ihrer Verbindungen gefundenes Atomgewicht. Jedes Volum derselben enthält daher zwei Atome und jedes Molekül 4 Atome und 1 Atom P oder As ist nur halb so gross als ein Atom H.

Bei Quecksilber, Zink und Cadmium ist das Gasvolumgewicht nur halb so gross als ihr Atomgewicht, daher enthält ihr Volum nur $\frac{1}{2}$ Atom und ihr Molekül 1 Atom, und ihre Atome sind doppelt so gross wie 1 Atom H.

Nachdem die Moleküle aller gasförmigen Verbindungen einen so grossen Raum wie 2 Atome Wasserstoff einnehmen, so folgt daraus: dass das Vol.-Gew. eines Körpers, Element oder Verbindung gleich ist der Hälfte seines Molekulargewichtes.

Die folgende Tabelle bringt die gewichtlichen und räumlichen Verhältnisse der Atome und Moleküle einfacher Gase zur Anschauung.

Name des Elementes	Atomgewicht	Atom-Volum	Volumgewicht	Dazugehörige Volumina	Molekulargewicht	Dazugehörige Volumina
Wasserstoff	1.		1.		2.	
Chlor	35.5		35.5		71.	
Sauerstoff	16.		16.		32.	
Stickstoff	14.		14.		28.	
Phosphor	57.		62.		128.	
Arsen	75.		150.		300.	
Quecksilber	200.		100.		200.	
Zink	65.		32.5		65.	
Cadmium	112.		56.		112.	

Nach Seite 12 gibt das Volumgewicht eines Gases multiplicirt mit 1 Krith, das Gewicht eines Liters in Grammen, somit stellt das Molekulargewicht multiplicirt mit 1 Krith, das Gewicht von 2 Litern Gas vor:

$$\text{Mol.-Gew.} \times 0.0896 = 2 \text{ Lit.}$$

$$\text{Mol.-Gew.} = \frac{2}{0.0896} \text{ Lit.} = 22.32 \text{ Lit.}$$

Das Molekular-Gewicht eines Gases stellt somit immer das Gewicht von 22·32 Litern dieses Gases in Grammen vor.

Dieser Umstand gibt uns bei gewissen stöchiometrischen Berechnungen grosse Erleichterungen. Z. B.:

1. Wie viel Liter Sauerstoff erhält man aus 500 Grm. KClO_3 ?

$$\begin{array}{r|l} \text{Lit. O} & x \\ \text{Grm. KClO}_3 & 122\cdot5 \\ \text{Grm. O} & 32 \end{array} \quad \begin{array}{l} 500 \text{ Grm. KClO}_3 \\ 48 \text{ Grm. O} \\ 22\cdot3 \text{ Lit. O} \end{array}$$

$$x = 136\cdot53 \text{ Lit. O.}$$

2. Wie viel Liter NO erhält man aus 189 gr HNO_3 durch Kupfer?

$$\begin{array}{r|l} \text{Lit. NO} & x \\ \text{Grm. HNO}_3 & 504 \\ \text{Grm. NO} & 30 \end{array} \quad \begin{array}{l} 189 \text{ Grm. HNO}_3 \\ 60 \text{ Grm. NO} \\ 22\cdot3 \text{ Lit. NO} \end{array}$$

$$x = 16\cdot72 \text{ Lit. NO.}$$

3. Wie viel Grm. Zn ist nöthig zur Darstellung von 50 Lit. H?

$$\begin{array}{r|l} \text{Zn} & x \\ \text{Lit. H} & 22\cdot3 \end{array} \quad \begin{array}{l} 50 \text{ Lit. H} \\ 65 \text{ Zn} \end{array}$$

$$3250 : 22\cdot3 = 141\cdot2 \text{ Grm. Zn.}$$

4. Wie viel Grm. Cu braucht man zur Erzeugung von 44·6 Lit. SO_2 ?

$$\begin{array}{r|l} \text{Cu} & x \\ \text{Lit. SO}_2 & 22\cdot3 \end{array} \quad \begin{array}{l} 44\cdot6 \text{ Lit. SO}_2 \\ 65\cdot4 \text{ Cu} \end{array}$$

$$65\cdot4 \times 44\cdot6 : 22\cdot3 = 126\cdot8 \text{ Grm. Cu.}$$

5. Wie viel Grm. CaCO_3 sind nothwendig zur Darstellung von 89·2 Lit. CO_2 ?

$$\begin{array}{r|l} \text{CaCO}_3 & x \\ \text{Lit. CO}_2 & 22\cdot3 \end{array} \quad \begin{array}{l} 89\cdot2 \text{ Lit. CO}_2 \\ 100 \text{ CaCO}_3 \end{array}$$

$$8920 : 22\cdot3 = 400 \text{ Grm. CaCO}_3.$$

6. Wie viel Lit. CH_4 erhält man aus 300 Grm. Natriumacetat?

$$\begin{array}{r|l} \text{Lit. CH}_4 & x \\ \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 & 82 \end{array} \quad \begin{array}{l} 300 \text{ NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \\ 22\cdot3 \text{ Lit. CH}_4 \end{array}$$

$$22\cdot3 \times 300 : 82 = 81\cdot6 \text{ Lit. CH}_4.$$

Die Metalle.

Die Metalle im Allgemeinen.

Vorkommen. Die Classe der Metalle ist viel zahlreicher, als die der Metalloide; während von den letzteren nur 14 bekannt sind, kennt man von den Metallen bis jetzt 50. Die Metalle finden sich in der Natur selten im unverbundenen Zustande gediegen vor. Hierzu gehören alle diejenigen, welche eine geringe Affinität zum Sauerstoff besitzen, wie Gold, Silber, Platin, Wismuth. Viele finden sich vererzt, d. h. verbunden mit O, S, As vor, wie Mangan, Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Zink, Cadmium, Kupfer, Blei, Quecksilber, Zinn, Antimon etc. Einige Metalle kommen in Form von unlöslichen Salzen, namentlich als kohlen-saure und kieselsaure Verbindungen und einige wenige auch als lösliche Salze, Chloride oder Sulfate, vor.

Gewinnung. Die gediegenen Metalle werden durch Waschen (Gold, Platin), durch Aussaigern (Ausschmelzen bei leicht schmelzbaren, Wismuth) oder Amalgamation (Auflösen durch Quecksilber: Gold, Silber) gewonnen. Die oxydirten Metalle werden in der Regel durch Erhitzen mit Kohle reducirt. Die Schwefelmetalle werden entweder durch Erhitzen an der Luft in Sauerstoffverbindungen übergeführt (Röstarbeit) und dann mit einem Reductionsmittel reducirt, oder durch Zusammenschmelzen mit anderen Metallen zersetzt. (Niederschlagarbeit.) Viele Metalle werden auch aus ihren Lösungen durch andere Metalle ausgefällt, z. B. Kupfer durch Eisen.

Eigenschaften. Die Metalle sind undurchsichtig (nur Gold ist in dünnen Blättchen mit grüner und Silber mit blauer Farbe durchscheinend); die meisten haben eine weisse oder weissgraue Farbe (nur Kupfer ist roth, Gold, Calcium und Strontium gelb) und zeigen in fester, zusammenhängender Masse einen eigenthümlichen Glanz, den Metallglanz.

Alle Metalle, mit Ausnahme des Quecksilbers, sind bei gewöhnlicher Temperatur fest und krystallisationsfähig.

Die Dichte der Metalle schwankt zwischen 0.6 und 21.5, das leichteste ist Lithium, das schwerste das Platin. Nach ihrer Dichte werden die Metalle eingetheilt in leichte und schwere Metalle;

diejenigen, deren Dichte unter 5 ist, heissen leichte Metalle, deren Dichte über 5, heissen schwere Metalle.

Die Härte der Metalle ist meist gering; die wenigsten erreichen die Flussspathhärte, nur Kupfer, Platin und Eisen sind ziemlich hart.

Die Metalle sind theils geschmeidig, theils spröde. Geschmeidig nennt man solche Metalle, welche unter starkem Druck ihre Form bleibend verändern, ohne dass dadurch der Zusammenhang ihrer Theile aufgehoben wird, d. h. sich aushämmern oder auswalzen und zu Draht ausziehen lassen. Spröde nennt man solche Metalle, welche durch Druck oder Schlag in Stücke zerspringen.

Die Metalle sind im Allgemeinen gute Wärme- und Elektricitätsleiter, der Grad der Leitungsfähigkeit jedoch ist bei verschiedenen Metallen verschieden. Die Wärmeleitungsfähigkeit ist beim Silber am grössten, beim Wismuth am kleinsten.

Alle Metalle sind schmelzbar, d. h. sie lassen sich durch Wärme in den flüssigen Aggregatzustand überführen.

So schmilzt z. B.:

Quecksilber	bei	— 40°	Antimon	bei	+ 450°
Kalium	„	+ 62°	Aluminium	„	700°
Natrium	„	96°	Silber	„	1000°
Zinn	„	230°	Kupfer	„	1100°
Wismuth	„	260°	Gold	„	1120°
Cadmium	„	315°	Gusseisen	„	1600°
Blei	„	335°	Schmiedeeisen	„	2000°
Zink	„	360°	Platin	„	2500°

Die meisten Metalle können bei hohen Temperaturen verflüchtigt werden. Solche, welche sich schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur verflüchtigen, wie Quecksilber, Kalium, Natrium, Zink etc., nennt man flüchtig oder destillirbar.

Chemisches Verhalten. An trockener Luft bleiben die meisten Metalle unverändert, hingegen an feuchter Luft oxydiren sich die meisten (Anlaufen, Rosten), die edlen Metalle ausgenommen.

Bei höherer Temperatur verbinden sich alle Metalle, mit Ausnahme der edlen, mit Sauerstoff. Die meisten verbinden sich direct mit Chor und Schwefel.

Sie besitzen im Allgemeinen grosse Affinität zu den Metalloiden; mit den Elementen der Chlor- und Sauerstoffgruppe verbinden sich alle, ohne Ausnahme, mit Wasserstoff und den Elementen der Stickstoff- und Kohlenstoffgruppe nur wenige. Unter einander verbinden sie sich zwar auch, doch haben sie zu einander geringe Affinität und bilden wenig charakteristische Verbindungen.

Sie können in allen Verhältnissen zusammengeschmolzen werden, wobei sich häufig neue metallische Körper bilden, welche man

Legirungen nennt. Bildet Quecksilber einen Bestandtheil der Legirung, so nennt man dieselbe Amalgam.

Eintheilung der Metalle. Die Metalle werden so wie die Metalloide nach der Werthigkeit und der Aehnlichkeit ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften in verschiedene Gruppen eingetheilt, die häufig untereinander, einige sogar mit den Metalloiden, grosse Aehnlichkeit haben.

A. Leichte Metalle.

1. Kaliumgruppe.

Einwerthige Metalle.

Kalium. K.

At.-Gew. = 39; D. = 0.86.

Von Davy 1807 durch Elektrolyse des Kaliumhydroxyds entdeckt.

Vorkommen. Das Kalium findet sich in Verbindungen sehr verbreitet in allen drei Naturreichen vor. Besonders findet es sich häufig als Kaliumsilicat im Feldspath und ähnlichen Mineralien, welche einen Hauptbestandtheil der krystallinischen Gesteine (Granit, Gneis, Porphyr etc.) bilden. Durch Zertrümmerung des krystallinischen Gesteins und durch Verwitterung des Feldspaths gelangt das Kalium in die Ackerkrume, geht aus dieser in die Pflanzen über, und bleibt beim Verbrennen derselben in der Asche zurück. Die Pflanzenasche, sowie die in gewissen Steinsalzlageren vorkommenden Kalisalze geben das Rohmaterial zur Darstellung der Kaliumverbindungen.

Darstellung. Das Kalium wird durch starkes Glühen eines innigen Gemenges von Kaliumcarbonat, K_2CO_3 , und Kohle in schmiedeeisernen Retorten dargestellt:



Das Kohlenoxyd entweicht, das metallische Kalium verflüchtigt sich in Dampfform und wird in Vorlagen, welche mit Steinöl gefüllt sind, verdichtet und aufgefangen.

Experimente. 1. Zerschneiden von K unter Steinöl; glänzende Schnittfläche, welche beim Abtrocknen mit Filtrirpapier sehr schnell matt wird.

2. Schmelzen von K unter Steinöl.

3. Ein Stückchen K auf das Wasser geworfen, zersetzt dasselbe unter grosser Wärmeentwicklung, so dass der dabei freiwerdende H sich entzündet und mit violetter Flamme verbrennt. $2 K + 2 H_2O = 2 KOH + H_2$. Das gebildete KOH schwimmt noch einige Secunden als glühende Kugel auf dem Wasser, von dessen Dämpfen es getragen wird, bis es unter heftigem Zischen hineinsinkt und sich löst. Das Wasser reagirt dann basisch.

Eigenschaften. Das Kalium ist ein glänzend silberweisses Metall, verliert an der Luft sehr schnell den Glanz und läuft grau an, da es sich durch Aufnahme von O mit einer Oxydschicht über-

zieht. Es muss deshalb unter Steinöl aufbewahrt werden. Ist bei gewöhnlicher Temperatur weich, bei 0° spröde. Schmilzt bei 62° und verwandelt sich in der Rothglühhitze in ein grünes Gas. Es ist leichter als Wasser, Dichte = 0.86. Zersetzt das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur und verbrennt an der Luft mit violetter Flamme. Es zeigt unter allen Metallen die grösste Affinität, namentlich zu den Elementen der Chlor- und Sauerstoffgruppe, es ist das elektropositivste Element.

Verwendung. Wegen seiner Affinität zur Darstellung anderer Elemente.

Verbindungen des Kaliums.

Oxyde.

Kaliumoxyd, K_2O . Das Kaliumoxyd, auch Kali genannt, bildet sich bei der Oxydation des Kaliums an trockener Luft, bei gewöhnlicher Temperatur. Ist ein weisses Pulver, welches sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung zu Kaliumhydroxyd verbindet.

Kaliumhydroxyd, Aetzkali oder kaustisches Kali, KOH .

Darstellung. Das Kaliumhydroxyd wird dargestellt, indem man in einem blanken eisernen Kessel zu einer siedenden Lösung von 1 Theil Kaliumcarbonat (Pottasche) in 12 Theilen Wasser $\frac{2}{3}$ Theile gebrannten und zu einem dünnen Brei gelöschten Kalk langsam einträgt. $K_2CO_3 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + 2KOH$.

Wenn eine herausgenommene und filtrirte Probe mit Salzsäure kein Aufbrausen erzeugt, so ist die Reaction beendet. Das unlösliche Calciumcarbonat lässt man in einer angewärmten und verschlossenen Flasche absetzen, und dampft die darüberstehende Lösung von KOH in einer Silberschale zur Trockne, erhitzt bis zum Schmelzen und giesst das geschmolzene Aetzkali dann in Formen, worin es zu einer weissen, harten Masse erstarrt.

Eigenschaften. Das Kaliumhydroxyd ist eine weisse, krystallinische Masse, welche an der Luft unter Aufnahme von Wasser und CO_2 zerfliesst, wirkt ausserordentlich ätzend, zerstört die Haut, und löst sich im Wasser unter Wärmeentwicklung auf. Es ist auch in Alkohol vollständig löslich, während Verunreinigungen desselben sich darin nicht lösen. Es ist die stärkste aller Basen und verdrängt alle anderen aus ihren Verbindungen.

Die wässrige Lösung heisst Kalilauge und wirkt ebenso ätzend und zerstörend auf organische, namentlich thierische Substanzen, wie das feste Aetzkali. Eine concentrirte Lauge heisst Laugenessenz. Zu gewerblichen Zwecken, wie z. B. zur Seifensiederei

stellt man die Aetzkalilauge unmittelbar aus Holzasche dar. Dieselbe wird auf einem Steinboden angefeuchtet und zu einem Haufen aufgeschichtet, in welchem man in der Mitte eine Grube bildet und darin die nöthige Menge Kalk löscht. Ist der Kalk zerfallen, so wird alles durch einander gemischt, in den Aescher (ein Gefäß mit doppeltem Boden, der obere ist durchlöchert) gebracht, mit Wasser übergossen und die Lösung nach 24 Stunden als scharfe Lauge durch einen Hahn abgelassen.

Anwendung. Das Aetzkali wird sowohl in chemischen Laboratorien als Fällungsmittel, als auch in den Gewerben, namentlich in der Seifensiederei verwendet. Das in Stangenform gegossene Aetzkali dient in der Chirurgie als Aetzmittel (Lapis causticus).

Sulfide.

Das Kalium geht mit Schwefel mehrere Verbindungen ein:

K_2S Kaliummonosulfid und KSH Kaliumhydrosulfid,

K_2S_2 Kaliumdisulfid,

K_2S_3 Kaliumtrisulfid,

K_2S_4 Kaliumtetrasulfid,

K_2S_5 Kaliumpentasulfid.

Sämmtliche Verbindungen sind im Wasser leicht löslich, die Polysulfide auch im Alkohol. Durch Säuren werden sie unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt, wobei die Polysulfide Schwefel als Schwefelmilch abscheiden.

Kaliummonosulfid, K_2S , stellt man durch Ausglühen eines innigen Gemenges von Kaliumsulfat und Kohle dar:



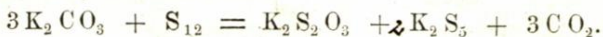
Es bildet eine geschmolzene rothe Masse.

Kaliumhydrosulfid, KSH , erhält man in wässriger Lösung, wenn man eine Lösung von KOH mit H_2S sättigt:



Aus der concentrirten Lösung scheiden sich farblose Krystalle der Verbindung aus. Es ist die stärkste Sulfobase und wirkt ätzend. An der Luft wird es oxydirt und verwandelt sich in Kaliumhyposulfit.

Die Polysulfide werden durch Zusammenschmelzen von K_2S oder Kaliumcarbonat mit der entsprechenden Menge Schwefel dargestellt, wobei im letzteren Falle CO_2 entweicht und neben dem Sulfid noch Kaliumhyposulfit oder, wenn stark erhitzt wurde, auch Kaliumsulfat entsteht. Ein solches Gemenge führt den Namen Schwefel-leber. Erhitzt man K_2CO_3 mit einer genügenden Menge Schwefel nicht über 250° , so erhält man:



Die Schwefelleber hat gewöhnlich die Zusammensetzung: $K_2S_2O_3 + K_2S_5$. Sie ist eine braungelbe oder leberbraune Masse, ist leicht im Wasser löslich und hat einen dem Schwefelwasserstoff ähnlichen Geruch. Sie wird in der Medicin und zu Schwefelbädern verwendet.

Salze.

Kaliumchlorid, Chlorkalium, KCl , findet sich in geringer Menge im Meerwasser und in einigen Mineralwässern vor, in grosser Menge in den Abraumsalzen der Steinsalzlager von Stassfurt in Sachsen und Kalusz in Galizien, entweder rein als Sylvin oder mit Magnesiumchlorid im Carnallit. Es bildet farblose, durchsichtige, stark salzig schmeckende Würfel, welche in der Hitze schmelzen und in der Weissgluth verdampfen. Es ist im Wasser sehr leicht löslich.

Wird zu Kältemischungen und zur Darstellung anderer Kaliumverbindungen verwendet.

Kaliumjodid oder **Jodkalium**, KJ , findet sich in der Asche der Seepflanzen (Kelp- und Varec-Soda), sowie in einigen Mineralwässern vor.

Wird dargestellt, indem man in eine Lösung von Kaliumhydroxyd so lange J einträgt, bis die Lösung gelb gefärbt erscheint.



Die Lösung wird zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht, wobei das KJO_3 den Sauerstoff entlässt und sich auch in KJ verwandelt. Durch Auflösen im Wasser und theilweises Eindampfen wird es krystallisirt erhalten.

Man stellt es auch durch Neutralisiren von wässriger HJ mit K_2CO_3 dar. Es bildet weisse luftbeständige Würfel, welche sich sehr leicht im Wasser lösen, in der Hitze schmelzen und sich verflüchtigen.

Wird verwendet in der Photographie und Medicin.

Kaliumbromid, KBr , wird in ähnlicher Weise dargestellt, hat ähnliche Eigenschaften und Verwendung.

Kaliumhypochlorit, $KClO$, wird gemengt mit KCl durch Einleiten von Cl in verdünnte Kalilauge als Javelle'sche Lauge erhalten, welche als Fleckwasser zum Ausbringen von Obstflecken auf Wäsche verwendet wird.

Kaliumchlorat (Chlorsaures Kali), $KClO_3$. Wird erhalten durch Einleiten von Cl in Kalilauge und Kochen der Lösung:



Die beiden Salze trennt man durch Krystallisation, da das $KClO_3$ im kalten Wasser schwer löslich ist.

Im Grossen stellt man es dar, indem man Cl in Kalkmilch leitet und das entstandene Calciumchlorat mit Kaliumchlorid zersetzt:



Weisse perlmutterglänzende Krystallblättchen, von kühlendem Geschmack, löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser. Schmilzt bei gelinder Hitze und wird bei höherer Temperatur in KCl und O zersetzt. Mit brennbaren Substanzen gerieben oder geschlagen, explodirt es sehr heftig. (Versuche mit KClO_3 S. 47.)

Es wird als Bestandtheil von explodirenden Substanzen in der Feuerwerkerei, und in den Laboratorien als kräftiges Oxydationsmittel und zur Erzeugung von Sauerstoff verwendet.

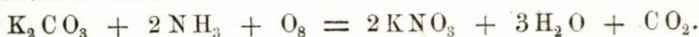
Kaliumsulfat. Normales: K_2SO_4 , bildet sich bei der Zersetzung der übrigen Kaliumsalze mit H_2SO_4 , ist im Meerwasser, in Salzsoolen und in der Pflanzenasche enthalten. Ist in Wasser ziemlich schwer löslich und wird in der Medicin verwendet.

Saures: KHSO_4 . Wird durch Versetzen von K_2SO_4 mit einer äquivalenten Menge von H_2SO_4 , oder als Nebenproduct bei der Bereitung von Salpetersäure erhalten. Ist leicht löslich im Wasser, schmilzt bei 200° und wird erst bei 600° zersetzt. Dient in der chemischen Analyse zur Aufschliessung einiger Mineralien.

Kaliumnitrat, Salpeter. KNO_3 .

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Auswitterung des Bodens, wie in Aegypten, Ostindien, Ungarn etc.

Bildet sich überall, wo thierische Substanzen bei Gegenwart von verwitternden Kaliumsilicaten verfaulen:



Darstellung. Diesen Umstand benützt man zur künstlichen Erzeugung des Salpeters in den sogenannten Salpeterplantagen. Man schichtet thierische Substanzen (Abfälle von Schlächtereien, Gerbereien, Blut, Dünger etc.), Holzasche, Strassenabraum mit Reisig über einem festen Boden locker auf und befeuchtet öfters mit Jauche. Die Haufen werden häufig umgearbeitet. Dabei bildet sich Kalium- aber auch Calciumnitrat. Nach jahrelangem Liegen werden die Haufen mit Wasser ausgelaut, wobei sich die Nitrate lösen. Zur Umwandlung des Calciumnitrats in Kaliumnitrat setzt man eine Pottaschenlösung zu.



Durch Eindampfen der Lauge erhält man den Rohsalpeter, welcher durch Umkrystallisiren raffinirt wird.

Gegenwärtig stellt man den Salpeter aus dem in grossen Mengen aus Südamerika eingeführten Chilialpeter, NaN_3 , dar, indem man

denselben mittelst KCl in KNO_3 umwandelt, (Conversionssalpeter).



Die beiden Salze werden durch Krystallisation getrennt, indem das NaCl in der Wärme nur wenig löslicher ist, so scheidet sich dieses beim Eindampfen schon aus, während der Salpeter in Lösung bleibt.

Eigenschaften. Das Kaliumnitrat krystallisirt in gestreiften, sechsseitigen rhombischen Prismen, hat einen kühlend-bitteren Geschmack. Es löst sich in kaltem Wasser wenig, in heissem aber sehr leicht, $\frac{18}{100}$ bei 0° , $\frac{244}{100}$ bei 100° . Der Salpeter schmilzt bei 350° und erstarrt zu einer krystallinisch strahligen Masse, gibt bei höherer Temperatur O ab. Er verpufft, auf glühende Kohlen gestreut, gibt überhaupt seinen O leicht an brennbare Körper ab (S , P , C), mit denen er beim Erhitzen heftig verpufft.

Anwendung. Der Salpeter findet Anwendung in der Medicin, zur Conservirung des Fleisches, zur Erzeugung der Salpetersäure, als kräftiges Oxydationsmittel, in der Feuerwerkerei und vorzüglich zur Erzeugung des Schiesspulvers.

Schiesspulver. Dieses ist ein inniges Gemenge von durchschnittlich 75% Salpeter, 12% Schwefel und 13% Kohle, was sehr nahe 2 Mol. Salpeter, 1 At. Schwefel und 3 At. Kohle gleich kommt. Für verschiedene Pulversorten (Militär-, Jagd-, Sprengpulver) werden die Verhältnisse absichtlich etwas geändert. Der Salpeter muss vollkommen rein, namentlich frei von Chloriden sein. Als Kohle wendet man sogenannte Rothkohle (d. i. nur bis zur braunschwarzen Farbe verkohlt) aus weichen Holzsorten, Faulbaum, Haselnuss, Lindenhholz etc., an. Die Materialien werden für sich fein pulverisirt und dann in rotirenden Trommeln mit Hilfe von Metallkugeln gemengt, und endlich mit Wasser zu einer breiartigen Masse angerührt, zu Kuchen geformt, gepresst und getrocknet. Die trockenen Kuchen werden dann gekörnt, die Körner durch Siebe sortirt und abermals in rotirende Fässer gebracht, wobei sich die eckigen Stücke gegenseitig abrunden und glätten. Durch Zusatz von Graphit werden sie glänzend. Je nach der Benützung macht man das Pulver grob- oder feinkörnig, rund oder eckig. Die Wirkung des Schiesspulvers beim Entzünden beruht darauf, dass die vorher festen Körper grösstentheils in Gase übergehen und dann ein weitaus grösseres Volumen einnehmen, als vorher.

Die Zersetzung des Schiesspulvers kann durch folgende Gleichung veranschaulicht werden:



Das K_2S bleibt zum Theil mit etwas unverbranntem Kohlenstoff zurück, alles andere aber entweicht als Gas oder Dampf. Aus 1 C. C.

Pulver entstehen bei 0° 300 C. C. Gase, welche jedoch bei der Verbrennungstemperatur des Pulvers, die man auf 3000° schätzt, den Raum von 3000 C. C. einnehmen. Es dehnt sich also das Pulver im Momente des Abbrennens um das 3000fache aus; geschieht dies in einem allseits geschlossenen Raum, so wird dieser gesprengt (Sprengpulver), ist aber eine Wand dieses geschlossenen Raumes beweglich, wie die im Geschützrohr der Pulverladung aufliegende Kugel, so wird diese in der vom Rohre gegebenen Richtung fortgeschleudert (Schiesspulver).

Das Schiesspulver brennt nicht momentan ab, sondern innerhalb eines sehr kleinen Zeitraumes; dies ist von grosser Wichtigkeit, weil ein momentanes Abbrennen der Kugel nicht die nöthige Geschwindigkeit mittheilen könnte, ja sogar das Geschützrohr zersprengen würde. Feinkörniges Pulver brennt schneller ab, als grobkörniges, eckiges Pulver brennt am schnellsten.

Kaliumcarbonat (kohlensaures Kali), K_2CO_3 .

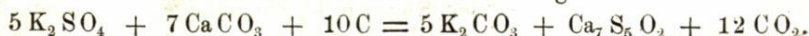
Darstellung. Chemisch reines Kaliumcarbonat erhält man durch Ausglühen von gereinigtem Weinstein, welcher sich hiebei in K_2CO_3 und C verwandelt. Der Rückstand wird mit Wasser ausgelaugt, der C abfiltrirt und die Lösung zur Trockne verdampft.

Das gewöhnliche, mehr oder minder mit anderen Salzen verunreinigte Kaliumcarbonat, bekannt unter dem Namen Pottasche, wird aus der Asche der Landpflanzen dargestellt. Die Pflanzenasche enthält die unverbrennlichen, mineralischen Bestandtheile, welche die Pflanzen bei ihrem Wachsthum aus dem Boden aufgenommen haben. Sie besteht aus löslichen Salzen, den Carbonaten, Sulfaten oder Chloriden des Kaliums und Natriums und aus unlöslichen Stoffen, wie Carbonaten, Sulfaten, Phosphaten und Silicaten des Calciums und Magnesiums, enthält auch oft unverbundene Kieselerde. Manche Pflanzen, die sogenannten Kalipflanzen enthalten besonders grosse Mengen von Kaliumverbindungen, wie Kartoffel, Runkelrüben, Tabak, Weinreben. Ihre Asche ist daher besonders reich an Kaliumcarbonat.

Zur Gewinnung der Pottasche wird die Holzasche in Aeschern, Bottiche mit doppeltem Boden, wovon der obere durchlöchert und mit Stroh bedeckt ist, mit Wasser übergossen und die Aschenlauge von Zeit zu Zeit abgelassen. Es stehen gewöhnlich mehrere solche Aescher terrassenförmig übereinander, so dass das Wasser durch alle hindurch fließen und sich so mehr und mehr sättigen kann. Die Asche wird hingegen immer in einen höher gelegenen Aescher gebracht und zuletzt in den obersten, wo sie mit neuem Wasser zusammenkommt und somit vollständig erschöpft wird.

Die Aschenlauge wird in eisernen Pfannen unter fortwährendem Zusetzen neuer Mengen so lange eingedampft, bis sie syrupdick geworden und eine herausgenommene Probe rasch erstarrt. Dann wird

keine frische Lauge mehr zugesetzt, sondern die Masse bis zum vollständigen Eintrocknen erhitzt. Diese Masse bildet dann die rohe Pottasche; sie ist mehr oder weniger schmutzig und dunkel gefärbt von organischen Beimengungen. Sie wird dann durch Ausglühen oder Calciniren in einem Flammofen in calcinirte Pottasche und durch Behandlung mit wenig Wasser und neuerliches Eindampfen bis zur Ausscheidung der Chloride und Sulfate in gereinigte Pottasche umgewandelt. In der neueren Zeit stellt man Pottasche aus den Abraumsalzen des Stassfurter Steinsalzlagers dar. Das Kaliumchlorid des Sylvins und Carnallits wird durch Behandlung mit Schwefelsäure erst in Kaliumsulfat verwandelt. Dieses dann durch Ausglühen mit Calciumcarbonat und Kohle in Kaliumcarbonat übergeführt.



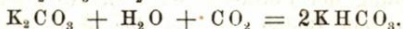
Das Kaliumcarbonat wird durch Auslaugen vom Schwefelcalcium getrennt und durch Eindampfen in fester Form erhalten. Die Operationen werden in derselben Weise wie bei der Sodagewinnung (siehe diese) durchgeführt.

Eigenschaften. Das chemisch reine Kaliumcarbonat, Saltartari, ist eine weisse bröcklige Masse, welche in der Rothgluth schmilzt und in der Weissgluth verdampft. Es ist sehr zerfliesslich und sehr leicht löslich im Wasser, $\frac{112}{100}$ bei 20° . Die Lösung ist dickflüssig und wirkt fast so ätzend wie Kalilauge, reagirt stark alkalisch.

Die Pottasche des Handels enthält $60 - 90\%$ K_2CO_3 und bildet eine harte, blasige Masse, die meist grau, häufig auch braun, röthlich, bläulich von beigemengten Metalloxyden gefärbt ist. Sie ist ebenfalls zerfliesslich und muss in gut verschlossenen Gefässen versandt werden.

Anwendung. Das reine Kaliumcarbonat wird in der analytischen Chemie, die Pottasche zur Bereitung der Aetzlauge, zur Erzeugung des Salpeters, in der Glasfabrikation, zur Darstellung des Alauns, in der Seifensiederei, zum Waschen und Bleichen verwendet.

Saures Kaliumcarbonat, KHCO_3 . Leitet man durch eine gesättigte Lösung von K_2CO_3 CO_2 so setzt sich dieses Salz in Krystallen ab:



Es reagirt schwach alkalisch, ist schwerer löslich im Wasser als das normale Salz.

Kaliumsilicat. Schmilzt man K_2CO_3 mit SiO_2 zusammen, so entstehen je nach den Mengen der beiden Bestandtheile verschiedene Silicate unter Entweichen von CO_2 . Ist K_2CO_3 im Ueberschuss, so entsteht: K_2SiO_3 Kaliummetasilicat, welches sich im Wasser sehr leicht löst. Schmilzt man 15 T. Quarz, 10 T. Pottasche und 1 T. Kohle zusammen, so erhält man eine harte glasähnliche Masse, welche ungefähr die Zusammensetzung: $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ hat. Dieses ist das Kaliwasserglas. Es löst sich nicht im kalten, wohl aber fein-

gepulvert, im heissen Wasser. Die Lösung heisst präparirtes Wasserglas und wird verwendet, um Holz, Leinwand und andere leicht feuerfangende Gegenstände zu überziehen, um sie vor Verbrennen zu schützen. Das Wasserglas bildet einen glasartigen Ueberzug und schützt die Gegenstände vor Verbrennung. Ebenso werden Bausteine, Gyps, Wandmalereien damit überzogen, um sie dauerhafter und widerstandsfähiger gegen Witterungseinflüsse zu machen. Das Wasserglas ist überhaupt durch die Mannigfaltigkeit seiner Verwendung für die Industrie und die Gewerbe von grosser Bedeutung.

Reactionen. Mit Weinsäure im Ueberschusse geben alle löslichen Kaliumverbindungen einen weissen krystallinischen Niederschlag, namentlich beim kräftigen Schütteln; Platinchlorid gibt einen gelben Niederschlag. Die Weingeist- oder Löthrohrflamme wird durch Kaliumsalze violett gefärbt.

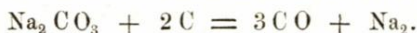
Natrium. Na.

At.-G. = 23; D. = 0.97.

Von Davy 1807 entdeckt.

Vorkommen. Das Natrium findet sich in Verbindungen sehr verbreitet in der Natur, in allen drei Reichen. In grösster Menge findet es sich als Chlorid im Steinsalz, im Meerwasser, in Salzsöolen; als Silicat bildet es einen Bestandtheil vieler Mineralien.

Darstellung. Die Darstellung ist ganz ähnlich wie beim Kalium. Ein Gemenge von Natriumcarbonat und Kohle wird zur Weissgluth erhitzt und das überdestillirende Na in Vorlagen condensirt



Experimente (wie bei K).

1. Zerschneiden unter Steinöl.

2. Schmelzen unter Steinöl.

3. Na auf Wasser geworfen, zersetzt dasselbe, aber die Hitze ist nicht so gross, dass der H zu brennen anfänge. Legt man aber auf das Wasser ein Stück Filtrirpapier und auf dieses das Natrium, so wird dieses verhindert, sich auf dem Wasser hin- und herzubewegen und bleibt auf einem Punkte liegen, wo sich dann die Hitze so steigert, dass der Wasserstoff sich entzündet und mit wachsgelber Farbe verbrennt. Die übrigen Erscheinungen wie beim Kalium.

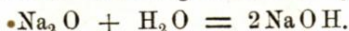
Eigenschaften. Silberweisses, stark glänzendes Metall, bei gewöhnlicher Temperatur weich, knetbar. Läuft an der Luft etwas weniger schnell an, als das K, verbrennt an der Luft mit gelber Flamme. Schmilzt bei 96° und verflüchtigt sich bei hoher Temperatur. Ist leichter als Wasser. Es muss so wie das Kalium unter Steinöl aufbewahrt werden. Die Affinität ist um wenigens geringer wie beim Kalium.

Verwendung wie beim Kalium, nur wird es weitaus häufiger als dieses verwendet. Das Natrium kommt erstens viel billiger zu stehen, zweitens braucht man, wegen des geringeren Atomgewichtes, vom Natrium viel weniger, um den gleichen chemischen Effect zu erzielen, wie vom Kalium.

Verbindungen.

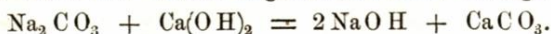
Oxyde.

Natriumoxyd, Natron, Na_2O , bildet sich bei der Oxydation des Na an trockener Luft und ist ein weisses Pulver, welches sich mit Wasser unter starker Erhitzung in Natriumhydroxyd verwandelt:



Natriumhydroxyd, Aetznatron, NaOH .

Darstellung. Das Natriumhydroxyd stellt man dar, indem man in eine siedende Lösung von 3 Theilen krystallisirte Soda (Natriumcarbonat) 1 Theil mit Wasser abgelöschten Kalk einträgt:



Die Ausführung ist dieselbe, wie bei der Darstellung des Aetzkali.

Eigenschaften. Das Aetznatron ist eine weisse, spröde Masse von strahligem Bruche, die in der Hitze leicht schmilzt und in hohen Temperaturen sich verflüchtigt. Es hat im Allgemeinen dieselben Eigenthümlichkeiten wie das Aetzkali, nur wirkt es etwas schwächer.

Die wässrige Lösung heisst Natronlauge und wird zu gewerblichen Zwecken, z. B. in der Seifensiederei, in ähnlicher Weise wie die Kalilauge erzeugt, durch Vermischen von Soda mit Aetzkalk und Wasser in einem Aescher.

Verwendung. Das Natriumhydroxyd wird in fester Form, sowie als Lauge zu ähnlichen Zwecken wie das KOH verwendet, nur viel häufiger, weil es billiger zu stehen kommt und man für dieselbe chemische Wirkung eine geringere Menge braucht.

Sulfide.

Natrium und Schwefel bilden ganz ähnliche Verbindungen wie das Kalium. Darstellung, Eigenschaften und Verwendung sind die gleichen.

Salze.

Natriumchlorid, Chlornatrium, Kochsalz, NaCl . Dieses wichtigste Natriumsalz findet sich als Steinsalz, theils ganz rein

und wasserhell (*Sal gemmae*) in Wieliczka, Stassfurt etc. oder mehr oder weniger gemengt mit thonigen Massen, Kalk und Gyps im sogenannten Haselgebirge des Salzkammergutes und anderer Orte (Hallstadt, Aussee, Ischl, Hallein, Berchtesgaden, Reichenhall, Hall in Tirol etc.), ferner findet sich NaCl gelöst in den natürlichen Salzsoolen, im Meerwasser (3—4 Proc.) und ist in geringen Mengen ausserordentlich verbreitet.

Gewinnung. Wo es ganz rein auftritt, wie in Wieliczka, wird es gebrochen, und in länglich runden Stücken (Balwanen) oder in länglich viereckigen (Formalstücke) oder in unregelmässigen splitterigen Brocken (Minutien) in den Handel gebracht.

Dort aber, wo das Steinsalz gemengt mit anderen Mineralstoffen vorkommt, wie im Salzkammergute, wird nur wenig in Stücken gebrochen und als Viehsalz oder zum Fabriksbetrieb verwendet, sondern dasselbe wird im Salzgebirge selbst durch Wasser gelöst, wobei die fremden Stoffe unauflöslich bleiben (Sinkwerke).

Die so erhaltene Soole wird mittelst Pumpwerken gehoben und zu Tage gefördert. Diese Soole, sowie die natürlich vorkommenden Soolen (Salzquellen), sind in den meisten Fällen nicht vollständig mit Salz gesättigt, und können daher noch nicht durch Feuer concentrirt werden, weil zum Verdampfen so grosser Wassermengen ein zu grosser Brennstoffverbrauch erforderlich wäre. Man entfernt daher einen grossen Theil des Wassers durch freiwilliges Verdunsten an der Luft in den sogenannten Gradirhäusern. (Fig. 20.) Diese bestehen aus wandartig aufgehäuften, mit Holzgerüsten zusammengehaltenen Bündeln von Dornreisig. Durch Pumpwerke wird die Soole auf die Dornenwand gehoben und träufelt langsam über dieselbe nieder. Durch diese feine Vertheilung in Tropfen bietet die Soole der Luft eine grosse Verdunstungsfläche dar, wodurch sie concentrirt oder gradirt wird. Auf den Dornen setzt sich noch überdies eine Kruste von ausgeschiedenen unlöslich gewordenen Bestandtheilen, der Dornstein, an. Ist die Concentration bis auf 20% Salzgehalt gestiegen, so ist die Soole sudwürdig.

Die concentrirte Soole wird dann in den Sudhäusern oder Salinen in grossen flachen Eisenpfannen über freiem Feuer verkocht, unter stetem Ersatz des verdampften Wassers durch Soole. Auf dem Boden der Pfannen scheiden sich verschiedene, beim Eindampfen unlöslich werdende Salze, wie Natrium- und Calciumsulfat, als Kruste aus, welche unter dem Namen Pfannenstein bekannt ist.

Sobald sich auf der Oberfläche der Soole eine Salzhaut bildet, mässigt man das Feuer, wodurch die Temperatur auf 80° C. sinkt und die Bildung der Salzkristalle bei der langsameren Verdunstung befördert wird. Diese werden auf schiefe Flächen herausgekrückt, und nach dem Abtropfen der Mutterlauge in Trockenstuben durch heisse

Luft getrocknet. Aus der Mutterlauge werden oft noch verschiedene Salze (Mutterlauge-salze) gewonnen.

In südlichen Gegenden (Pola, Capodistria, Pirano) wird das Kochsalz aus dem Meerwasser gewonnen, indem man dasselbe unter Benutzung der Ebbe und Fluth in terrassenförmig nebeneinanderliegende Teiche, Salzgärten, leitet, in welchen das Wasser durch Sonnenwärme verdunstet und das Salz, als Meersalz, zurückbleibt. In den

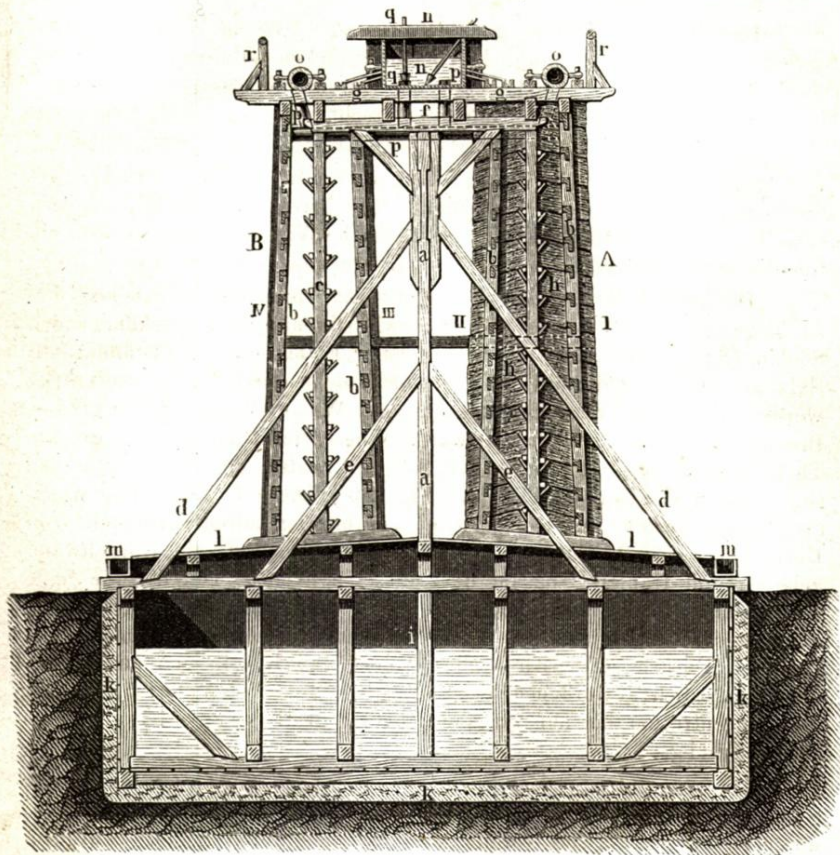


Fig. 20.

nördlichen Gegenden (Archangel) stellt man das Salz aus dem Meerwasser durch Gefrieren dar. Das Eis schliesst kein Salz ein, sondern dasselbe bleibt in dem Reste des Wassers gelöst zurück, welche Lösung bei geringem Eindampfen Krystalle absetzt.

Eigenschaften. Das Natriumchlorid krystallisirt in weissen Würfeln, besitzt einen angenehm salzigen Geschmack, löst sich im

kalten und heissen Wasser ziemlich gleich leicht auf, $\frac{36}{100}$ bei 0° , $\frac{39}{100}$ bei 100° .

An der Luft bleibt es trocken, wird aber feucht, wenn es andere zerfliessliche Salze, wie Calcium- und Magnesiumchlorid, enthält, wie dies beim Meersalz der Fall ist. Bei Rothgluth schmilzt es und verdampft bei noch höherer Temperatur.

Anwendung. Das Kochsalz ist für das Leben der Pflanzen und namentlich der Thiere von hoher Bedeutung. Für die Menschen und höheren Thiere spielt es die Rolle eines Gewürzes; es fördert die Verdauung durch reichlichere Absonderung von Speichel und Magensaft. Es spielt ferner in der Industrie eine wichtige Rolle, denn es bildet den Ausgangspunkt für alle Natrium- und Chlorverbindungen. So dient es zur Darstellung von Soda, Chlor, Salzsäure, Salmiak. Ferner benützt man es zu Kältemischungen, zum Glasiren von Thonwaren, zur Conservirung von Nahrungsmitteln.

Natriumhypochlorit, NaClO . Dieses Salz wird gewöhnlich mit NaCl gemischt, als Labarraque'sche Lauge, durch Einleiten von Cl in eine kalte Lösung von Natriumcarbonat, erhalten, oder durch Wechselersetzung von Chlorkalk mit Natriumcarbonat. Es dient als Fleckwasser zur Entfernung von Obst- und Weinflecken aus weisser Wäsche.

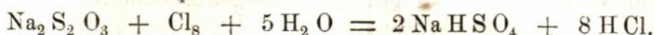
Natriumsulfat, Glaubersalz, Na_2SO_4 . Findet sich in vielen Mineralwässern und im Meerwasser. Es entsteht bei der Zersetzung irgend eines Natronsalzes mit Schwefelsäure, wie z. B. bei der Darstellung von HCl aus NaCl .

Es krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur aus seinen Lösungen in grossen, wasserhellen, monoklinen Prismen von der Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{aq}$, welche an der Luft verwittern. Die Krystalle schmecken kühlend bitter, lösen sich im Wasser bei 33° am leichtesten, $\frac{12}{100}$ bei 0° , $\frac{48}{100}$ bei 10° , $\frac{322}{100}$ bei 33° , $\frac{263}{100}$ bei 50° und $\frac{238}{100}$ bei 100° .

Dieses kommt daher, dass das wasserhaltige Salz, auch in wässriger Lösung, bei 33° sein Krystallwasser verliert, und das wasserfreie Salz viel weniger löslich ist. Es wird als Arzneimittel, in der Glasfabrikation und vorzugsweise zur Gewinnung der Soda verwendet.

Natriumhyposulfit (unterschwefligsaures Natron), $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, erhält man durch Kochen einer Lösung von Natriumsulfit mit Schwefel. Es krystallisirt mit 5aq in grossen, wasserhellen Prismen, ist luftbeständig, löst sich sehr leicht im Wasser, $\frac{70}{100}$ bei 20° . Durch starkes Erhitzen verwandelt es sich in Na_2SO_4 und Na_2S_5 . Bei Luftzutritt erhitzt, brennt es mit blauer Flamme, durch Säuren wird es zersetzt unter Entwicklung von SO_2 und Ausscheidung von S .

Es löst Chlorsilber auf und wird deshalb in der Photographie zum Fixiren der Papierbilder verwendet. Ebenso wird es zur Entfernung des Chlors in mit Cl gebleichten Stoffen benützt. Seine Wirkung beruht hier darauf, dass es sich bei Gegenwart von Cl und Wasser in HCl und NaHSO₄ umsetzt:



Daher führt es auch den Namen Antichlor.

Natriumnitrat, NaNO₃, auch Chilisalpeter oder Würfelsalpeter genannt, findet sich in mächtigen Lagern in Peru, wird dort bergmännisch gewonnen, durch Umkrystallisiren gereinigt und von Chili aus in den Handel gebracht. Er krystallisirt in Rhomboëdern, schmeckt bitter kühlend, ist sehr leicht löslich im Wasser, ⁸⁷/₁₀₀ bei 20°. Er schmilzt in der Hitze, verpufft auf glühenden Kohlen mit gelber Flamme. Man wendet ihn zur Darstellung der Salpetersäure im Grossen und zur Erzeugung von KNO₃ an.

Natriumphosphat (Phosphorsaures Natron). Das im Handel vorkommende Natriumphosphat hat die Zusammensetzung: Na₂HPO₄ + 12aq, und wird dargestellt durch Zersetzen einer heissen Lösung von dreifachsaurem Calciumphosphat mit Natriumcarbonat:



Das unlösliche CaCO₃ entfernt man durch Filtriren, die Lösung des Natriumphosphats dampft man zur Krystallisation ein.

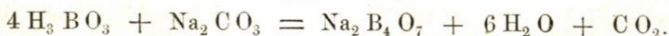
Es bildet grosse, wasserhelle Prismen, die an der Luft verwittern, indem sie 5aq verlieren, sie lösen sich leicht im Wasser. Die Lösung reagirt basisch und absorbirt Kohlensäure. Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser und geht bis zum Glühen erhitzt, unter Austritt von Wasser, in Natriumpyrophosphat über:



Das Natriummetaphosphat, NaPO₃, erhält man durch glühen des sogenannten Phosphorsalzes: NaNH₄HPO₄ unter Austritt von H₂O und NH₃, als glasige Masse.

Das gewöhnliche Natriumphosphat findet in der Medicin und technischen Chemie Anwendung.

Natriumborat, Borax, Na₂B₄O₇. Dieses Salz findet sich in einigen Seen Tibets gelöst, und wurde früher durch Eindampfen der Lösung als Tinkal gewonnen. Jetzt erzeugt man den Borax durch Neutralisiren der in den toskanischen Maremmen natürlich vorkommenden Borsäure mit Natriumcarbonat:



Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt der Borax in farblosen Prismen mit 10aq; aus einer über 60° warmen Lösung aber scheiden sich reguläre Oktaëder mit 5aq aus, oktaëdrischer Borax.

Er löst sich ziemlich leicht im Wasser $^{55}/_{100}$ bei 100° , die Lösung reagirt basisch. Beim Erhitzen schmilzt er in seinem Krystallwasser, verliert dieses allmählig, bläht sich dabei sehr stark auf und schmilzt endlich bei der Rothglühhitze zu einem farblosen Glase, Boraxglas.

Der schmelzende Borax hat die Eigenschaft Metalloxyde aufzulösen, wodurch er häufig charakteristisch gefärbt wird. Diesen Umstand benützt man in der analytischen Chemie zur Erkennung gewisser Metalle. Man bringt in das Oehr eines Platindrahtes etwas Borax und schmilzt ihn vor dem Löhrohr zu einer klaren Boraxperle; in diese bringt man dann die Probe und erhitzt entweder in der Oxydations- oder Reductionsflamme, worauf man aus der Farbe der Perle die Anwesenheit gewisser Metalle erkennen kann.

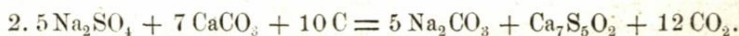
Aus demselben Grunde wird der Borax auch beim Löthen der Metalle verwendet, indem man die Löthstelle mit Boraxpulver bestreut, wodurch die Metallfläche beim Erhitzen oxydfrei erhalten wird.

Natriumcarbonat. Kohlensaures Natron oder Soda, Na_2CO_3 .

Vorkommen. Das Natriumcarbonat findet sich in der Natur häufig gelöst in Mineralquellen (Natron-Säuerlinge), ferner in einigen Seen Aegyptens, aus denen es sich zur heissen Jahreszeit in Krusten ausscheidet (Trona); in Ungarn bei Szegedin wittert dieses Salz im Sommer aus der Erde heraus.

Gewinnung. Eine grosse Menge Soda wird aus der Asche der Seepflanzen gewonnen, namentlich in Spanien, Frankreich und Schottland. Die getrockneten Strand- (Salsola- und Salicornia-Arten) oder Seepflanzen (Tange) werden in Gruben verbrannt, wobei die Asche als zusammengeschmolzene bröcklige Masse zurückbleibt. Diese Asche kommt dann als Soda unter verschiedenen Namen (Barilla, Salicor, Blanquette, Varec, Kelp) und sehr verschiedenem Gehalt an Na_2CO_3 in den Handel.

Die weitaus grösste Menge Soda wird aber künstlich aus dem Kochsalz gewonnen, nach dem Verfahren von Leblanc. Dieses besteht darin, dass Chlornatrium mittelst Schwefelsäure zuerst in Natriumsulfat umgewandelt wird, welches dann durch Glühen mit Calciumcarbonat und Kohle in Natriumcarbonat übergeht. Die Darstellung besteht somit aus zwei Theilen: 1. Bildung des Glaubersalzes, 2. Umwandlung des Glaubersalzes in Soda. Die beiden Prozesse werden durch folgende Gleichungen ausgedrückt:



Die erste Operation wird in Flammöfen (Fig. 21) vorgenommen. Das Kochsalz wird zuerst in einer von unten erwärmten Pfanne durch Schwefelsäure zersetzt und das erhaltene Glaubersalz im Herdraum calcinirt. Die bei dieser Operation entweichende Chlorwasserstoffsäure wird durch eine Reihe Condensationsgefäße geleitet, worin dieselbe von Wasser absorbirt wird. Diese liefert den grössten Theil der im Handel vorkommenden Salzsäure. Die zweite Operation besteht darin, dass man das calcinirte und mit gepulvertem Kalkstein und Kohlenpulver gemischte Glaubersalz auf dem Herde eines Flammofens schmilzt und mit Krücken tüchtig umarbeitet. Ist die Masse teigartig geworden, so ist die Reaction beendet und sie wird noch glühend aus dem Ofen genommen und in eisernen Kästen erkalten gelassen.

Dieses Schmelzproduct besteht aus zwei Theilen, einem löslichen dem Natriumcarbonat (Na_2CO_3) und einem unlöslichen dem basischen Schwefelcalcium ($\text{Ca}_7\text{S}_3\text{O}_2$), auch Sodagyps genannt. Durch Auslaugen mit Wasser werden beide Theile getrennt. Dabei hat man zu trachten, die Masse mit möglichst wenig Wasser vollständig zu erschöpfen. Dieses wird dadurch erreicht, dass man die Lösungsflüssigkeit wiederholt auf frische auszulaugende Massen gibt, damit sie sich nach und nach sättige, und dass man andererseits die frische auszulaugende Masse zuerst mit fast gesättigter Lösung dann mit schwächerer und endlich mit Wasser zusammenbringt.

Durch Eindampfen der Sodalauge zur Trockne erhält man die calcinirte Soda; wenn aber die Lauge nur bis zum Krystallisationspunkt eingekocht wird, so scheiden sich beim Erkalten grosse durchsichtige monokline Prismen, die krystallisirte Soda, aus, von der Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{CO}_3 + 10\text{aq}$.

Ein drittes Verfahren, der Ammoniak-Sodaprocess, besteht darin, dass man das Kochsalz mit Ammoniumbicarbonat zerlegt. Es bildet sich hiebei Natriumbicarbonat als Niederschlag und Salmiak als Lösung. Das Natriumbicarbonat gibt beim Glühen die Hälfte der Kohlensäure ab, die wieder benützt wird, und der Salmiak mit Kalk geblüht, liefert das Ammoniak zurück.

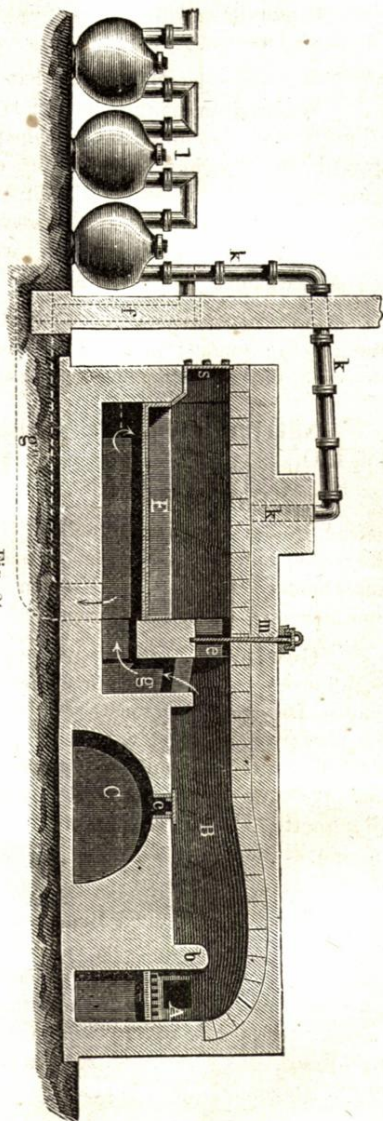
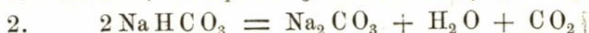


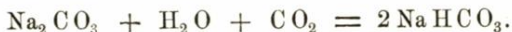
Fig. 21.



Eigenschaften. Die krystallisirte Soda verwittert schnell an der Luft, indem sie die Hälfte ihres Krystallwassers verliert. Sie löst sich leicht im Wasser und zwar, $\frac{60}{100}$ bei 14° , $\frac{883}{100}$ bei 36° und $\frac{446}{100}$ bei 104° , es sind hier somit ähnliche Verhältnisse wie beim Glaubersalz. Die Lösung schmeckt und reagirt stark basisch. Das wasserfreie Salz ist ein weisses Pulver, welches bei Rothgluth schmilzt. Mit Kaliumcarbonat gemengt schmilzt es noch viel leichter.

Anwendung. Die Soda findet die ausgedehnteste Verwendung in der Industrie, zur Erzeugung von Glas, in der Seifensiederei, Bleicherei, Färberei, zum Waschen etc.

Natriumbicarbonat, saures Natriumcarbonat, NaHCO_3 , erhält man durch Einwirkung von Kohlensäure auf Natriumcarbonat:



Es ist im Wasser viel schwerer löslich, reagirt und schmeckt schwach basisch, wird schon beim Kochen der Lösung in normales Salz verwandelt.

Das Natriumbicarbonat wird angewendet zur Darstellung des reinen Natriumcarbonats, in der Medicin (Brausepulver) und zur Erzeugung von moussirenden Getränken.

Natriumsilicat. Durch Zusammenschmelzen von Quarz und Soda erhält man, wenn die Soda im Ueberschuss vorhanden ist, ein Silicat von der Zusammensetzung: Na_2SiO_3 , welches im Wasser leicht löslich ist. Durch Zusammenschmelzen von $22\frac{1}{2}$ T. Quarz mit $11\frac{1}{2}$ T. Soda und 3 T. Kohle erhält man das Natronwasserglas, dessen Eigenschaften und Verwendungsarten wie beim Kaliwasserglas sind.

Reactionen. Alle Natronsalze sind im Wasser leicht löslich, mit Ausnahme des pyroantimonsauren Natrium, daher geben die Natronsalze mit Kaliumpyroantimoniat einen weissen Niederschlag. Die Weingeist- oder Löthrohrflamme wird durch geringe Mengen von Natriumverbindungen intensiv wachsgelb gefärbt.

Lithium. Li.

At.-G. = 7; D. = 0.6.

Das Lithium ist zwar sehr verbreitet, findet sich jedoch nur in geringer Menge vor. Es ist im Lepidolit, in einigen Mineralwässern und in der Tabaksasche enthalten. Das Lithium ist silberweiss, weich, das leichteste der Metalle und schmilzt bei 180° . Sein Hydroxyd und Carbonat ist viel schwerer löslich als das des K und Na.

Seine Verbindungen färben die Flammen carminroth.

Rubidium, Rb; At.-G. = 84.4 und
Caesium, Cs; At.-G. = 133.

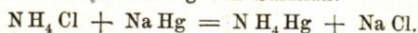
finden sich nur in sehr geringen Mengen in einigen Mineralien (Lepidolit), in einigen Salzsoolen, in den Rückständen der Salpeteraffinerien und in einigen Pflanzenaschen. Beide Metalle wurden 1860 von Bunsen und Kirchhoff durch die Spectralanalyse entdeckt.

Ammonium. $\text{NH}_4 = 18$.

Das Ammonium ist ein zusammengesetztes elektro-positives Radical und verhält sich wie ein einwerthiges Metall. Da seine Verbindungen denen des K oder Na gleichen, so finden sie hier den gebührenden Platz.

Das freie Ammonium = $\left. \begin{array}{l} \text{NH}_4 \\ \text{NH}_4 \end{array} \right\}$ erhält man durch Behandlung von Chlorammonium mit Kaliumammonium bei niedriger Temperatur und hohem Drucke in zugeschmolzenen Glasröhren. Es ist eine dunkelblaue, metallisch glänzende Flüssigkeit, welche Quecksilber auflöst, sich aber bald wieder in NH_3 und H zerlegt. Das NH_4 bildet mit anderen Metallen, wie K, Na etc., Legirungen und mit Quecksilber ein Amalgam, das Ammoniumamalgam.

Versuch. Zur Darstellung des Ammoniumamalgams erhitze man in einem Schälchen etwas Quecksilber und trage ein Stück Natrium in dasselbe ein, indem man es mit dem Glasstabe etwas andrückt. Unter Feuererscheinung findet die Bildung von Natriumamalgam statt. Dieses Natriumamalgam gießt man nun in eine concentrirte Lösung von Salmiak.



Das Quecksilber bläht sich auf und wächst zu einer grauglänzenden voluminösen Masse an. Das Ammoniumamalgam zerlegt sich jedoch nach kurzer Zeit wieder, indem NH_3 und H entweicht.

Ammoniumoxyd, $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ und **Ammoniumhydroxyd**, NH_4OH sind nur hypothetisch, obwohl wir das letztere in der Ammoniakflüssigkeit existirend annehmen dürfen; die Auflösung des Ammoniaks im Wasser hat in Bezug auf Reaction und Verhalten gegen Säuren ganz ähnliche Eigenschaften, wie die des Kalium- und Natriumhydroxydes.

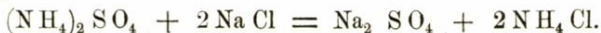
Ammoniumsulfid, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ und **Ammoniumhydrosulfid**, NH_4SH . Mischt man bei niedriger Temperatur 2 Vol. Schwefelwasserstoffgas und 4 Vol. trockenes Ammoniak zusammen, so entsteht Ammoniumsulfid; mischt man dagegen gleiche Volumen dieser Gase, so erhält man Ammoniumhydrosulfid. Beide Verbindungen wendet man nur in wässriger Lösung an, die man durch Einleiten von H_2S in Ammoniakflüssigkeit erhält: $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{NH}_4\text{SH}$.

Die Lösung heisst man Schwefelammonium und wird in der analytischen Chemie zur Erkennung und Scheidung der Metalle angewendet, weil dadurch viele Metalle aus ihren Lösungen als Sulfide

gefällt werden, einige Sulfide aber in Schwefelammonium wieder löslich sind.

Ammoniumchlorid (Chlorammonium) oder **Salmiak**, NH_4Cl , bildet sich bei der Vereinigung von gleichen Volumen NH_3 und HCl , sowie bei der Vermischung der Lösungen beider Gase.

Der Salmiak wurde früher aus dem bei der Verbrennung des Kameelmistes entstandenen Russ durch Sublimation desselben erhalten, wobei sich der Salmiak verflüchtigte und als Sublimat erhalten wurde. Dies wurde vorzugsweise in der lybischen Wüste, in der Nähe des Jupiter-Ammon-Tempels vorgenommen, daher der Name: *Sal ammoniacus*, Salmiak. Heutzutage stellt man den Salmiak aus dem ammoniakhaltigen Gaswasser oder aus den Destillationsproducten thierischer Substanzen dar. Die ammoniakhaltigen Flüssigkeiten werden mit Kalk destillirt, das abdestillirende Ammoniakgas in Salzsäure geleitet und die erhaltene Salmiaklösung zur Trockne verdampft. Oder man stellt zuerst durch Sättigen der Flüssigkeit mit Schwefelsäure Ammoniumsulfat dar und sublimirt dieses innig mit Natriumchlorid gemengt:



Der Salmiak sublimirt, während Natriumsulfat zurückbleibt. Die Sublimation geschieht in eisernen Kesseln, auf welche luftdicht flachkuppenförmige eiserne Deckel aufgesetzt sind. Der Salmiak kommt daher meist in runden, convex-concaven Kuchen im Handel vor.

Der Salmiak ist eine zähe, durchscheinende, weisse Masse von faserig krystallinischer Structur. Er krystallisirt in kleinen regulären Octaëdern. Beim Erhitzen verflüchtigt er sich, ohne zu schmelzen, unverändert; stark erhitzt zerfällt sein Dampf in NH_3 und HCl , welche sich aber beim Sinken der Temperatur wieder vereinigen. (Dissociation.) Er schmeckt scharfsalzig, löst sich leicht im Wasser unter Temperaturerniedrigung, ist unlöslich in Alkohol.

Der Salmiak wird angewendet in der Medicin, zu Kältemischungen, zur Erzeugung von Ammoniak und anderer Ammoniumverbindungen, zum Löthen, zum Verzinnen von Kupfer und in der Färberei.

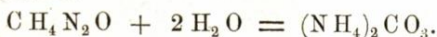
Ammoniumsulfat, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, wird gewöhnlich aus dem Gaswasser durch Sättigen desselben mit Schwefelsäure und Eindampfen gewonnen. Durch gelindes Erhitzen bei Luftzutritt und Umkrystallisiren wird es gereinigt.

Bildet farblose, luftbeständige Prismen, lässt sich bis 180° ohne Zersetzung erhitzen. Wird zur Darstellung der meisten Ammoniumverbindungen und als Düngemittel verwendet.

Ammoniumnitrat, NH_4NO_3 , findet sich in geringer Menge im Regenwasser. Wird durch Neutralisation von Salpetersäure mit Ammoniumcarbonat dargestellt. Krystallisirt in nadelförmigen Prismen,

die sich ungemein leicht und schnell im Wasser auflösen, $185/100$ bei 20° , wobei eine beträchtliche Temperaturerniedrigung eintritt. Findet Anwendung zu Kältemischungen und zur Erzeugung von Stickstoffoxydul.

Ammoniumcarbonat. (Kohlensaures Ammon.) Das normale Salz $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ist nur in Lösung bekannt. Es bildet sich bei der Fäulniss und Verwesung stickstoffhaltiger organischer Substanzen, so beim Faulen des Urins aus dem Harnstoff, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$. Dieser nimmt bei der Fäulniss die Elemente des Wassers auf und verwandelt sich in Ammoniumcarbonat:

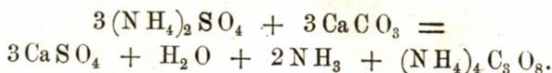


Das Ammoniumcarbonat reagirt wie Kalium- oder Natriumcarbonat stark basisch, daher auch der Urin nach dieser Umsetzung basisch reagirt.

Das Ammoniumhydrocarbonat, NH_4HCO_3 entsteht, wenn man in eine concentrirte Ammoniakflüssigkeit CO_2 einleitet und scheidet sich daraus in Krystallen aus. Es findet sich auch in grossen Krystallen im Guano von Patagonien.

Das Ammoniumcarbonat des Handels ist ein Anhydrosalz und entspricht der Formel: $(\text{NH}_4)_4\text{C}_3\text{O}_8$ und heisst kurzweg Ammoniumsesquicarbonat oder Hirschhornsalz.

Man stellt es durch Sublimation eines Gemenges von Ammoniumsulfat mit Kreide dar:



Es bildet weisse, harte, durchscheinende Stücke, welche stark nach Ammoniak riechen, was daher kommt, dass sich daraus beständig Ammoniak verflüchtigt. Es ist im kalten Wasser leicht löslich, wird aber in kochendem Wasser theilweise zersetzt, indem Kohlensäure sich verflüchtigt und normales Carbonat zurückbleibt. Beim mässigen Erhitzen verflüchtigt es sich unzersetzt.

Es wird in der Medicin, analytischen Chemie, Kuchenbäckerei und zum Reinigen und Entfetten der Wolle gebraucht, im letzteren Falle wird auch häufig gefaulter Urin verwendet.

Natriumammoniumphosphat, $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ (Phosphorsalz), wird durch Auflösen von 6.6 Theilen krystallisirtem Natriumphosphat, 1 Theil Salmiak in 2 Theilen Wasser unter Erwärmen und Auskrystallisirenlassen aus der erkalteten Lösung erhalten. Es krystallisirt mit 4 aq., verliert beim Erhitzen das Krystallwasser und geht bei höherer Temperatur in NaPO_3 über, welches zu einem klaren Glase schmilzt, welches wie der Borax Metalloxyde aufzulösen im Stande ist und desshalb wie dieser zu Löthrohrversuchen verwendet wird.

Reactionen. Die Ammoniumverbindungen geben mit Kalium-, Natrium- oder Calciumhydroxyd gemischt Ammoniak ab, was man theils aus dem Geruch, theils dadurch erkennt, dass sich um einen mit verdünnter Salzsäure befeuchteten Glasstab, den man darüberhält, dicke weisse Nebel bilden. Mit Platinchlorid geben sie einen gelben krystallinischen Niederschlag.

Rückblick.

Die Metalle der Kaliumgruppe heissen auch Alkalimetalle, weil ihre Hydroxyde schon seit langer Zeit als Alkalien bezeichnet werden. Ihre Hydroxyde nennt man fixe Alkalien zum Unterschiede vom Hydroxyd des Ammoniums, welches als flüchtiges Alkali bekannt ist.

Die Metalle dieser Gruppe sind einwerthig, sind leichter als Wasser (Rubidium ausgenommen), schmelzen bei niedriger Temperatur und verflüchtigen sich bei starkem Erhitzen. Sie haben eine grosse Neigung, sich mit Sauerstoff zu verbinden, zersetzen das Wasser schon in der Kälte und bilden Hydroxyde, welche sehr leicht löslich im Wasser sind, sich bei hoher Temperatur ohne Zersetzung verflüchtigen und die kräftigsten Basen sind. Ihre Carbonate und ebenso die meisten anderen Salze sind im Wasser löslich.

2. Calciumgruppe.

Zweiwerthige Metalle.

Calcium. Ca.

At.-G. = 40; D = 1.58.

Von Davy 1808 entdeckt und von Bunsen 1855 im reinen Zustande durch Elektrolyse dargestellt.

Vorkommen. Das Calcium kommt in Form von Salzen, vorzugsweise als Carbonat, Sulfat, Phosphat und Silicat, in grossen Quantitäten sehr verbreitet in allen drei Naturreichen vor.

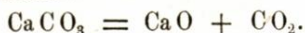
Darstellung. Man stellt es durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorcalciums oder durch Erhitzen des Jodides mit Natrium dar. Es ist ein hellgelbes Metall, dass sich an feuchter Luft schnell oxydirt, Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt, in der Rothgluth schmilzt und mit lebhafter Feuererscheinung verbrennt.

Verbindungen.

Oxyde.

Calciumoxyd, CaO und **Calciumhydroxyd**, Ca(OH)_2 . Das Calciumoxyd gew. Kalk, Aetzkalk oder gebrannter Kalk

genannt, wird dargestellt durch Ausglühen des reinen Calciumcarbonats, z. B. des weissen Marmors:



Darstellung. Der ausgedehnten Anwendung wegen wird der gebrannte Kalk im Grossen durch Ausglühen von Kalksteinen in den sogenannten Kalköfen dargestellt.

Man unterscheidet periodische und continuirliche Kalköfen. Die periodischen Oefen sind eiförmige Schachtöfen aus feuerfestem Material gebaut. Ueber der Sohle baut man zuerst aus den grösseren Kalksteinen ein Gewölbe, welches die ganze Füllung des Ofens, die von oben gegeben wird, zu tragen hat. Unter dem Gewölbe macht man das Feuer, welches allmählig verstärkt wird, so dass die Hitze bis nahe zur Weissgluth sich steigert. Nach 3—4 Tagen ist der Kalk gar gebrannt, worauf man ihn dann auskühlen lässt, und den Ofen wieder ausräumt. Hiebei geht viel Zeit und Brennstoff unnütz verloren, daher man dort, wo man grosse Mengen von Kalk brennen will, continuirliche Oefen eingerichtet hat. Diese sind Schachtöfen, bei denen die Feuerung seitwärts angebracht ist, so dass man die gar gebrannten Stücke fortwährend unten ausnehmen und frische Stücke oben nachfüllen kann. Noch zweckmässiger sind die Hoffmann'schen Ringöfen, welche auch in Ziegelfbrennereien Verwendung finden.

Eigenschaften. Der gebrannte Kalk bildet eine harte, weisse Masse von der Gestalt der gebrannten Stücke. Schmilzt bei keiner, auch noch so hohen Temperatur, zerfällt an der Luft unter Aufnahme von Wasser und Kohlensäure (luftzerfallener Kalk). Wird er mit Wasser übergossen, so bläht er sich stark auf und zerfällt unter bedeutender Wärmeentwicklung, wobei ein Theil des Wassers in Dampfform entweicht, zu einem feinen trockenen Pulver, dem Calciumhydroxyd: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Ca}(\text{OH})_2$.

Versuch: Kalklöschchen.

Diese Operation nennt man das Löschen des Kalkes und das Product heisst gelöschter Kalk. Wird beim Löschen eine grössere Menge Wasser genommen, als zur Bildung des Hydroxyds nothwendig ist, so erhält man eine speckige, breiige Masse, den Kalkbrei, oder bei noch grösseren Mengen Wasser eine dünne milchige Flüssigkeit, die Kalkmilch. Wird die Kalkmilch filtrirt, oder absetzen gelassen, so erhält man eine Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$, das Kalkwasser, worin aber nur $\frac{1}{700}$ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ gelöst ist. Das Kalkwasser schmeckt und reagirt alkalisch, wird durch CO_2 getrübt. Zuckerlösung kann eine bedeutende Menge Kalk auflösen. Das Calciumhydroxyd wird durch Glühen in Calciumoxyd und Wasser zerlegt.

Enthält ein Kalkstein fremde Beimengungen wie: Eisenoxyd, Thon, Kieselerde, Magnesia, (10—15%), so erhitzt sich der daraus dargestellte Kalk beim Löschen nur wenig und gibt einen kurzen, körnig anzufühlenden Brei; man nennt ihn mageren Kalk. Wird ein solcher zu stark gebrannt, so dass die Silicate schmelzen, so löschert er sich gar nicht mehr und heisst dann todtegebrannter Kalk.

Fetten Kalk nennt man einen reinen Kalk, der beim Löschen einen fettigen, dicken Brei gibt.

Anwendung. Der Kalk hat eine sehr mannigfaltige Verwendung. Er wird gebraucht zur Reinigung des Leuchtgases, zur Erzeugung von Ammoniak, Aetzkali, Aetznatron, Chlorkalk, zum Enthaaren der Häute in der Gerberei, in der Stearinkerzenfabrikation, in der Färberei zur Erzeugung der Indigoküpen, zur Raffination des Zuckers und vorzüglich zur Bereitung des Luftmörtels. Der magere Kalk wird bei Strassen- und Eisenbahnbauten verwendet. Das Kalkwasser dient zur Erkennung von freier Kohlensäure.

Luftmörtel. Dieser ist ein Gemenge von 1 Vol. fetten Kalkbrei mit 3—4 Vol. Sand und der nöthigen Menge Wasser und bildet einen flüssigen Brei, welcher zum Verkitten der Bausteine und zum Anwurf des Mauerwerkes verwendet wird. Er erhärtet allmählig an der Luft, indem das $\text{Ca}(\text{OH})_2$ aus der Luft CO_2 anzieht und H_2O abgiebt: $\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$.

Der Sand hat den Zweck, eine bessere Vertheilung des Kalks zu erzielen, damit die Kohlensäure der Luft mehr Zutritt erlangt und das starke Zusammenschwinden des Kalks beim Austrocknen zu verhindern. Scheinbar trockene, frisch mit Mörtel beworfene Wände der Wohnzimmer werden wieder feucht, wenn die Räume bewohnt werden, da bei der grösseren, durch Athmen erzeugten Kohlensäuremenge neuerdings Wasser ausgeschieden wird.

Wassermörtel. Für Wasserbauten verwendet man einen Mörtel aus Sand und hydraulischem Kalk oder Cement, welcher die Eigenschaft besitzt, unter Wasser zu erhärten. Cement wird durch Brennen gewisser thoniger Kalksteine, Kalkmergel, welche 18—36% in Salzsäure unlösliche Bestandtheile (Thon) enthalten, dargestellt.

Beim Brennen solcher Kalkmergel bilden sich in demselben aus der Thonerde und der Kieselerde Calciumaluminat und Calciumsilicat. Solche gebrannte Cementsteine löschen sich im Wasser nicht; wenn sie aber gepulvert und das Pulver (Cement) mit Wasser zu einem Teig angerührt wird, so erhärtet dieser in kurzer Zeit zu einer steinharten Masse, welche unter Wasser an Härte und Festigkeit zunimmt. Das Calciumaluminat und das Calciumsilicat bildet hierbei unter Aufnahme von Wasser ein steinähnliches Doppelsilicat. Ausser zur Bereitung von Wassermörtel dient der hydraulische Kalk oder Cement auch zur Darstellung von künstlichen Bausteinen (Cement, Sand, Schlägelschotter), Beton genannt, auch werden Pflasterziegel, Dachziegel, Ornamente, Bassins, Stiegensteine, Trottoirplatten etc. daraus erzeugt. Der Wassermörtel findet auch zu Luftbauten Verwendung, da er durch seine Festigkeit und Undurchdringlichkeit für Wasser bedeutende Vortheile gewährt.

Versuch: Erhärten von Cement.

Enthält ein Kalkmergel Thonerde, Eisenoxyd und Kieselerde in einem bestimmten relativen Verhältnisse zum vorhandenen Kalk, so erleidet derselbe beim Brennen in der Weissglühhitze eine beginnende Schmelzung, er sintert zusammen. Das daraus erhaltene Pulver heisst Portlandcement, es hat eine graugrüne Farbe und fühlt sich scharf, splittrig an. (Gewöhnlicher Cement ist gelblich und fühlt sich milde an.) Portlandcement ist schwerer als gewöhnlicher und gibt erhärtet, eine viel festere und dauerhaftere Masse, daher er dem gewöhnlichen vorgezogen wird.

Cement erhält man übrigens auch durch Zusammenmischen von Kalkbrei mit natürlich vorkommenden Materialien, wie Trass oder Duckstein aus dem Brohlthal am Rhein, und Puzzuolane von Neapel, ausserdem durch Vermischen von Kalk und Thon nach verschiedenen Vorschriften.

Sulfide.

Das Calcium bildet mit Schwefel ganz ähnliche Verbindungen, wie das Kalium. Darstellung wie bei diesen. Das Calciumhydrosulfid wird (als Gaskalk) zum Enthaaren der Häute verwendet. Auch gibt es eine Kalkschwefelleber.

Salze.

Calciumchlorid oder **Chlorcalcium**, CaCl_2 . Dieses Salz wird bei verschiedenen Processen als Nebenproduct erhalten, man stellt es übrigens durch Auflösen von Calciumcarbonat in Salzsäure dar. Es krystallisirt aus seinen Lösungen in grossen, gestreiften Prismen, von der Zusammensetzung: $\text{CaCl}_2 + 6\text{aq}$, krystallisirtes Chlorcalcium. Dieses ist sehr zerfliesslich und löst sich im Wasser unter bedeutender Temperaturerniedrigung auf. Mit Schnee oder Eis gemischt, bringt es eine Kälte von -48° hervor, so dass Quecksilber zum Gefrieren gebracht werden kann.

Versuch: Kältemischung.

Beim Erhitzen schmilzt es in seinem Krystallwasser, schäumt bedeutend auf und verliert 4 Mol. Krystallwasser und es bleibt eine weisse poröse Masse, $\text{CaCl}_2 + 2\text{aq}$, schaumiges Chlorcalcium zurück, welches zum Trocknen der Gase verwendet wird, da es mit grosser Begierde Wasserdampf absorbirt.

In der Rothglühhitze gibt es alles Wasser ab und schmilzt zu einer krystallinisch erstarrenden Masse, geschmolzenes Chlorcalcium, welches sich im Wasser unter Erwärmen löst und mit grosser Begierde Wasser aufnimmt, daher es zum Entwässern von Flüssigkeiten verwendet wird.

Das Chlorcalcium wird ausserdem in der Lithographie, um das Feuchtbleiben der Steine, und beim Modelliren, um das Feuchtbleiben des Thons zu bezwecken, verwendet.

Calciumfluorid, CaF_2 , findet sich als Flussspath in Würfeln oder Octaëdern, in krystallinischen oder derben Massen vor, häufig verschieden gefärbt. Der Flussspath ist im Wasser wenig löslich, leicht schmelzbar. Wird zur Darstellung aller Fluorverbindungen und als Flussmittel beim Schmelzen von Erzen verwendet.

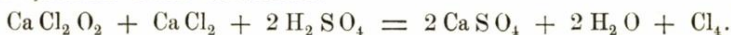
Chlorkalk oder **Bleichkalk** ist ein Gemenge von Calciumhypochlorit, Calciumchlorid mit wechselnden Mengen von Calciumhydroxyd.

Darstellung. Man stellt ihn dar durch Einleiten von Chlorgas in aus Steinen construirte Kammern, in welchen gelöschter Kalk auf Hurden ausgebreitet ist:



Der Theorie nach würde dieses Präparat 49% Chlor enthalten, allein es gelingt nicht, alles vorhandene $\text{Ca}(\text{OH})_2$ mit Cl zu verbinden, so dass ungefähr die Hälfte des angewandten Hydroxyds unverändert bleibt. Desshalb enthält der Chlorkalk nur ungefähr 20—30% Chlor.

Eigenschaften. Der Chlorkalk ist ein weisses lockeres Pulver, welches an der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht, welche zersetzend auf dasselbe einwirkt und $\text{Cl}_2 \text{O}$ austreibt, daher es einen chlorähnlichen Geruch besitzt. Man muss den Chlorkalk daher in wohlverschlossenen Gefässen, an trockenen, kühlen Orten aufbewahren. Er löst sich im Wasser nur theilweise auf, die Lösung reagirt basisch und wirkt bleichend, namentlich bei Gegenwart einer Säure, wodurch sich reichlich Chlor entwickelt:



Versuch: Bleichen von Lackmus, Indigo mit Chlorkalk.

Anwendung. Man bedient sich des Chlorkalks vorzugsweise zum Bleichen von Baumwolle, Leinen, des Papierzeuges, sowie zur Zerstörung fauler Gerüche, Miasmen und Krankheitsstoffe, zum Desinficiren.

Calciumsulfat, CaSO_4 (Schwefelsaurer Kalk).

Vorkommen. Kommt in der Natur als Anhydrit vor. Mit Wasser verbunden findet es sich viel häufiger als Gyps, $\text{CaSO}_4 + 2 \text{aq}$, dessen krystallisirte Varietät heisst Marienglas, die krystallinisch-körnige Alabaster. Durch Fällung eines Kalksalzes mit Schwefelsäure erhält man ebenfalls Gyps. Er findet sich gelöst in den meisten Quellwässern vor.

Eigenschaften. Der Gyps ist wenig löslich in Wasser, 1 Theil in 500 Theilen Wasser. Wird Gyps auf 120—150° erhitzt, so verliert er sein Krystallwasser und heisst gebrannter Gyps. Solcher gebrannter und gepulverter Gyps nimmt, mit Wasser zu einem Brei angerührt, das Wasser wieder auf und erhärtet zu einer festen Masse.

Versuch: Erhärten des Gypses.

Darauf beruht seine Verwendung zu Gypsabgüssen. Wird er beim Brennen zu stark erhitzt, so nimmt er das Wasser nicht wieder auf, und heisst todtgebrannter Gyps. Wird gebrannter Gyps mit Leimwasser angemacht, so erhärtet er langsamer, wird aber viel fester und härter, Stuck genannt, und ist dann politurfähig. Durch eingerührte Farben wird er marmorirt und heisst dann Gypsmarmor. Macht man gebrannten Gyps mit Alaunlösung an, brennt ihn nach dem Erhärten nochmals und bereitet man den Gypsbrei dann wieder mit Alaunwasser, so erhärtet er zu einer krystallinisch-körnigen, alabasterähnlichen Masse, alaunirter Gyps.

Der Gyps spielt auch als Dünger eine wichtige Rolle. Erstens enthält er selbst wichtige Nahrungsmittel für die Pflanzen, namentlich für Hülsenfrüchte. Er befördert die Blattbildung und unterdrückt die Blütenbildung, daher er namentlich als Dünger für Kleefelder und überhaupt für Futterkräuter eine vorzügliche Wirkung hat. Zweitens wirkt er auch vortheilhaft auf den Boden ein, indem er die Kalisalze aufschliesst, in lösliche Verbindungen verwandelt, und sie so den Pflanzen zugänglich macht; dann absorbiert er aus der Luft das Ammoniak und Ammoniumcarbonat und bindet es. Aus diesem Grunde wird er auf Stalldünger gestreut, um die Verdunstung des Ammoniaks zu verhindern.

Calciumnitrat, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, bildet sich überall, wo thierische Substanzen bei Gegenwart von Kalk faulen, also an Mauern der Aborte, Viehställe etc., wo er sich oft als wolliger Anflug zeigt. Er heisst deshalb auch Mauersalpeter, Mauerfrass, weil er die Mauern zerstört. Ist sehr zerfliesslich.

Calciumphosphat. Das normale Phosphat, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, findet sich in der Natur im Apatit, Phosphorit und bildet einen Hauptbestandtheil der Thierknochen. Künstlich erhält man es durch Fällung einer mit Ammoniak versetzten Chlorcalciumlösung mit Natriumphosphat als gallertartigen Niederschlag, welcher getrocknet ein weisses Pulver liefert. In reinem Wasser ist es unlöslich, dagegen löst es sich in Wasser, welches CO_2 , NaCl oder Ammoniaksalze enthält, in merklicher Menge auf. In Säuren löst es sich, indem es sich in saures Phosphat verwandelt.

Das Calciumphosphat, in Form von Knochenmehl, Guano ist ein höchst werthvolles Düngemittel, namentlich für Getreidepflanzen, Raps u. s. w., es befördert vorzüglich die Samenbildung, und lagert sich in den Samen ab, von wo es wieder in den Thierkörper übergeht und zur Knochenbildung verwendet wird.

Anderthalbfachsaures Calciumphosphat, CaHPO_4 , erhält man, wenn man eine Calciumsalzlösung mit gewöhnlichem Natriumphosphat versetzt, als weissen krystallinischen Niederschlag.

Dreifachsaures, $\text{CaH}_4(\text{PO}_4)_2$ entsteht bei der Zerlegung der Knochenasche mit Schwefelsäure als Lösung. Es bildet zerfließliche, im Wasser leicht lösliche Schuppen. Dieses bildet den Hauptbestandtheil des im Handel als Düngemittel vorkommenden Superphosphats, welches durch Vermischen von Knochenasche, Phosphorit etc. mit Schwefelsäure erhalten wird, und ein viel kräftigeres Düngemittel als gewöhnliches Knochenmehl ist.

Calciumcarbonat, CaCO_3 (kohlenaurer Kalk).

Vorkommen. Findet sich in der Natur in zweierlei Mineral-species, nämlich als Calcit, Kalkspath und Arragonit. Der erstere krystallisirt hexagonal (Rhomböeder und daraus abgeleitete Formen) und bildet im reinsten Zustande wasserhelle Krystalle, Doppelspath. Viel häufiger kommt er aber in körnigen und dichten Varietäten vor, als Marmor, Kalkstein, Tropfstein, Kalktuff, Kalksinter, Mergel etc. Der Arragonit krystallisirt rhombisch, und bildet die Varietäten: Erbsenstein, Sprudelstein, Eisenblüthe. Das Calciumcarbonat ist demnach dimorph. Aus CaCO_3 bestehen auch die Schalen der Weichthiere, die Korallenstöcke etc.

Eigenschaften. Das Calciumcarbonat ist unlöslich im Wasser, löst sich aber im kohlenäurehaltigen Wasser auf, unter Bildung von Calciumcarbonat:



Desshalb enthält alles aus kalkhaltigem Boden kommende Wasser Calciumbicarbonat. Bleibt solches Wasser längere Zeit an der Luft stehen oder wird es gekocht, so zersetzt sich das Bicarbonat wieder in CaCO_3 , CO_2 und Wasser:



Daraus erklärt sich die Bildung von krystallisirtem Kalkspath, Tropfstein, Kalksinter, Kalktuff, Sprudelstein und Erbsenstein.

Versuch: Einleiten von CO_2 in Kalkwasser; Trübung, welche bei weiterm Einleiten verschwindet, beim Kochen aber wieder erscheint.

Die grösste Menge Calcit verdankt jedoch seine Entstehung der fortwährenden Ablagerung von Schalen mikroskopischer Weichthiere (Foraminiferen), Muscheln etc. aus dem Meere, Kalkstein, Muschelkalk, Kreide, Korallenriffe etc. Die Anwesenheit von Calciumcarbonat und Gyps im Wasser bedingt die Härte desselben und die Bildung des Kesselsteins beim Kochen. Zur Verhütung des Kesselsteins versetzt man das Wasser mit Soda oder Kalkmilch und Chlorbarium. Erstere fällt den Kalk als Carbonat in Form eines schlammigen Niederschlags, so dass er sich nicht als Kruste ansetzen kann; das Chlorbarium setzt sich mit dem Gyps in Calciumchlorid

und Bariumsulfat um, welch letzteres ebenfalls keine feste Schicht am Boden bildet.

Anwendung. Der Kalkstein dient zur Darstellung des Aetzkalks, als Zuschlag bei metallurgischen Processen, zur Glas- und Sodafabrikation, der Marmor zu Bauornamenten, Statuen etc. Der Doppelspath zu optischen Instrumenten.

Calciumsilicat. Die Silicate finden sich in der Natur sowohl für sich als auch mit anderen Silicaten häufig vor. Calciumsilicat ist ein Bestandtheil des Glases und der meisten Schlacken.

Reactionen. Alkalicarbonate fällen die löslichen Calciumverbindungen als Calciumcarbonat. Schwefelsäure und lösliche Sulfate geben einen weissen pulverigen Niederschlag von Calciumsulfat, Gypslösung gibt keinen Niederschlag. Oxalsäure und lösliche Oxalate geben in Kalksalzen einen weissen, in Salzsäure löslichen Niederschlag. Die flüchtigen Kalksalze färben die Löthrohrflamme gelbroth.

Glas.

Glas war schon den Aegyptern bekannt, gehörte jedoch in den ältesten Zeiten zu den kostbarsten Seltenheiten.

Das Glas ist ein durch Schmelzen bereitetes, amorphes, durchsichtiges Gemenge verschiedener Silicate. Die Silicate, welche im Glase in grösserer Menge vorhanden sein können, sind: Kalium-, Natrium-, Calcium-, Bleisilicat und in kleineren* Mengen Aluminium-, Eisen-, Magnesiumsilicat. Die Silicate von Kalium und Natrium sind zwar amorph und durchsichtig, aber löslich im Wasser; die Silicate des Calciums und Bleis sind zwar im Wasser unlöslich, aber krystallinisch und undurchsichtig. Die Verbindung beider Arten von Silicaten hingegen ist amorph, durchsichtig, im Wasser unlöslich, wird auch weder von Säuren noch verdünnten Alkalien angegriffen. Dieser Zusammensetzung entspricht das gewöhnliche Glas.

Der chemischen Zusammensetzung nach unterscheidet man:

1. Kaliglas oder böhmisches Glas, besteht aus Kalium-Calciumsilicat, ist vollkommen farblos, hart und schwer schmelzbar. Wird zu Luxusgegenständen und schwer schmelzbaren chemischen Geräthschaften verwendet.

2. Natronglas, besteht aus Natrium-Calciumsilicat, hat einen Stich in's Bläuliche, ist weicher, leichter schmelzbar als Kaliglas. Es wird zu Flaschen, Fensterglas, chemischen Geräthen etc. verwendet.

3. Bleiglas, enthält Blei- und Kaliumsilicat; hat ein hohes specifisches Gewicht, ist leicht schmelzbar, hat einen hohen Glanz und starkes Lichtbrechungsvermögen. Es wird zu optischen Zwecken und Luxusartikeln verwendet.

4. Bouteillen-Glas ist ein unreines Gemenge der Silicate von Natrium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Eisen etc., ist mehr oder weniger dunkelgrün oder braun gefärbt und wird vorzugsweise zu ordinären Flaschen verwendet.

Der Form nach unterscheidet man: Hohlglas, Tafelglas, Spiegelglas.

Als Rohmaterialien für die Glasbereitung wendet man an: Kieselerde, entweder als Quarz, Feuerstein, Sand, zu ordinären Sorten auch unreinen Sand, Feldspath.

Alkalien, als Pottasche, Soda, Holzasche oder Glaubersalz. Bei Anwendung von Glaubersalz wird soviel Kohle zugesetzt, dass das Natriumsulfat in Natriumsulfid übergeführt wird, welches dann durch die Kieselerde erst in Natriumsilicat verwandelt wird.

Kalk, entweder als Kreide, Marmor, Kalkstein, oder als gebrannter, luftzerfallener Kalk.

Bleioxyd oder Mennige; das letztere Oxyd wirkt auch noch reinigend auf die Glasmasse durch Sauerstoffabgabe.

Die Bereitung farbloser Gläser erfordert reine Materialien; zu ordinären Glaswaaren wendet man unreinere Stoffe an, welche häufig etwas Eisenoxydul enthalten. Dieses färbt schon in geringer Menge die Glasflüsse bouteillengrün; wird es aber durch ein Oxydationsmittel, Salpeter, Braunstein, Mennige, Arsenoxyd, in Eisenoxyd übergeführt, so wird das Glas farblos oder schwach gelb gefärbt. Die gelbe Färbung kann jedoch durch Zusatz von etwas Kobaltoxyd in ein blasses Grün übergeführt werden, welches weniger auffällt. Daher setzt man den Materialien bei der Glaserzeugung auch wenn nöthig die erforderliche Menge Entfärbungsmittel zu.

Die zur Fabrikation des Glases bestimmten Materialien werden in feingepulvertem Zustande, in den erforderlichen Gewichtsmengen, innig gemengt, zur Beförderung der Schmelzung mit einem gewissen Theil Glasbruch versetzt und in die glühenden, aus feuerfestem Thon gefertigten Tiegel (Glashäfen) im Glasofen eingetragen, wo das Gemenge (Glassatz), durch anhaltendes starkes Feuer erhitzt, zusammenschmilzt.

Fig. 22 gibt die Abbildung eines Glasofens im verticalen Durchschnitt.

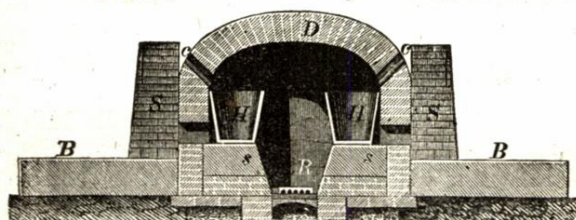


Fig. 22.

Die Glashäfen *H* stehen auf erhöhten Bänken *S* und werden vom Feuer auf dem Roste *R* umspült. Anfangs sind die Oeffnungen *C* im Gewölbe *D* geschlossen und man steigert die Hitze, bis die Glasmasse dünnflüssig geworden (Heisschüren). Es bilden sich unter Entweichung von Kohlensäure die

worden (Heisschüren). Es bilden sich unter Entweichung von Kohlensäure die

Silicate; die Sulfate und Chloride werden durch die Kieselsäure nicht zersetzt, diese scheiden sich daher auf der dünnflüssigen Glasmasse aus und werden als Glasgalle abgeschöpft. Nach Entfernung der Glasgalle, wenn die Glasmasse ruhig fliesst und sich keine Gasblasen mehr zeigen, lässt man die Temperatur des Ofens etwas sinken (Kalt schüren), bis die Glasmasse zähflüssig geworden ist. Dann taucht der Arbeiter durch die Oeffnung *c* die Glaspfeife, Fig. 23, mit dem Ende *g* in die geschmolzene Masse und hebt einen Theil derselben damit heraus. Die Glaspfeife ist eine eiserne Röhre mit einem Mundstücke und mit hölzernem Handgriff *a*.



Fig. 23.

Durch Schwingen, Drehen, Hineinblasen und mit Hilfe einiger Geräte wird dem Glase die nöthige Form gegeben. Die meisten Glaswaaren werden auf diese Weise angefertigt. Fenstertafeln werden erzeugt, indem man erst grosse Flaschen mit geraden Wänden aufbläst, diese unten und oben absprengt, sowie den erhaltenen Cylindermantel der Länge nach aufsprengt und diesen dann, durch gelindes Erwärmen im Streckofen so erweicht, dass er auf einer Platte leicht in eine Ebene ausgebreitet werden kann (Strecken). Grosse Spiegelplatten werden gegossen, indem man die flüssige Glasmasse auf eine mit Rahmen versehene Platte aus Bronze ausgiesst und mit einer Metallwalze gleichmässig vertheilt. Spiegelgläser müssen geschliffen und polirt werden.

Alle fertigen Glaswaaren müssen, um nicht nachher bei Temperaturwechsel leicht zu springen, sehr langsam abgekühlt werden. Sie kommen daher noch glühend in den dunkelglühenden Kühlöfen, den man dann mit seinem Inhalte langsam erkalten lässt.

Das Glas widersteht dem Einfluss des Wassers und der chemischen Agentien (Flusssäure ausgenommen) nur bis zu einer gewissen Grenze. Gepulvertes Glas gibt selbst an Wasser merkliche Mengen von Alkalisilicaten ab. Dasselbe findet auch statt, wenn Glas längere Zeit der Einwirkung von feuchter Luft, namentlich bei Gegenwart grösserer Mengen Kohlensäure, ausgesetzt ist. Das Glas wird matt und regenbogenfarbig, wie dies bei Stallfenstern immer der Fall ist.

Wird Glas längere Zeit einer starken Hitze ausgesetzt, z. B. in Sand, Gyps oder Asche eingegraben, geglüht, so verliert es ebenfalls einen Theil der Alkalien, wird matt, undurchsichtig und nimmt krystallinisches Gefüge an. Solches Glas heisst Reaumur'sches Porzellan.

Von bleihaltigen Gläsern unterscheidet man Krystallglas, Flintglas, Strass und Email. Sie erfordern durchwegs eine sorgfältige Darstellung, weil die Erzeugung grösserer Stücke von durchaus gleichartiger Beschaffenheit mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist. Krystallglas hat den geringsten Bleigehalt und wird zu Luxusartikeln verwendet. Flintglas, welches zu optischen Zwecken (Linsen) verwendet wird, enthält etwas mehr Blei; den grössten Bleigehalt hat der Strass, aus welchem die künstlichen Edelsteine verfertigt werden. Um seinen Glanz zu erhöhen, setzt man ihm auch etwas Borsäure zu.

Email ist ein Bleiglas, welches mit Zinnoxid oder Antimonoxid undurchsichtig gemacht wurde und als Ueberzug über Metalle verwendet wird.

Durch Zusatz verschiedener Metalloxyde wird das Glas auch verschieden gefärbt; so durch Knochenasche (Beinglas) oder Zinnoxid (Milchglas) weiss, durch Antimonoxid gelb, durch Eisenoxid braun, durch Kobaltoxid blau, Manganoxid violett, Chromoxid grün, Goldpurpur oder Kupferoxydul roth, Uranoxid zeisiggrün, durch ein Gemenge von Mangan-, Kupfer- und Kobaltoxid schwarz. Gläser, welche nur an der Oberfläche gefärbt sind, heissen Ueberfanggläser; durch Wegschleifen der färbigen Schichte lassen sich bei denselben eigenthümliche Verzierungen erzielen.

In der Glasmalerei werden die färbenden Metalloxyde mit einem leicht schmelzbaren Glase, dem Fluss, zu einem feinen Pulver abgerieben, mit Lavendelöl angemacht und mit einem Pinsel auf das Glas aufgetragen. Die Farben werden dann in einem Muffelofen eingebrannt.

Strontium. Sr.

At.-G. = 87.5; D. = 2.5.

1808 durch Davy entdeckt.

Vorkommen. Das Strontium findet sich als Sulfat im Cölestin und als Carbonat im Strontianit.

Darstellung ähnlich wie beim Calcium.

Eigenschaften. Ist ein goldgelbes Metall, welches sich an der Luft rasch oxydirt und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Verbindungen.

Oxyde.

Strontiumoxyd, SrO und **Strontiumhydroxyd**, Sr(OH)_2 . Strontiumoxyd oder Strontian wird erhalten durch Glühen von Strontiumnitrat als weisse Masse und verhält sich sehr ähnlich dem CaO . Bildet mit Wasser Sr(OH)_2 unter bedeutender Erhitzung. Dieses ist leichter löslich als Calciumhydroxyd.

Salze.

Strontiumchlorid, SrCl_2 , wird durch Auflösen von Strontiumcarbonat in Salzsäure erhalten, ist in Wasser leicht löslich, zerfliesst an der Luft. Es löst sich auch in Alkohol und ertheilt der Flamme eine purpurrothe Färbung. (Versuch.) Wird zur Erzeugung rother Alkoholflammen verwendet.

Strontiumsulfat, SrSO_4 (Cölestin), wird durch Fällung eines Strontiumsalzes mit Schwefelsäure als weisses, im Wasser etwas lösliches Pulver erhalten.

Strontiumnitrat, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, erhält man durch Auflösen von Strontiumcarbonat in Salpetersäure. Krystallisirt aus heiss gesättigter Lösung in wasserfreien tessularen Krystallen, aus verdünnter kalter Lösung in monoklinen Prismen mit 5 aq. Es ist im Wasser leicht löslich. Wird in der Feuerwerkerei zur Darstellung von Rothfeuer benutzt.

Versuch mit rothem Feuer.

Strontiumcarbonat, SrCO_3 (Strontianit), erhält man durch Fällung eines löslichen Strontiumsalzes mit Natriumcarbonat als weisses Pulver.

Reactionen. Mit den Alkalicarbonaten entsteht in den Strontiumsalzen ein weisser Niederschlag, mit Gypslösung erst nach einiger Zeit. Sie färben die Flamme purpurroth.

Barium. Ba.

At.-G. = 137; D. = 4.

Vorkommen. Findet sich in der Natur als Sulfat im Schwespath, als Carbonat im Witherit vor.

Darstellung wie beim Calcium.

Eigenschaften. Hellgelbes Metall, welches sich rasch oxydirt und das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt.

Verbindungen.

Oxyde und Sulfide.

Bariumoxyd oder Baryt, BaO und **Bariumhydroxyd**, $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Das Bariumoxyd wird durch Glühen des Nitrats als grauweisse Masse erhalten. Erhitzt sich beim Uebergiessen mit Wasser stark und bildet Bariumhydroxyd. Dieses löst sich in einer grösseren Menge Wasser zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit (Barytwasser), welche an der Luft schnell Kohlensäure anzieht und sich trübt. Aus der Lösung erhält man Krystalle: $\text{Ba}(\text{OH})_2 + 8 \text{aq}$, welche beim Erhitzen die 8 aq abgeben, während das Hydroxyd als geschmolzene, krystallinisch erstarrende Masse zurückbleibt. Anwendung in der analytischen Chemie.

Bariumsuperoxyd, BaO_2 , wird erhalten durch Darüberleiten von Sauerstoff oder trockener Luft über Bariumoxyd, welches auf

300—400° erhitzt ist. Weisses Pulver, welches beim Glühen das zweite Atom Sauerstoff abgibt. Mit Schwefelsäure zersetzt liefert es Ozon.

Bariumsulfid, BaS , wird durch Ausglühen eines Gemenges von feingepulvertem Schwerspath mit Kohlenpulver in einem Tiegel erhalten:



Der Glührückstand gibt, mit kochendem Wasser behandelt, eine gelbliche Lösung, die ein Gemenge von Bariumhydroxyd mit Bariumhydrosulfid enthält. Durch Versetzen dieser Lösung mit einer Säure erhält man das Bariumsalz der angewandten Säure. Es dient daher zur Darstellung der übrigen Bariumverbindungen.

Salze.

Bariumchlorid, Chlorbarium, BaCl_2 , erhält man durch Auflösen von Bariumsulfid in Salzsäure, wobei BaCl_2 und H_2S entsteht. Es gibt rhombische Krystalle $\text{BaCl}_2 + 2\text{aq}$, welche in gelinder Hitze das Wasser verlieren und bei Rothglühhitze schmelzen. Ist leicht löslich im Wasser ($^{35/100}$) und wird in der analytischen Chemie angewendet.

Bariumsulfat, BaSO_4 (Schwerspath), erhält man künstlich durch Fällung eines löslichen Bariumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure als schweren, weissen Niederschlag. Es ist in Wasser und allen verdünnten Säuren unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure jedoch löslich. Dient zur Darstellung aller Bariumverbindungen, sowie als Zusatz zum Bleiweiss und für sich als weisse Malerfarbe unter dem Namen Permanentweiss.

Bariumnitrat, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, wird durch Auflösen von Bariumsulfid in verdünnter Salpetersäure erhalten. Es bildet durchscheinende, weisse, reguläre Krystalle, welche sich im Wasser lösen ($^{8/100}$). Es dient als Reagens in der analytischen Chemie und zur Erzeugung grüner Feuerwerkssätze.

Bariumcarbonat, BaCO_3 (Witherit), wird als weisses Pulver erhalten beim Vermischen der Lösungen von Bariumchlorid und Natriumcarbonat. Ist im Wasser unlöslich, in kohlenensäurehaltigem Wasser jedoch löslich; dient zum Aufschliessen der Silicate, sowie als Ratten- und Mäusegift.

Reactionen. Alkalicarbonate geben in Bariumsalzlösungen einen weissen Niederschlag, ebenso Schwefelsäure; Gypslösung gibt sogleich einen Niederschlag. Kieselfluorwasserstoffsäure gibt in Bariumsalzen einen gallertartigen Niederschlag. Die Löthrohrflamme färben sie gelbgrün.

Rückblick.

Die Metalle der Calciumgruppe sind gelb, schwerer als Wasser und zersetzen das Wasser bei gewöhnlicher Temperatur. Sie sind zweiwerthig. Ihre Oxyde nennt man gewöhnlich alkalische Erden (daher heisst man diese Metalle auch wohl Erdalkalimetalle), sie können weder durch Kohlenstoff noch durch Wasserstoff reducirt werden. Mit Wasser verbinden sich dieselben zu Hydroxyden, den kaustischen alkalischen Erden, welche nach den Alkalien die kräftigsten Basen sind. Die Löslichkeit ihrer Hydroxyde in Wasser ist weit geringer als die der Alkalien und nimmt von dem des Bariums bis zu dem des Calciums stufenweise ab, während die Löslichkeit der Sulfate in derselben Ordnung zunimmt. Die normalen Carbonate und Phosphate sind im Wasser unlöslich.

Anhang zu den vorausgehenden Metallen.

Spectralanalyse.

Die flüchtigen Verbindungen der Alkali- und Erdalkalimetalle ertheilen den nichtleuchtenden Flammen (Alkohol, Gasflamme eines Bunsen'schen Brenners) eine eigenthümliche Färbung. Diesen Umstand benützt man schon seit Langem, um die Anwesenheit gewisser Körper zu erkennen. Am sichersten und in den kleinsten Mengen erkennt man aber dieselben, wenn man die durch sie gefärbte Flamme durch ein Prisma betrachtet.

Lässt man weisses Licht, wie es von einer Gas-, Kerzen-, Oelflamme oder einem weissglühenden festen Körper erzeugt wird, durch ein dreiseitiges Glasprisma fallen, so wird dasselbe in seine Theile zerlegt, aus denen es zusammengesetzt ist, und man beobachtet ein farbiges Band, in welchem die Regenbogenfarben Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett zu unterscheiden sind, ein sogenanntes Spectrum.

Man nennt ein solches Spectrum ein ununterbrochenes oder continuirliches. Lässt man hingegen das Licht einer farbigen Flamme, wie es durch verschiedene flüchtige oder gasförmige Körper erzeugt wird, durch das Prisma fallen, so erhält man ein Spectrum, welches aus einzelnen hellen Bändern oder Linien besteht und diese Linien sind so charakteristisch für bestimmte Körper, dass man aus ihnen die Natur der gasbildenden Körper zu erkennen vermag. Lässt man z. B. das gelbe Licht, wie es durch eine, in eine Weingeistflamme gehaltene Natriumverbindung erzeugt wird, durch das Prisma fallen, so erhält man nur eine einzige gelbe Linie und nur an einer bestimmten Stelle, das übrige Sehfeld ist dunkel. Hat man zur Färbung der Flamme eine Cäsiumverbindung gewonnen, so erhält man zwei hellblaue Linien. Andere Elemente und ihre Verbindungen geben wieder für sich charakteristische Farbenlinien.

Man nennt diese Methode der chemischen Analyse die Spectralanalyse und den dazu verwendeten Apparat das Spectroskop. (Fig. 24.)

Dieses besteht aus einem eisernen Träger *a* mit dem Glasprisma *e*, durch das Rohr *c* fällt der Strahl der Flamme in das Prisma, wird dort zerlegt und kann durch das Fernrohr *b* beobachtet werden. *d* enthält die Scala, welche durch ein eigenes Licht *g* beleuchtet wird und als Spiegelbild gleichzeitig durch *b* gesehen werden kann.

So geben auf diese Weise betrachtet die farbigen Flammen der vor-
ausgehenden Metalle folgende Linien: (Siehe Spectraltafel.)

Kalium: eine rothe und eine blaue Linie.

Natrium: eine gelbe Linie.

Lithium: eine rothe Linie.

Rubidium: zwei dunkelrothe und zwei dunkelblaue Linien.

Cäsium: zwei himmelblaue Linien.

Calcium: eine orange, mehrere gelbe und grüne und eine violette Linie.

Strontium: eine orange, mehrere rothe und eine blaue Linie

Barium: orange, gelbe und grüne Linien.

Mittelst der Spectralanalyse lassen sich die geringsten Spuren

von flammenfärbenden Stoffen noch mit Sicherheit erkennen; so kann man noch auf diese Weise $\frac{1}{3000000}$ eines Milligrammes einer Natriumverbindung mit Sicherheit erkennen.

Solche charakteristische Spectra geben aber nicht allein

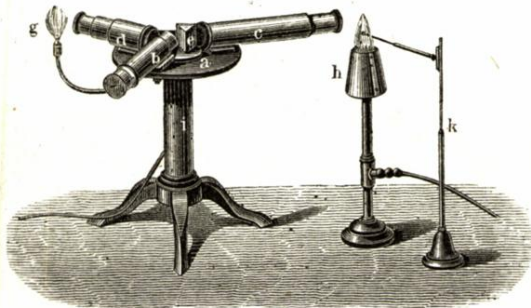


Fig. 24.

flammenfärbende Stoffe, sondern alle Elemente, sobald sie in glühende Gase verwandelt werden.

Bringt man vor den Spalt des Spectroskops eine mit Natrium gelb gefärbte Flamme und stellt hinter derselben eine weisse Oel- oder Gasflamme so auf, dass der Lichtstrahl dieser Flamme die Natriumflamme passiren muss, so erhält man ein continuirliches Spectrum, aber an der Stelle, wo sonst die gelbe Natriumlinie erscheint, zeigt sich eine schwarze Linie. Man heisst dies das Umkehren des Spectrums. Auf diese Weise lässt sich das Spectrum eines jeden glühenden Gases umkehren.

Durch dieses Factum erklären sich auch die Fraunhofer'schen Linien des Sonnenspectrums. (Siehe Spectraltafel.) In der Sonnenatmosphäre sind verschiedene glühende gasförmige Körper, deren Spectrum durch das dahinter ausstrahlende weisse Licht der Sonne umgekehrt wird und die dunklen Linien des Sonnenspectrums erzeugen.

Daraus schliesst man auf das Vorhandensein gewisser irdischer Elemente in der Sonnenatmosphäre und in der Atmosphäre der Fixsterne.

Massanalyse.

Alkalimetrie, Acidimetrie.

Die Menge eines Elementes oder einer Verbindung in einem zusammengesetzten Körper wird entweder durch die Gewichtsanalyse oder durch die Massanalyse ermittelt.

Bei der Gewichtsanalyse scheidet man die Substanz durch geeignete Mittel, welche im Ueberschusse zugesetzt werden, in einer wägbaren Form vollständig ab. Aus den Niederschlägen, welche eine bestimmte Zusammensetzung haben und gewogen werden, wird die gesuchte Substanz entweder direct oder indirect durch Berechnung bestimmt.

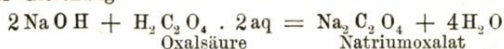
Bei der Massanalyse oder Titrimethode wird die quantitative Bestimmung der Substanz nicht durch das Gewicht gemacht, sondern durch die gemessene Menge des aufgelösten Reagens, welche zur vollständigen Ausscheidung des zu bestimmenden Körpers nothwendig ist. Das Ende der Ausscheidung wird durch eine bestimmte, mit den Augen wahrnehmbare Erscheinung, die Endreaction angezeigt. Zu diesen Endreactionen gehören Farbenveränderungen, ferner der Umstand, dass durch weiteren Zusatz des Reagens kein Niederschlag mehr entsteht, oder dass eben ein Niederschlag zu entstehen beginnt. Eine Substanz, welche man zur Anzeige der Endreaction zusetzt, heisst Indicator.

Zur Massanalyse hat man Lösungen gewisser Reagentien nothwendig, deren Concentration, Gehalt oder Titer man ganz genau kennt. Man heisst solche Lösungen Normalflüssigkeiten. Die angewendeten Mengen der Reagentien werden durch graduirte Glasgefässe, Büretten oder Pipetten gemessen. Aus der bis zu einer gewissen Erscheinung (Endreaction) verbrauchten Menge Normalflüssigkeit kann auf die vorhandene Menge des gesuchten Körpers geschlossen werden.

Man unterscheidet 1. Sättigungs-Analysen (Alkalimetrie und Acidimetrie), 2. Oxydations- und Reductionsanalysen (Chlorimetrie, Analysen mit Kaliumpermanganat), 3. Fällungsanalysen (Silber-Bestimmung).

Alkalimetrie und Acidimetrie. Die Bestimmung des Gehaltes der Pottasche, Soda, Aetzlauge, Ammoniakflüssigkeit und der Säuren beruht auf der Eigenschaft der Alkalien, mit den starken Säuren (Schwefelsäure, Oxalsäure, Salpetersäure) normale Salze zu bilden, welche auf die Lackmuspinctur nicht verändernd einwirken, während die kleinste Menge freier Säure

dieselbe roth, die kleinste Menge des freien Alkalis die rothe Tinctur blau färbt. Aus der Gleichung



folgt, dass 40 Theile (1 Mol.) Natriumhydroxyd, 63 Theile ($\frac{1}{2}$ Mol.) krystallisirte Oxalsäure erfordern, um ein normales, gegen Lackmustinctur sich neutral verhaltendes Salz zu bilden.

Man hat also zur Ausführung der alkalimetrischen und acidimetrischen Massanalysen zwei Probelösungen nöthig, und Lackmustinctur als Indicator. Die eine ist Normaloxalsäure und enthält im Liter = 1000 C. C. 63 Grm. krystallisirte Oxalsäure ($\frac{1}{2}$ Mol. $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{aq}$). Die andere ist Normalnatron und enthält im Liter 40 Grm. Natriumhydroxyd (1 Mol. NaOH).

Normaloxalsäure erhält man durch Auflösung von 63 Grm. Oxalsäure in 1 Liter Wasser.

Normalnatron wird mit Hilfe der Normaloxalsäure dargestellt. Man gibt 100 C. C. der Normaloxalsäure in ein Becherglas, versetzt mit einigen Tropfen Lackmustinctur und lässt nun dazu aus einer Bürette (Messröhre) von einer verdünnten, reinen Natronlauge so lange vorsichtig zufließen, bis die Färbung der Lackmustinctur eben blau wird. Hat man hiezu z. B. 60 C. C. der Natronlauge verbraucht, so müssen 60 C. C. dieser Lauge mit Wasser auf 100 C. C. verdünnt werden, um eine der Normalsäure gleichwerthige Natronlösung zu erhalten, oder 600 C. C. der Natronlösung müssen zu 1 Liter verdünnt werden. Die so erhaltene Natronlösung und die Säurelösung neutralisiren sich Cubikcentimeter für Cubikcentimeter.

Ein Liter Normalsäurelösung, enthaltend $\frac{1}{2}$ Mol. Oxalsäure, vermag 1 Mol. jeder monohydrischen, $\frac{1}{2}$ Mol. jeder dihydrischen Base zu sättigen; umgekehrt vermag ein Liter Normalnatronlösung, enthaltend 1 Mol. Natriumhydroxyd, 1 Mol. jeder monohydrischen, $\frac{1}{2}$ Mol. jeder dihydrischen Säure zu sättigen. Hieraus folgt, dass 1 C. C. der Probelösungen wechselseitig den tausendsten Theil der soeben angegebenen Mengen Säuren und Basen zu sättigen vermag. Es sättigt also

1 C. C. Normalsäurelösung:	{	0·047 Grm. K_2O
		0·056 " KOH
		0·069 " K_2CO_3
		0·031 " Na_2O
		0·040 " NaOH
		0·053 " Na_2CO_3
	{	0·017 " NH_3 u. s. w.
1 C. C. Normalnatronlösung:	{	0·063 Grm. kryst. Oxalsäure
		0·0365 " HCl
		0·063 " HNO_3
		0·049 " H_2SO_4
		0·060 " Essigsäure etc.

Hat man nun Alkalien zu bestimmen, so wägt man davon eine bestimmte Menge ab, setzt zu der Lösung derselben etwas Lackmustinctur und lässt aus einer Bürette, unter beständigem Umschwenken der Lösung, so lange Normaloxalsäure zufließen, bis die blaue Farbe in roth übergeht. Die Anzahl der verbrauchten C. C. multiplicirt mit der oben angegebenen Verhältnisszahl gibt das Gewicht der in der angewandten Menge enthaltenen Alkaliverbindung.

Bei Alkalicarbonaten ist es nothwendig, einen Ueberschuss an Normaloxalsäure zuzufügen, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird. In diesem Falle setze man so viel Normaloxalsäure zu, bis die Flüssigkeit stark roth gefärbt ist, koche sie, um die Kohlensäure zu verjagen. Den Ueberschuss an Säure sättigt man wieder mit Normalnatronlösung bis zur blauen Färbung,

und ziehe diese Menge von der Anfangs verbrauchten Säuremenge ab, der Rest gibt die wirklich zur Sättigung nothwendig gewesene Säuremenge.

Hat man die Oxyde, Hydroxyde oder Carbonate von Calcium, Barium etc. zu bestimmen, so kann man Normaloxalsäure nicht anwenden, da diese mit den genannten Körpern unlösliche Verbindungen einght. In diesem Falle stellt man sich mit Hilfe der Normalnatronlösung eine andere Probesäure, die Normalsalpetersäure dar. Dies geschieht in derselben Weise, wie die Darstellung von Normalnatron.

So wie die Bestimmung der Alkalien mit Normalsäure, geschieht die Bestimmung der Säuren mit Normalnatron.

Beispiele.

1. 12.5 Grm. Kalilauge braucht man zur Neutralisation 31.3 C. C. Normal-säure; wie viel Procente KOH enthält sie?

Antw.:	KOH	100 Lauge
	Lauge 12.5	31.3 C. C.
	C. C. 1	0.056 KOH

$$x = 100 \times 31.3 \times 0.056 : 12.5 = 14 \text{ Proc. KOH.}$$

2. Zu 2.63 Grm. Soda, gelöst und mit Lackmustinctur versetzt, wurde bis zum Eintritt der auch nach dem Kochen bleibenden rothen Färbung zu-gegeben:

37.0 C. C. Norm.-S. dann zurücktitrirt bis zur Neutralisation
7.0 „ Norm.-Natron.

Rest 30.0 C. C. verbrauchte Säure.

Der Procentgehalt an Na_2CO_3 berechnet sich somit:

	Na_2CO_3 x	100 Soda
	Soda 2.65	30 C. C.
	C. C. 1	0.053 Na_2CO_3

$$x = 100 \times 30 \times 0.053 : 2.65 = 60 \text{ Proc. } \text{Na}_2\text{CO}_3.$$

3. Zur Neutralisation von 7.1 Grm. Salpetersäure waren 79 C. C. Normalnatron erforderlich, wie viel Procente HNO_3 sind darin enthalten?

Antw.:	HNO_3 x	100 Salp.-S.
	Salp.-S.	79 C. C.
	C. C. 1	0.063 HNO_3

$$x = 100 \times 79 \times 0.063 : 7.1 = 70\% \text{ } \text{HNO}_3.$$

Aufgaben.

1. Wie viel % NaOH enthält eine Natronlauge, wovon 9.6 Grm. zur Neutralisirung 36 C. C. Normal-säure brauchen?

Antw.: 15% NaOH.

2. Wie viel % NH_3 enthält eine Ammoniakflüssigkeit, wovon 1.365 Grm. zur Neutralisation 20 C. C. Normal-säure brauchen?

Antw.: 25% NH_3 .

3. Wie viel % K_2CO_3 enthält eine rohe Pottasche, wovon 5.8 Grm. 50.3 C. C. Normal-säure zur vollständigen Zerlegung bedürfen?

Antw.: 60% K_2CO_3 .

4. Wie viel % HCl enthält eine Salzsäure, wovon 5.75 Grm. zur Neutralisation 47.8 C. C. Normalnatron brauchen?

Antw.: 30.35% HCl.

3. Magnesiumgruppe.

Zweiwerthige Metalle.

Magnesium. Mg.

At.-G. = 24; D. = 1.74.

1808 von Davy entdeckt.

Vorkommen. Das Magnesium ist in seinen Verbindungen sehr verbreitet in der Natur. Es findet sich vorzugsweise als Carbonat und Silicat in verschiedenen Gesteinen, meist in Begleitung mit Calcium und als Chlorid im Meerwasser und Mineralquellen.

Darstellung. Es wird dargestellt durch Erhitzen von Magnesiumchlorid mit Natrium oder durch Elektrolyse des geschmolzenen Magnesiumchlorids.

Eigenschaften. Silberweisses, dehnbares Metall, welches bei dunkler Rothgluth schmilzt und bei heller Rothgluth destillirt. An der Luft erhitzt, verbrennt es mit blendend weissem Lichte zu Magnesiumoxyd (Versuch), die Lichtentwicklung ist so stark, dass selbst Gasflammen bei Magnesiumlicht einen Schatten werfen. Es ist in trockener Luft unveränderlich, überzieht sich aber an feuchter Luft mit einer Oxydschichte. Kaltes Wasser wird von ihm nicht, siedendes Wasser wird nur langsam zersetzt. Verdünnte Säuren lösen es rasch unter Wasserstoffentwicklung. Zum Schwefel hat es eine sehr geringe Affinität.

Anwendung. Zu Signallichtern, zur Beleuchtung von Höhlen, Kirchen, Bergwerken behufs photographischen Aufnahmen.

Verbindungen.

Oxyde.

Magnesiumoxyd, MgO und **Magnesiumhydroxyd, Mg(OH)₂**. Das Magnesiumoxyd, auch Magnesia, Bittererde oder Talkerde genannt, erhält man durch Ausglühen des Magnesiumcarbonats als weisses, lockeres, unschmelzbares in Wasser unlösliches Pulver, welches in der Medicin als gebrannte Magnesia Anwendung findet. Mit Wasser verbindet es sich ohne merkliche Wärmentwicklung zu Magnesiumhydroxyd. Das Magnesiumhydroxyd stellt man auch durch Fällung eines Magnesiumsalzes durch ein Alkali-hydroxyd dar. Es ist ein weisses, geschmackloses Pulver, welches im Wasser äusserst schwer löslich ist, und rothe Lackmustinctur bläut. In Ammoniaksalzen ist es löslich. Es ist eine kräftige Basis und zieht Kohlensäure an. Wird als Gegengift bei Arsenvergiftungen angewendet.

Salze.

Die löslichen Magnesiumsalze haben einen eigenthümlich bitteren Geschmack, daher man dem Magnesiumoxyd den Namen „Bittererde“ gegeben hat. Sie bilden gerne mit den Ammoniumsalzen lösliche Doppelverbindungen.

Magnesiumchlorid oder **Chlormagnesium**, $MgCl_2$, findet sich im Meerwasser, im Steinsalz und vielen Mineralwässern. Der Carnallit in den Abraumsalzen von Stassfurt ist: $\left. \begin{array}{l} MgCl_2 \\ KCl \end{array} \right\} + 6aq$, woraus dasselbe durch Waschen mit Wasser entfernt wird.

Wasserfrei wird es erhalten durch Eindampfen und Glühen der Doppelverbindung von Magnesiumchlorid mit Ammoniumchlorid, als weisse krystallinisch blättrige Masse.

Durch Auflösen von Magnesiumcarbonat in Salzsäure und Eindampfen der Lösung erhält man sehr zerfliessliche, scharf bitter schmeckende Krystalle $MgCl_2 + 6aq$. Erhitzt man diese Krystalle, so entweicht HCl und es bleibt MgO zurück: $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$. Daher lässt sich wasserfreies $MgCl_2$ durch Eindampfen seiner Lösung nicht darstellen. Diese Zersetzung findet schon theilweise beim längeren Kochen der Lösung statt.

Magnesiumsulfat, $MgSO_4$ (Schwefelsaure Magnesia), auch **Bittersalz** genannt, findet sich in den sogenannten Bitterwässern gelöst und hie und da als Auswitterung an Gesteinen vor.

Man gewinnt es durch Eindampfen der Bitterwässer oder durch Auflösen des Magnesits (Magnesiumcarbonat) in Schwefelsäure. Es krystallisirt aus seiner Lösung in klaren Prismen: $MgSO_4 + 7aq$, die sich im Wasser sehr leicht lösen ($7\frac{6}{100}$ bei 0° , $65\frac{0}{100}$ bei 100°) und widerwärtig bitter schmecken; die Krystalle sind luftbeständig. Das Magnesiumsulfat bildet mit den Sulfaten der Alkalimetalle krystallisirbare Doppelsalze mit $6aq$.

Die Entstehung der Bitterwässer wird dadurch erklärt, dass gypshaltiges Wasser mit Magnesiumcarbonat des Dolomits in Berührung kommt, wobei sich Magnesiumsulfat und Calciumcarbonat bildet.

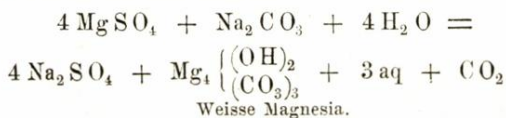
Das Magnesiumsulfat wird in der Medicin und zur Darstellung aller anderen Magnesiumverbindungen verwendet.

Magnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, findet sich in kleinen Mengen im Samen der Pflanzen und in den Knochen der Thiere. Durch Fällung von Magnesiumsulfat mit käuflichem Natriumphosphat erhält man ein saures Phosphat ($MgHPO_4$) als krystallinischen Niederschlag.

Versetzt man aber eine Lösung eines Magnesiumsalzes mit einem Ammoniaksalz, Ammoniak und Natriumphosphat, so entsteht, ein weisser, voluminöser und krystallinischer Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat $MgNH_4PO_4 + 6aq$, welcher im

Wasser unlöslich ist. Diese Verbindung geht beim Glühen in Magnesiumpyrophosphat, $Mg_2P_2O_7$, über. Auf der Bildung dieser Verbindung beruht die quantitative Bestimmung des Magnesiums, sowie der Phosphorsäure. Auch im thierischen Körper tritt diese Verbindung zuweilen auf und gibt Veranlassung zur Bildung von Harnsteinen. Faulender Urin setzt ebenfalls dieses Salz ab.

Magnesiumcarbonat, $MgCO_3$ (kohlen saure Magnesia). Findet sich in Rhomboëdern krystallisirt im Magnesit und gemengt mit Calciumcarbonat im Dolomit. Löst sich wie das Calciumcarbonat ebenfalls in kohlen säurehaltigem Wasser. Das im Handel unter dem Namen weisse Magnesia (Magnesia alba) vorkommende Carbonat ist ein basisches Salz, welches noch Wasser enthält. Man erhält diese Verbindung, indem man eine kochende Lösung von Magnesiumsulfat mit Natriumcarbonat fällt, den Niederschlag mehrmals mit siedendem Wasser auswäscht und trocknet.



Die weisse Magnesia bildet blendend weisse, leichte viereckige Stücke, die sich leicht zu einem zarten, lockeren Pulver zerreiben lassen. Sie ist geschmacklos, in Wasser wenig, in Säuren leicht löslich.

Wird in der Medicin und zur Darstellung der anderen Magnesiumverbindungen verwendet.

Magnesiumsilicate finden sich in vielen wichtigen und sehr verbreiteten Mineralien vor. Sie zeichnen sich durch ihr fettiges Anfühlen (Steatit, Talk) und durch ihre Strengflüssigkeit aus. Hieher gehören: Speckstein, Talk, Meerscham, Serpentin, Hornblende etc.

Reactionen. Alkalien und Ammoniak geben in den Lösungen der Magnesiumsalze einen weissen Niederschlag von Magnesiumhydroxyd, bei Gegenwart von Ammoniaksalzen entsteht jedoch durch diese Reagentien kein Niederschlag. Alkalicarbonate bringen ebenfalls nur bei Abwesenheit von Ammoniaksalzen einen weissen Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat hervor. Setzt man zu einem Magnesiumsalz Ammoniak, Salmiak und Natriumphosphat, so entsteht ein krystallinisch-körniger Niederschlag, Magnesiumammoniumphosphat.

Beryllium. Be.

At.-G. = 9.4; D = 2.1.

Das Beryllium findet sich im Beryll und Smaragd als Silicat. Es ist ein weisses Metall, welches sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur nicht verändert, aber beim Glühen an der Luft unter glänzender Lichtentwicklung verbrennt.

Rückblick.

Die Metalle der Magnesiumgruppe bilden den Uebergang von den Erdalkalimetallen zu den Erdmetallen. Sie zersetzen das Wasser in der Kälte gar nicht, sondern erst in der Hitze; an der trockenen Luft und bei gewöhnlicher Temperatur verändern sie sich nicht. Sie verbrennen beim Glühen an der Luft mit hellem Glanze und lassen sich bei hohen Temperaturen destilliren. Ihre Oxyde verbinden sich mit Wasser ohne Erhitzung; ihre Hydroxyde sind im Wasser unlöslich, absorbiren aber aus der Luft Kohlensäure; ihre Sulfate sind leicht löslich. Diese Metalle zeigen überdies noch grosse Aehnlichkeit mit den Metallen der Zinkgruppe.

4. Aluminiumgruppe.

Aluminium. Al.

(Vierwerthig.)

At.-G. = 27.4; D. = 2.67.

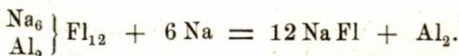
1827 von Wöhler entdeckt, 1854 von Deville im compacten Zustande dargestellt.

Vorkommen. Das Aluminium gehört zu den verbreitetsten Elementen. Es findet sich als Oxyd und in Form von Salzen, besonders als Fluorid, Sulfat, Phosphat, meistens aber als Silicat, welches einen wesentlichen Bestandtheil vieler Mineralien bildet, wie z. B. des Feldspathes, Glimmers, Thons etc.

Gewinnung. Man stellt dieses Metall dar durch Erhitzen von Aluminiumchlorid mit Natrium unter einer Decke von Kochsalz:



Statt des Chloraluminium wendet man vortheilhafter Kryolit (Natriumaluminiumfluorid) an, welchen man in ähnlicher Weise mit Natrium zusammenschmilzt.



Durch Waschen mit Wasser trennt man es von den anhängenden Salzen.

Eigenschaften. Das Aluminium ist ein bläulichweisses Metall von schönem Glanze und hellem Klang. Es ist sehr dehnbar, besitzt grosse Zähigkeit und lässt sich zu Platten aushämmern und zu Draht ziehen.

Schmilzt in der Weissglühhitze und erstarrt krystallinisch. An der Luft hält es sich in compactem Zustande unverändert, selbst beim Erhitzen oxydirt es sich nicht merklich, zersetzt das Wasser auch in der Glühhitze nicht. Von Salpetersäure wird es nicht, von Schwefel-

säure schwer, von Salzsäure hingegen leicht gelöst. Auch von Kali- oder Natronlauge wird es unter Entwicklung von H gelöst.

Anwendung. Trotz seiner vortrefflichen Eigenschaften kann es doch bis jetzt wegen seiner kostspieligen Darstellung nicht für den allgemeinen Gebrauch verwendet werden. Man benützt es zur Verfertigung von Schmucksachen, kleinen Gefässen und Geräthen jeder Art und zu kleinen Gewichtsstücken.

Verbindungen. In den Verbindungen des Aluminiums treten stets zwei Atome dieses Metalles auf, als sechswerthige Atomgruppe (Elementradical). Man könnte hiedurch versucht werden, das Atomgewicht zu verdoppeln, wenn nicht die spezifische Wärme dagegen spräche. Jedes Atom Aluminium ist vierwerthig, da sich aber die beiden Atome gegenseitig wenigstens mit einer Verbindungseinheit binden, so bleiben noch sechs Verbindungseinheiten frei.



Oxyde.

Aluminiumoxyd, Al_2O_3 oder $\begin{array}{c} \text{Al=O} \\ | \text{> O} \\ \text{Al=O} \end{array}$ und **Aluminium-**

hydroxyd $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Das Aluminiumoxyd, auch Thonerde genannt, findet sich krystallisirt und rein als Korund, Rubin und Saphir, unrein als Schmirgel vor. Künstlich erhält man es durch Glühen des Hydroxyds als weisse amorphe Masse, welche nur im Knallgasgebläse schmelzbar ist. Es ist unlöslich in Säuren und wird nur im amorphen Zustande von Alkalien etwas angegriffen. Das Aluminiumhydroxyd findet sich in der Natur als Hydrargyllit und unrein als Bauxit. Künstlich erhält man es durch Fällung einer Aluminiumsalzlösung mit Ammoniak als weissen, gelatinösen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen eine durchscheinende hornartige Masse bildet. Es ist löslich in Säuren und alkalischen Laugen. In der Glühhitze gibt es das Wasser ab und verwandelt sich in Al_2O_3 .

Das Aluminiumhydroxyd hat die Fähigkeit, sich mit organischen Farbstoffen zu unlöslichen Verbindungen zu vereinigen.

Versuche. 1. Fernambuckholzextract wird mit Alaunlösung und NH_3 versetzt, gefärbter Niederschlag.

2. Weisses Baumwollzeug wird zuerst in eine Alaunlösung, dann in Fernambuckholzextract getaucht, das Zeug wird dauernd gefärbt.

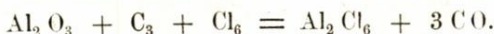
Die Verbindungen der Farbstoffe mit Aluminiumhydroxyd heissen Lackfarben und mit Hilfe von Aluminiumsalzen (Beizen) werden

Farbstoffe auf Zeugen dauernd befestigt (färben). Darauf beruht die Anwendung der Aluminiumsalze in der Färberei und zur Erzeugung der Lackfarben.

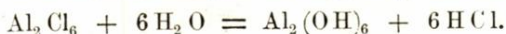
Das Aluminiumhydroxyd ist eine schwache Base, deren Salze die Säure so wenig gebunden enthalten, dass sie sauer reagiren. Sie werden durch Kochen ihrer Lösung meist in basische Salze und freie Säure zerlegt, dasselbe findet auch statt, wenn ihre Lösung mit der Gewebefaser der Zeuge zusammentrifft, wobei die basische Verbindung in der Faser haften bleibt. (Daher die Verwendung als Beizen.) Hingegen verbindet sich das Aluminiumhydroxyd auch mit starken Basen und bildet Salze; spielt also starken Basen gegenüber die Rolle einer Säure. Solche Salze nennt man Aluminate, z. B. $\left. \begin{matrix} K_6 \\ Al_2 \end{matrix} \right\} O_6$ Kaliumaluminat.

Salze.

Aluminiumchlorid, $Al_2 Cl_6$, erhält man, wenn über ein glühendes Gemenge von Thonerde und Kohle Chlorgas geleitet wird:



Weisse, krystallinische, leicht sublimirbare Masse, die an der Luft Dämpfe ausstösst und sich unter Erhitzen im Wasser löst. Diese Lösung setzt sich beim Verdampfen in $Al_2(OH)_6$ und HCl um:



Deshalb kann man aus wässriger Lösung nicht wasserfreies $Al_2 Cl_6$ darstellen.

Aluminiumfluorid findet sich mit Natrium verbunden, als Kryolith: $\left. \begin{matrix} Na_6 \\ Al_2 \end{matrix} \right\} F_{12}$ in grossen Mengen in Grönland und wird zur Fabrikation von Aluminium verwendet.

Aluminiumsulfat, $Al_2(SO_4)_3$ (schwefelsaure Thonerde), stellt man durch Erhitzen von calcinirtem reinem Thon (Kaolin) mit Schwefelsäure dar. Es krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen, $Al_2(SO_4)_3 + 18 aq.$ Es findet sich auch in der Natur als Federsalz. Im Handel kommt es unter dem Namen concentrirter Alaun in weissen, viereckigen, durchscheinenden, weichen Tafeln vor.

Kaliumaluminiumsulfat oder **Alaun**, $\left. \begin{matrix} K_2 \\ Al_2 \end{matrix} \right\} (SO_4)_4 + 24 aq$ oder $\left. \begin{matrix} K_2 Al_2 \\ (SO_4)_4 \end{matrix} \right\} O_8 + 24 aq$, wird erhalten durch Vermischen concentrirter Lösungen von Aluminiumsulfat und Kaliumsulfat als Krystallpulver.

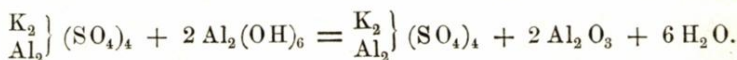
Darstellung. Im Grossen stellt man ihn dar, entweder aus Alaunschiefer oder Alaunstein.

1. Aus Alaunschiefer, einem mit Braunkohle und Schwefelkies (FeS_2) gemengten Thonschiefer, erhält man Alaun, indem man diesen Schiefer röstet und an der Luft verwittern lässt. Hierbei bildet sich aus dem Schwefelkies Eisensulfat und freie Schwefelsäure, welche sich mit dem Aluminiumoxyd des Thonschiefers zu Aluminiumsulfat vereinigt. Die geröstete und verwitterte Masse laugt man mit Wasser aus und dampft die Lösung ein, wornach Eisensulfat auskrystallisirt. Zur heissen Mutterlauge setzt man Kaliumsulfat, oder wenn noch freie Schwefelsäure zugegen ist, Kaliumchlorid. Beim Erkalten unter beständigem Umrühren scheidet sich in kleinen Krystallen (Alaunmehl) der schwerlösliche Alaun aus, welcher durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

2. Aus Alaunstein. Dieses in Italien, bei Tolfa im Römischen, und in Ungarn vorkommende Mineral enthält die zur Alaunbildung nöthigen Bestandtheile:



und wird durch Glühen in Alaun, Aluminiumoxyd und Wasser zerlegt:



Durch Auslaugen der geglühten Masse und Eindampfen der Lösung erhält man den Alaun krystallisirt.

Eigenschaften. Der gewöhnliche Alaun krystallisirt in Octaëdern und heisst octaëdrischer Alaun, der aus Alaunstein erzeugte krystallisirt in Würfeln und heisst cubischer oder römischer Alaun.

Der octaëdrische Alaun kann in cubischen umgewandelt werden, wenn man zu seiner bei 50° gesättigten Lösung so lange Kaliumcarbonat zusetzt, als sich der entstandene Niederschlag wieder auflöst. Lässt man diese Lösung erkalten, so krystallisirt der Alaun in Würfeln heraus.

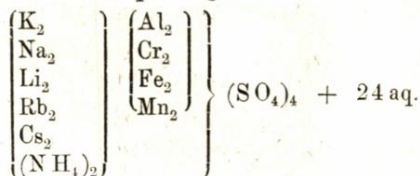
Der cubische Alaun ist geschätzter, weil er kein Eisen enthält, wie häufig der octaëdrische, was beim Färben schädlich wirkt.

Der Alaun hat einen süsslich zusammenziehenden Geschmack, löst sich im Wasser ($\frac{16}{100}$ bei 20° , $\frac{360}{100}$ bei 100°) bei gewöhnlicher Temperatur schwer, bei Siedhitze sehr leicht. Die Lösung reagirt sauer. Erhitzt, schmilzt er in seinem Krystallwasser, verliert dieses bei weiterem Erhitzen unter starkem Aufblähen und verwandelt sich in eine schwammige Masse, welche unter dem Namen gebrannter Alaun in der Medicin Verwendung findet. Beim Glühen entweicht SO_2 und O , und es hinterbleibt Al_2O_3 und K_2SO_4 .

Anwendung. Der Alaun findet Verwendung in der Färberei und Zeugdruckerei als Beize, zur Bereitung von Lackfarben, in der Weissgerberei, in der Papierfabrikation, als Klärungsmittel vieler Flüssigkeiten und in der Medicin.

Ammoniakalaun, $(\text{NH}_4)_2\text{Al}_2(\text{SO}_4)_4 + 24\text{aq.}$ Wenn man bei der Alaunerzeugung statt Kaliumsulfat Ammoniumsulfat anwendet, so erhält man eine Verbindung, welche dem Alaun in Gestalt und sonstigen Eigenschaften gleicht, und auch zu gleichen Zwecken verwendet wird. Er entwickelt, mit Kalilauge erhitzt, Ammoniak. Bei der grossen Erzeugung von Ammoniaksalzen in der Leuchtgasfabrikation wird der Ammoniakalaun in neuerer Zeit in grösserer Menge fabricirt.

Alaune. Im Ammoniakalaun ist das Kalium durch Ammonium vertreten, ohne dass dadurch die Krystallgestalt verändert wird. In gleicher Weise kann das Kalium auch durch Natrium, Lithium, Rubidium und Cäsium vertreten werden, ohne die Krystallgestalt zu ändern. Ebenso kann aber auch das Aluminium vertreten werden durch Chrom, Eisen oder Mangan und sämtliche Verbindungen krystallisiren in Octaëlern mit 24 aq. Es gibt somit 24 Alaune:



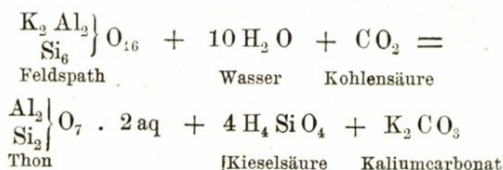
Körper, die materiell verschieden sind und in gleichen Krystallformen desselben Systems krystallisiren oder in Verbindungen sich vertreten können, ohne die Krystallgestalt zu ändern, nennt man isomorphe Körper, und die Erscheinung selbst Isomorphismus. Es sind also: K, Na, Li, Rb, Cs, NH_4 einerseits, ferner: Al, Cr, Fe und Mn andererseits isomorphe Körper. Bringt man einen Aluminium-Kalium-Alaun-Krystall in eine Lösung von Chromkaliumalaun, so wächst er in demselben Sinne, als er gebildet wurde, fort. Kommen verschiedene Alaune in derselben Flüssigkeit gelöst vor, so krystallisiren dieselben daraus zusammen in denselben Krystallen aus und lassen sich auf diese Weise nicht trennen.

Aluminiumsilicat. Die Silicate des Aluminiums finden sich in der Natur sehr verbreitet und in grossen Mengen vor; theils für sich als Cyanit, Staurolit, Andalusit und vorzüglich als Thon, theils in Verbindung mit anderen Silicaten in den Feldspathen, Zeolithen, Glimmerarten und Granaten.

Verwitterungsprocess. Die Feldspathe und Glimmerarten (Verbindungen von Aluminiumsilicat mit Alkalisilicaten) bilden den hauptsächlichsten Bestandtheil der in grösster Menge auftretenden

Gesteine, wie Granit, Syenit, Gneis, Glimmerschiefer, Porphyr etc. Obschon diese Silicate durch Wasser wie durch verdünnte Säuren gar nicht verändert werden, so erleiden sie doch in der Natur eine zwar langsame, aber beständig fortschreitende Zersetzung, in deren Folge sie ihren Zusammenhang verlieren und zur Bildung verschiedener neuer Verbindungen Veranlassung geben, man sagt sie verwittern und der Process heisst der Verwitterungsprocess. Die Mittel der Natur zur Verwitterung der Silicate sind die Wirkung des Frostes, die Abspülung durch das Regenwasser und die chemische Einwirkung des Sauerstoffs und des kohlenstoffhaltigen Wassers. Die Alkalien und Erdalkalien werden hiebei in Carbonate übergeführt, welche als normale und saure Verbindung in wässrige Lösung gehen und als Bestandtheil der Ackererde den Pflanzen zur Nahrung dienen, während Aluminiumsilicat zurückbleibt.

Die Verwitterung des Feldspaths lässt sich in folgender Gleichung ausdrücken:



Das durch Verwitterung des Feldspaths oder ähnlicher Silicate entstandene Hexadisilicat: $\text{Al}_2 \text{Si}_2 \text{O}_7 \cdot 2 \text{aq}$ heisst Thon. Der reine Thon ist unschmelzbar, unlöslich in Salz- und Salpetersäure, zersetzt sich aber in Schwefelsäure beim Erwärmen und wird von Kalilauge gelöst.

Reactionen. Schwefelammonium gibt in löslichen Aluminiumsalzen einen weissen Niederschlag von Aluminium-Hydroxyd. Ammoniak gibt einen weissen gelatinösen Niederschlag, der sich im Ueberschusse von Ammoniak nicht auflöst, Alkalihydroxyde hingegen geben einen im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Alkalicarbonate geben einen Niederschlag von $\text{Al}_2 (\text{OH})_6$ unter Entweichen von CO_2 . Eine mit Kobaltlösung befeuchtete Aluminiumverbindung, vor dem Löthrohr erhitzt, wird blau.

Thon.

Das durch den Verwitterungsprocess entstandene, wasserhaltige Aluminiumsilicat nennt man Thon. Dieser findet sich theils an Stellen, wo er unmittelbar entstanden ist, theils und zwar häufiger entfernt von seiner Entstehungsstätte als Ablagerung, wohin er durch das fließende Wasser geschwemmt wurde und wobei er noch mit manchen anderen mineralischen Substanzen gemengt wurde. Die fremden Bei-

mengungen sind namentlich Kieselsäure in löslicher und unlöslicher Form, Calcium-Magnesium-Carbonat, Eisen-Kalium- und Natrium-Verbindungen. Daher unterscheidet man nach dem Grade der Reinheit verschiedene Thonarten.

Unter Thon versteht man im Allgemeinen eine erdige, zerreibliche, fettig anzufühlende Masse, welche an der Zunge klebt, beim Anhauchen einen eigenthümlichen Geruch von sich gibt und mit Wasser einen plastischen Teig bildet.

Eigenschaften. Der Thon ist sehr porös, saugt begierig Gase und Flüssigkeiten auf (besonders Oele, daher zum Entfetten der Wolle, zum Ausbringen von Fettflecken), lässt aber Flüssigkeiten nicht durchdringen. (Thonlager sind wasserundurchlässige Schichten.) Er lässt sich im Wasser vertheilen und bleibt darin einige Zeit suspendirt (Reinigung des Thons durch Schlämmen). Beim Trocknen unter der Rothglühhitze gibt er das absorbirte Wasser ab, schwindet, d. h. er zieht sich zusammen und nimmt ein kleineres Volumen ein, wird fest, besitzt aber noch immer die Eigenschaft, im Wasser zu zerfallen und wieder einen plastischen Brei zu geben. Wird aber der getrocknete Thon über die Rothglühhitze gebracht, so verliert er auch sein chemisch gebundenes Wasser, schwindet abermals, wird hart, klingend, ist dann nicht mehr zerreiblich und lässt sich mit Wasser nicht mehr zu einer plastischen Masse vermischen, ist jedoch nach dem Brennen noch porös und lässt Flüssigkeiten durchdringen.

Der reine Thon ist in der stärksten Hitze unschmelzbar, er wird nur etwas weich und erscheint nach dem Brennen weiss. Unreine Thone, welche Calcium-Magnesiumcarbonat und Kieselsäure enthalten, schmelzen in starker Hitze, eisenhaltiger Thon erscheint nach dem Brennen roth. (Fetter und magerer Thon.)

Hinsichtlich der technischen Verwendung der Thone unterscheidet man:

1. Feuerfeste, die bei der stärksten Ofenhitze nicht schmelzen.
2. Schmelzbare, die bei hoher Temperatur eine Schmelzung erleiden.
3. Kalkhaltige, die grössere Mengen Calciumcarbonat enthalten und, mit Säuren übergossen, aufbrausen.
4. Ockerige, die durch einen bedeutenden Gehalt an Metalloxyden verschieden gefärbt sind (Erdfarben).

Zu den feuerfesten gehören:

1. Kaolin, Porzellanerde, reinster Thon.
2. Pfeifenthon oder plastischer Thon.

Zu den schmelzbaren:

1. Töpferthon, enthält etwas Kalk und Eisenoxyd.
2. Walkererde ist magnesiahaltig.

Zu den kalkhaltigen oder brausenden:

1. Mergel, Kalkmergel, Thonmergel.
2. Lehm, durch Sand, Kalk und Eisenhydroxyd, sowie durch grössere Stücke fremder Mineralien und Pflanzenresten verunreinigt.

Ockerige Thone sind:

Bolus oder Röthel, durch Eisenoxyd, Ocker oder Gelberde, durch Eisenhydroxyd, Grünerde durch Eisenhydroxyduloxyd und Braunerde oder Umbra durch Manganhydroxyd gefärbt.

Ackererde. Die lockere erdige Masse, welche die Erdrinde fast überall bedeckt, nennt man Ackererde. Sie ist ein Gemenge von mehr oder weniger feinvertheilten Gesteinstrümmern (Verwitterungsschutt), mit den Verwitterungsproducten (Thon, lösliche Salze) und den verwesenden Resten der Pflanzen und Thiere (Humus). Die näheren Bestandtheile der Ackererde sind: Thon, Lehm, Sand, Kalk, Mergel, Humus. Je nach dem Vorwalten des einen oder des andern dieser Gemengtheile unterscheidet man: Thon-, Lehm-, Sand-, Kalk-, Mergel- und Humus-Boden.

Die Verwitterungsproducte liefern den Pflanzen die nöthige mineralische Nahrung (Kali, Kalk, Kieselsäure, Phosphorsäure und Schwefel); die verwesenden Pflanzen und Thiere liefern Kohlensäure und Ammoniak; der Sand lockert den Boden, damit die Luft überall Zutritt hat und die Pflanzenwurzeln leicht eindringen können; der Thon absorhirt aus der Luft Kohlensäure und Ammoniak und führt sie den Pflanzen zu, er zieht auch begierig Wasser an und hält so den Boden stets feucht, ja selbst lösliche Mineralverbindungen, wie Kalium- und Ammonium-Salze, Kieselsäure und Phosphate, hält der Thon hartnäckig zurück, um sie den Pflanzenwurzeln zuzuführen. Die durch den Anbau der Culturpflanzen dem Boden entzogenen Bestandtheile, sowohl mineralische als organische, müssen demselben durch Düngung wieder zurück ersetzt werden (Mineraldünger, Compost- und Stalldünger).

Thonwaaren.

Die Eigenschaft des Thons, beim Brennen fest und hart zu werden, ist die Ursache seiner ausgedehnten Verwendung zur Erzeugung der Thonwaaren.

Der Thon ist nach dem Brennen porös; sollen daher Thonwaaren zur Aufnahme von Flüssigkeiten verwendet werden, so muss entweder die Porosität des Thons durch ein geeignetes Mittel aufgehoben oder die Oberfläche muss mit einem glasartigen Ueberzug versehen werden (Glasur).

Man unterscheidet sonach zweierlei Arten von Thonwaaren:

1. Dichte und 2. poröse Thonwaaren.

Zu den ersteren gehören Porzellan und Steinzeug, zu den letzteren Fayence, ordinäre Töpferwaaren und Ziegel.

Die dichten Thonwaaren haben eine mattglänzende Bruchfläche, welche an der Zunge nicht klebt, während die porösen eine erdige Bruchfläche zeigen, welche an der Zunge klebt, da sie Wasser einsaugt.

I. Dichte Thonwaaren.

Porzellan. Von Böttcher 1709 in Sachsen erfunden. Als Materialien benützt man Kaolin und Feldspath. Der Kaolin wird in der Weissglühhitze weich, bleibt aber nach dem Brennen porös; der Feldspath hingegen schmilzt bei dieser Hitze und durchdringt die Poren des Kaolins, dadurch wird das Porzellan dicht und undurchdringlich für Flüssigkeiten. Die Oberfläche des Porzellans ist nach dem Brennen rau und matt, deshalb wird es, des schöneren Aussehens und der grösseren Reinlichkeit wegen mit einer Glasur (Feldspath-glasur) versehen, obschon dieses wegen der Dichtigkeit des Porzellans nicht nothwendig wäre.

Die Materialien werden für sich fein gepulvert und geschlämmt und im feuchten Zustande gemengt. Aus der so erhaltenen Masse formt man die Geschirre entweder auf der Töpferscheibe oder durch Pressen oder Giessen in Gypsformen. Die geformten Gegenstände werden langsam getrocknet und dann gebrannt. Beim Brennen kommen die einzelnen Gegenstände zum Schutze gegen Rauch und Staub in Kapseln aus feuerfestem Thon. Das Brennen der Porzellan-geschirre geschieht im Porzellanofen (Fig. 25). Dieser besteht aus zwei Theilen, dem oberen oder Biscuitofen und dem unteren oder Glattbrennofen. Die Feuerungen sind von aussen angebracht.

Das Porzellan wird zweimal gebrannt. Das erste Mal im Biscuitofen, wo eine geringere Hitze herrscht. Hier wird das Porzellan hart, klingend, ist aber nach dem Brennen noch porös (Biscuit), weil die Hitze in diesem Theile des Ofens nicht so hoch ist, dass der Feldspath zum Schmelzen kommt. Nach dem ersten Brennen wird es dann durch Eintauchen in einen dünnen, wässrigen Feldspathschlamm mit Glasurmasse überzogen und hierauf im Glattbrennofen dem Scharffeuer ausgesetzt. Hier erst schmilzt der Feldspath und durchdringt die Kaolinmasse und die geschmolzene Glasur bildet einen dünnen glänzenden Ueberzug. Nach dem Brande, der gewöhnlich 24 bis 30 Stunden dauert, verschliesst man alle Oeffnungen des Ofens und lässt diesen sehr langsam auskühlen.

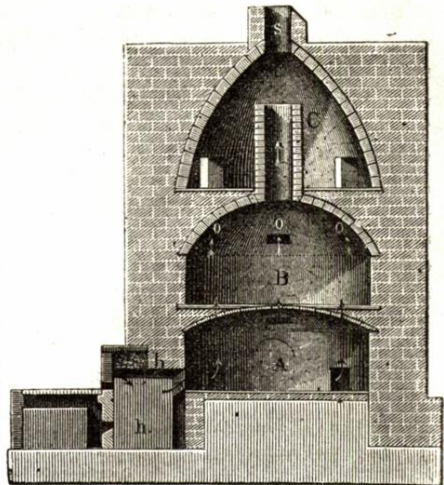


Fig. 25.

Das Porzellan ist die feinste und dauerhafteste Thonwaare. Es ist so hart, dass es sich mit dem Messer nicht ritzen lässt und am Stahle Funken gibt. Es ist rein weiss, durchscheinend, klingend, verträgt raschen Temperaturwechsel und wird von Säuren und verdünnten Alkalien nicht angegriffen.

Bemalt wird das Porzellan, ähnlich wie das Glas, indem die Farben (Metalloxyde) mit einem Flussmittel und Lavendelöl gemengt, aufgetragen und in der Muffel eingebrannt werden.

Steinzeug. Dieses wird aus einem weniger reinen Thone unter Feldspathzusatz hergestellt, erscheint also nach dem Brennen grau oder gelbbraun. Es wird in liegenden Oefen ohne Kapseln gebrannt. Um die Steinzeuggeschirre zu glasiren, wirft man gegen Ende Kochsalz in das Feuer; das sich verflüchtigende Natriumchlorid wird auf den Geschirren in Natriumsilicat umgewandelt, welches einen glasurartigen Ueberzug bildet. Das Steinzeug ist klingend, sehr hart, undurchsichtig, wird von Säuren nicht angegriffen, verträgt aber den raschen Temperaturwechsel nicht gut.

Es wird zu Mineralwasserkrügen, Geschirren für die Hauswirthschaft und zu chemischen Geräthen verwendet.

2. Poröse Thonwaaren.

Fayence, englisches Steingut, Majolica. Zu ihrer Darstellung benutzt man kalkhaltige Thonsorten unter Zusatz von Quarzpulver, um sie strengflüssiger zu machen. Die Fayence wird wie das Porzellan in Kapseln und zweimal gebrannt. Das erste Mal stark, das zweite Mal, nach dem Auftragen der Glasur, schwächer. Die Glasur ist eine leichtflüssige Bleiglasur, der auch oft Zinnoxid zugesetzt wird, um sie undurchsichtig zu machen. Die Geschirre ruhen beim Brennen nur an drei Punkten auf, welche man am Geschirre als drei kleine Narben erkennt.

Die Fayence ist undurchsichtig, von geringerer Festigkeit, auf dem Bruche erdig und porös und lässt sich mit dem Messer leicht ritzen. Es wird zu Koch-, Essgeschirren und verschiedenen Luxusartikeln verwendet.

Gemeine Töpferwaaren. Für diese Waaren wendet man den gewöhnlichen, fast überall vorkommenden, Kalk und Eisen enthaltenden Thon an. Die Glasur ist meistens Bleiglasur, welche durch Zusatz von Metalloxyden verschieden gefärbt wird.

Die Schmelztiegel werden aus feuerfestem Thon unter Zusatz von Quarzpulver oder Graphit erzeugt (hessische Tiegel, Graphittiegel).

Ziegel. Zur Erzeugung derselben wird Lehm verwendet, welcher von größeren Verunreinigungen, wie Kieselgerölle, Kalksteine etc. sorgfältig gereinigt werden muss. Zu diesem Behufe muss der Lehm mit Wasser eingeweicht und fleissig durchgetreten werden. Die gut

durchgearbeitete Masse wird dann geformt (gestrichen), getrocknet und gebrannt. Zum Ziegelbrennen bedient man sich auch häufig der Ringöfen, welche einen ununterbrochenen Betrieb zulassen. Die durch zu starkes Brennen an der Oberfläche verglasten Ziegel heißen Klinker.

Zur Herstellung feuerfester Ziegel (Chamottesteine) für Schmelzöfen wendet man feuerfesten Thon an, dem man Quarz oder gebrannten Thon zusetzt.

Ultramarin. Diese schönste blaue Farbe wurde früher aus dem Lasursteine, einem seltenen, kostbaren Minerale, dargestellt. Jetzt glüht man zur Darstellung des Ultramarins ein Gemenge von Kaolin, Natriumsulfat und Kohle, lässt die Masse bei Luft-Abschluss erkalten und behandelt sie feingepulvert öfters mit Wasser, wobei ein schön grün gefärbtes Pulver zurückbleibt, das als grünes Ultramarin als Farbe Anwendung findet. Aus diesem wird durch öfters Erhitzen an der Luft unter Zusatz von Schwefel das blaue Ultramarin dargestellt. Nach der Röstung wird die Masse feingepulvert, mit Wasser ausgelaugt, getrocknet und fein gemahlen.

Das Ultramarin ist ein lebhaft blaues Pulver. Es widersteht dem Einflusse des Lichtes, der Luft und der Alkalien, wird aber von Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt.

Es wird als Anstreicher- und Malerfarbe, sowie im Kattun- und Tapetendruck verwendet.

Gallium.

Wurde von Lecoq Boisbaudran 1875 in einigen Zinkblenden entdeckt und gleicht in den meisten Beziehungen dem Aluminium.

Cer, Lanthan und Didym,

drei seltene Metalle, finden sich vorzüglich im Cerit, einem Silicat derselben vor.

Yttrium und Erbium

kommen zusammen im Gadolinit vor. Die fünf letzteren Metalle sind zweiwerthig.

Rückblick.

Die Metalle der Aluminiumgruppe sind, Aluminium ausgenommen, wenig bekannt. Sie sind ziemlich luftbeständig, verbrennen erst bei hoher Temperatur und zersetzen das Wasser nur bei sehr hoher Temperatur. Ihre Oxyde heißen Erden, sind unschmelzbar und in Wasser unlöslich. Mit Wasser bilden sie Hydroxyde, welche sich starken Säuren gegenüber wie schwache Basen, starken Basen gegenüber wie schwache Säuren verhalten.

B. Schwere Metalle.

5. Zinkgruppe.

Zweiwerthige Metalle.

Zink. Zn.

At.-G. = 65; D. = 7.1.

Als Galmei (Cadmia) schon den Alten bekannt, wurde erst von Paracelsus im 16. Jahrhundert als eigenthümliches Metall erkannt.

Vorkommen. Das Zink, auch Spiauter genannt, kommt nie gediegen in der Natur vor, aber in grossen Mengen als edler Galmei oder Zinkspath, ZnCO_3 , Kieselgalmei oder Zinkglas, Zn_2SiO_4 , und als Zinkblende ZnS .

Gewinnung. Aus dem Galmei wird das Zink gewonnen, indem man ihn erst röstet und dann mit Kohlenpulver in Muffeln der Weissglühhitze aussetzt, wobei das Zink reducirt wird und überdestillirt. Um aus der Blende Zink zu gewinnen, wird dieselbe unter Kalkzusatz geröstet, wobei der Schwefel theils verbrennt, theils mit dem Kalk sich verbindet; das geröstete Erz wird dann wie der Galmei mit Kohle reducirt.

Die Reduction und Destillation des Zinks wird nach einer der drei Methoden ausgeführt:

Beim schlesischen Verfahren wird die Reduction in Muffeln vor-

genommen, die mit einem knieförmig gebogenen Rohre versehen sind, durch welches das abdestillirende Zink in untergestellte Tiegel abfliessen kann. (Fig. 26.)

Nach der belgischen Methode wird das Gemenge in schrägliegenden Röhren aus feuerfestem Thon geblüht, deren konischer Vorstoss mit Kapseln von Eisenblech verschlossen ist. In diesem sammelt sich das flüssige Metall an.

In England bedient man sich der gewöhnlichen Tiegel, in deren Boden ein eisernes Rohr luftdicht eingesetzt ist. Nach der Be-

schickung der Tiegel werden Deckel luftdicht aufgesetzt, so dass das abdestillirende Zink nur durch das eiserne Rohr einen Ausgang findet (Destillatio per descensum) und sich in untergestellten Gefässen ansammeln kann.

Das auf diese Weise erhaltene Tropfzink wird umgeschmolzen und in Tafelform gegossen und kommt dann als Kaufzink in den Handel.

Versuche: 1. Schmelzen von Zink in einem Tiegel und Verbrennung desselben an der Luft.

2. Auflösen desselben in Säuren und in heisser Kalilauge.

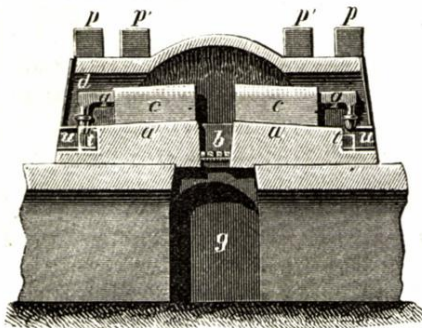


Fig. 26.

Eigenschaften. Das Zink ist ein bläulich weisses, stark glänzendes Metall, von grossblättrig-krySTALLINISCHER Structur; es krySTALLISIRT hexagonal. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es spröde, wird es aber auf 120° erhitzt, so wird es dehnbar und lässt sich hämmern und walzen; über 200° wird es wieder spröde und lässt sich pulvern. Es schmilzt bei 360° und verwandelt sich bei 900° in Dampf, bei Luftzutritt auf 500° erhitzt entzündet es sich und verbrennt mit heller bläulich weisser Flamme zu Zinkoxyd. In trockener Luft behält Zink seinen Glanz, an feuchter Luft überzieht es sich mit einer dünnen, grauen Schichte von Zinkoxyd und Zinkcarbonat, welche das darunter liegende Metall vor weiterer Oxydation schützt. Von Wasser wird es nicht angegriffen, hingegen löst es sich sehr leicht in verdünnten Säuren. Auch in heissen alkalischen Laugen löst es sich unter Wasserstoffentwicklung auf. Das Zink fällt die meisten Metalle aus ihren Lösungen.

Anwendung. Das Zink wird zum Gusse verschiedener Gegenstände und zur Herstellung vieler wichtigen Legirungen verwendet.

Eisenblech oder Eisendraht wird durch Eintauchen in geschmolzenes Zink mit einem Ueberzug dieses Metalls versehen, welcher das Eisen vor Rosten schützt (galvanisirtes Eisen).

Das Zinkblech wird zur Dachbedeckung, zu Dachrinnen, Badwannen und zur Herstellung verschiedener Gefässe verwendet.

Verbindungen.

Oxyde und Sulfide.

Zinkoxyd, ZnO , und **Zinkhydroxyd**, $Zn(OH)_2$. Das Zinkoxyd wird durch Verbrennung des Metalls dargestellt. Man erhitzt zu diesem Zwecke das Zink in Retorten zum Verdampfen und leitet die Dämpfe gleichzeitig mit heisser Luft in Kammern, in denen sich das Zinkoxyd absetzt. Es ist ein weisses, lockeres Pulver, unschmelzbar, wird beim Erhitzen gelb, beim Erkalten aber wieder weiss. Es findet in der Medicin unter dem Namen Zinkblumen (Flores Zinci), weisses Nichts (Nihilum album) oder philosophische Wolle (Lana philosophica) Verwendung. Auch wird es als weisse Anstreicherfarbe, als Zinkweiss, verwendet, welches zwar eine geringere Deckkraft als Bleiweiss besitzt, aber nicht wie dieses durch schwefelwasserstoffhaltige Ausdünstungen geschwärzt wird.

Das Zinkhydroxyd wird als weisser, lockerer Niederschlag durch Fällung einer Zinksalzlösung mit nicht überschüssigem Kaliumhydroxyd erhalten. Es ist unlöslich im Wasser, aber leicht löslich in Säuren, mit denen es, als starke Base, die Zinksalze bildet. Es löst sich aber auch in den Alkalihydroxyden, indem es diesen gegenüber die Rolle einer Säure spielt und zinksäure Salze oder Zinkate bildet.

Zinksulfid, ZnS , kommt in der Natur als Zinkblende vor. Direct verbindet sich das Zink nur schwierig mit Schwefel. Es kann daher nur durch Reduction des Zinksulfats mit Kohle, oder durch Fällung einer gelösten Zinkverbindung durch Schwefelammonium als weisser, beim Trocknen gelb werdender Niederschlag erhalten werden.

Salze.

Die löslichen Zinksalze reagiren sauer, schmecken widerlich metallisch und wirken giftig.

Zinkchlorid, $ZnCl_2$. Zink verbrennt schon bei gewöhnlicher Temperatur im Chlorgase. Zur Darstellung dieser Verbindung löst man Zink in Salzsäure, dampft die Lösung zur Trockne ein, erhitzt zum Schmelzen und giesst die geschmolzene Masse auf eine Steinplatte aus.

Es ist eine grauliche, krystallinische Masse, welche bei 250° schmilzt und ohne zu verdampfen auf 400° erhitzt werden kann, daher es häufig als Bad, um Körper auf eine bestimmte aber hohe Temperatur zu erhitzen, angewendet wird. Bei Glühhitze ist es flüchtig. Es ist äusserst zerfliesslich und löst sich im Wasser unter bedeutender Erwärmung auf. Es wirkt, wie die Schwefelsäure, wasserentziehend. Durch Zusammenmischen seiner wässrigen Lösung mit Zinkoxyd erhält man eine alsbald erstarrende Masse, die als Kitt Verwendung findet.

Mit Salmiak bildet es eine krystallisirende Doppelverbindung, das Löthsalz, welches zum Löthen verwendet wird.

Das Zinkchlorid dient ferner in der Medicin als Aetzmittel, zum Conserviren von Hölzern etc.

Zinksulfat, $ZnSO_4$, auch Zinkvitriol oder weisser Vitriol genannt, wird im Grossen durch Rösten der Zinkblende erhalten. Man erhält es auch durch Auflösen von Zink in Schwefelsäure.

Der Zinkvitriol krystallisirt in durchsichtigen, wasserhellen rhombischen Prismen, $ZnSO_4 + 7aq$, welche mit dem Magnesiumsulfat isomorph sind. Die Krystalle lösen sich leicht im Wasser, schmelzen beim Erhitzen in ihrem Krystallwasser. Für den Handel giesst man den so geschmolzenen Zinkvitriol in Kuchenform. Er bildet mit den Alkalisulfaten, wie das Magnesiumsulfat, Doppelsalze mit $6aq$.

Wird verwendet in der Medicin als schwaches Aetzmittel, in der Firnisfabrikation und zur Darstellung anderer Zinkpräparate.

Zinkcarbonat, $ZnCO_3$, findet sich als Galmei oder Zinkspath vor. Durch Fällung eines Zinksalzes mit einem Alkalicarbonat erhält man meist ein basisches Salz, welches der weissen Magnesia sehr ähnlich ist und im kohlenensäurehaltigen Wasser sich löst. Aus dieser Lösung scheidet sich beim Verdunsten das normale Salz aus.

Reactionen. Durch Schwefelwasserstoff wird das Zink nur dann aus seinen Lösungen gefällt, wenn das Salz einer schwachen Säure, z. B. einer organischen, vorhanden ist. Schwefelammonium gibt einen weissen, in HCl löslichen Niederschlag von ZnS. Alkalien und Ammoniak geben einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Alkalicarbonate geben einen weissen Niederschlag von Zinkcarbonat. Vor dem Löthrohre geben die Zinkverbindungen mit Soda auf Kohle erhitzt einen gelben, beim Erkalten weiss werdenden Beschlag. Mit Kobaltlösung befeuchtet und erhitzt werden sie grün gefärbt.

Cadmium. Cd.

At.-G. = 112; D = 8.7.

1818 von Stromeyer und Herman entdeckt.

Vorkommen. Findet sich selten, aber stets als Begleiter des Zinks, namentlich im schlesischen Galmey.

Gewinnung. Nachdem dieses Metall flüchtiger als Zink ist und mit diesem gleichzeitig durch Kohle reducirt wird, so werden bei cadmiumhaltenden Zinkerzen die ersten überdestillirenden Zinkportionen für sich aufgefangen und daraus durch wiederholte Destillation das Cadmium ziemlich rein erhalten.

Eigenschaften. Das Cadmium ist zinnweiss, sehr geschmeidig und so weich, dass es sich schneiden lässt. Es schmilzt bei 315° und ist flüchtiger als Zink, behält seinen Glanz selbst in feuchter Luft lange, beim Erhitzen an der Luft entzündet es sich und verbrennt zu braunem Oxyd. In Salz- und Schwefelsäure löst es sich langsam, rasch in Salpetersäure.

Anwendung zu leichtflüssigen Legirungen.

Verbindungen.

Cadmiumoxyd, CdO, bildet sich unter gleichen Verhältnissen, wie das ZnO. Es ist ein braunrothes, unschmelzbares Pulver, welches an der Luft unter Aufnahme von CO₂ weiss wird.

Cadmiumhydroxyd, Cd(OH)₂ wird als weisser Niederschlag durch Fällung eines Cadmiumsalzes mit einem Alkalihydroxyd erhalten, der sich aber im überschüssigen Fällungsmittel nicht, wohl aber in Säuren löst.

Cadmiumsulfid, CdS, findet sich in der Natur als Grenockit. Wird durch Fällung eines Cadmiumsalzes mit Schwefelwasserstoff als schönes hochgelbes Pulver erhalten, welches als Malerfarbe Verwendung findet.

Salze. Die löslichen Salze reagiren sauer, schmecken metallisch und sind giftig. Aus ihren Lösungen wird Cadmium durch Zink ausgeschieden. Sie sind isomorph mit den Magnesium- und Zinksalzen.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt in den Lösungen der Cadmiumsalze einen gelben, in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag von CdS . Alkalihydroxyde fällen $Cd(OH)_2$, welches im überschüssigen Fällungsmittel unlöslich ist. Vor dem Löthrohre auf Kohle mit Soda erhitzt geben sie einen braungelben, pfauschweifähnlichen Beschlag.

Indium. In.

At.-G. = 113.4; D = 7.4.

1863 von Reich und Richter durch die Spectralanalyse entdeckt.

Das Indium ist ein noch viel seltenerer Begleiter des Zinks und Cadmiums. Es ist silberweiss, weich, dehnbar, schmilzt schon bei 176° , ist aber weniger flüchtig als Zink. Es wird aus seinen Lösungen durch Zink und Cadmium reducirt.

Indium und seine Verbindungen färben die Flammen blau und das Spectrum derselben zeigt eine schön-indigblaue Linie.

Rückblick.

Die Metalle der Zinkgruppe verflüchtigen sich bei höherer Temperatur leicht und verbrennen, an der Luft erhitzt, mit Flamme. Sie zersetzen Wasser bei höherer Temperatur, werden von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung leicht gelöst und bilden nur ein Oxyd, welches einen basischen Charakter zeigt. In ihrem Verhalten zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit der Magnesiumgruppe.

6. Eisengruppe.

Zwei- und vierwerthige Metalle.

Eisen. Ferrum. Fe.

At.-G. = 56; D = 7.8.

Schon seit den ältesten historischen Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Eisen kommt im gediegenen Zustande nur selten in den sogenannten Meteorsteinen als Meteoreisen vor. Dagegen kommt es in Verbindung mit anderen Elementen sehr verbreitet und in grossen Massen vor und ist unter den schweren Metallen das verbreitetste, sowohl im Mineralreiche, als auch in geringen Mengen in den Pflanzen und Thieren (im Blute). In grösster Menge findet es sich in Verbindung mit Schwefel als Schwefelkies FeS_2 und in den Eisenerzen vor. Als Erze werden nur jene

Mineralien bezeichnet, aus denen das Eisen mit ökonomischem Vortheil gewonnen werden kann; dazu eignen sich nur die oxydischen Eisenverbindungen.

Die wichtigsten Eisenerze sind:

1. Magnet Eisenstein, Fe_3O_4 , 72% Eisen.
2. Eisenglanz, Rotheisenstein, rother Glaskopf, Fe_2O_3 , 70% Eisen.
3. Brauneisenstein, Braunerz, brauner Glaskopf, Bohnerz, Sumpferz, $\text{Fe}_4\text{H}_6\text{O}_9$, 50—60% Eisen.
4. Spatheisenstein, Sphärosiderit, Blackband, FeCO_3 , 40—48% Eisen.

Man unterscheidet: chemisch reines Eisen, Roheisen, Schmiedeeisen und Stahl.

I. Chemisch reines Eisen.

Darstellung. Chemisch reines Eisen kann durch Reduction von reinem Eisenoxyd mit Wasserstoff dargestellt werden.

Versuch: In einer Kugelhöhre wird reines Eisenoxyd (durch Ausglühen von Ferridnitrat dargestellt) unter Darüberleiten von trockenem H erhitzt. Es bildet sich Wasser, und metallisches Eisen als schwarzgraues Pulver bleibt zurück. Dieses höchst fein vertheilte Eisen wird auf ein über ein Becherglas ausgespanntes Filtrirpapier gestreut, wobei es alsbald zu Eisenoxyd verglimmt (pyrophorisches Eisen).

Wird das Eisen bei hoher Temperatur reducirt, so erhält man es als zusammenhängende Masse von metallischem Glanz, welches an trockener Luft sich nicht mehr verändert.

Eigenschaften. Feinvertheiltes Eisen entzündet sich an der Luft und verbrennt zu Fe_2O_3 . Im zusammenhängenden Zustande ist es silberweiss, stark glänzend und so weich, dass es sich mit dem Messer schneiden lässt. Es ist schon in der Kälte hämmerbar, wird in der Rothgluth noch weicher und dehnbarer und lässt sich in der Weissglühhitze schweißen, d. h. es lassen sich zwei Eisenstücke, welche eine oxydfreie Oberfläche haben, durch Hämmern oder Pressen zu einem Stück vereinigen. Es schmilzt erst bei den höchsten Hitze-graden und krystallisirt in Würfeln oder Octaëdern. Das Eisen verbindet sich directe mit Kohlenstoff und das in der Technik verwendete Eisen ist stets kohlenstoffhältig. So enthält:

das Roheisen	3—5%	C,	schmilzt bei 1400—1600°
das Schmiedeeisen	0.1—0.3%	"	" " " 2000°
der Stahl	0.3—1.5%	"	" " " 1700—1900°.

In dem Masse als das Eisen C enthält, erniedrigt sich sein Schmelzpunkt.

2. Roheisen.

Die Erzeugung von Roheisen geht stets der Gewinnung von Schmiedeeisen oder Stahl voraus und es wird directe aus den Erzen durch ein reducirendes Schmelzen gewonnen. Die Eisenerze finden sich selten ganz rein vor, sondern enthalten nebst geringen Mengen verschiedener Mineralien vorzugsweise Quarz und Silicate oder Carbonate der leichten Metalle. Man nennt diese Bestandtheile die Gangart.

Zuerst werden die Erze geröstet, d. h. bei Luftzutritt der Glühhitze ausgesetzt. Dies geschieht in niederen Schächtföhen mit treppenförmigem Roste, in denen die Erze mit Kohlenklein oder mittelst Hochofengasen erhitzt werden. Durch das Rösten werden sie aufgelockert, das Wasser und die Kohlensäure entweichen, das Eisenoxydul wird in Eisenoxyd verwandelt, die etwa vorhandenen Schwefel- oder Arsenverbindungen werden theilweise oxydirt und zerstört. So vorbereitet, werden die Erze gattirt, d. h. eisenreichere mit eisenärmeren gemengt, so dass das Gemenge einen mittleren bestimmten Metallgehalt hat, der erfahrungsgemäss die beste Ausbeute gibt. Hierauf werden die Erze mit Zuschlag versehen. Der Zuschlag ist ein Mineral, welches mit der vorhandenen Gangart ein Doppelsilicat bildet, das bei der gleichen Temperatur schmilzt, bei welcher das Eisen schmilzt, und die sogenannte Schlacke bildet. Diese ist ein Calciumaluminiumsilicat mit geringen Mengen von Alkali-, Mangan- und Eisensilicaten, Schwefelcalcium etc. Der Zuschlag richtet sich somit nach der Gangart. Enthält diese Kieselerde und Aluminiumsilicat (Sand und Glimmer), so ist der Zuschlag Kalk; ist sie kalkiger Natur, so gibt man als Zuschlag einen sandigen Thon; und enthält die Gangart nur Quarz, so gibt man Mergel als Zuschlag.

Die gattirten und mit Zuschlag versehenen Erze nennt man die Beschickung, dieselbe darf nicht über 50% Eisen enthalten. Die Verschmelzung der Erze geschieht im Hochofen, d. i. ein Schacht-Ofen von 9—16^m Höhe und 4—6^m grösstem Durchmesser.

Fig. 27 stellt einen solchen Hochofen im Durchschnitt dar. *a'kkD* ist der Schacht, dessen innerer Theil oder Kernschacht von starken Säulen getragen wird. Das äussere Gemäuer, der Rauhschacht *KK*, wird von vier Eckpfeilern gestützt, zwischen welchen die drei Formengewölbe *SF*, sowie das Arbeitsgewölbe sich befinden. Der Kernschacht ist aus feuerfestem, der Rauhschacht aus gewöhnlichem Baumaterialie aufgeführt. Zwischen Kernschacht und Rauhschacht ist ein Raum ausgespart, welcher mit schlechten Wärmeleitern (Asche) gefüllt ist. Der obere Theil des Schachtes heisst die Gicht *VV*, und ist mit einem Gemäuer, dem Gichtmantel, umgeben. In die Gicht wird häufig ein eiserner Cylinder *e'e'* eingesetzt, um die Hochofengase bei *e'* abzuleiten, welche zur Erhitzung des Windes, zum Rösten der Erze u. s. w. verwendet werden. Nach unten erweitert sich der Schacht und heisst an der weitesten Stelle *D* Kohlensack. Von hier verengt er sich wieder nach abwärts und heisst Rast, welche sich nach unten in einen senkrecht niedergehenden Theil, das Gestell *C*, zusammenzieht, auf dessen unterstem Theile, dem Herde *P*, sich die Schmelzproducte sammeln.

In dem Gestelle befinden sich drei Oeffnungen, die Formen, in welche sich die Mündungen des Gebläses *F* die Düsen aus- und einrücken lassen. Der Herd wird vorne durch den Wallstein *x* geschlossen, welcher bei *Y* in die Schlackentrift übergeht. Die Gebläseluft oder der Wind wird durch kräftig-wirkende Cylindergebläse zugeführt und meistens in einem Wind-erhitzungsapparat früher erwärmt.

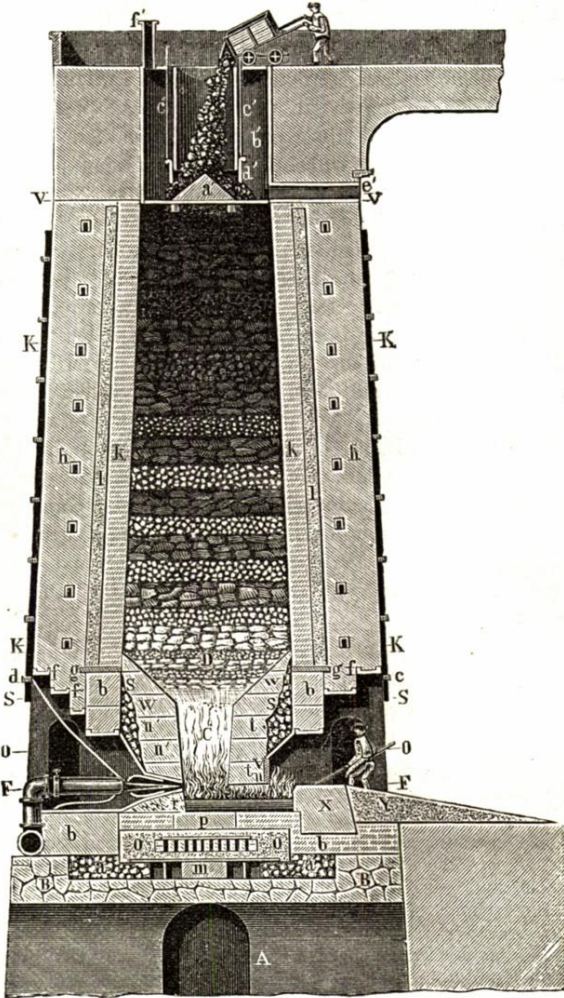


Fig. 27.

Die Beschickung und die Kohle (Holzkohle oder Coaks) wird in abwechselnden Schichten an der Gicht aufgegeben (Erzlicht, Kohlenlicht), in dem Masse als unten der Brennstoff verzehrt wird und das Eisen und die Schlacke abschmilzt.

Die chemischen Vorgänge im Hochofen sind folgende: Die im Gestell eingeblasene Luft verbrennt den Kohlenstoff zu Kohlensäure und die Hitze ist hier am grössten (Verbrennungszone, Schmelzzone). Die Kohlensäure strömt aufwärts über glühende Kohlen und verwandelt sich in Kohlenoxyd. Dieses reducirt das Eisenoxyd zu Eisen, indem es sich wieder in Kohlensäure umwandelt. Die

Kohlensäure nimmt jedoch wieder Kohlenstoff auf und entweicht an der Gicht als Kohlenoxyd, wo es gewöhnlich abgefangen und abgeleitet wird, um es andernorts als Brennmaterial zu verwenden (Gichtgase). Die Erze selbst werden im oberen Raume des Schachtes vorgewärmt und ausgetrocknet (Vorwärmzone), in dem tieferen Raume werden sie reducirt (Reductionsraum) und das reducirt Eisen bildet eine schwammige Masse. Zur Reduction des Eisenoxyds trägt vorzugsweise das Kohlenoxyd bei, aber auch Kohlenwasserstoffe, welche bei der Zersetzung des Wassers, bei Gegenwart des C entstehen, und Cyan, welches sich aus dem Kohlenstoff und dem Stickstoff der Luft bildet. In der Rast nimmt nun das Eisen Kohlenstoff auf (Kohlungszone), verwandelt sich in Roheisen und schmilzt im oberen Gestell (Schmelzzone). Siehe Fig. 28.

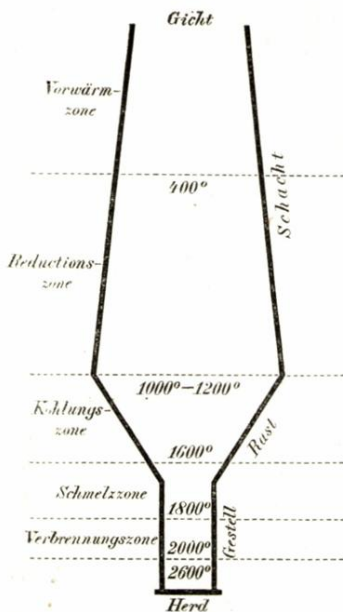
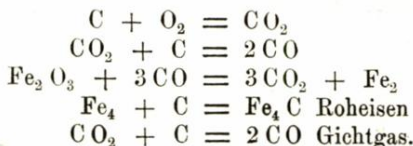


Fig. 28.

Die Prozesse im Hochofen lassen sich somit durch folgende Gleichungen ausdrücken:



Das im Herde sich ansammelnde Schmelzproduct wird von Zeit zu Zeit durch die Stichöffnung abgelassen. Es besteht aus der Schlacke und dem Roheisen, welches in Sandformen erstarrt. (Flossen, Platten.) Die Schlacke wird meist mit Wasser begossen, wodurch sie sich aufbläht und eine blasige weisse Masse bildet, welche beim Zerbrechen einen deutlichen Schwefelwasserstoffgeruch zeigt. Aus der Beschaffenheit der Schlacke lässt sich erkennen, ob der Process ein normaler war oder nicht. Ist die Schlacke hell gefärbt, so ist der

Hochofengang ein normaler (Gargang). Ist sie aber dunkel und schwer von Silicaten des Eisens, so ist der Ofengang ein schlechter, (Rohgang).

Eigenschaften. Das Roheisen enthält Kohlenstoff (3—5%), Silicium (1—2%), Mangan (bis zu 4%) und geringe Mengen von Schwefel und Phosphor.

Enthält es den gesamten Kohlenstoff chemisch gebunden, so ist es auf dem Bruche strahlig und silberweiss und heisst weisses Roheisen, zeigen die Bruchflächen grössere, glatte Krystallflächen. so heisst es Spiegeleisen. Erscheint es auf dem Bruche körnig und graugefärbt, so enthält es nur einen Theil Kohlenstoff chemisch gebunden und den anderen Theil (1%) nur mechanisch, als Graphit, beigemengt und heisst dann graues Roheisen. Ist es aus weissen und grauen Roheisen gemischt, so heisst es halbirtes Roheisen.

Weisses Eisen entsteht, wenn das Roheisen rasch erstarrt, also wenn im Hochofen bei leicht schmelzbaren Erzen eine verhältnissmässig niedrigere Temperatur herrscht. Erstarrt das Roheisen langsam oder kommt es mit einer sehr hohen Temperatur, bei heissem Gange, aus dem Ofen, so entsteht graues Eisen.

Das weisse Eisen ist sehr hart und spröde, wird beim Schmelzen breiig, zieht sich beim Erstarren unregelmässig zusammen, füllt die Gussformen unvollständig aus und löst sich in Säuren vollständig unter Hinterlassung weisser Kieselsäure auf.

Das graue Roheisen ist weniger spröde, lässt sich bohren, hobeln, dreheln, schmilzt weniger leicht, wird aber beim Schmelzen dünnflüssig und füllt die Gussformen vollständig aus, erhält nach dem Erstarren eine glatte Oberfläche, wird deshalb als Gusseisen verwendet und löst sich in Säuren unter Hinterlassung eines schwarzen Rückstandes von Graphit auf.

Weder weisses noch graues Roheisen ist dehnbar, lässt sich nicht schmieden und schweissen. Das weisse Eisen, sowie das graue Eisen wird zur Erzeugung von Schmiedeeisen und Stahl verwendet, das graue noch überdies zur Verfertigung der verschiedenen Gusseisenwaaren.

3. Schmiedeeisen oder Stabeisen.

Gewinnung. Nachdem das Schmiedeeisen nur sehr wenig Kohlenstoff (höchstens 0.3%) und kein Silicium enthält, so kann dieses aus dem Roheisen nur dadurch erzeugt werden, dass diesem der grösste Theil des Kohlenstoffs und das Silicium entzogen wird. Dieses kann durch ein oxydirendes Schmelzen des Roheisens erreicht werden. Zu dem Behufe wird das Roheisen unter Luftzutritt geschmolzen, wobei ein Theil des Eisens zu Eisenoxydul und Eisenoxyd, das Silicium zu Kieselsäure verbrennt. Das Eisenoxydul bildet mit

der Kieselsäure eine Schlacke, welche abfließt, das Eisenoxyd gibt seinen Sauerstoff aber an den Kohlenstoff des Roheisens ab, welcher zu CO und zu CO₂ verbrennt. Zur Beschleunigung der Oxydation setzt man wohl auch Eisenhammerschlag zu. In dem Masse als die Oxydation vorschreitet und das Eisen immer kohlenstoffärmer wird, wird es auch immer strengflüssiger, dann teigartig und lässt sich zuletzt zu einem zusammenhängen Klumpen, die Luppe genannt, vereinigen. Die Luppe wird mit Zangen unter einen schweren Hammer gebracht und durch Schlagen die eingeschlossene Schlacke ausgepresst, in eine passende Form gebracht und schliesslich zu Stäben oder Blech ausgewalzt.

Die Umwandlung des Roheisens in Stabeisen wird nach zweierlei Methoden durchgeführt, entweder 1. in Herden, Frischprocess, oder 2. in Flammöfen, Puddlingsprocess.

Der Frischherd (Fig. 29) ist eine mit Eisenplatten ausgekleidete

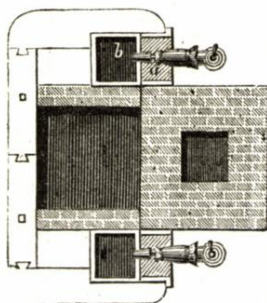


Fig. 29.

Herdgrube *b*, welche mit glühenden Kohlen gefüllt wird, die durch das Gebläse *a* in lebhafter Verbrennung erhalten werden. In die glühenden Kohlen bringt man das Roheisen, dieses schmilzt, tropft durch die Kohlen, trifft mit der Gebläseluft zusammen und wird dadurch oxydirt. Es bildet sich eine eisenhaltige Schlacke, Rohschlacke, welche man von Zeit zu Zeit abfließen lässt. Das eingeschmolzene Eisen wird mit Hammerschlag und Garschlacke durch einander gearbeitet bis es sich der Gare nähert und teigig wird, hierauf aus dem Herde gehoben und nochmals niedergeschmolzen, wobei sich eine sehr eisenreiche Schlacke, die Garschlacke, bildet, welche bei der nächsten Operation als Oxydationsmittel zum Entkohlen zugesetzt wird. Das entkohlte Eisen wird aus dem Herde gehoben und unter den Hammer gebracht.

Der Puddlingsprocess wird in einem Flammofen, dem Puddelofen (Fig. 30), durchgeführt. Dieser ist aus feuerfestem Material gebaut, ausserhalb mit eisernen Platten bekleidet und mit einer hohen

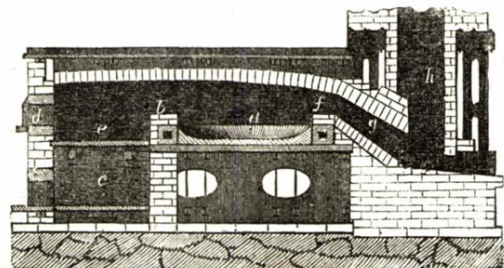


Fig. 30.

Esse in Verbindung. Auf dem Roste *e* werden Steinkohlen oder Torf verbrannt, durch deren Flamme das Roheisen auf dem Herde *a*, der von dem Brennmaterial durch die Feuerbrücke *b* getrennt ist, geschmolzen wird. Die Feuer- gase entweichen durch einen engen Kanal, den Fuchs *g*, der von dem Herdraum durch die Fuchsbrücke *f* getrennt ist, in die Esse *h*. Der Oxydationsprocess wird hier theils durch die in den Herdraum eingeblasene Luft, theils durch zugesetzte Garschlacke erzielt, und durch beständiges Umrühren des geschmolzenen Roheisens befördert. Es tritt in Folge der Entwicklung von

geschmolzenen Roheisens befördert. Es tritt in Folge der Entwicklung von

Kohlenoxyd eine kochende Bewegung der Masse ein, welche allmählig teigig wird und zu Klumpen erstarrt. Gegen Ende der Operation bildet sich wieder eine eisenreiche Schlacke, die Garschlacke. Die Luppen werden unter dem Hammer bearbeitet und dann ausgewalzt.

Das Puddeln hat vor dem Herdfrischen den Vorzug, dass es weniger und billigeres Brennmaterial erfordert und in derselben Zeit weit grössere Massen von Stabeisen liefert.

Eigenschaften. Das Schmiedeeisen oder Stabeisen enthält nur sehr wenig chemisch gebundenen Kohlenstoff, $0.1—0.3\%$, es ist weicher als Roheisen und Stahl und auch in der Kälte hämmerbar. Es ist hellgrau, glänzend, sehr fest und zähe und ist überhaupt das festeste, zähste und auch härteste unter den geschmeidigen Metallen. Diese Zähigkeit verdankt es seiner eigenthümlichen fasrigen, sehnigen Structur, welche eine Folge der Bearbeitung (Hämmern, Walzen) ist. Durch wiederholte Stösse oder Erschütterungen, wie dies bei gewissen Maschinenbestandtheilen, Locomotivaxen etc. der Fall ist, verliert es sein fasriges Gefüge, wird körnig und büsst dadurch auch seine Zähigkeit theilweise ein, so dass es oft plötzlich bricht. Ein aus dem geschmolzenen Zustande erstarrtes Schmiedeeisen zeigt einen körnig krystallinischen Bruch, wird aber durch Ausschmieden fasrig. Wird Stabeisen im glühenden Zustande in's kalte Wasser getaucht, so wird es dadurch nicht härter. Es ist in der Weissglühhitze schweisssbar und schmilzt bei 2000° .

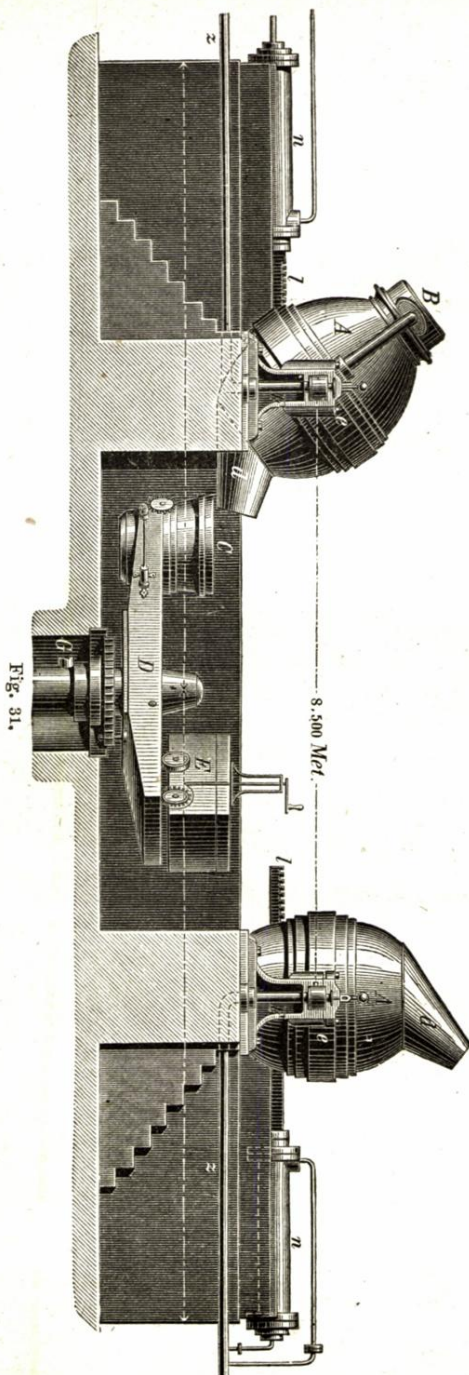
Enthält es eine auch nur geringe Menge Schwefel (0.1%), so ist es rothbrüchig, d. h. es zerbröckelt, wenn es rothglühend gehämmert wird; wenn es nur 0.3% Phosphor enthält, so ist es kaltbrüchig, es bricht bei gewöhnlicher Temperatur beim Hämmern oder durch Biegen. Ein gewisser Gehalt an Silicium macht es faulbrüchig, d. h. hart und mürbe.

Das Schmiedeeisen kommt im Handel gewöhnlich in Form von Stäben vor, daher heisst es auch Stabeisen und heisst je nach der Form des Querschnittes Quadrateisen, Flacheisen, Bandeseisen, Rundeisen, Zaineisen, Façoneisen etc. Auch kommt es als Blech oder Draht in den Handel.

4. Stahl.

In Bezug auf seinen Kohlenstoffgehalt ($0.3—1.5\%$) steht der Stahl zwischen Roheisen und Stabeisen und kann aus beiden erhalten werden, entweder:

- a) indem man Roheisen einem unvollständigen Frischproceß unterwirft und ihm nur so viel Kohlenstoff entzieht, als zur Bildung von Stahl nöthig ist (Rohestahl) oder:
- b) man führt dem Stabeisen die erforderliche Menge Kohlenstoff zu (Cementstahl).



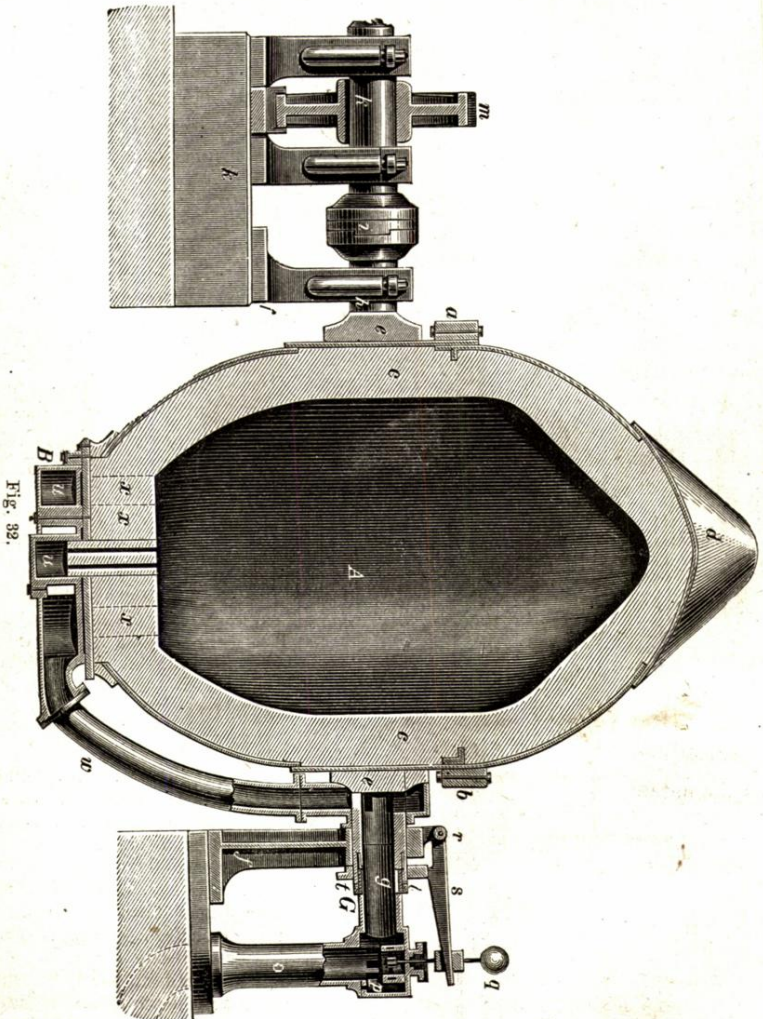
a) Der Ro hstahl kann nur aus reinem kohlenstoffreichen Roheisen dargestellt werden. Das Frischen des Roheisens zu Stahl nimmt man in Frischherden (Frischstahl) oder in Puddelöfen vor (Puddelstahl). Die ganze Operation gleicht im Allgemeinen der beim Stabeisen und erleidet nur jene Abänderung, welche die unvollständigere Entkohlung des Roheisens bezweckt.

Nach einem neueren, von Bessemer eingeführten Verfahren verwandelt man Roheisen dadurch in Stahl (Bessemerstahl), dass man durch geschmolzenes Roheisen mittelst eines kräftigen Gebläses einen Luftstrom treibt, wodurch eine rasche Oxydation des Kohlenstoffs und Siliciums bewirkt wird.

Zur Durchführung des Bessemerprocesses dient eine in Zapfen aufgehängte, drehbare Retorte (Frischbirne, Converter) von Eisenblech, welche mit feuerfestem Material ausgekleidet ist (Fig. 31 und 32). Die Frischbirne ist mittelst eines Getriebes um eine horizontale Axe drehbar. Auf dem Boden befindet sich ein System von Oeffnungen, durch welche der stark gepresste Wind einströmt. Eine Birne fasst 3000—5000 Kilo Roheisen. Dieses wird directe aus dem Hochofen oder aus Flammöfen, worin es umgeschmolzen wird, in die horizontal geneigte und vorgewärmte Birne abgestochen. Dann wird der Wind angelassen und die Birne aufgerichtet. Der Process verläuft in drei Stadien:

1. Die Schlackenbildungsperiode ist charak-

terisirt durch eine dem Hals entströmende, matte, dunkle, rothbraune Flamme und reichlichen Auswurf von verbrennenden Eisenfunken. In dieser Periode oxydirt sich ein Theil Eisen, Mangan und Silicium, welche sich zu einer Schlacke vereinigen. Die Temperatur steigt beträchtlich, da die ganze Wärmemenge, welche durch die Verbrennung der oben erwähnten Stoffe frei wird, mit den Producten der Verbrennung in der Masse verbleibt.



2. Es folgt nun die Kochperiode. Durch die Einwirkung der gebildeten basischen Eisenschlacke oxydirt sich der Kohlenstoff des Roheisens und die Bildung des Kohlenoxydgases veranlasst ein heftiges Kochen und Aufschäumen der Masse. Das entweichende Kohlenoxyd verbrennt in einer starken,

rauschenden Flamme, welche durch mitgerissene weissglühende Schlacken-theilchen ein blendend weisses Licht verbreitet.

3. In der Frischperiode wird der Rest des Kohlenstoffes nahezu verbrannt. Das Leuchten der Flamme lässt mehr und mehr nach, sie wird durchsichtig und blauviolett und es beginnt wieder der Funkenstrom von verbrennendem Eisen. Die Birne wird jetzt umgekippt, das Gebläse abgestellt und etwa 10% Spiegeleisen eingetragen. Um dieses gehörig unter die Masse zu mischen wird die Birne wieder aufgestellt, das Gebläse kurze Zeit einwirken gelassen und dann der ganze Inhalt in eine grosse Pfanne ausgegossen, von wo der Stahl in viereckige Formen aus Gusseisen (Coquillen) abgelassen wird, worin er zu länglichen vierseitigen Blöcken (Ingots) erstarrt.

Der ganze ein prachtvolles Schauspiel gewährende Process dauert 30 bis 40 Minuten.

b) Der Cementstahl oder Brennstahl wird erhalten, indem man Stabeisen in flachen Stäben mit Holzkohlenpulver, dem man häufig auch stickstoffhaltige thierische Kohle beimengt, in wohlverschliessbaren, aus feuerfestem Thon angefertigten kastenförmigen Gefässen schichtet und mehrere Tage der Rothglühhitze aussetzt, wobei es von aussen nach innen zu langsam Kohlenstoff aufnimmt. Durch die geringe Menge Luft wird zuerst Kohlenoxyd gebildet, welches vom Eisen absorbiert wird. Das Eisen entzieht dem CO die Hälfte seines C und gibt CO₂ ab, welche sich aber durch Aufnahme von C wieder in CO verwandelt. Einen grossen Einfluss auf die Stahlbildung üben auch die aus der stickstoffhaltigen Kohle und den Aschenbestandtheilen sich bildenden Cyanverbindungen aus.

Die nach den eben genannten Methoden erhaltenen Stahlsorten haben eine sehr ungleichartige Beschaffenheit und müssen noch einer weiteren Operation unterworfen werden, um diese Ungleichmässigkeiten auszugleichen und eine homogene Masse zu erhalten. Dieses geschieht entweder durch Umschmelzen in feuerfesten Tiegeln (Gussstahl) oder durch Aushämmern in Stangen, Zerschlagen derselben und wiederholtes Schweissen und Aushämmern (Gerbstahl), bis man eine gleichartige Masse erhält.

Eigenschaften. Der Stahl besitzt eine grauweisse Farbe, ein sehr feinkörniges, gleichartiges Gefüge, ist sehr politurfähig und weniger zähe, aber härter und spröder als Stabeisen. Er lässt sich in der Kälte nicht hämmern, ist aber in der Rothgluth schmiedbar und in der Weissgluth schweisbar und schmilzt bei heller Weissgluth (1700—1900°). Wird Stahl zum Glühen erhitzt und hierauf durch Eintauchen in kaltes Wasser plötzlich abgekühlt (abgelöscht), so wird er sehr hart und spröde, welche Eigenschaften ihm durch schwaches Erhitzen bis auf eine bestimmte Temperatur (220—315°) und langsames Erkaltenlassen wieder theilweise genommen werden können. Dieses Verfahren nennt man das Anlassen des Stahls. Dieses Anlassen wird mit dem Stahl gewöhnlich vorgenommen, um ihm einen Theil seiner Härte zu nehmen und ihn elastischer und für gewisse Anwendungen geeigneter zu machen. Beim Erhitzen an der

Luft verändert der Stahl seine Farbe. So erscheint er bei 220° blassgelb, wird dann strohgelb, goldgelb, braun, purpurroth, violett, hellblau, dunkelblau und bei 315° schwarzblau, bis endlich bei Rothglühhitze die Farben wieder verschwinden und der Stahl weich und biegsam wie Stabeisen wird. (Versuch: Erzeugung der Anlauffarben an einer Stricknadel.) Diese Anlauffarben, welche in einer dünnen Oxydschicht ihren Grund haben, benützt man zur richtigen Beurtheilung der grösseren oder geringeren Härte oder Elasticität, welche dem Stahl zu bestimmten Anwendungen, zu Messern, Sägen, Uhrfedern etc. durch das Härten ertheilt werden soll.

Eigenschaften des Eisens im Allgemeinen.

Jedes Eisen wird vom Magneten angezogen; kohlensstoffhaltiges Eisen wird durch Berührung mit einem Magneten selbst magnetisch, verliert aber den Magnetismus durch Glühen. An trockener Luft bleibt das Eisen unverändert, an feuchter Luft aber rostet es, d. h. es verwandelt sich in Eisenhydroxyd, und der Rost durchdringt das ganze Eisen. Um es vor Rost zu schützen, wird es mit Graphit oder Oelfarbe angestrichen, verzinkt oder verzinkt (galvanisirtes Eisen). Verdünnte Salz-, Schwefel- und Salpetersäure lösen das Eisen unter Wasserstoffentwicklung auf. Concentrirte Salpetersäure verwandelt es an der Oberfläche in den passiven Zustand, so dass sich solches Eisen auch in verdünnter Säure nicht mehr löst; ritzt man aber dessen Oberfläche, so löst es sich sofort in der verdünnten Säure wieder auf.

Alkalien wirken auf das Eisen nicht ein und dieses rostet nicht im Wasser, welches nur geringe Mengen Alkali enthält. In der Glühhitze oxydirt es sich und verbrennt zu Eisenoxyduloxyd (Fe_3O_4 , Eisentetroxyd), welches beim Hämmern des glühenden Eisens wegspringt und Eisenhammerschlag genannt wird. Aus diesem Grunde muss beim Schweissen etwas Quarzsand zwischen die Eisenstücke gebracht werden, damit das entstandene Oxyd verschlackt wird. Eisen vermag H und CO zu absorbiren und lässt sie, wenn stark erhitzt, wieder entweichen, wodurch sich die Schädlichkeit gusseiserner Oefen erklärt.

Die mannigfache Verwendung, welche das Eisen wegen seiner vorzüglichen Eigenschaften, der Häufigkeit seines Vorkommens und Billigkeit seiner Gewinnung erleidet, ist hinreichend bekannt. Das Eisen spielt auch in der belebten Welt eine wichtige Rolle. Die Pflanzen kommen bei Vorbehalt des Eisens nicht zur Blüthe, ausserdem fehlt ihnen mehr oder weniger die grüne Farbe, das Chlorophyll.

Im thierischen Körper ist es ein wichtiger Bestandtheil der Blutkörperchen. Fehlt das Eisen im Blute, so tritt Blässe und Schwäche ein (Bleichsucht), und man sucht durch künstliche Eisenzufuhr diesen abnormen Zustand auszugleichen.

Farbe. Es findet unter den Namen Engelroth, Colcothar, Caput mortuum als Farbe und Polirmittel Anwendung.

Eisenhydroxyd, $\text{Fe}_2(\text{OH})_6$, erhält man durch Fällung eines Ferridsalzes mit Ammoniak oder Aetzalkalien. Ist ein voluminöser rothbrauner Niederschlag, der sich in Säuren leicht löst. Beim Kochen desselben mit Wasser geht er unter Austritt von Wasser in ein Anhydroxyd über, welches sich in Säuren viel schwerer löst. Mit Zucker bildet es eine klare Lösung (Eisensyrup). Verwandelt sich beim Glühen in Eisenoxyd. Das Eisenhydroxyd ist eine schwache Salzbase.

Die in der Natur vorkommenden und die beim Rosten sich bildenden Eisenhydroxyde sind Anhydroxyde, z. B. Göthit = $\text{Fe}_2\text{H}_2\text{O}_4$, Brauneisenstein = $\text{Fe}_4\text{H}_6\text{O}_9$.

Frisch gefälltes Eisenhydroxyd dient als Gegengift bei Arsenvergiftungen.

Eisenoxyduloxyd.

Eisenoxyduloxyd, Fe_3O_4 oder $\left. \begin{matrix} \text{Fe} \\ \text{Fe}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$, auch Eisentetroxyd genannt, findet sich als Magneteisenstein in der Natur und bildet sich beim Verbrennen des Eisens (Eisenhammerschlag), so wie beim Hinüberleiten von Wasserdampf über glühendes Eisen. Es ist schwarz, stark magnetisch und schwer löslich in Säuren.

Eisenhydroxyduloxyd, $\text{Fe}_3(\text{OH})_8$, wird erhalten, wenn man eine Lösung äquivalenter Mengen eines Ferro- und Ferridsalzes in einen grossen Ueberschuss von Ammoniak giesst, als braunschwarzes magnetisches Pulver.

Sulfide.

Eisensulfid, FeS (Schwefeleisen). Das Eisen vereinigt sich beim Erhitzen mit Schwefel unter lebhafter Feuererscheinung zu Schwefeleisen. Eine glühende Eisenplatte kann man mit einer Schwefelstange durchbohren. Man stellt es dar durch Zusammenschmelzen von 3 T. Eisenspänen mit 2 T. Schwefel. Es bildet eine graulich-speigelgelbe, blasige Masse, welche in Säuren unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung sich löst. Dient in den Laboratorien zur Darstellung von Schwefelwasserstoff.

Eisenbisulfid, FeS_2 , findet sich in der Natur in grossen Mengen als Schwefelkies (Pyrit) in tessularen Krystallen von messinggelber Farbe, und als Strahlkies oder Markasit in rhombischen Krystallen von graugelber Farbe, ist somit dimorph. Wenn in Zersetzung begriffene organische Substanzen mit einer Lösung von Ferrosulfat (Eisenvitriol) längere Zeit in Berührung sind, so reduciren

sie unter gleichzeitiger Bildung von Eisencarbonat das Sulfat zu Eisenbisulfid:



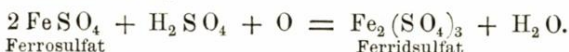
Ein grosser Theil des in den Steinkohlen und anderen Substanzen enthaltenen Kieses ist auf diese Weise entstanden. Beim Glühen gibt der Schwefelkies 1 At. Schwefel ab, der feuchten Luft ausgesetzt oxydirt er sich und der Markasit oft so energisch, dass dadurch Grubenbrände entstehen können. Er dient zur Gewinnung von Schwefel, Eisenvitriol und Vitriolöl.

Der in der Natur vorkommende Magnetkies hat die Zusammensetzung: Fe_7S_8 .

Salze.

Die Ferrosalze sind im wasserfreien Zustande weiss, im wasserhaltigen dagegen grün und meist im Wasser löslich. Die Lösungen besitzen einen süsslich-tintenhaften Geschmack. An der Luft verwandeln sie sich unter Sauerstoffaufnahme in Ferridsalze. Sie sind kräftige Reductionsmittel.

Die Ferridsalze sind meist braun oder roth. Die löslichen geben eine charakteristisch rothgelbe Lösung, welche Lackmus röthet und einen herben Geschmack besitzt. Wenn aus einem Ferrosalz durch Oxydation ein normales Ferridsalz dargestellt werden soll, so muss auch stets eine gewisse Menge Säure zugesetzt werden, da die Ferridsalze bei gleicher Menge Metall eine grössere Menge Säure enthalten als die Ferrosalze. Z. B.



Die normalen Ferridsalze zerfallen beim Kochen häufig in ein unlösliches basisches Salz und freie Säure.

Eisenchlorür oder Ferrochlorid, FeCl_2 , erhält man wasserfrei, wenn man über glühendes Eisen trockenes HCl -Gas leitet, wasserhaltig durch Auflösen von Eisen in Salzsäure und Abdampfen bei Luftabschluss. Das erstere bildet eine weisse metallisch glänzende blättrige Masse, das letztere schön grün gefärbte Krystalle mit 4aq, welche leicht zerfliessen und an der Luft braun werden. Wird in der Kattundruckerei verwendet.

Eisenchlorid oder Ferridchlorid, Fe_2Cl_6 , erhält man wasserfrei durch Darüberleiten von Cl über glühendes Eisen, wasserhaltig durch Auflösen von Eisenhydroxyd in Salzsäure oder Eisen in Königswasser. Das wasserfreie Eisenchlorid bildet dunkelbraunrothe, metallglänzende Blättchen, es ist bei 100° flüchtig, zerfliesslich und in Wasser leicht löslich. Das wasserhaltige stellt nur undeutliche, gelbe, zerfliessliche Krystalle mit 12aq vor. Zersetzt sich beim Eindampfen

der Lösung unter Ausscheidung von Hydroxyd. Wird in der Färberei und Medicin verwendet.

Das Eisenchlorid bildet mit den Alkalichloriden Doppelsalze, z. B. der Eisensalmiak = $(\text{NH}_4)_4\text{Fe}_2\text{Cl}_{10}$.

Ferrosulfat, Eisensulfat, FeSO_4 , auch Eisenvitriol oder grüner Vitriol genannt, findet sich in der Natur als Verwitterungsproduct von Schwefelkies.

Darstellung. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Eisen in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung in schönen, blaugrünen, monoklinen Prismen: $\text{FeSO}_4 + 7\text{aq}$. Man erhält es auch durch Eindampfen der bei der Darstellung von Schwefelwasserstoff erhaltenen Flüssigkeit. Als Nebenproduct gewinnt man den Eisenvitriol bei der Alaunfabrikation und bei der Gewinnung von Kupfer aus den Cementwässern. Diese sind Lösungen von Kupfersulfat, in welchen durch Einlegen von Eisenstäben das Kupfer abgeschieden wird: $\text{CuSO}_4 + \text{Fe} = \text{FeSO}_4 + \text{Cu}$. Er heisst darum auch Kupferwasser. In grösster Menge gewinnt man den Eisenvitriol aus dem Schwefelkies oder den Schwefelabbränden, das sind die bei der Schwefelgewinnung aus Schwefelkies erhaltenen Rückstände.

Man setzt diese Materialien der Luft aus, während man sie öfters befeuchtet, laugt sie dann schliesslich aus und dampft die Lösung zur Krystallisation ab. Ganz reinen, oxydfreien Eisenvitriol erhält man, wenn man den aus den Schwefelwasserstoffrückständen dargestellten Vitriol in wenig warmem Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure löst und mit der doppelten Menge Alkohol vermischt, als hellgrünes krystallinisches Pulver, welches sich an der Luft sehr lange unverändert hält.

Eigenschaften. Der Eisenvitriol krystallisirt in monoklinen Prismen von blaugrüner Farbe, welche sich in Wasser leicht lösen ($70/100$ bei 15° , $300/100$ bei 100°), an trockner Luft unter Verlust von Krystallwasser in ein weisses Pulver zerfallen und an feuchter Luft unter Sauerstoffaufnahme sich braun färben. Durch Glühen wird er zersetzt unter Entweichung von SO_2 und SO_3 , während Fe_2O_3 zurückbleibt. Die Lösung absorhirt reichlich Stickstoffoxyd und färbt sich dabei braun. Der Luft ausgesetzt scheidet sich aus der Lösung ein basisches Ferridsulfat aus.

Das Ferrosulfat ist mit den Sulfaten des Magnesiums und des Zinks isomorph und bildet mit den Alkalisulfaten Doppelsalze mit 6 aq, z. B. $\text{K}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{aq}$, $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 + 6\text{aq}$. Das letztere wird in der Massanalyse und Photographie häufig verwendet.

Verwendung. Der Eisenvitriol findet vielfache Verwendung zur Darstellung anderer Eisenverbindungen, des Vitriolöls, in der

Medicin, in der Färberei zum Schwarzfärben, zur Erzeugung der Tinte, zur Desinfection der Kloaken, zur Conservirung des Holzes etc.

Ferridsulfat, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, erhält man durch Kochen von Eisenoxyd mit Schwefelsäure oder durch Oxydation von Ferrosulfat mit Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure. Es ist ein gelblichweisses, zerfliessliches Pulver, welches sich im Wasser mit rothgelber Farbe löst. Seine Lösung reagirt stark sauer, wird beim Erhitzen dunkelroth und setzt beim Kochen einen hellbraunen Niederschlag von basischem Sulfat ab. Mit den Alkalisulfaten bildet es den Eisenalaun, welcher in blavioletten Octaëdern krystallisirt.

Basische Ferridsulfate: $\text{Fe}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{SO}_4)_2 \end{array} \right.$, $\text{Fe}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_4 \\ \text{SO}_4 \end{array} \right.$,
 $\text{Fe}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_{10} \\ \text{SO}_4 \end{array} \right.$ finden sich im Vitriolocker und bilden sich bei der Oxydation des Eisenvitriols, bei der Zersetzung des normalen Ferridsulfats und sind meist im Wasser unlöslich.

Ferronitrat, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$, entsteht beim Auflösen von Schwefeleisen in kalter verdünnter Salpetersäure, und

Ferridnitrat, $\text{Fe}_2(\text{NO}_3)_6$, beim Auflösen von Eisen und Eisenhydroxyd in heisser Salpetersäure.

Ferrophosphat, $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$, entsteht durch Fällen einer Lösung von Ferrosulfat mit Natriumphosphat als weisser Niederschlag, der sich an der Luft blau färbt. Findet sich als Vivianit.

Ferridphosphat, $\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_2$, entsteht als weisser Niederschlag durch Fällung einer Ferridsalzlösung mit Natriumphosphat. Findet sich in der Ackererde.

Eisencarbonat, Ferrocarbonat, FeCO_3 , findet sich als Spath-eisenstein, ist isomorph mit Calcium-, Magnesium- und Zinkcarbonat. Verwittert an der Luft und färbt sich unter Bildung von Ferridhydroxyd (Brauneisenstein) braun. Durch Fällung eines Ferrosalzes mit Alkalicarbonaten erhält man Eisencarbonat als weissen Niederschlag, welcher in kohlenensäurehaltigem Wasser als Eisenbicarbonat löslich ist. Dieses letztere ist ein Bestandtheil der Stahlwässer. Das gefällte Carbonat färbt sich an der Luft rasch grün und braun, indem es in Eisenhydroxyd übergeht.

Reactionen. Die Ferrosalze geben mit Schwefelammonium einen schwarzen in Salzsäure löslichen Niederschlag. Mit Ammoniak oder Alkalihydroxyden entsteht ein grünlich weisser, an der Luft braun werdender Niederschlag, ebenso mit Alkalicarbonaten, gelbes Blutlaugensalz gibt einen hellblauen und rothes Blutlaugensalz einen dunkelblauen Niederschlag.

Die Ferridsalze werden durch Schwefelwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel reducirt. Mit Schwefelammonium entsteht ein schwarzer, mit Ammoniak, Aetzalkalien und

Alkalicarbonaten entsteht ein brauner, mit gelbem Blutlaugensalz ein dunkelblauer, mit rothem Blutlaugensalz kein Niederschlag.

Die Boraxperle wird durch Eisensalze in der Hitze roth, beim Erkalten gelb gefärbt.

Mangan. Mn.

At.-G. = 55; D. = 8.

Von Scheele 1774 als eigenthümliches Metall erkannt.

Vorkommen. Das Mangan ist als Begleiter des Eisens sehr verbreitet in der Natur, vorzüglich findet es sich mit O in Verbindung, als Pyrolusit oder Braunstein MnO_2 , Hausmannit, Mn_3O_4 , Braunit Mn_2O_3 , Manganit $Mn_2O_4 \cdot H_2$, Manganspath $MnCO_3$ und Manganlanz MnS , in kleinen Mengen auch in Pflanzen und Thieren.

Darstellung. Metallisches Mangan erhält man durch Ausglühen von Manganoxyd mit Kohle.

Eigenschaften. Röthlichgraues Metall von starkem Metallglanz, sehr hart und spröde, fast unerschmelzbar, zersetzt das Wasser schon bei 100° und oxydirt sich an der Luft sehr schnell. Es wird von verdünnten Säuren rasch gelöst.

Anwendung. Das Mangan wird als Metall nicht angewendet. Eine Legirung von Eisen mit 20—50% Mangan kommt im Handel unter dem Namen Ferromangan vor und wird als Zusatz zum Roheisen bei der Stahlgewinnung verwendet.

Verbindungen. Das Mangan bildet so wie das Eisen zwei Reihen von Verbindungen, Mangan- und Manganidverbindungen, wovon die letzteren in Form von Salzen geringe Beständigkeit haben.

Oxyde.

Man kennt folgende Oxyde:

MnO Manganoxydul,

Mn_2O_3 Manganoxyd,

Mn_3O_4 Manganoxyduloxyd,

MnO_2 Mangansuperoxyd,

Mn_2O_7 Uebermangansäureanhydrid.

Manganoxydul, MnO , entsteht, wenn man einen Strom trocknen H über gelind erhitztes MnO_2 leitet. Grünes Pulver, welches an der Luft schnell in Oxyduloxyd übergeht.

Manganhydroxydul, $Mn(OH)_2$, entsteht durch Fällung eines Mangansalzes mit einem Alkali als weisser Niederschlag, der an der

Luft schnell braun wird, indem er in das Hydroxyd sich verwandelt. Ist eine starke Salzbase.

Manganoxyd, Mn_2O_3 , findet sich in der Natur als Braunit. Künstlich erhält man es durch gelindes Glühen des Superoxyds als schwarzes Pulver.

Manganhydroxyd, $Mn_2(OH)_6$, entsteht durch Fällen eines Manganidsalzes mit Ammoniak, oder durch Stehenlassen von Manganhydroxydul an der Luft als braunschwarzes Pulver. Ist eine sehr schwache Salzbase und löst sich in Säuren, in Salzsäure unter Chlorentwicklung. Die Anhydrobase $Mn_2O_4H_2$ findet sich als Manganit.

Manganoxyduloxyd. Mn_3O_4 (Mangantetroxyd), kommt als Hausmannit vor, und bildet sich beim Glühen aller anderen Oxyde des Mangans an der Luft. Ist also das einzige feuerbeständige Oxyd. Löst sich in Salzsäure unter Chlorentwicklung.

Mangansuperoxyd, MnO_2 , ist die als Pyrolusit oder Braunstein häufigst vorkommende Manganverbindung. Es findet sich in grauen oder schwarzen metallisch glänzenden Prismen oder strahligen Massen, welche ein schwarzes Pulver geben und wird in Thüringen in grossen Mengen gewonnen. Verliert bei geringem Erhitzen $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs und verwandelt sich in Oxyd, beim Glühen verliert er $\frac{1}{3}$ und wird zu Oxyduloxyd, beim Erhitzen mit Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ und verwandelt sich in Sulfat; beim Erhitzen mit Salzsäure entwickelt sich Chlor. (Braunsteinprobe.)

Der Braunstein dient zur Darstellung von Sauerstoff, Chlor, zum Entfärben und Färben des Glases, als Farbe für Glasuren und zur Darstellung von Manganverbindungen.

Mangansuperhydroxyd, MnO_3H_2 , entsteht bei der Zersetzung von Kaliummanganat, oder wenn man eine Mangansalzlösung mit Chlor behandelt. Findet sich im Wad und Manganschaum.

Mangansäure, H_2MnO_4 und ihr Anhydrid MnO_3 sind im freien Zustande nicht bekannt, wohl aber:

Manganate oder mangansaure Salze.

Kaliummanganat, K_2MnO_4 , erhält man durch Zusammenschmelzen von 5 T. Kaliumhydroxyd mit 3 T. Kaliumchlorat und Eintragen von 4 T. fein gepulvertem Braunstein in die geschmolzene Masse:



Das Wasser entweicht unter Aufschäumen, die Masse wird dick und bröcklig, man schüttet sie auf eine Eisenplatte. Das Kaliummanganat ist eine grünlichschwarze, bröcklige Masse, welche sich im Wasser mit tiefgrüner Färbung auflöst. Die grüne Auflösung des

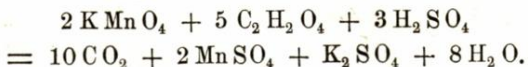
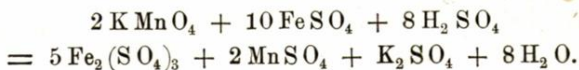
Kaliummanganats zersetzt sich beim Verdünnen mit Wasser oder beim Stehenlassen an der Luft, schneller beim Kochen und noch schneller bei Zusatz von Säuren in Kaliumpermanganat, Kaliumhydroxyd und Mangansuperhydroxyd, welches sich als braunes Pulver abscheidet, wobei die Farbe der Lösung von grün ins Purpurrothe übergeht: (Versuch).



Wegen der Farbenveränderung nennt man das Kaliummanganat auch mineralisches Chamäleon, welche Bezeichnung jedoch gegenwärtig meistens dem Kaliumpermanganat beigelegt wird.

Kaliumpermanganat, KMnO_4 (übermangansaures Kali oder Chamäleon), erhält man ausser auf dem eben erwähnten Wege auch, wenn man das Kaliummanganat in heisses Wasser einträgt und Kohlensäure durchleitet, bis die Lösung roth geworden ist. Beim Abdampfen der Lösung bilden sich braunschwarze metallisch glänzende Prismen, welche sich in Wasser mit intensiv purpurrother Farbe lösen. Vermischt man die Lösung mit Kalilauge, so verwandelt es sich unter Sauerstoffentwicklung in Kaliummanganat. Uebergiesst man Kaliumpermanganat mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Ozon. (Versuch.) Es ist ein kräftiges Oxydationsmittel, es gibt namentlich bei Gegenwart von Säuren seinen Sauerstoff an oxydirbare Substanzen, namentlich organische Stoffe ab. Deshalb wird seine Lösung durch solche Stoffe rasch entfärbt.

Die Lösung von Kaliumpermanganat findet in der chemischen Analyse zur massanalytischen Bestimmung des Eisens, der Oxalsäure und vieler anderen Stoffe Verwendung. (Oxydations- und Reduktionsanalysen.) Fügt man nämlich zu einer sauren Lösung des Ferrosalzes oder von Oxalsäure eine Lösung von Kaliumpermanganat, so verschwindet die rothe Farbe der Chamäleonlösung, bis alles Ferrosalz in Ferridsalz übergeführt oder bis die Oxalsäure vollständig in Kohlensäure verwandelt ist:



Man erkennt die Beendigung der Reaction daran, dass die rothe Färbung, welche ein weiterer Zusatz von Chamäleon hervorbringt, nicht mehr verschwindet, und berechnet sich, wenn der Gehalt der angewandten Chamäleonlösung bekannt ist, aus der verbrauchten Menge die oxydirte Quantität von Eisen oder Oxalsäure.

Das Kaliumpermanganat oder Chamäleon findet ausserdem noch als kräftiges Desinfectionsmittel zur Zerstörung fauler Gerüche, als

Mundwasser, um übelriechendes Fleisch geniessbar zu machen etc. Anwendung.

Uebermangansäureanhydrid oder **Manganheptoxyd**, Mn_2O_7 , entsteht, wenn man Kaliumpermanganat in ein kaltes Gemisch von 11 T. Schwefelsäure und 1 T. Wasser einträgt und die grüne Lösung vorsichtig auf 60° erwärmt. Hierbei verflüchtigt sich das Manganheptoxyd in violetten Dämpfen, von eigenthümlichem Geruche, welche sich zu einer grünlichschwarzen, metallisch glänzenden Flüssigkeit verdichten. Es wirkt äusserst kräftig oxydirend, entzündet Papier und detonirt in Berührung mit Fett, Alkohol etc. unter Feuererscheinung.

Versuch: Eintragen von Papier, Alkohol in ein Gemisch von Kaliumpermanganat und Schwefelsäure.

Uebermangansäure, $H Mn O_4$, erhält man in wässriger Lösung durch Auflösen des Anhydrids im Wasser als rothe Flüssigkeit, welche beim Erwärmen Sauerstoff abgibt und Mangansuperoxyd absetzt.

Sulfide.

Mangansulfid, $Mn S$, findet sich als Manganglanz und entsteht bei der Fällung eines Mangansalzes mit Schwefelammonium als fleischrother Niederschlag.

Manganbisulfid, $Mn S_2$, findet sich als Hauerit.

Salze.

Die wasserhaltigen Manganosalze sind rosenroth gefärbt, die wasserfreien farblos. Die Manganidsalze haben wenig Beständigkeit.

Manganchlorür, $Mn Cl_2$, wird als Nebenproduct bei der Darstellung des Chlors aus Braunstein und Salzsäure gewonnen. Bildet schön rosenrothe zerfliessliche Krystalle mit 4 aq. Es wird in der Kattundruckerei und Färberei angewendet.

Manganosulfat, $Mn S O_4$, wird durch Erhitzen von Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung bis zur Trockne gewonnen. Weisse, pulverige, feuerbeständige Masse, welche sich im Wasser leicht löst und aus der Lösung in rosenrothen Krystallen sich ausscheidet. Anwendung wie beim Manganchlorür.

Manganidsulfat, $Mn_2(SO_4)_2$, entsteht beim Erhitzen von feingepulvertem Mangansuperoxyd mit Schwefelsäure auf 140° . Dunkelgrüne Masse von geringer Beständigkeit, bildet mit Alkalisulfaten den Manganaun.

Mangan碳酸, $Mn CO_3$, findet sich als Manganspath und als Begleiter des Spatheisensteins, mit dem es isomorph ist. Man

erhält es durch Fällen eines Mangansalzes mit einem Alkalicarbonat als weissen Niederschlag, der beim Trocknen blass rosenroth wird.

Reactionen. Die Mangansalze geben mit Schwefelammonium einen fleischrothen Niederschlag von MnS ; Alkalien geben einen weissen, an der Luft schnell braun werdenden Niederschlag. Mit Soda und Salpeter auf einem Platinblech zusammengeschmolzen, geben sie eine grüne Masse, und die Boraxperle wird in der Oxydationsflamme violett gefärbt.

Chrom. Cr.

At.-G. = 52; D. = 6.8.

1797 von Vanquelin entdeckt.

Vorkommen. Das Chrom findet sich hauptsächlich im Chromeisenstein $\left. \begin{matrix} Fe \\ Cr_2 \end{matrix} \right\} O_4$, einer dem Magneteisenstein isomorphen Verbindung, seltener im Rothbleierz, $PbCrO_4$.

Darstellung Durch Reduction von Chromoxyd mit Kohlenstoff in der Weissglühhitze oder durch Zusammenschmelzen von Chromchlorid mit Natrium.

Eigenschaften. Stahlgraues, sprödes, sehr hartes und ungemein strengflüssiges Metall. Oxydirt sich selbst in der Hitze nur schwierig, wird von Salzsäure leicht, von Schwefelsäure schwer, von Salpetersäure nicht gelöst. Findet für sich keine Verwendung.

Verbindungen. Die Verbindungen des Chroms zeichnen sich alle durch verschiedene schöne Färbungen aus, daher sein Name. Die monatomen oder Chromverbindungen haben sehr geringe Beständigkeit, daher sie hier keine Beachtung finden.

Oxyde.

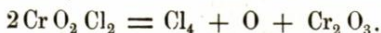
Man kennt folgende Oxyde:

Cr_2O_3 Chromoxyd,
 Cr_3O_4 Chromoxyduloxyd,
 CrO_3 Chromsäureanhydrid.

Chromoxyd, Cr_2O_3 , erhält man durch Erhitzen von Mercurchromat als amorphes, grünes Pulver:



Leitet man die Dämpfe von Chromoxychlorid durch eine rothglühende Porzellanröhre, so erhält man das Chromoxyd krystallisirt:



Das amorphe Chromoxyd ist ein grünes, unschmelzbares, feuerbeständiges Pulver, das krystallisirt bildet glänzenschwarzgrüne,

hexagonale, sehr harte Krystalle, welche mit dem Aluminiumoxyd isomorph sind. Es löst sich nicht im Wasser und kaum in Säuren. Wird zum Grünfärben des Glases und in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

Chromhydroxyd, $\text{Cr}_2(\text{OH})_3$, entsteht durch Fällung eines Chromsalzes mit Ammoniak unter Erwärmen, als grünlich blauer Niederschlag, welcher in Säuren und Alkalien löslich ist. Das Chromhydroxyd ist eine schwache Salzbase und verhält sich gegen starke Basen wie eine Säure, ähnlich dem Aluminiumhydroxyd.

Chromsäureanhydrid oder **Chromtrioxyd**, CrO_3 . Eine bei 60° gesättigte Lösung von Kaliumbichromat versetzt man mit dem doppelten Volum Schwefelsäure, wobei sich das Chromtrioxyd, namentlich beim Erkalten, in zinnrothgefärbten Nadeln ausscheidet. Die Krystalle werden durch Asbest filtrirt und dann auf einer porösen Platte aus gebranntem Thon getrocknet. (Versuch.)

Es ist sehr zerfließlich, färbt die Haut braun und löst sich leicht im Wasser mit brauner Farbe. Schmilzt beim Erwärmen und zerfällt beim weiteren Erhitzen in Cr_2O_3 und O. Es ist ein energisches Oxydationsmittel, Alkohol darauf getropft, entzündet sich. (Versuch.) Mit Salzsäure entwickelt es Chlor.

Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 , ist CrO_3 , worin 1 At. O durch Cl_2 vertreten ist, und wird erhalten durch Destillation eines Gemenges von Kochsalz und Kaliumbichromat mit Schwefelsäure. Blutrothe, bei 120° siedende, an der Luft dicke, gelbrothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, welche sich mit oxydirbaren Körpern heftig zersetzt.

Chromate oder **chromsaure Salze**. Die **Chromsäure** H_2CrO_4 , ist nur in wässriger Lösung bekannt. Die **Chromate** M_2CrO_4 sind meistens im Wasser unlöslich, nur die Chromate der Alkalimetalle des Calciums und Magnesiums sind löslich. Sie sind gelb oder roth gefärbt, wirken stark oxydirend und werden durch oxydirbare Substanzen, wie Alkohol, Schwefelwasserstoff etc., bei Gegenwart von Schwefelsäure zu Chromidsalzen reducirt und dadurch grün. Die löslichen sind giftig.

Kaliumchromat, K_2CrO_4 , wird erhalten, indem man zu einer Auflösung von Kaliumbichromat so lange Kaliumcarbonat setzt, bis die Lösung gelb geworden und basisch reagirt. Beim Eindampfen der Lösung erhält man citrongelbe rhombische Krystalle, welche mit dem Kaliumsulfat isomorph sind. Ist sehr leicht löslich im Wasser, die Lösung ist intensiv gelb und reagirt alkalisch. Durch Glühen wird es geschmolzen aber nicht zersetzt.

Kaliumbichromat (chromsaurer Kali), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, ist der Ausgangspunkt für die meisten Chromverbindungen und wird im Grossen aus dem Chromeisenstein dargestellt. Das feingepulverte Mineral wird

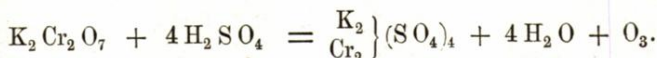
mit Pottasche unter Luftzutritt und Zusatz von Salpeter in Flammöfen geschmolzen. Hierbei bildet sich Eisenoxyd und Kaliumchromat:



Durch Auslaugen mit Wasser erhält man das letztere in Lösung; zu dieser setzt man Essigsäure oder Salpetersäure hinzu, um das leichtlösliche Chromat in das schwerer lösliche Bichromat zu verwandeln:



Durch Abdampfen der Lösung erhält man grosse morgenrothe trikline Krystalle, die beim Erhitzen unzersetzt schmelzen. In kaltem Wasser ist es ziemlich schwer, in heissem Wasser leicht löslich, die Lösung ist orange und reagirt sauer. Mit Schwefelsäure erhitzt, verwandelt es sich in Kaliumchromsulfat unter Abgabe von Wasser und Sauerstoff:



Es wird daher häufig als kräftiges Oxydationsmittel angewendet. Es dient ferner in der Färberei, zur Erzeugung gelber und rother Farben und fast aller andern Chromverbindungen.

Salze.

Die Chromidsalze sind schön grün oder violett gefärbt. Ihre wässerigen Lösungen reagiren sauer. Einige Chromidsalze können in zwei verschieden gefärbten Modificationen, in einer violetten und einer grünen, erhalten werden, welche auch gegen Reagentien ein abweichendes Verhalten zeigen.

Chromchlorid, Cr_2Cl_6 , wird erhalten, wenn man über ein inniges Gemenge von Cr_2O_3 und C, welches man in einer schwer schmelzbaren Glasröhre glüht, Chlorgas leitet, in prachtvoll pirsichblüthrothen, glänzenden Schuppen. Ist im Wasser ganz unlöslich. Wasserhaltig erhält man es durch Auflösen von Chromhydroxyd in Salzsäure als grüne Lösung, welche beim Eindampfen im luftleeren Raum grüne Krystalle: $\text{Cr}_2\text{Cl}_6 + 12 \text{aq}$ gibt, die beim stärkeren Erhitzen in Wasser, Chlorwasserstoff und Chromoxychlorid zerfallen.

Chromidsulfat, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Lässt man bei 100° getrocknetes Chromhydroxyd mehrere Tage lang in Berührung mit Schwefelsäure, so bildet sich ein violettes Sulfat, welches beim Abdunsten octaëdrische Krystalle bildet $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{aq}$. Wird die Lösung gekocht, so geht sie in die grüne Modification über, welche nicht krystallisirt. Bei längerem Stehen bilden sich allmählig wieder violette Krystalle. Mit den Sulfaten der Alkalimetalle bildet es leicht krystallisirbare Doppelsalze, Chromalane.

Kaliumchromalaun, $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{aq}$, entsteht bei der Einwirkung reducirender Substanzen, wie Alkohol, Schwefeldioxyd, auf eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von Kaliumbichromat. Hierbei hat man sorgfältig eine zu grosse Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden, damit sich nicht die grüne, unkrystallisirbare Modification bildet.



Der Chromalaun krystallisirt in tief violetten bis schwarzroth gefärbten Octaëdern, ist im Wasser mit grünlich-violetter Farbe löslich. Wird die Lösung auf 80° erhitzt, so geht sie in die grüne nicht krystallisirbare Modification über.

Reactionen. Die Chromate werden mit Schwefelsäure und Alkohol übergossen schön grün gefärbt. Die löslichen Chromate geben mit Schwefelwasserstoff einen milchigen Niederschlag von Schwefel, indem sie selbst zu grünen Chromverbindungen reducirt werden. Ihre Lösungen geben mit Bleisalzen einen schönen gelben Niederschlag.

Die Chromidsalze geben mit Schwefelammonium einen grau-grünen Niederschlag von Chromhydroxyd. Alkalien geben einen grau-grünen oder grau-blauen, im Ueberschusse löslichen Niederschlag. Ammoniak gibt graulich-grünes Chromhydroxyd, welches nach längerem Stehen mit einem Ueberschusse von Ammoniak mit violetter Farbe sich löst.

Alle Chromverbindungen färben die Boraxperle sowohl in der inneren als äusseren Flamme grün.

Uran. U.

At.-G. = 120; D. = 18.4.

1789 von Klaproth entdeckt.

Das Uran ist eines der seltenen Metalle und findet sich im Uranpecherz als Oxyduloxyd, U_3O_4 , vor. Grauweisses Metall, welches sich ähnlich wie Eisen verhält.

Das Uranoxydul, UO , ein braunschwarzes metallglänzendes Pulver, färbt Glasflüsse schwarz und wird in der Porzellanmalerei verwendet.

Das Uranoxyd, U_2O_3 , ein rothes Pulver, färbt Glasflüsse schön zeisiggrün, wird daher zum Färben des Glases verwendet. Das im Handel als Urangelb vorkommende hellgelbe Pulver ist unreines Natriumuranat: $\text{Na}_2 \text{U}_2 \text{O}_7$. Dieses wird zur Erzeugung der übrigen Uranverbindungen verwendet.

Die Uransalze sind grün, die Uranidsalze gelbgrün (zeisiggrün) gefärbt.

Kobalt. Co.

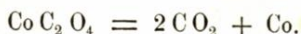
At.-G. = 58.8; D. = 8.5.

1733 von Brandt entdeckt.

Vorkommen. Kobalt kommt in der Natur stets in Gesellschaft des Nickels vor. Gediegen findet es sich im Meteoreisen, sonst kommt es nur in Verbindung, namentlich mit Schwefel oder Arsen, vererzt vor. Nickelhaltige Kobalterze sind: Kobaltkies Co_2S_3 , Speiskobalt CoAs_2 , Kobaltglanz CoAsS , Kobaltblüthe $\text{Co}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Gewinnung. Mit der Gewinnung des Kobalt aus seinen Erzen wird gleichzeitig die Gewinnung des Nickels verbunden. Die Erze werden in eigenthümlich eingerichteten Flammröstöfen, welche ein Verdichten und Auffangen des hiebei sich bildenden Arsentrioxyds ermöglichen, geröstet, wobei Schwefel und Arsen grösstentheils verbrennt und sich verflüchtigt. Das Röstproduct, welches die vorhandenen Metalle theils oxydirt, theils als Sulfate und Arsenate enthält, wird hierauf mit Schwefelsäure zu einem Brei angerührt und bei mässiger Hitze calcinirt, wobei die meisten Sulfate der verunreinigenden Metalle zersetzt werden, während Kobalt- und Nickelsulfat unverändert bleiben und bei der nun folgenden Behandlung mit Wasser sich auflösen. Das in der Lösung noch vorhandene Eisenarsenat wird durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat ausgefällt und durch Filtriren entfernt. Ein weiterer Zusatz von Natriumcarbonat erzeugt einen Niederschlag von Kobalt- und Nickelcarbonat. Um die beiden Metalle von einander zu trennen, löst man den Niederschlag in Salzsäure und versetzt die Lösung mit Chlorkalk, wodurch unlösliches Kobalhydroxyd ausgeschieden wird. Der Niederschlag filtrirt und geglüht gibt das im Handel als Kobaltoxyd vorkommende schwarze Pulver. Wird dieses mit Mehl zu einem Teig geknetet, in Würfel geformt und zwischen Kohlen heftig geglüht, so erhält man das metallische Kobalt als Würfelkobalt.

Rein erhält man Kobalt durch Ausglühen von Kobaltoxalat:



Eigenschaften. Das Kobalt ist ein röthlichweisses, glänzendes, politurfähiges, hartes, dehnbares und sehr festes Metall, welches ebenso magnetisch und ebenso schwer schmelzbar ist, wie das Eisen. An trockener Luft bleibt es unverändert, an feuchter Luft oxydirt es sich langsam. Es löst sich langsam in Salzsäure und Schwefelsäure, rasch in Salpetersäure. Wird als Metall nicht verwendet.

Verbindungen. Die diatomen Verbindungen haben geringe Beständigkeit.

Oxyde.

Man kennt: CoO Kobaltoxydul,
 Co_2O_3 Kobaltoxyd,
 Co_3O_4 Kobaltoxyduloxyd.

Kobaltoxydul, CoO , wird durch gelindes Glühen des Hydroxyduls bei Luftabschluss als olivengrünes Pulver erhalten, welches Glasflüsse schön blau färbt.

Kobalhydroxydul, Co(OH)_2 , entsteht bei der Fällung eines Kobaltsalzes mit Kalilauge und Kochen des anfangs blauen Niederschlages, als rosenrothes Pulver, welches in Ammoniaksalzen mit brauner Farbe löslich ist. Es ist eine starke Salzbase.

Kobaltoxyd, Co_2O_3 , entsteht beim gelinden Glühen von Kobaltnitrat als braunes Pulver, welches sich in Salzsäure unter Entwicklung von Cl , in Schwefel- und Salpetersäure unter Entwicklung von Sauerstoff auflöst.

Kobalhydroxyd, $\text{Co}_2(\text{OH})_6$, bildet sich beim Einleiten von Cl -Gas in Wasser, worin Co(OH)_2 suspendirt ist, oder wenn man die Lösung eines Kobaltsalzes mit Chlorkalk versetzt, als braunschwarzer Niederschlag. Beim Glühen verwandelt es sich in Oxyduloxyd. Ist eine sehr schwache Salzbase.

Kobaltoxyduloxyd, Co_3O_4 (das Kobaltoxyd des Handels), wird durch Erhitzen des Kobalts oder seiner Oxyde an der Luft als schwarzes Pulver erhalten. Das durch Rösten der Kobalterze gewonnene unreine Kobaltoxyduloxyd führt den Namen Zaffer und wird zum Blaufärben von Glas oder Porzellan verwendet.

Salze.

Die Kobaltsalze sind im wasserhaltigen Zustande rosenroth bis braunroth, im wasserfreien blau gefärbt. Die diatomen Salze sind höchst unbeständig.

Kobalchlorür, CoCl_2 , erhält man durch Auflösen von Kobalt oder seiner Oxyde in Salzsäure und Abdampfen der Lösung als rothe Krystalle mit 6 aq, welche beim weiteren Erhitzen unter Verlust des Wassers zu einer lockeren, blauen Masse zerfallen. Das wasserfreie Salz zieht an der Luft Wasser an und färbt sich dadurch wieder roth. Die mit der Lösung auf Papier geschriebenen Schriftzüge, anfänglich kaum sichtbar, werden beim Erwärmen blau, bei gewöhnlicher Temperatur durch Wasseraufnahme wieder farblos. (Sympathetische Tinte.) (Versuch.)

Kobaltsulfat, $\text{Co(SO}_4)_2$, durch Auflösen von Kobalt oder seiner Oxyde in Schwefelsäure. Krystallisirt in braunrothen Krystallen mit 7 aq, ähnlich dem Eisenvitriol.

Kobaltnitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, durch Auflösen von Kobalt oder seines Oxyds in verdünnter Salpetersäure. Krystallisirt in carmoisinrothen zerfliesslichen Prismen mit 6 aq. Dient in Lösung als Löthrohrreagens.

Smalte. Die Smalte ist ein mit Kobaltoxydul blaugefärbtes und feingepulvertes Kaliglas. Zur Darstellung wird Quarz, Pottasche und geröstetes Kobalterz zusammengeschmolzen; die am Boden des Tiegels sich ansammelnden, geschmolzenen Nickelverbindungen (Nickelspeise) werden durch eine Oeffnung abfliessen gelassen, während das blaugefärbte Glas in kaltes Wasser gegossen wird. Das hiedurch rissig und spröde gemachte Glas wird dann gepocht und geschlämmt. Das grösste Pulver bildet das Streublau, das feinste heisst Eschel. Wird zum Bläuen der Wäsche, zum Färben des Papiers und als Anstrichfarbe verwendet.

Kobaltultramarin oder Thenard's Blau, ist Kobaltaluminat, welches erhalten wird, indem man eine mit Kobaltlösung vermischte Alaunlösung mit Natriumcarbonat fällt und den Niederschlag ausglüht. Die Kobaltfarben haben das Eigenthümliche, dass sie bei Kerzenlicht schmutzig violett erscheinen.

Reactionen. Schwefelammonium fällt in den Kobaltlösungen schwarzes Schwefelkobalt. Alkalien erzeugen einen blauen Niederschlag, Alkalicarbonate geben einen rosenrothen. Die Boraxperle wird schön blau gefärbt.

Nickel. Ni.

At.-G. = 58; D. = 8.8.

Von Cronstedt 1751 entdeckt.

Vorkommen. Das Nickel kommt stets in Gesellschaft des Kobalts vor, gediegen im Meteoreisen, sonst nur vererzt, an Arsen und Schwefel gebunden. Kobalthältige Nickelerze sind: Haarkies NiS , Kupfernickel NiAs , Arseniknickel NiAs_2 , Nickelglanz NiAsS , Nickelblüthe $\text{Ni}_3(\text{AsO}_4)_2$.

Gewinnung. Die bei der Kobaltgewinnung vom Kobalhydroxyd abfiltrirte Nickellösung wird mit Kalkmilch gefällt, der Niederschlag ebenso wie beim Kobalt mit Mehl und Kohle reducirt und als Würfelnickel in den Handel gebracht.

Eigenschaften. Das Nickel ist weiss mit einem Stich ins Gelbliche, glänzend, hart, zähe, dehnbar und politurfähig. Es ist fast ebenso magnetisch, wie das Eisen, sehr strengflüssig, kann aber mit Kohlenstoff, wie das Eisen, eine leichter schmelzbare Verbindung eingehen. Bleibt auch an feuchter Luft blank, im Uebrigen verhält es sich wie das Kobalt.

Anwendung. Wird zu Maschinenbestandtheilen und vorzüglich zu Legirungen benützt.

Verbindungen. Von diatomen Verbindungen kennt man nur das Oxyd, diatome Nickelsalze sind nicht bekannt.

Oxyde.

Nickeloxydul, NiO , Nickelhydroxydul, Ni(OH)_2 , dann **Nickeloxyd**, Ni_2O_3 und Nickelhydroxyd, $\text{Ni}_2(\text{OH})_6$, werden in analoger Weise wie die entsprechenden Kobaltverbindungen dargestellt und zeigen ein ähnliches Verhalten. Das Nickelhydroxydul ist ein apfelgrünes Pulver, welches sich in Ammoniak mit blauer Farbe auflöst.

Salze.

Die Nickelsalze sind im wasserhaltigen Zustande grün, im wasserfreien meist gelb. Die löslichen röthen Lackmus, schmecken herbe und wirken brechenenerregend.

Nickelchlorür, NiCl_2 , wird wie Kobaltchlorür erhalten. Es sublimirt in gelben glänzenden Krystallschuppen. Die grüne, wässrige Lösung gibt beim Verdampfen grüne Krystalle, $\text{NiCl}_2 + 6\text{aq}$.

Nickelsulfat, NiSO_4 , wird durch Auflösen von Nickel in Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt unter 15° mit 7 aq in grünen rhombischen Krystallen, über 15° mit 6 aq in schönen quadratischen Pyramiden. Bildet mit den Alkalisulfaten Doppelsalze.

Nickelnitrat, $\text{Ni(NO}_3)_2$, wird durch Auflösen von Nickel in Salpetersäure erhalten und bildet grüne, zerfliessliche Prismen.

Reactionen. Mit Schwefelammonium geben die Nickelsalze einen schwarzen, mit Alkalien und Alkalicarbonaten einen apfelgrünen Niederschlag. Oxalsäure erzeugt nach einiger Zeit einen grünen Niederschlag. Die Boraxperle wird braunroth gefärbt.

Rückblick.

Die Metalle der Eisengruppe sind nicht flüchtig, zersetzen das Wasser bei hoher Temperatur und werden von verdünnten Säuren unter Wasserstoffentwicklung gelöst. Mit Sauerstoff verbinden sie sich in mehreren Verhältnissen und bilden basische, indifferente und saure (Kobalt und Nickel ausgenommen) Oxyde.

Sie bilden zwei Reihen von Verbindungen. In der ersten Reihe, den monatomen Verbindungen, tritt nur ein einziges Metallatom auf, welches sich wie ein zweiwerthiges Element verhält; in diesen

Verbindungen zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit den Metallen der Magnesium- und Zinkgruppe. In der zweiten Reihe, den diatomen Verbindungen, sind zwei Atome des Metalls, welches sich hier wie ein vierwerthiges Element verhält, in der Art miteinander verbunden, dass sie sich gegenseitig mit einer Verwandtschaftseinheit binden und ein Doppelatom bilden; in diesen Verbindungen zeigen sie grosse Aehnlichkeit mit dem Aluminium. Die diatomen Verbindungen treten beim Kobalt und Nickel sehr gegen die monatomen zurück.

7. Zinngruppe.

Vierwerthige Metalle.

Zinn, Stannum. Sn.

At.-Gew. = 118; D. = 7.3

Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Zinn findet sich nie gediegen, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff als Zinnstein, selten mit Schwefel im Zinnkies, nur an wenigen Orten der Erde vor; so im böhmisch-sächsischen Erzgebirge, in England, in Ostindien (Banka und Malacca).

Der Zinnstein findet sich im Urgebirge auf Gängen (Bergzinn) stets gemengt mit Metallen, Arsen- und Schwefelverbindungen oder lose in Körnern und ganz rein im aufgeschwemmten Lande (Seifenzinn).

Gewinnung. Aus dem Seifenzinn, welches fast ganz reines Zinnoxyd ist, wird das Zinn durch Reduction mit Kohle im Gebläseschachtofen gewonnen und kommt als reines Zinn, Banka- und Malaccazinn in den Handel. Der gewöhnliche auf Gängen vorkommende Zinnstein (Bergzinn), welcher verschiedene Beimengungen von Oxyden, Arseniden und Sulfiden enthält, wird durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Gangart und durch Rösten von dem grössten Theil des Schwefels und Arsens befreit und hierauf mit Kohle und einem geeigneten Zuschlag in einem Gebläseschachtofen niedergeschmolzen. Die Sohle des Ofens ist geneigt, so dass die Schmelzproducte durch die Stichöffnung beständig in eine Grube, den Vortiegel, abfliessen können. Die Schlacke wird von Zeit zu Zeit entfernt und schliesslich das Metall in einen tiefer gelegenen Stichtiegel abfliessen gelassen.

Das so erhaltene Zinn ist stets noch mit fremden Metallen verunreinigt und wird durch Umschmelzen bei möglichst niedriger Temperatur gereinigt (Pauschen). Hierbei schmilzt das reine Zinn zuerst und fliesst ab (Kornzinn), während die schwerer schmelzbare Legirung des Zinns mit Eisen zurückbleibt (Dörner). Das Zinn kommt in verschiedenen Formen im Handel vor; in Blöcken das

Bankzinn, in vierseitigen abgestutzten Pyramiden das Malacczinn, in zusammenge-rollten Tafeln, Rollzinn, oder in halbrunden Stangen, Stangenzinn.

Eigenschaften. Das Zinn ist ein weisses, stark glänzendes, weiches, hämmerbares Metall, welches sich zu papierdünnen Blättern auswalzen lässt (Stanniol). Es schmilzt bei 230° und krystallisirt beim Erkalten in quadratischen Prismen. Beim Biegen einer Zinnstange hört man ein knirschendes Geräusch (Zinneschrei), welches davon herrührt, dass die Krystalle im Innern sich aneinander reiben. Die krystallinische Structur des Zinns tritt beim Aetzen desselben mit einer Säure auf seiner Oberfläche hervor (Moiré métallique). Es hält sich an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur sehr lange unverändert. Beim Schmelzen an der Luft bildet sich nach längerer Zeit eine graue Haut (Zinnasche) von Zinnoxidul und später Zinnoxid. Bei Weissglühhitze beginnt das Zinn zu sieden und verbrennt dann mit glänzender Flamme zu Zinnoxid. Wird das Zinn gerieben, so erhält es einen eigenthümlichen Geruch. Es löst sich in Salzsäure und Schwefelsäure auf. Von Salpetersäure wird es zu Metazinnsäure oxydirt. Concentrirte alkalische Laugen lösen das Zinn unter Wasserstoffentwicklung auf, indem sich Stannate bilden. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird das Zinn nur sehr langsam angegriffen.

Anwendung. Das Zinn wird verwendet zu Geschirren, zur Anfertigung von Kesseln für Färbereien, zu Kühlröhren, Einsätzen und Helmen für Destillirapparate, zu Luxusgusswaaren, als Stanniol zu Spiegelbelegen, zum Verzinnen und zur Darstellung vieler chemischer Präparate und namentlich zu Legirungen.

Die Zinngeschirre enthalten immer etwas Blei, wodurch sie etwas härter werden und sich weniger leicht abnutzen. Der Bleigehalt darf jedoch ein Drittel des Gewichtes der Legirung nicht überschreiten, ohne dass die Geschirre bei der Anwendung zu Koch- und Essgeräthen der Gesundheit nachtheilig würden.

Verzinnen. Das Verzinnen verschiedener Metalle, wobei sie mit einer Schichte Zinn überzogen werden, hat den Zweck, sie vor den Einflüssen der Atmosphäre zu schützen (Eisen), oder den Gebrauch gesundheitsschädlicher Metalle (Kupfer) unschädlich zu machen. Hiebei muss die Oberfläche der zu verzinnenden Metalle ganz blank sein, was man durch Beizen mit Säuren erreicht. Um sie beim Uebergiessen mit dem geschmolzenen Zinn vor Oxydation zu schützen, bestreut man sie mit Salmiakpulver oder Colophonium oder taucht sie wohl auch in geschmolzenes Unschlitt. Kleine Gegenstände, wie Stecknadeln, Nägel etc. verzinnt man auf nassem Wege, indem man sie in eine heisse Lösung von Zinnsalz und Ammoniakalaun taucht.

Verbindungen. Das Zinn ist in seinen Verbindungen ähnlich dem Silicium und schliesst sich in dieser Hinsicht den Elementen der Kohlenstoffgruppe an.

Oxyde.

Es gibt zwei Oxyde des Zinns:

SnO Zinnoxidul,

SnO_2 Zinnoxid.

Zinnoxidul, SnO , wird beim Erhitzen des Zinnhydroxyduls bei Abschluss von Luft als schwarzes Pulver erhalten, welches beim Erhitzen an der Luft zu Zinnoxid verbrennt.

Zinnhydroxydul, Sn(OH)_2 , entsteht beim Fällen einer Lösung von Zinnchlorür mit Natriumcarbonat als weisser Niederschlag, welcher schon in der Siedhitze, selbst unter Wasser in Zinnoxidul und Wasser zerfällt. Ist eine schwache Salzbase.

Zinnoxid oder **Zinnsäureanhydrid**, SnO_2 , findet sich als Zinnstein in der Natur. Es wird durch Verbrennen des Zinns an der Luft oder durch Ausglühen der Zinnsäure erhalten, als weisses oder strohgelbes Pulver, welches sehr strengflüssig und nicht flüchtig ist. In Säuren ist es unlöslich, in Alkalien löst es sich auf. Färbt Glasflüsse milchweiss und wird daher zur Erzeugung von Milchglas und zu Email verwendet.

Zinnsäure. Man unterscheidet eine gewöhnliche Zinnsäure und eine Metazinnsäure.

Die gewöhnliche Zinnsäure wird durch Fällen einer Auflösung von Zinnchlorid mit Ammoniak erhalten, als weisser gelatinöser Niederschlag von der Zusammensetzung: H_4SnO_4 , welcher aber beim Trocknen über 100° in H_2SnO_3 übergeht. Sie röthet im feuchten Zustande Lackmus, löst sich in Salpetersäure und Schwefelsäure zu unbeständigen Zinnsalzen, in Alkalien zu beständigen krystallisirbaren Stannaten. In Salzsäure löst sie sich zu Zinnchlorid.

Metazinnsäure, $\text{H}_{10}\text{Sn}_5\text{O}_{15}$, entsteht bei der Oxydation des Zinns mit Salpetersäure. Weisses Pulver, welches sich in Säuren nicht auflöst. Alkalien lösen sie zu Metastannaten, welche schwer oder nicht krystallisiren.

Beide Modificationen der Zinnsäure gehen unter verschiedenen Umständen in einander über.

Die Zinnsäure geht, sowie das Aluminiumhydroxyd, mit den Farbstoffen unlösliche Verbindungen ein, wovon man in der Färberei Nutzen zieht.

Natriumstannat, Na_2SnO_3 , das bekannteste zinnsaure Salz, wird durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Natronsalpeter erhalten. Ist im Wasser löslich, reagirt alkalisch und krystallisirt leicht. Es wird unter dem Namen Präparirsalz in der Färberei und Zeugdruckerei angewendet.

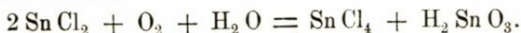
Sulfide.

Zinnsulfür, SnS , erhält man durch Zusammenschmelzen von Zinn mit Schwefel als bleigraue, blättrige Masse; durch Fällen einer Zinnchloridlösung mit Schwefelwasserstoff entsteht ein chocoladebrauner Niederschlag von Zinnhydrosulfür.

Zinnsulfid, SnS_2 , wird auf trockenem Wege erhalten, wenn man Zinnamalgam mit Schwefel und Salmiak in einem Kolben bis nahe zum Glühen erhitzt. Das Quecksilber und der Salmiak verdampfen und mindern dadurch die Temperatur herab, so dass das Zinnsulfid nicht zersetzt werden kann. Es bildet gelbe, metallisch glänzende Blättchen und wird unter dem Namen Musivgold zur Herstellung falscher Vergoldungen und zum Bronciren verwendet. Auf nassem Wege erhält man Zinnhydrosulfid durch Fällung von Zinnchlorid mit Schwefelwasserstoff als eigelben Niederschlag.

Salze.

Zinnchlorür, SnCl_2 . Wasserfrei erhält man es durch Erhitzen von Zinn in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffgas, wasserhaltig, durch Auflösen von Zinn in heisser Salzsäure und Verdampfen der Lösung. Es krystallisirt in grossen fettglänzenden, leicht löslichen Prismen mit 2 aq. An der Luft nimmt es Sauerstoff auf, verwandelt sich in Zinnchlorid und Zinnsäure und löst sich dann unvollständig im Wasser.



Es ist ein kräftiges Reductionsmittel und findet als solches auch Anwendung, vorzugsweise wird es aber unter dem Namen Zinnsalz in der Färberei verwendet.

Zinnchlorid, SnCl_4 , erhält man durch Verbrennung von Zinn im Chlorgase oder durch Destillation von Zinn mit Quecksilberchlorid:



Es ist eine farblose, bewegliche Flüssigkeit, die bei 120° siedet und schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft dicke weisse Nebel bildet. (Rauchender Geist von Libavius.) In Lösung erhält man es durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von Zinnchlorid oder durch Auflösen von Zinn in Königswasser. Beim Verdampfen erhält man trübe, zerfliessliche Krystalle mit 5 aq. Beim Erwärmen seiner Lösung setzt sich das Zinnchlorid mit Wasser in Chlorwasserstoff und sich ausscheidende Zinnsäure um. Es findet unter dem Namen Zinnsolution, Composition, Physik, in der Färberei Anwendung, so wie das Pinksalz, welches eine krystallisirbare Doppelverbindung $(\text{NH}_4)_2\text{SnCl}_6$ ist.

Die übrigen Zinnsalze sind wenig untersucht und von geringer Wichtigkeit.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt mit Zinnchlorür einen chocoladebraunen, mit Zinnchlorid einen eigelben Niederschlag, beide Niederschläge sind in Schwefelammonium löslich. Alkalien geben in den beiden Lösungen einen weissen im Ueberschusse des Alkalis löslichen Niederschlag, durch Kochen dieser Lösung scheidet sich beim Zinnchlorür ein schwarzer Niederschlag aus, beim Zinnchlorid jedoch nicht. Vor dem Löthrohr auf Kohle werden die mit Soda vermengten Zinnverbindungen reducirt und geben ein weisses, dehnbares Metallkorn.

Titan. Ti.

At.-G. = 50; D. = 5.3.

Das Titan ist ein seltenes Metall, findet sich als Titansäureanhydrid, TiO_2 , im Rutil und Anatas, und mit Eisen verbunden im Titaneisen, welches ziemlich verbreitet ist. Es ist ein graues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu TiO_2 verbrennt, beim Erhitzen im N aber sich unter Feuererscheinung directe mit demselben zu Stickstofftitan verbindet. Wurde 1791 von Gregor entdeckt.

Zirconium. Zr.

At.-G. = 89.6; D. = 4.2.

Das Zirconium findet sich im Zirkon und Hyacinth. Wurde von Klaproth 1789 entdeckt.

Thorium. Th.

At.-G. = 231; D. = 7.7.

Findet sich im Thorit und wurde 1828 von Berzelius entdeckt.

Rückblick.

Die Metalle der Zinngruppe sind, mit Ausnahme des Zinns, seltene Elemente und noch wenig untersucht. Sie sind vierwerthig und schliessen sich den Elementen der Kohlenstoffgruppe an, von denen sie sich dadurch unterscheiden, dass ihre sauerstoffärmeren Oxyde stark basisch, ihre sauerstoffreicheren Oxyde aber so schwach sauer sind, dass sie starken Säuren gegenüber sich wie Basen verhalten. Ihre Hydrosulfide sind Sulfosäuren, welche mit den Alkalihydrosulfiden Sulfosalze geben.

8. Antimongruppe.

Drei- und fünfwerthige Metalle.

Arsen. As.

Atom = As; At.-G. = 75.

Molekül = $\left. \begin{array}{l} \text{As}_2 \\ \text{As}_2 \end{array} \right\}$; Mol.-G. = 300.

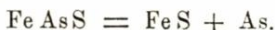
Vol.-G. = 150; Dampfdichte = 10·34 (Luft = 1).

Dichte des festen Metalls = 5·63 (Wasser = 1).

1694 von Schröder entdeckt.

Vorkommen. Das Arsen findet sich in der Natur gediegen als Fliegenstein oder Scherbenkobalt, in Verbindung mit Schwefel als Realgar As_2S_2 und Auripigment As_2S_3 , dann in Verbindung mit Metallen in den Kobalt- und Nickelerzen und im Arsenkiese, FeAsS .

Gewinnung. Das Arsen wird aus Arsenkies durch Sublimation desselben in thönernen Retorten, in deren Hals eine Rolle von Schwarzblech gesteckt wird, gewonnen.



Das hiebei sublimirende Arsen setzt sich in Krystalldrüsen am Schwarzblech an. Rein erhält man es durch Reduction des Arsentrioxyd mit Kohle.

Eigenschaften. Das Arsen ist ein stahlgraues, sprödes, metallisch glänzendes Metall, welches in Rhomboëdern krystallisirt. An trockener Luft bleibt es unverändert, dagegen überzieht es sich an feuchter Luft mit einem dunkelbleigrauen Ueberzug, indem es sich theilweise zu Arsentrioxyd oxydirt. Beim Erhitzen an der Luft verbrennt es zu Arsentrioxyd unter Entwicklung eines sehr charakteristischen Knoblauchgeruches. (Versuch.) In einem verschlossenen Gefäss erhitzt, beginnt es bei 180° zu sublimiren, ohne zu schmelzen. (Versuch.) Durch hohen Druck hat man es bei 700° geschmolzen erhalten. Das Volumgewicht des Arsendampfes ist = 150, aus diesem leitet sich sein Molekulargewicht = 300 ab und es enthält ein Molekül Arsen, wie der Phosphor, vier Atome. Es ist in Wasser unlöslich; von Chlorwasserstoffsäure wird es wenig angegriffen; Schwefelsäure verwandelt es beim Erhitzen in arsenige Säure, Salpetersäure in Arsensäure. Es wirkt giftig.

Anwendung. Das Arsen legirt sich mit den meisten Metallen, ertheilt ihnen grössere Härte, höheren Glanz und grössere Politurfähigkeit, es wird deshalb verschiedenen Metallen und Legirungen zugesetzt, um diese Eigenschaften zu erreichen. Es wird auch als Fliegengift und zur Bereitung von Weissfeuer verwendet.

Verbindungen. Das Arsen verbindet sich mit O, S, Cl, Br, J, P und den meisten Metallen direct, mit H und Fl im Entstehungszustande. Die Verbindungen sind analog denen des Phosphors. Es ist wie dieser in einigen Verbindungen dreiwertig, in anderen fünfwertig. Alle Arsenverbindungen sind heftige Gifte, als Gegengifte dienen frischgefälltes Eisenhydroxyd oder gebrannte Magnesia im Wasser.

Arsenwasserstoff, AsH_3 , wird dargestellt durch Auflösen einer Legirung von Arsen und Zink in verdünnter Schwefelsäure.



Ausserdem entsteht es, wenn Wasserstoff im Entstehungszustande mit Arsenig- oder Arsensäure oder einem ihrer Salze zusammentritt:



Mit Wasserstoff gemischt erhält man es daher, wenn man zu einem Gemisch von Zink und verdünnter Schwefelsäure Arsenig- oder Arsensäure hinzufügt.

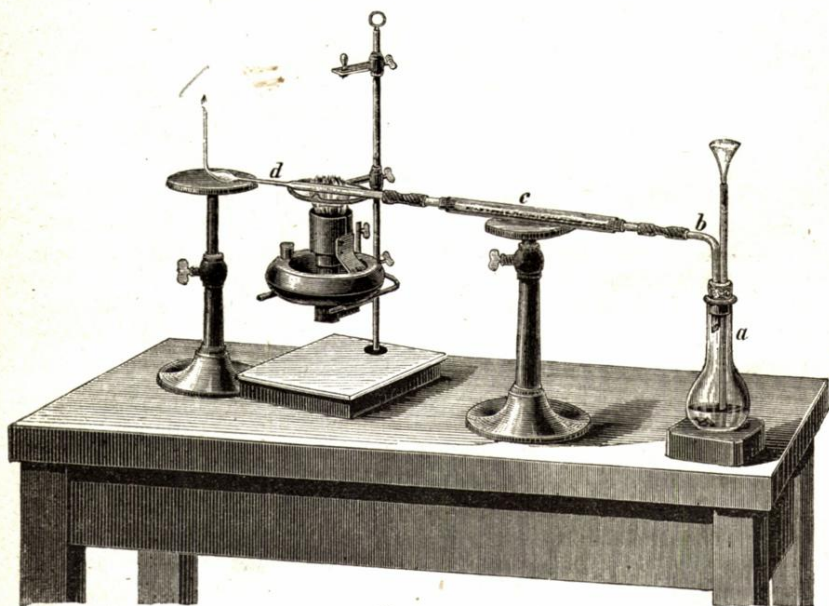


Fig. 33.

Versuch. In einen gewöhnlichen Wasserstoffapparat bringt man Zink und verdünnte Schwefelsäure, leitet das H-Gas durch eine mit Baumwolle gefüllte Glasröhre und dann durch eine engere in eine Spitze ausgezogene Röhre, aus schwer schmelzbarem Glase. Fig. 33. (Marsh'scher Apparat.)

Wenn die atmosphärische Luft vertrieben ist, zündet man das Gas an der Ausströmungsstelle an. Hierauf giesst man einige Tropfen einer verdünnten Lösung von arseniger Säure in den Apparat. Alsbald färbt sich die Flamme bläulich und ein in die Flamme gehaltener, kalter Porzellanscherben beschlägt sich mit braunschwarzen glänzenden Spiegeln von metallischem Arsen. Die engere Röhre wird geglüht und hinter der geglühten Stelle zeigt sich nach einiger Zeit ein deutlicher Arsen Spiegel. Das Gas wird schliesslich in eine Lösung von Silbernitrat geleitet, die Lösung wird trübe von ausgeschiedenem Silber.

Arsenwasserstoff ist ein farbloses, sehr unangenehm, knoblauchartig riechendes Gas, welches selbst im verdünnten Zustande höchst giftig ist. Sein Vol.-Gew. = 39, Dichte = 2.695. Durch Glühen wird dasselbe zerlegt in H und metallisches As. Es verbrennt an der Luft zu As_2O_3 und H_2O . Durch Oxydationsmittel wird es in derselben Weise verändert, z. B. durch Silbernitrat.

Der Marsh'sche Apparat bietet das beste Mittel zur Erkennung des Arsens in Vergiftungsfällen. Man ist im Stande, mit Hilfe desselben noch $\frac{1}{100}$ Mgr. Arsen nachzuweisen.

Arsenchlorür, $AsCl_3$, entsteht bei der directen Vereinigung von As mit Cl, oder beim Auflösen von Arsentrioxyd in Salzsäure. Ist eine wasserhelle, an der Luft starkrauchende, sehr giftige Flüssigkeit, die durch Zusatz von viel Wasser zersetzt wird.

Oxyde und Säuren.

Man kennt folgende Oxyde und Säuren: As_2O_3 Arsentrioxyd und H_3AsO_3 arsenige Säure, As_2O_5 Arsenpentoxyd, H_3AsO_4 Arsensäure.

Arsentrioxyd oder **Arsenigsäureanhydrid**, As_2O_3 , auch weisser Arsenik, Hüttenrauch oder Hüttrach, Giftmehl, Rattengift genannt, kommt in der Natur als Arsenikblüthe vor.

Im Grossen gewinnt man es als Nebenproduct beim Rösten der Nickel- und Kobalterze. Diese werden in eigenen Flammröstöfen geröstet, die mit Condensationskammern (Giftkammern) in Verbindung stehen, worin sich das Arsentrioxyd als Giftmehl verdichtet. Es wird durch Sublimation in eisernen Kesseln, auf welche zerlegbare Helme aufgesetzt werden, gereinigt. (Arseniksublimiröfen.)

Frisch sublimirt bildet es eine farblose, durchscheinende oder durchsichtige, amorphe Masse von muschligem Bruche und einer Dichte = 3.76. An der Luft geht dieselbe allmähig in eine spröde, undurchsichtige, porzellanartige Masse über, deren Dichte = 3.63 ist, wobei sich die amorphe Modification in eine kystallinische verwandelt. Der Geschmack ist schwach metallisch und hinterher scharf. Die glasartige Modification ist im Wasser leichter löslich als die porzellanartige. ($\frac{9}{1000}$ glasartige $\frac{2.8}{1000}$ porzellanartige.) In Salzsäure und in Ammoniak löst sich das Arsentrioxyd leicht auf und krystallisirt aus

letzterer Lösung in Octaälern. Es wird durch Kohle bei schwacher Glühhitze reducirt. (Versuch in einer Spitzröhre.) Durch Cl, Salpetersäure und Königswasser wird es zu Arsensäure oxydirt. In Alkalien löst es sich unter Bildung von Arseniten.

Arsentrioxyd ist eines der stärksten Gifte, und weil es sich weder durch Farbe, noch durch Geruch oder Geschmack besonders auffallend charakterisirt, geschehen damit die meisten absichtlichen und unabsichtlichen Vergiftungen.

Man wendet es zur Darstellung von Farben, in der Glasfabrikation, in der Kattundruckerei, als Gift gegen schädliche Thiere und als Conservationsmittel beim Ausstopfen der Thierbälge an.

Arsenige Säure, H_3AsO_3 , ist nur in Lösung bekannt. Wird Arsentrioxyd in kochendem Wasser gelöst, so erhält man eine klare Lösung von saurer Reaction. Diese Lösung neutralisirt Alkalien und bildet mit denselben Arsenite oder arsenigsaure Salze.

Die Arsenite der Alkalimetalle sind im Wasser löslich, geben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag von Silberarsenit und werden in der Färberei und Zeugdruckerei verwendet. Die meisten Arsenite werden beim Erhitzen zersetzt.

Arsenpentoxyd oder **Arsensäureanhydrid**, As_2O_5 , erhält man durch Erhitzen von Arsensäure zur schwachen Rothglühhitze. Es bildet eine weisse, amorphe Masse, welche im Wasser löslich ist, wobei es in Arsensäure sich verwandelt. Bei voller Rothglühhitze zerfällt es in Arsentrioxyd und Sauerstoff.

Arsensäure, H_3AsO_4 , erhält man durch Oxydation der arsenigen Säure mit Salpetersäure, Eindampfen der Lösung bis zur Syrupconsistenz, nach einigen Tagen in Krystallen mit 1 Mol. Krystallwasser. Erhitzt man dieselben auf 100° , so erhält man wasserfreie Arsensäure. Sie zerfließt an feuchter Luft und löst sich leicht im Wasser auf, die Lösung hat starksaure Reaction. Sie wirkt stark oxydirend und ist sehr giftig.

Die Arsensäure wird in der Zeugdruckerei und in der Anilinfarbenbereitung angewendet.

Arsenate oder arsensaure Salze, M_3AsO_4 , zeigen die grösste Aehnlichkeit mit den Phosphaten. Man stellt sie durch Auflösen der Carbonate in Arsensäure oder durch Verpuffen von Arsentrioxyd mit Salpeter dar. Die löslichen Arsenate geben mit Silbernitrat einen braunrothen Niederschlag.

Sulfide.

Arsendisulfid, As_2S_2 , findet sich in der Natur als Realgar in schönen morgenrothen Prismen vor. Künstlich erhält man es durch Destillation von Schwefelkies mit Arsenkies oder durch Zusammenschmelzen von Arsentrisulfid mit Arsen. Ist eine braunrothe, amorphe,

glasartige Masse (rother Arsenik, Rubinschwefel, rothes Arsenikglas), welche schmelzbar, sublimirbar und giftig ist. Angezündet verbrennt es mit bläulicher Flamme. Wird als Farbe und in der Feuerwerkerei zur Bereitung des Weissfeuers benützt.

Arsentrisulfid, As_2S_3 , auch Auripigment, Operment, Rauschgelb, gelber Arsenik genannt, kommt in der Natur in glänzenden, hellgelben Prismen vor. Künstlich wird es dargestellt durch Zusammenschmelzen von Arsenitrioxyd oder Realgar mit Schwefel und Sublimiren der erhaltenen Masse. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Lösung von arseniger Säure mit Schwefelwasserstoff als citrongelben Niederschlag. Schön hochgelbe, leicht schmelzbare und sublimirbare Masse, welche in Alkalien und Schwefelalkalien löslich ist und sehr giftig wirkt. Wird als Malerfarbe und in der Kattundruckerei verwendet.

Arsenpentasulfid, As_2S_5 , erhält man, wenn in eine Lösung von Natriumarsenat Schwefelwasserstoff bis zur Sättigung geleitet wird, worauf nach Zusatz einer Säure das Pentasulfid als gelber Niederschlag herausfällt.

Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine saure Lösung von Arsensäure oder eines Arsenats fällt ein Gemenge von Arsentrisulfid und Schwefel nieder.

Reactionen. Die sauren Lösungen von arseniger Säure oder Arseniten geben mit Schwefelwasserstoff einen citrongelben, in Ammoniak und Schwefelammonium löslichen Niederschlag. Arsensäure und ihre Salze geben erst nach einiger Zeit mit Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag. Mit Silbernitrat geben die neutralen Lösungen von Arseniten einen gelben, die Lösungen der Arsenate einen röthlichbraunen Niederschlag. Die mit Ammoniak und Salmiak versetzten Lösungen der Arsenate geben mit Magnesiumsulfat einen krystallinischen Niederschlag von Magnesium-Ammoniumarsenat.

Die Oxyde und Oxysalze des Arsens geben auf glühende Kohlen gestreut, den charakteristischen Knoblauchgeruch. Die Sulfide des Arsens erkennt man als Arsenverbindungen dadurch, dass man sie mit der vierfachen Menge Soda und Cyankalium gemengt in einer engen Proberöhre erhitzt, wobei sich über der erhitzten Stelle ein Spiegel von metallischem Arsen bildet.

Antimon. Stibium. Sb.

At. G. = 122; D. = 6.7.

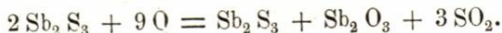
Wurde gegen Ende des 15. Jahrhunderts von Basilius Valentinus näher beschrieben.

Vorkommen. Das Antimon findet sich selten gediegen, meist in Verbindung mit Schwefel (als Grauspiesglanzerz, Sb_2S_3),

theils für sich, theils in Verbindung mit anderen Schwefelmetallen, ferner selten als Oxyd im Senarmontit und Weissspiesglanzerz vor.

Gewinnung. Das Antimon wird aus dem Grauspiesglanzerz gewonnen, dieses wird durch Aussaigern (Ausschmelzen bei einer Temperatur, wobei nur das Erz schmilzt) von der Gangart getrennt. Aus dem Grauspiesglanzerz gewinnt man das Antimon entweder durch Zusammenschmelzen desselben mit Eisen, Kohle und calcinirtem Glaubersalz: $Sb_2S_3 + Fe_3 = 3FeS + Sb_2$. (Niederschlagsarbeit.)

Das Glaubersalz wird durch Kohle zu Schwefelnatrium reducirt, welches mit dem gleichzeitig sich bildenden Schwefeleisen eine leichtflüssige Schlacke bildet, von der sich das ausgeschiedene Antimon leicht trennt. Oder es wird das Grauspiesglanzerz zuerst geröstet, wobei ein Theil Schwefelantimon in Antimonoxyd übergeht, und das geröstete Erz mit Kohle und Soda zusammengesmolzen:



$Sb_2S_3 + Sb_2O_3 + C_3 + 3Na_2CO_3 = 3Na_2S + 6CO_2 + 4Sb$.
(Röstarbeit.)

Das auf die eine oder die andere Weise erhaltene Metall wird durch wiederholtes Umschmelzen mit etwas Schwefelantimon, Schwefeleisen und Soda gereinigt.

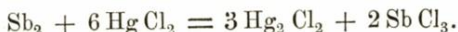
Eigenschaften. Das Antimon ist ein bläulichweisses, glänzendes Metall, von krystallinischer Structur. Es krystallisirt in Rhomboëdern und ist mit dem Arsen isomorph. Die krystallinische Structur gibt sich an der Oberfläche in farrenkrautähnlichen Figuren zu erkennen (Regulus Antimonii stellatus). Es ist so spröde, dass es sich im Mörser leicht pulvern lässt. Leitet Wärme und Electricität nur in untergeordnetem Grade, schmilzt bei 450° und verflüchtigt sich in der Weissglühhitze. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es unverändert, aber es oxydirt sich beim Erhitzen an der Luft zu Antimonoxyd unter Bildung eines weissen, geruchlosen Rauches. (Versuch.) Lässt man ein geschmolzenes Antimonkügelchen aus einer gewissen Höhe auf einen Bogen Papier fallen, so zertheilt es sich in eine Menge kleiner, leuchtender und rauchender Kügelchen, welche von einem Mittelpunkte nach allen Richtungen auseinanderlaufen, und ihren Weg durch abgesetztes Antimonoxyd kennzeichnen. (Versuch.) Schwefelsäure löst es in der Wärme zu Antimonsulfat, Salzsäure unter Zusatz von Salpetersäure zu Antimonchlorid, Salpetersäure oxydirt es zu unlöslicher Antimonsäure. (Versuch.)

Legirung. Durch Zusammenschmelzen von 8 T. Zinn und 1 T. Antimon erhält man eine weisse, harte Legirung, das Brittanniametall.

Verbindungen. Die Antimonverbindungen sind denen des Arsens ausserordentlich ähnlich und isomorph. Sie wirken in kleiner Menge brechenerregend, in grösserer Menge giftig.

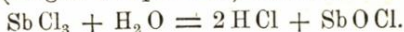
Antimonwasserstoff, SbH_3 , entsteht mit Wasserstoff gemischt unter gleichen Umständen wie Arsenwasserstoff. Bringt man in den Marsh'schen Apparat eine Antimonlösung, so entwickelt sich neben H auch SbH_3 . Das Gas brennt mit blaugrüner Flamme und wird ebenso durch Glühen zerlegt, wie Arsenwasserstoff. Der Antimonspiegel unterscheidet sich vom Arsenspiegel dadurch, dass er matt samtschwarz aussieht, sich schon vor der geglühten Stelle theilweise bildet, und sich durch Erhitzen nicht vertreiben lässt.

Antimontrichlorid, SbCl_3 , entsteht, wenn man über gepulvertes überschüssiges Antimon Chlorgas leitet, oder wenn man ein Gemenge von Antimon mit Quecksilberchlorid destillirt:



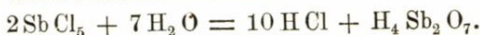
Auf nassem Wege erhält man es durch Auflösen von Schwefelantimon in Salzsäure, Eindampfen der Lösung und Destilliren des Rückstandes.

Es ist eine weisse krystallinische Masse von fettiger Consistenz (Antimonbutter), zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und zerfliesst. Löst sich in Salzsäure oder in wenig Wasser unverändert auf, wird aber durch eine grössere Menge Wasser unter Ausscheidung eines weissen Pulvers (Algarothpulver) zersetzt:



Es wird in der Chirurgie als Aetzmittel und mit Baumöl und Salpetersäure zum Brüniren der Gewehrläufe angewendet.

Antimonpentachlorid, SbCl_5 , entsteht, wenn man überschüssiges Chlorgas mit Antimonpulver zusammenbringt oder wenn man Chlor in geschmolzenes Trichlorid einleitet. Es ist eine gelbliche, rauchende Flüssigkeit, welche mit Wasser in Berührung in Pyroantimonsäure und Chlorwasserstoff zerfällt:



Oxyde und Säuren.

Man kennt:

Sb_2O_3 Antimontrioxyd,	H Sb O_2 Antimonhydroxyd,
Sb_2O_5 Antimonpentoxyd,	H Sb O_3 Metaantimonsäure,
	$\text{H}_4 \text{Sb}_2 \text{O}_7$ Pyroantimonsäure.

Antimontrioxyd oder **Antimonoxyd**, Sb_2O_3 , erhält man, wenn man Antimon in einem schiefstehenden, lose bedeckten Tiegel schmilzt, wobei die Wände des Tiegels sich mit zahlreichen, seiden-glänzenden Krystallnadeln von Antimonoxyd überziehen. Es ist grau-

weiss, schmelzbar und sublimirbar; ist löslich in Salzsäure und in heissen Lösungen des Weinstein, womit es den Brechweinstein bildet.

Antimonhydroxyd. Die Verbindung H_3SbO_3 ist nicht bekannt. Giesst man eine Lösung von Antimontrichlorid in eine Lösung von Natriumcarbonat, so entsteht ein Niederschlag von $HSbO_3$. Diese Anhydrobase verbindet sich mit Säuren zu Antimonsalzen, bildet aber auch mit Basen Verbindungen, antimonigsaure Salze oder Antimonite.

Antimonpentoxyd oder **Antimonsäureanhydrid**, Sb_2O_5 , erhält man durch Glühen von Metaantimonsäure: $2HSbO_3 - H_2O = Sb_2O_5$. Gelblichweisses, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver.

Antimonsäuren. Die eigentliche Antimonsäure, H_3SbO_4 , ist unbekannt.

Metaantimonsäure, $HSbO_3$, entsteht, wenn Antimon mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas Salzsäure oxydirt wird, als weisses, in Säuren schwer, in Alkalien lösliches Pulver.

Kaliummetaantimonat, $KSbO_3$, erhält man durch Zusammenschmelzen von Antimon mit Salpeter. Die Masse wird mit kaltem Wasser ausgewaschen und dann in siedendem Wasser gelöst. Gibt beim Eindampfen eine gelbliche durchscheinende Masse.

Pyroantimonsäure, $H_4Sb_2O_7$, erhält man durch Zersetzen von Antimonpentachlorid mit Wasser als weisses Pulver. Sie ist in Ammoniak und vielem Wasser löslich und sehr unbeständig.

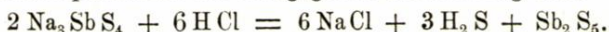
Kaliumpyroantimonat, $K_4Sb_2O_7$, erhält man durch Glühen von Kaliummetaantimonat mit Kaliumhydroxyd. Behandelt man dieses mit Wasser, so scheidet sich ein körnig krystallinisches Salz aus, saures Kaliumpyroantimonat, $K_2H_2Sb_2O_7$, dessen Lösung mit Natriumsalzlösungen Niederschläge gibt und daher als Reagens auf Natron verwendet wird.

Sulfide.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 , kommt als Grauspiesglanzerz oder Antimonit vor. Aus der Gangart ausgeschmolzen, kommt es in strahligen grauen Massen als Antimonium crudum in den Handel. Es gibt ein schwarzes Pulver und leitet die Elektrizität. Durch Schmelzen und rasches Abkühlen wird es amorph, gibt ein braunes Pulver, welches die Elektrizität nicht leitet. Durch Fällen einer angesäuerten Antimonsalzlösung erhält man es als orangefarbigem Niederschlag, welcher sich in Schwefelammonium löst. Das Antimontrisulfid ist leicht schmelzbar und löslich in Salzsäure. Es löst sich in Alkalisulfiden zu Sulfosalzen auf. Auch in Alkalien oder Alkalicarbonaten löst es sich, aus der Lösung scheidet sich beim Erkalten ein braun-

rothes Pulver (Kermes) von Antimontrisulfid mit Antimonoxyd ab. (Versuch.) Das Antimontrisulfid wird in der Feuerwerkerei und zur Darstellung der meisten Antimonpräparate verwendet.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 . Wird Antimontrisulfid mit Schwefel und Natronlauge gekocht, so entsteht das sog. Schlippe'sche Salz: $\text{Na}_3\text{SbS}_4 + 9\text{aq}$, welches aus seiner Lösung in grossen, blassgelben Tetraëdern krystallisirt. Setzt man zu der Lösung desselben eine Säure, so scheidet sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, Antimonpentasulfid als orangegelber Niederschlag aus:



Es wird in der Medicin unter dem Namen Goldschwefel angewendet.

Reactionen. Die angesäuerten Lösungen der Antimonverbindungen geben mit Schwefelwasserstoff einen orangerothen Niederschlag, der in Schwefelammonium löslich ist. Alkalien geben einen weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Mit Natriumcarbonat auf Kohle vor dem Löthrohr erhitzt, werden die Antimonverbindungen zu einem spröden Metallkorn reducirt, welches in der Oxydationsflamme einen weissen Rauch entwickelt.

Wismuth. Bismuthum. Bi.

At.-G. = 210; D. = 9.9.

Im Jahre 1529 von Agricola zuerst erkannt.

Vorkommen. Das Wismuth gehört zu den seltenen Metallen. Es findet sich meist gediegen im Quarz oder anderem Gestein eingesprengt; seltener als Oxyd im Wismuthocker Bi_2O_3 und als Sulfid im Wismuthglanz, Bi_2S_3 .

Gewinnung. Die Gewinnung des Wismuths besteht in einem blossen Aussaigern (Ausschmelzen) desselben aus dem Gestein in schief liegenden Thonröhren.

Eigenschaften. Röthlichweisses, stark glänzendes, grossblättrigkrystallinisches, sprödes Metall. Durch Schmelzen und langsames Erkalten erhält man es in schönen bunt angelaufenen Krystallen, wenn man die oberflächlich erstarrte Kruste einstösst und das noch flüssige Metall ausgiesst. Die Krystalle sind Rhomboëder, welche dem Würfel sehr nahe kommen und dem Arsen und Antimon isomorph sind. Es schmilzt bei 260° und siedet in der Weissglühhitze. An der Luft hält es sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert, beim Glühen verbrennt es zu gelben Wismuthoxyd. (Versuch.) Von Salzsäure und Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, von Salpetersäure hingegen leicht gelöst. (Versuch.) Es leitet unter den Metallen die Wärme am schlechtesten.

Anwendung. Das Wismuth wird für sich nicht angewendet, sondern nur zur Darstellung leicht schmelzbarer Legirungen.

Legirungen. Das Wismuth befördert die Schmelzbarkeit der Metalle, mit denen es legirt ist. Seine Legirungen dienen daher zum Abklatschen von Holzschnitten, Formen etc. (Clichés). Die wichtigsten sind:

Rose's Metall: 2 Th. Wismuth, 1 Th. Zinn, 1 Th. Blei; schmilzt bei 94° .

Wood's Metall: 16 Th. Wismuth, 8 Th. Blei, 4 Th. Zinn, 3 Th. Cadmium; schmilzt bei 65° . (Versuch.)

Verbindungen. Das Wismuth bildet ganz ähnliche Verbindungen wie das Arsen und Antimon, nur mit Wasserstoff geht es keine Verbindungen ein. Die Wismuthverbindungen sind giftig.

Oxyde.

Wismuthtrioxyd oder **Wismuthoxyd**, Bi_2O_3 , entsteht beim Verbrennen des Wismuths an der Luft oder beim Glühen des Wismuthnitrats. Es ist ein lichtgelbes Pulver, welches leicht schmilzt und krystallinisch erstarrt. Löst sich leicht in Säuren.

Wismuthhydroxyd. Das normale Hydroxyd, $\text{Bi}(\text{OH})_3$, ist unbekannt. Durch Fällung einer Wismuthsalzlösung mit Ammoniak oder Kalilauge erhält man einen weissen Niederschlag von der Zusammensetzung BiO_2H , ein Anhydroxyd. Es verhält sich wie eine schwache Base, starken Basen gegenüber aber wie eine schwache Säure.

Wismuthpentoxyd oder **Wismuthsäureanhydrid**, Bi_2O_5 , erhält man durch Erhitzen von Metawismuthsäure auf 130° als ein braunes Pulver.

Metawismuthsäure, H Bi O_3 . Die normale Wismuthsäure: $\text{H}_2\text{Bi O}_4$ ist nicht bekannt. Durch Einleiten von Chlorgas in concentrirte, siedende Kalilauge, in welcher Wismuthhydroxyd vertheilt ist, erhält man Metawismuthsäure als braunrothes Pulver. Sie ist unlöslich im Wasser, aber ziemlich leicht löslich in kochender Kalilauge unter Bildung von Kaliumbismuthat.

Salze.

Die Wismuthsalze lösen sich in wenig Wasser oder in säurehaltigem Wasser unverändert auf, werden aber durch eine grössere Menge Wassers in unlösliche basische Salze und freie Säure zerlegt.

Wismuthtrichlorid, Bi Cl_3 , entsteht, wenn Chlor über gepulvertes Wismuth geleitet wird, oder wenn man Wismuthoxyd in

Salzsäure löst. Durch Abdampfen erhält man eine fettige, weisse, leicht schmelzbare Masse (Wismuthbutter). Durch eine grössere Menge Wasser wird es unter Ausscheidung eines zarten, weissen Pulvers, BiOCl , (Perlweiss) zerlegt, welches als Malerfarbe Anwendung findet.

Wismuthnitrat, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ wird durch Auflösen von Wismuth in Salpetersäure erhalten. Es krystallisirt in grossen farblosen Prismen mit 5 aq. Verdünnt man eine Lösung von Wismuthnitrat mit einer grösseren Menge Wasser, so zerfällt es in basisches Nitrat und Salpetersäure. Das basische Wismuthnitrat, $\text{Bi}\left\{\begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{NO}_3 \end{array}\right.$, ist ein zartes, weisses Pulver und unter dem Namen **Wismuthweiss**, **Magisterium Bismuthi** als Farbe und in der Medicin in Verwendung.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt in Wismuthsalzen einen schwarzbraunen, in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag von Bi_2S_3 . Alkalien und Ammoniak geben einen weissen Niederschlag von Wismuthhydroxyd. Beim Verdünnen mit viel Wasser, namentlich bei Zusatz von etwas Salzsäure, entsteht eine milchweisse Trübung. Auf Kohle werden die Wismuthverbindungen mit Soda vor dem Löthrohr leicht reducirt, und geben ein sprödes Metallkorn, welches in der Oxydationsflamme einen gelben Beschlag gibt.

Vanadium. Vanadin. V.

At.-Gew. = 51.3; D. = 5.5

Das Vanadin ist ein sehr seltenes Metall, welches als Bleivanadinat, $\text{Pb}_3(\text{VO}_4)_2$, im Vanadinbleierz und in kleiner Menge in einigen Kupfer- und Eisenerzen vorkommt. Es bildet eine ganze Reihe von Oxyden und Chloriden. Wurde 1830 von Sefström entdeckt.

Tantal, $\text{Ta} = 182$ und **Niob**, $\text{Nb} = 94$, zwei sehr seltene Metalle, finden sich stets zusammen im Tantalit und Columbit als Ta_2O_5 und Nb_2O_5 und sind wenig gekannt.

Rückblick.

Die Metalle der Antimongruppe treten sowohl dreiwertig als fünfwertig auf und schliessen sich an die Stickstoffgruppe der Nichtmetalle an. Arsen und Antimon gleichen in allen ihren Verbindungen dem Phosphor, sie bilden gleichsam den Uebergang zwischen Nichtmetallen und Metallen, und werden von vielen Chemikern den Nichtmetallen beigezählt. Während bei Arsen sämtliche Sauerstoffverbindungen einen stark sauren Charakter zeigen, ist die Sauerstoffverbindung des Antimons, in welcher es als dreiwertiges Element functionirt, schon basischer Natur und nur das Oxyd, worin es fünfwertig erscheint, besitzt einen deutlich ausgesprochenen sauren Charakter

Sämmtliche Metalle dieser Gruppe bilden Säuren, welche denen des Phosphors analog sind.

9. Wolframgruppe.

Sechswerthige Metalle.

Die Metalle dieser Gruppe bilden flüchtige Chloride und ihre Trioxyde haben sauren Charakter. Sie sind ziemlich selten.

Wolfram. W.

At.-G. = 184; D. = 16 63.

Das Wolfram (1781 von Scheele entdeckt) findet sich hauptsächlich im Wolframerz, FeWO_3 , im Scheelit CaWO_4 und im Scheelbleierz PbWO_4 . Es ist ein eisengraues Pulver, welches beim Erhitzen an der Luft zu Wolframtrioxyd, WO_3 verbrennt. Ein kleiner Zusatz von Wolfram zum Stahl erhöht dessen Härte (Wolfram-Stahl). Das Natriumwolframat wird gebraucht, um leichte Gewebe unverbrennlich zu machen.

Molybdän. Mo.

At.-Gew. = 96; D. = 8.6.

Das Molybdän (1778 von Scheele entdeckt) findet sich im Molybdänglanz MoS_2 und im Gelbbleierz PbMoO_4 .

Durch Reduction eines Oxyds mit Kohle bei Weissglühhitze erhält man das Molybdän als silberweisses, glänzendes Metall, welches an der Luft allmählig anläuft und beim Erhitzen zu Molybdäntrioxyd verbrennt.

Molybdäntrioxyd, MoO_3 , wird durch Rösten des Molybdänglanzes an der Luft, oder durch Zersetzen des Gelbbleierzes mit Schwefelsäure erhalten. Das unreine Trioxyd wird durch Auflösen in Ammoniak und schwaches Glühen des so gebildeten Ammoniummolybdats gereinigt. Es ist weiss, schmelz- und sublimirbar und löst sich in Ammoniak und Alkalien zu Molybdaten auf. Es wird durch reducirende Substanzen in blaues Molybdänpentoxyd Mo_2O_5 (Molybdänblau) verwandelt.

Ammoniummolybdat, durch Auflösen von Molybdäntrioxyd in überschüssigem Ammoniak erhält man $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, welches durch Weingeist ausgefällt werden kann. Dampft man die Lösung ein, so erhält man Krystalle von $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + 4\text{H}_2\text{O}$, welches Salz das molybdänsaure Ammoniak des Handels bildet. Die Lösung dieses Salzes, mit Salpetersäure versetzt, wird als äusserst empfindliches Reagens auf Phosphorsäure angewendet, womit sie einen gelben Niederschlag von phosphormolybdänsaurem Ammon gibt.

10. Bleigruppe.

Blei, Plumbum. Pb.

At.-G. = 207; D. = 11.4.

Zweiwerthig.

Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Blei findet sich in der Natur häufig als Verbindung in verschiedenen Mineralien; so als Bleiglanz, PbS ,

Weissbleierz, PbCO_3 , Vitriolbleierz, PbSO_4 , Hornbleierz, PbCl_2 , Grünbleierz, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, Gelbbleierz, PbMoO_4 , Rothbleierz, PbCrO_4 und in anderen Verbindungen.

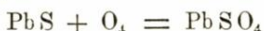
Gewinnung. Das Blei wird vorzugsweise aus dem Bleiglanz gewonnen. Man unterscheidet zweierlei Arten der Gewinnung, die Niederschlagsarbeit und die Röstarbeit.

1. Die Niederschlagsarbeit wird meistens beim silberhältigen Bleiglanz in Anwendung gebracht. Man schmilzt das Erz mit Eisengranalien und einem passenden Zuschlag in einem Schachtofen zusammen, wobei das Eisen sich mit dem Schwefel des Bleiglanzes zu Schwefeleisen verbindet, während das Blei sich ausscheidet und mit der Schlacke durch die Stichöffnung abfließt:

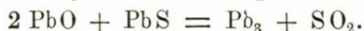


Das silberhältige Blei heisst Werkblei und wird auf Silber verarbeitet.

2. Die Röstarbeit wird in Flammöfen vorgenommen. Man unterscheidet hiebei zwei Perioden: die Rüstperiode und die Schmelzperiode. Der Bleiglanz wird in der ersten Periode bei Luftzutritt unter Umrühren erhitzt, wodurch eine theilweise Oxydation desselben stattfindet, und ein Theil in Bleisulfat, ein anderer Theil in Bleioxyd und Schwefeldioxyd umgewandelt wird, während ein Theil Schwefelblei unverändert bleibt.



In der zweiten Periode wird stärkere Hitze gegeben, und der Luftzutritt abgehalten. Hiebei wirkt das unverändert gebliebene Schwefelblei auf die vorhandenen Oxyde unter Bildung von Schwefeldioxyd reducirend ein, und es fließt das reducirte Blei über die geeignete Herdsole ab.



Das zuerst abfließende Blei heisst Rührblei und ist fast ganz rein, das später durch Abpressen mit Kohle reducirte Blei heisst Pressblei und ist mit fremden Metallen mehr oder weniger verunreinigt. Blei, welches durch Reduction der Bleiglätte mit Kohle erhalten wird, heisst Frischblei. Das reine Blei ist sehr weich und heisst deshalb auch Weichblei, das unreine ist härter und heisst Hartblei.

Eigenschaften. Das Blei ist ein bläulichgraues, stark glänzendes, sehr weiches und abfärbendes Metall, lässt sich zu sehr dünnen Platten austrecken, weniger in Drähte ausziehen. Es schmilzt bei 335° und verdampft in der Weissglühhitze. Aus dem geschmolzenen Zustande zieht es sich beim Erstarren stark zusammen und krystallisirt beim

langsamen Erkalten in Octaëdern. An der Luft verliert es rasch seinen Glanz, läuft an und überzieht sich mit einer grauen Schicht von Bleisuboxyd. Bei Luftzutritt erhitzt verwandelt es sich oberflächlich in gelbes Bleioxyd (Massicot). Lufthältiges, weiches oder destillirtes Wasser löst Blei in merklicher Menge auf, hingegen wird es nicht angegriffen von Wasser, welches Carbonate und Sulfate enthält. Das Blei ist nur in verdünnter Salpetersäure leicht löslich, bei Luftzutritt löst es sich auch langsam in Essigsäure und anderen organischen Säuren, auch wird es von sehr concentrirter Schwefelsäure in der Hitze angegriffen. In gewöhnlicher Schwefelsäure, Salzsäure und Flusssäure ist es soviel wie unlöslich. Das Blei und seine Verbindungen sind giftig.

Anwendung. Wegen seiner Unlöslichkeit in den meisten Säuren wird es angewendet für Geräthe zu chemischen Operationen, wie zu Bleikammern, Abdampfpfannen, Kesseln und Flusssäureapparaten; in Form von Bleiröhren zu Wasserleitungen für hartes Wasser; dann zum Befestigen des Eisens in Stein, zu Geschossen, zur Erzeugung vieler wichtiger Verbindungen und zu Legirungen.

Legirungen. Durch Zusatz von Arsen oder Antimon wird das Blei härter, ohne seine Dehnbarkeit zu verlieren.

Das **Schrottmittel** ist eine Legirung von Blei mit $1-1\frac{1}{2}\%$ Arsensatz.

Das **Letternmetall** besteht aus 1 Theil Antimon und 4 bis 5 Theilen Blei.

Schnelloth der Klempner 1 Theil Zinn mit 1 Theil Blei.

Verbindungen. In seinen Verbindungen zeigt es grosse Aehnlichkeit mit dem Barium.

Oxyde.

Mit Sauerstoff bildet das Blei folgende Verbindungen:

- Pb₂O Bleisuboxyd,
- PbO Bleioxyd,
- Pb₂O₃ Bleisesquioxid,
- PbO₂ Bleisuperoxyd,
- Pb₃O₄ Mennige.

Bleisuboxyd, Pb₂O, bildet sich beim Anlaufen des Bleies an der Luft als grauer Ueberzug und wird erhalten durch Erhitzen von Bleioxalat bei Luftabschluss als samtschwarzes Pulver. Es entzündet sich beim Erhitzen an der Luft und verbrennt zu Bleioxyd.

Bleioxyd, PbO, wird erhalten durch Erhitzen von Blei an der Luft oder durch Ausglühen von Bleinitrat oder Bleicarbonat als citrongelbes Pulver, welches den Namen Massicot führt. Durch Schmelzen

des Massicots erhält man ein Product, welches beim Erkalten zu krystallinischen Blättchen von gelbrother Farbe zerfällt, und als Bleiglätte, Glätte in den Handel kommt. Bei der Gewinnung des Silbers aus silberhaltigem Blei gewinnt man Bleiglätte (Silberglätte) als Nebenproduct. Das Bleioxyd entzieht der Luft Wasser und Kohlensäure und wird dadurch in ein weisses Pulver verwandelt.

Es löst sich leicht in Essigsäure, Salpetersäure und heissen Aetzlaugen; mit Kieselsäure bildet es ein leicht schmelzbares Bleiglas.

Der Massicot wird verwendet zur Erzeugung von Mennige und als Farbmaterial; die Bleiglätte dient zur Darstellung von Bleigläsern, zur Töpferglasur, zur Erzeugung von Firnissen, Pflastern und vieler Bleipräparate.

Bleihydroxyd, $\text{Pb}(\text{OH})_2$, wird durch Fällung einer Bleisalzlösung mit Alkalien oder Ammoniak als weisser Niederschlag erhalten, welcher etwas im Wasser, und ziemlich leicht in alkalischen Laugen löslich ist. Es spielt daher starken Basen gegenüber die Rolle einer Säure; im Uebrigen ist es eine starke Salzbase.

Bleisesquioxid, Pb_2O_3 , scheidet sich aus einer Lösung von Bleihydroxyd in Natronlauge, zu welcher man Natriumhypochlorit setzt, als rothgelbes Pulver ab.

Bleisuperoxyd, PbO_2 , wird aus der Mennige durch Behandlung derselben mit Salpetersäure gewonnen. Die Mennige, Pb_3O_4 , ist eigentlich $2\text{PbO} + \text{PbO}_2$. Durch die Salpetersäure wird das Bleioxyd gelöst, während Bleisuperoxyd als unlösliches braunes Pulver zurückbleibt. Es gibt das zweite Atom Sauerstoff, namentlich bei Gegenwart einer Säure, sehr gerne an oxydirbare Körper ab, und ist deshalb ein energisches Oxydationsmittel. Es bildet einen Bestandtheil der Zündholzköpfchen.

Mennige, Minium, Pb_3O_4 , wird durch Erhitzen von Massicot bei Luftzutritt in einem Flammen- oder Muffelofen erhalten, wobei die Temperatur jedoch nicht den Schmelzpunkt des Massicots erreichen darf. Das Bleioxyd nimmt hiebei noch Sauerstoff auf und verwandelt sich in ein tieforangerothes bis hochrothes Pulver. Durch Glühen wird die Mennige unter Abgabe von Sauerstoff in Bleioxyd verwandelt.

Die Mennige wird als Anstrichfarbe, zu Kittten, zur Firnisfabrikation, zur Darstellung der feineren Bleigläser und in der Zündwaarenfabrikation verwendet.

Sulfid.

Bleisulfid, PbS , findet sich in der Natur als Bleiglanz, in bleigrauen, glänzenden Krystallen des tessularen Systems, mit hexaëdrischer Theilbarkeit vor. Durch Fällung eines Bleisatzes mit Schwefelwasserstoff erhält man Bleisulfid als schwarzbraunes Pulver.

Salze.

Die Bleisalze sind meist farblos und die meisten im Wasser unlöslich. Beim Erhitzen mit reducirenden Substanzen wird das Metall ausgeschieden. Aus den Bleisalzlösungen scheidet hineingestelltes Zink das Blei in glänzenden Blättchen aus (Bleibaum).

Bleichlorid, PbCl_2 , wird durch Fällen einer Bleisalzlösung mit Salzsäure als weisser Niederschlag erhalten, der in viel heissem Wasser löslich ist. Aus der heiss gesättigten Lösung scheiden sich beim Erkalten schöne seidenglanzende Krytallnadeln aus. Es schmilzt leicht und erstarrt beim Erkalten zu einer durchscheinenden hornartigen Masse (Hornblei), die sich mit dem Messer leicht schneiden lässt. Das Bleichlorid bildet mehrere basische Verbindungen, von denen das Pattinson'sche Weiss, $\text{Pb}_2\text{ClO.OH}$ und das Casselergelb, $\text{Pb}_8\text{Cl}_2\text{O}_7$, als Malerfarben bekannt sind.

Bleijodid, PbJ_2 , erhält man durch Fällung eines Bleisalzes mit Jodkalium als gelbes Pulver, welches sich im heissen Wasser löst und aus demselben beim Erkalten in goldgelben glänzenden Blättchen sich ausscheidet.

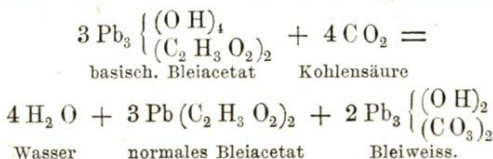
Bleisulfat, PbSO_4 , findet sich als Bleivitriol in der Natur und wird durch Fällung einer Bleilösung mit Schwefelsäure als schweres weisses Pulver erhalten. Es ist unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren, wohl aber etwas löslich in concentrirter Schwefelsäure, deshalb findet sich häufig in der käuflichen Schwefelsäure etwas Bleisulfat aufgelöst, welches sich beim Verdünnen der Säure als Trübung ausscheidet. Schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung und erstarrt krystallinisch. Wird mitunter als Zusatz zum Bleiweiss verwendet.

Bleinitrat, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, wird durch Auflösen von Blei oder Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure erhalten. Krystallisirt in farblosen Octaëdern, welche in Wasser löslich, aber unlöslich in Salpetersäure sind. Wird durch Erhitzen in Bleioxyd, Sauerstoff und Stickstoffperoxyd zerlegt. Ist ein kräftiges Oxydationsmittel und wird als solches und zur Erzeugung anderer Bleiverbindungen verwendet.

Bleicarbonat, PbCO_3 . Das normale Carbonat findet sich in der Natur als Weissbleierz in durchscheinenden stark glänzenden Prismen und kann durch Einleiten von Kohlensäure in eine Bleiacetat-lösung künstlich als weisses Pulver erhalten werden. Es ist in kohlen säurehaltigem Wasser etwas löslich.

Durch Fällung einer Bleisalzlösung mit einem Alkalicarbonat erhält man stets ein basisches Salz, welches meist der Zusammensetzung $\text{Pb}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{CO}_3)_2 \end{array} \right.$ entspricht. Die im Handel als Bleiweiss vorkommende Maler- und Anstreicherfarbe besteht hauptsächlich aus diesem basischen Bleicarbonat ($\frac{2}{3}$ Carbonat).

Bleiweiss. Diese beliebte weisse Farbe wird im Grossen fabrikmässig nach verschiedenen Methoden dargestellt, welche darin übereinstimmen, dass Blei oder Bleioxyd durch Essigsäure in normales Bleiacetat $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2$ übergeführt wird, welches in Berührung mit einer grösseren Menge Blei oder Bleioxyd sich in basisches Bleiacetat $\text{Pb}_3\left\{\begin{array}{l} (\text{O H})_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \end{array}\right.$ verwandelt, und dass basisches Bleiacetat durch Kohlensäure in Bleiweiss und normales Bleiacetat umgewandelt wird:



Man unterscheidet vier Methoden der Bleiweissfabrikation: 1. die holländische, 2. die deutsche, 3. die französische und 4. die englische.

1. Bei der holländischen, der ältesten Methode, stellt man spiralförmig gewundene Bleiplatten in irdene, innen glasierte Töpfe, die im Innern Vorsprünge haben und auf deren Boden sich Essig befindet. Diese Töpfe werden reihenweise in Betten (Logen), umgeben mit Pferdemist oder Lohe, gestellt. Bei der Verwesung dieser Substanzen steigt die Temperatur so hoch, dass der Essig verdampft, der mit Hilfe des atmosphärischen Sauerstoffs das Blei in basisches Bleiacetat verwandelt. Gleichzeitig entsteht in Folge der Verwesung Kohlensäure, welche die Umwandlung des basischen Bleiacetats in Bleiweiss bewirkt.

2. Das deutsche Verfahren (zuerst in Kärnten ausgeführt) unterscheidet sich von dem holländischen dadurch, dass man statt der Töpfe grosse Kammern anwendet, in welchen man auf Holzlatten dünne Bleiplatten aufhängt. In diese Kammern leitet man Essigdämpfe und Kohlensäure, welche durch Verbrennen von Kohle erzeugt wird.

3. Nach der französischen Methode bereitet man eine Lösung von basischem Bleiacetat durch Digestion von Bleiglätte mit Essig. In diese Lösung treibt man einen Strom von Kohlensäure, durch Verbrennen von Kohle erzeugt, welche Bleiweiss fällt.

4. Die englische Methode ist eine Modification der französischen. Bleiglätte wird mit Bleizucker (normales Bleiacetat) zu einer feuchten Masse angerührt und über diese Masse in einer rotirenden Trommel Kohlensäure geleitet.

Das Bleiweiss ist ein blendend weisses Pulver, dessen wesentlichste Eigenschaft, die es vor allen anderen Farben auszeichnet, die ist, dass es die bedeutendste Deckkraft besitzt. Das nach der französischen Methode dargestellte Bleiweiss deckt nicht so gut, wie das nach anderen Verfahren bereitete, weil es theilweise aus durchsichtigen Krystalltheilchen besteht. An schwefelwasserstoffhaltiger Luft läuft das Bleiweiss schwarz an, was bei der Verwendung desselben als Anstrichfarbe zu berücksichtigen ist.

Für den Handel erzeugt man in den Fabriken mehrere billigere Sorten Bleiweiss, indem man demselben gepulverten Schwerspath in verschiedenen Mengen zusetzt. Man unterscheidet in dieser Hinsicht:

Kremserweiss, reines Bleiweiss,	
Venetianerweiss mit 25—40% Schwerspath,	
Hamburgerweiss „ 50—65%	„
Holländerweiss „ 70—80%	„

Das Kremserweiss kommt in viereckigen Kuchen, die übrigen in Kegelform im Handel vor.

Bleichromat. Normales, PbCrO_4 , findet sich als Rothbleierz. Man stellt es durch Fällung eines Bleisalzes mit Kaliumbichromat dar. Es ist ein schön citronengelbes Pulver, welches im Wasser unlöslich und ein kräftiges Oxydationsmittel ist. Es ist unter dem Namen Chromgelb eine der beliebtesten gelben Malerfarben.

Basisches, Pb_2CrO_5 , wird erhalten, indem man normales Bleichromat mit Kalilauge kocht: $2\text{PbCrO}_4 + 2\text{KOH} = \text{Pb}_2\text{CrO}_5 + \text{K}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ oder mit Salpeter schmilzt und dann mit Wasser auswäscht. Es ist ein schön rothes Pulver, welches unter dem Namen Chromroth ebenfalls als Farbe Anwendung hat.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt in Bleisalzlösungen einen schwarzbraunen, in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag. Salzsäure gibt einen weissen, in Ammoniak unlöslichen Niederschlag, ebenso Schwefelsäure einen weissen Niederschlag, der durch Schwefelammonium geschwärzt wird. Alkalien geben einen weissen, im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Kaliumchromat gibt einen gelben. Vor dem Löthrohr auf der Kohle werden die Bleiverbindungen leicht reducirt, das Metallkorn ist dehnbar und gibt in der Oxydationsflamme einen gelben Beschlag.

Thallium. Tl.

At.-Gew. = 204; D. = 11.85.

Ein- und dreiwertig.

Das Thallium findet sich in sehr geringen Mengen in gewissen Schwefelkiesen und Zinkblenden, dann zu 17% im Crookesit und wurde von Crookes 1861 durch die Spectralanalyse entdeckt. Es ist ein bleigraues, sehr weiches Metall, welches bei 290° schmilzt und in der Rothglühhitze sich verflüchtigt. Der chemische Charakter des Thalliums ist eigenthümlich; während es durch sein lösliches, ätzendes Hydroxyd den Alkalimetallen nahe steht, schliesst es sich bezüglich seiner übrigen Eigenschaften und Verbindungen dem Blei an.

11. Silbergruppe.

Kupfer, Cuprum. Cu.

At.-G. 63.4; D. = 8.9.

Zweiwertig.

Schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Kupfer ist eines der verbreitetsten Metalle. Gediegen findet es sich in grossen Massen am oberen See in Nord-

amerika und in Chili, viel häufiger kommt es mit Sauerstoff oder Schwefel vererzt vor. Die wichtigsten Kupfererze sind: Rothkupfererz Cu_2O , Kupferlasur $\text{Cu}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{CO}_3)_2 \end{array} \right.$, Malachit $\text{Cu}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{CO}_3 \end{array} \right.$, Kupferglanz Cu_2S , Kupferkies $\text{Cu}_2\text{Fe}_2\text{S}_4$, Buntkupfererz $\text{Cu}_6\text{Fe}_2\text{S}_6$, Fahlerz Cu_2S mit den Sulfiden des Eisens, Silbers, Antimons und Arsens. Dann kommt es auch als CuSO_4 gelöst in den Cementwässern vor.

Gewinnung. Das Kupfer wird nach der Natur der Erze in dreierlei Weisen gewonnen.

1. Aus den oxydischen Erzen wird es einfach durch ein reducirendes Schmelzen mit Kohle und einem passenden Zuschlag, zur Verschlackung der Gangart, gewonnen.

2. Aus den schwefligen Erzen, welche stets auch Schwefelkies enthalten, gewinnt man das Kupfer durch einen ziemlich complicirten Process, welcher wesentlich darauf beruht, dass das Kupfer grössere Affinität zum Schwefel als das Eisen besitzt, dieses aber eine grössere zum Sauerstoff als das Kupfer, dass ferner das Oxyd des Eisens sich viel lieber mit Kieselsäure verbindet als das Kupferoxyd und dass endlich Schwefelkupfer und Kupferoxyd beim Schmelzen metallisches Kupfer und Schwefeldioxyd geben.

Die Erze werden geröstet, wobei ein Theil des Schwefels verbrennt, ein Theil Kupfer und Eisen oxydirt wird, während der grössere Theil der Schwefelmetalle unverändert bleibt. Die gerösteten Erze werden mit einem quarzigen Zuschlag in einem Schachtofen zusammengeschmolzen, wobei das Eisenoxyd verschlackt wird, während das Kupferoxyd sich mit dem noch vorhandenen Schwefeleisen in Schwefelkupfer und Eisenoxydul umsetzt, welches letzteres ebenfalls in die Schlacke übergeht. Auf diese Weise erhält man ein eisen- und schwefelärmeres, aber kupferreicheres Schmelzproduct, den Kupferstein. Dieses Rösten und Schmelzen wird mit dem Rohstein in gleicher Weise ein- oder zweimal wiederholt, wodurch man immer kupferreichere Zwischenproducte erhält (Spurstein, Dünnstein), bis man durch ein reducirendes Schmelzen ein unreines, noch etwas Eisen und Schwefel enthaltendes Kupfer, das Schwarzkupfer, erhält. Das Schwarzkupfer wird schliesslich in einer flachen Herdgrube (Kupfergarherd) einer oxydirenden Schmelzung unterworfen, wobei durch Einwirkung von Kupferoxyd auf das Schwefelkupfer die letzten Mengen Kupfer reducirt werden: $2\text{CuO} + \text{Cu}_2\text{S} = \text{SO}_2 + 4\text{Cu}$, das Eisen oxydirt wird und in die Schlacke übergeht. Zuletzt wird das geschmolzene Kupfer mit einer Stange aus grünem Holze umgerührt, um das gebildete Kupferoxydul zu reduciren, endlich mit Wasser begossen, wodurch es in Scheiben erstarrt. Diese Scheiben kommen unter dem Namen Rosettenkupfer in den Handel. Um das Rosettenkupfer hammergear zu machen, muss es noch unter einer Schichte Kohle umgeschmolzen werden.

3. Auf nassem Wege gewinnt man das Kupfer namentlich aus armen Erzen durch Extraction mit Säuren. Die oxydischen werden mit Salzsäure extrahirt, die schwefligen aber geröstet oder verwittern gelassen, und mit verdünnter Schwefelsäure oder mit Schwefeldioxyd und Wasserdampf bei Luftzutritt ausgelaugt.

Aus den so erhaltenen Lösungen wird durch Einlegen von Eisenstäben sehr reines Kupfer, das Cementkupfer, erhalten:



Eigenschaften. Das Kupfer krystallisirt in Würfeln oder Octaedern, besitzt eine eigenthümlich rothe Farbe, starken Glanz und ist sehr zähe und dehnbar. Es schmilzt bei 1100° und ist bei starker Weissglühhitze etwas flüchtig. Beim Erstarren dehnt es sich aus, indem sich im Innern Höhlungen bilden, ist daher für den Guss nicht geeignet. Im geschmolzenen Zustande absorbirt es Sauerstoff und gibt denselben beim Erstarren wieder ab, was oft eine kochende Bewegung des Metalls hervorruft. (Spratzen.) Das Kupfer ist einer der besten Wärme- und Elektricitätsleiter. An trockner Luft hält es sich unverändert, an feuchter überzieht es sich allmählig mit einer blaugrünen Schicht von basischem Kupfercarbonat (Grünspan). Beim Glühen an der Luft oxydirt es sich leicht zu einem braunschwarzen Oxyd, welches beim Hämmern als Rinde abspringt (Kupferhammerschlag). In Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure ist es unlöslich, löst sich aber leicht in Salpetersäure und kochender concentrirter Schwefelsäure, in letzterer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Bei Gegenwart von Luft löst es sich auch langsam in verdünnten schwachen Säuren, wie z. B. in Essigsäure. Ebenso ist es in Ammoniak bei Gegenwart von Luft mit blauer Farbe löslich.

Anwendung. Das Kupfer findet wegen seiner grossen Beständigkeit, Dehnbarkeit und Festigkeit eine sehr ausgebreitete Verwendung. Man verfertigt aus demselben Münzen, Blech, Draht, Siedepfannen, Destillirblasen und Geräthe aller Art, man verwendet es zum Beschlagen der Schiffe, zum Dachdecken, ferner zur Herstellung vieler wichtiger Legirungen. Kupfergeschirre für den häuslichen Gebrauch müssen entweder innen verzinnt, oder mit der grössten Sorgfalt reingehalten werden, weil das Kupfer bei Luftzutritt von den sauren, alkalischen, salzigen oder fettigen Bestandtheilen der Nahrungsmittel langsam aufgelöst wird und alle Kupferverbindungen giftig sind. Deshalb dürfen Speisen nicht in unverzinten Kupfergeschirren aufbewahrt werden.

Legirungen. Das Kupfer legirt sich sehr leicht mit den meisten Metallen, die wichtigsten dieser Legirungen sind:

Aluminiumbronce, 90% Kupfer, 10% Aluminium.

Messing, Gelbguss, 60—75% Kupfer und 40—25% Zink. Durch Zusatz von 1—3% Blei wird es etwas härter und hängt sich nicht mehr an die Feile. Durch Zusatz von 2% Eisen wird es schmiedbar und heisst dann Sterrometall.

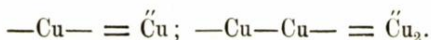
Tomback. Rothguss, 85—90% Kupfer, 15—10% Zink. Hieher gehört auch das unechte Blattgold, Semilor, Mannheimer Gold, Goldbronce.

Bronce, zinnhaltige Kupferlegirungen. Diese haben die Eigenthümlichkeit, dass sie beim raschen Abkühlen weich und dehnbar, beim langsamen Erkalten aber hart und spröde werden. Auch durch starkes Pressen werden sie sehr hart (Stahlbronce von Uchatius). Glockenspeise, 78% Kupfer, 22% Zinn; Kanonenmetall, 90% Kupfer und 10% Zinn. Antike Bronce, 95% Kupfer, 5% Zinn.

Die neuere Bronce ist ein Gemisch von viel Kupfer mit Zink, Zinn und etwas Blei in verschiedenen Verhältnissen.

Neusilber, Argentan oder Packfong heisst eine Legirung von ungefähr 50% Kupfer, 30% Zink und 20% Nickel. Es ist silberweiss, sehr politurfähig, wird häufig versilbert und kommt dann unter dem Namen Chinasilber, Alpaca, Christoflemetall, Alfenide, in Form der mannigfachsten Gegenstände in den Handel.

Verbindungen. Das Kupfer bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen entweder ein oder zwei Atome Metall vorkommen. In den monatomen Kupferverbindungen tritt ein Atom Metall als zweiwerthiges Element auf, und in den diatomen (Cuproverbindungen) spielen zwei Atome Kupfer die Rolle eines zweiwerthigen Elementes, da die beiden Atome sich gegenseitig mit einer Verbindungseinheit binden:



Die löslichen Verbindungen sind giftig, als Gegengift dient Eiweiss.

Oxyde.

Cu_2O , Kupferoxydul;

CuO , Kupferoxyd.

Kupferoxydul, Cu_2O , findet sich als Rothkupfererz in rothen tessularen Krystallen oder derben Massen. Man erhält es durch Erhitzen von Kupferfeile mit Kupferoxyd oder wenn man eine Lösung von Kupfersulfat mit Traubenzucker und Kalilauge im Ueberschuss versetzt. Durch Erwärmen der blauen Flüssigkeit scheidet sich das Kupferoxydul als hochrothes Pulver aus. (Versuch.) Es verändert sich an der Luft nicht, mit Salzsäure wird es in weisses Kupferchlorür Cu_2Cl_2 verwandelt, welches sich im Ueberschuss von Salzsäure auflöst. Aus dieser Lösung scheidet Kalilauge Kupferhydroxydul $\text{Cu}_2(\text{OH})_2$ als citrongelbes Pulver aus. (Versuch.) Das Kupferoxydul wird auch durch Ammoniak farblos aufgelöst, die Lösung färbt sich aber an der

Luft rasch blau. (Versuch.) Das Kupferoxydul färbt Glasflüsse intensiv roth, daher es zum Färben des Glases verwendet wird.

Kupferoxyd, CuO , findet sich in der Natur als Kupferschwarze. Man erhält es durch Glühen von Kupfernitrat als schwarzes, in Wasser unlösliches, in Säuren lösliches Pulver. Es gibt bei höherer Temperatur an oxydirbare Stoffe seinen Sauerstoff leicht ab, daher seine Verwendung zur organischen Analyse. Glasflüsse werden grün gefärbt, weshalb es auch zum Färben des Glases angewendet wird.

Kupferhydroxyd, Cu(OH)_2 , wird durch Fällung eines Kupfersalzes mit Kalilauge als blauer Niederschlag erhalten. Wird der Niederschlag schnell filtrirt, mit kaltem Wasser ausgewaschen und unter 100° getrocknet, so erhält man ein schön blaugrünes Pulver, welches unter dem Namen Bremergrün als Malerfarbe Anwendung hat. Im feuchten Zustande ist es ungemein leicht zerlegbar, schon in der Kälte in Berührung mit dem Fällungsmittel, noch schneller beim Erwärmen verwandelt es sich unter Abgabe von Wasser in ein schwarzes Anhydroxyd. Das Kupferhydroxyd löst sich leicht in Ammoniak zu einer tiefblauen Flüssigkeit, welche die Eigenschaft besitzt, die Cellulose aufzulösen. Ist eine starke Salzbase.

Sulfide.

Kupfer hat eine grosse Affinität zum Schwefel, es verbrennt lebhaft im Schwefeldampf und läuft an schwefelwasserstoffhaltiger Luft an.

Kupfersulfür, Cu_2S , findet sich als Kupferglanz, und entsteht beim Zusammenschmelzen des Kupfers mit Schwefel als bleigraue weiche Masse. Beim Rösten verwandelt es sich in Kupfersulfat, Kupferoxyd und Schwefeldioxyd, mit Kupferoxyd geglüht bildet sich Schwefeldioxyd und metallisches Kupfer.

Kupfersulfid, CuS , kommt als Kupferindig vor, und entsteht beim Fällen eines Kupfersalzes mit Schwefelwasserstoff als schwarzbrauner, flockiger Niederschlag.

Salze.

Die Cuprosalze sind meist farblos, gehen aber an der Luft rasch in blaue oder grüne Cupridsalze über.

Die Cupridsalze oder gewöhnlichen Kupfersalze sind im wasserfreien Zustande farblos, im wasserhaltigen aber charakteristisch blau oder grün gefärbt. Sie sind meist im Wasser löslich, reagiren sauer und schmecken widerlich metallisch. Beim Erhitzen zersetzen sie sich.

Kupferchlorür, Cu_2Cl_2 , entsteht bei der Berührung von Kupferfeile mit einer Lösung von Kupferchlorid bei Luftabschluss als weisses im Wasser unlösliches, in Salzsäure lösliches Pulver. Die Lösung hat die Eigenschaft, Kohlenoxyd in beträchtlicher Menge zu absorbiren. An der Luft färbt es sich rasch grün durch Bildung von basischem Kupferchlorid.

Kupferchlorid, CuCl_2 , entsteht beim Erhitzen von Kupfer in Chlorgas als eine braune Masse, welche sich im Wasser mit grüner Farbe löst. Diese Lösung erhält man auch durch Auflösen von Kupferoxyd in Salzsäure. Aus der Lösung erhält man durch Verdampfen nadelförmige Krystalle von $\text{CuCl}_2 + 2\text{aq}$, welche beim Erhitzen das Wasser verlieren und in wasserfreies braungelbes Chlorid übergehen. Es löst sich in Alkohol, die alkoholische Lösung brennt mit schön grüner Flamme (Versuch), daher es zur Erzeugung von grünen Flammen verwendet wird.

Kupfersulfat, CuSO_4 , Kupfervitriol oder blauer Vitriol genannt, findet sich gelöst in den Cementwässern und wird auf verschiedene Art dargestellt. 1. Durch Auflösen von Kupfer in Schwefelsäure, 2. durch Eindampfen der Cementwässer, 3. durch Rösten von Schwefelkupfer und Auslaugen mit verdünnter Schwefelsäure, 4. als Nebenproduct bei der Scheidung von Gold und Silber nach der Affinirmethode.

Aus den Lösungen erhält man beim Eindampfen den Kupfervitriol in schönen azurblauen, triklinen, luftbeständigen Krystallen, $\text{CuSO}_4 + 5\text{aq}$, welche sich leicht im Wasser lösen ($^{37/100}$ bei 10° , $^{200/100}$ bei 100°). Durch Erhitzen auf 220° entweicht alles Wasser und es bleibt das Kupfersulfat als ein weisses Pulver zurück, welches durch die geringste Menge Wasser wieder blau gefärbt wird (Versuch). Daher ist es ein empfindliches Reagens auf Wasser.

Der aus dem Kupferkies, durch Rösten desselben und Auslaugen erhaltene Kupfervitriol enthält bedeutende Mengen Eisenvitriol beigemischt und kommt als Doppelvitriol in den Handel (Salzburger, Admonter Vitriol).

Der Kupfervitriol ist der Ausgangspunkt für die meisten Kupferpräparate und dient in der Galvanoplastik, Färberei, Zeugdruckerei, zum Verkupfern, Conserviren des Holzes und zum Einweichen des Getreides vor dem Säen, um dasselbe vor Insectenfrass zu schützen, und als Arzneimittel.

Kupferammoniumsulfat, $\text{Cu} \left\langle \begin{array}{l} \text{N H}_3 \\ \text{N H}_3 \end{array} \right\rangle \text{SO}_4$ entsteht als apfelgrüner Niederschlag, beim Fällen einer Kupfersulfatlösung mit Ammoniak, welcher sich im überschüssigen Ammoniak mit tiefblauer Farbe löst. Aus der Lösung, welche mit Alkohol bedeckt stehen gelassen wird,

schiessen prachtvoll dunkelblaue Krystalle des ammoniakhaltigen Salzes an. Wird in der Medicin verwendet.

Kupfernitrat, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, entsteht durch Auflösen von Kupfer in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung in blauen zerfliesslichen Krystallen.

Kupferarsenit, $\text{Cu}_3(\text{AsO}_3)_2$, erhält man durch Fällung von Kupfersulfat mit Kaliumarsenit, als feuriggrünen Niederschlag, der unter dem Namen Scheele'sches Grün als beliebte Anstreicherfarbe bekannt ist. Es ist sehr giftig.

Kupfercarbonat. Das normale Salz CuCO_3 ist nicht bekannt. Durch Fällung eines Kupfersalzes mit Natriumcarbonat erhält man basisches Kupfercarbonat $\text{Cu}_2 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ \text{CO}_3 \end{array} \right.$, welche Verbindung in der Natur als Malachit vorkommt. In Pulverform wird es unter dem Namen Mineralgrün als Anstrichfarbe verwendet. Die Kupferlasur ist ebenfalls basisches Kupfercarbonat $\text{Cu}_3 \left\{ \begin{array}{l} (\text{OH})_2 \\ (\text{CO}_3)_2 \end{array} \right.$ und wird gepulvert als Bergblau angewendet.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt in den Kupfersalzen einen schwarzbraunen, in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag. Ammoniak erzeugt eine lasurblaue Lösung und Alkalien geben einen blauen, beim Erhitzen schwarzwerdenden Niederschlag. Gelbes Blutlaugensalz gibt einen rothbraunen Niederschlag. Die Kupfersalze färben die Löthrohrflamme grün und die Boraxperle in der Oxydationsflamme blaugrün, in der Reductionsflamme roth.

Quecksilber, Hydrargyrum oder Mercur. Hg.

Atom = Hg; At.-G. = 200,
 Molecül = Hg; Mol.-G. = 200,
 Vol.-G. = 100; Dampfdichte = 6.976,
 Dichte des flüssigen Hg = 13.6,
 Dichte des festen Hg = 14.4.

Zweiwerthig.

Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Quecksilber ist ein wenig verbreitetes Metall. Gediegen findet es sich selten in Tröpfchen (in Idria im sogen. Silberschiefer), meistens in Verbindung mit Schwefel HgS als Zinnober (Stahlerz, Ziegelerz, Korallenerz, Lebererz). Fundorte sind: Idria in Krain, Almaden in Spanien, Rheinbaiern, China, Californien.

Gewinnung. In Idria gewinnt man das Quecksilber aus den Erzen nach zwei Methoden. Die reichen Erze (Stahlerz, Ziegelerz)

mengt man mit Kalk, formt daraus Ziegel und glüht diese in eisernen Cylindern aus: $4 \text{ HgS} + 4 \text{ CaO} = \text{CaSO}_4 + 3 \text{ CaS} + 4 \text{ Hg}$.

Das Quecksilber destillirt ab und wird in eisernen, mit kaltem Wasser abgekühlten Röhren verdichtet. Die ärmeren Erze werden entweder in Schachtöfen oder in Flammöfen geröstet, wobei der Schwefel verbrennt, das Quecksilber abdestillirt und in eisernen Kühlröhren verdichtet wird: $\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{SO}_2 + \text{Hg}$.

Zur Reinigung von anhängendem Russ oder Staub wird es durch sämischgares Leder gepresst und in Lederbeuteln oder eisernen Flaschen (Lageln) in den Handel gebracht.

Eigenschaften. Das Quecksilber ist das einzige Metall, welches bei gewöhnlicher Temperatur flüssig ist. Es hat eine silberweisse Farbe, starken Glanz und erstarrt bei -40° zu einer silberähnlichen, weichen dehnbaren Masse. Es verdampft schon bei gewöhnlicher Temperatur und siedet bei 360° , indem es sich in einen farblosen Dampf verwandelt, dessen Dichte = 6.976. Daraus berechnet sich sein Molekulargewicht zu 200, welches mit dem Atomgewicht gleich gross ist, deshalb stellt 1 Mol. Quecksilber nur 1 Atom dar. Es lässt sich mit Fett, Zucker oder anderen festen Körpern zu einem grauen Pulver verreiben (Mercurialsalbe), was man das Tödten des Quecksilbers nennt. Reines Quecksilber fliesst über Glas, Porzellan etc. in runden Tropfen ab, wenn es aber fremde Metalle beigemengt enthält, so fliesst es in länglichen Tropfen und hinterlässt auf der Fläche ein dünnes, graues Häutchen. Durch Destillation oder längere Digestion mit verdünnter Salpetersäure wird es gereinigt.

Das Quecksilber bleibt an trockener und feuchter Luft völlig unverändert, wird es aber bei Luftzutritt längere Zeit über 300° erhitzt, so verwandelt es sich langsam in rothes Oxyd, welches aber beim stärkeren Erhitzen wieder reducirt wird.

Salzsäure und verdünnte Schwefelsäure lösen das Quecksilber nicht, es löst sich aber leicht in Salpetersäure und kochender Schwefelsäure. Es legirt sich mit den meisten Metallen leicht und bildet **Amalgame**.

Anwendung. Das Quecksilber dient zur Gewinnung von Gold und Silber aus ihren Erzen, bei der Feuervergoldung und -Versilberung, zum Spiegelbeleg, zur Herstellung von Thermometern und Barometern und zur Darstellung vieler wichtigen Präparate.

Amalgame nennt man Legirungen des Quecksilbers mit anderen Metallen. Man erhält sie durch Zusammenschmelzen, oder durch einfaches Zusammenbringen des Quecksilbers mit den entsprechenden Metallen. Viele Amalgame können nur indirect durch Zusammenbringen von Natriumamalgam mit dem Chlorid des anderen Metalls dargestellt werden. Sie bilden meist breiartige oder feste Massen. In der Hitze werden alle Amalgame zersetzt, indem sich das Quecksilber verflüchtigt.

In technischer Hinsicht wichtig ist das Zinnamalgam, welches zum Belegen der Spiegel Verwendung findet.

Verbindungen. Das Quecksilber bildet, so wie das Kupfer, zwei Reihen von Verbindungen, monatome und diatome.

Alle sind in der Hitze flüchtig oder werden unter Ausscheidung von Quecksilber zersetzt.

Das Quecksilber und alle seine Verbindungen sind giftig, und erzeugen bei Arbeitern, welche den Quecksilberdämpfen ausgesetzt sind, oder mit dessen Verbindungen in häufige Berührung kommen, die sog. Mercurial-Krankheit, die sich in Speichelfluss, Zittern, Mundfäule etc. äussert.

Oxyde.

Hg_2O Quecksilberoxydul,

HgO Quecksilberoxyd.

Quecksilberoxydul, Hg_2O , wird durch Fällung des Mercuronitrats mit Kalilauge als schwarzes unbeständiges Pulver erhalten. Ist ein schwach basisches Oxyd.

Quecksilberoxyd, HgO , wird dargestellt durch Erhitzen der Nitrate des Quecksilbers als ziegelrothes Pulver (rother Präcipitat).

Durch Fällung eines Quecksilbersalzes mit Kalilauge erhält man es als gelbes Pulver. Es färbt sich beim Erhitzen dunkelroth und zerfällt in der Glühhitze in Quecksilber und Sauerstoff. Es ist in Wasser etwas löslich und ist ein stark basisches Oxyd.

Hydroxyde des Quecksilbers sind nicht bekannt.

Sulfide.

Quecksilbersulfür, Hg_2S , wird durch Fällung eines Mercurosalzes mit Schwefelwasserstoff als schwarzes, unbeständiges Pulver erhalten.

Quecksilbersulfid, HgS . Man kennt zwei Modificationen, eine schwarze und eine rothe.

Das schwarze Quecksilbersulfid erhält man durch Zusammenreiben von Quecksilber und Schwefel und nachherigem Erhitzen, wobei sich die beiden Elemente zu einem schwarzen Pulver vereinigen. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Quecksilbersalzlösung mit Schwefelwasserstoff.

Das rothe Quecksilbersulfid oder der Zinnober findet sich in der Natur in cochenillerothen Krystallen oder derben Massen. Künstlich erhält man ihn durch Sublimation der schwarzen Modification in rothen, krystallinischen, rindenförmigen Massen. Auf nassem Wege erhält man Zinnober durch Digestion von Quecksilber mit Schwefelleberlösung

unter mässigem Erwärmen und beständigem Schütteln, als feurig rothes zartes Pulver, welches im Handel Vermillon genannt wird.

Das Quecksilbersulfid ist nur in Königswasser unter Bildung von Quecksilberchlorid löslich. Der Zinnober findet Anwendung als Malerfarbe.

Salze.

Die diatomen oder Mercurosalze, sowie die monatomen oder Mercuridsalze sind meist löslich, reagiren sauer und schmecken widerlich bitter metallisch. Durch viel Wasser werden sie häufig in gelbe basische unlösliche Salze zersetzt. Reductionsmittel sowie positivere Metalle, z. B. Kupfer, scheiden daraus Quecksilber ab.

Quecksilberchlorür oder **Mercurochlorid**, Hg_2Cl_2 , auch Calomel genannt, findet sich als Quecksilberhornerz. Man erhält es durch Sublimation eines innigen Gemenges von Quecksilbersulfat, Kochsalz und metallischem Quecksilber als gelblichweisse faserige Masse:



Das Sublimat wird zur Entfernung von noch anhängendem Quecksilberchlorid mit Alkohol ausgewaschen. Auf nassem Wege erhält man es durch Fällung einer Mercurosalzlösung mit Kochsalzlösung als zarten, weissen Niederschlag.

Das Quecksilberchlorür ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, doch wird es von Königswasser zu Quecksilberchlorid gelöst. Durch Alkalien oder Ammoniak wird es unter Abscheidung von Quecksilberoxydul geschwärzt.

Am Lichte färbt es sich grau, indem es in Quecksilberchlorid und Quecksilber zersetzt wird. Durch wässerige Lösungen der Alkalichloride wird es in Quecksilberchlorid verwandelt. Findet in der Medicin Verwendung.

Quecksilberchlorid oder **Mercuridchlorid**, HgCl_2 , auch Aetzsublimat genannt, wird durch Sublimation eines Gemenges von Quecksilbersulfat und Kochsalz als weisse durchscheinende, grobkörnige Masse erhalten:



Auf nassem Wege erhält man es durch Auflösen von Quecksilberoxydul in Salzsäure, oder von Quecksilber in Königswasser.

Es löst sich leicht im Wasser und Alkohol, und krystallisirt in langen, glänzenden, rhombischen Prismen. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt. Mit den Alkalichloriden bildet es krystallisirende Doppelverbindungen. Es ist die giftigste Quecksilberverbindung, als Gegengift dient Eiweiss, welches damit eine unlösliche Verbindung bildet.

Es wird zum Conserviren von Holz, Thierbälgen, anatomischen Präparaten, sowie zum Vertilgen von Ungeziefer verwendet.

Quecksilberjodür, oder **Mercurojodid**, Hg_2J_2 , wird durch Fällung von Mercuronitrat mit Kaliumjodid als gelbgrünes Pulver erhalten.

Quecksilberjodid, Hg_2J_2 entsteht bei der Fällung von Quecksilberchlorid mit Kaliumjodid als feurig rothes Pulver, welches sich sowohl im Quecksilberchlorid als auch im Kaliumjodid auflöst. Beim Erhitzen schmilzt es und sublimirt in gelben Krystallen, welche nach einiger Zeit wieder roth werden. Anwendung in der Medicin.

Mercurosulfat, Hg_2SO_4 , und

Mercuridsulfat, HgSO_4 , werden durch Auflösen von Quecksilber in Schwefelsäure, ersteres bei Ueberschuss von Quecksilber, letzteres bei Ueberschuss von Schwefelsäure, als weisse, krystallinische, in Wasser schwer lösliche Salze erhalten.

Mercuronitrat, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$, entsteht bei Einwirkung von kalter, verdünnter Salpetersäure auf überschüssiges Quecksilber. Es bildet grosse farblose Krystalle mit 2aq, welche in wenig Wasser sich lösen, in viel Wasser aber in ein basisches Salz umgewandelt werden. Die Lösungen oxydiren sich an der Luft, und um dies zu verhindern, setzt man etwas metallisches Quecksilber zu. Anwendung als Secretage zum Beizen der Haare bei der Hutfabrikation und als Quickwasser beim Vergolden und Versilbern.

Quecksilbernitrat oder **Mercuridnitrat**, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, bildet sich beim Auflösen von Quecksilber in überschüssiger, erwärmter Salpetersäure. Beim Eindampfen der Lösung erhält man eine zerfliessliche Krystallmasse, welche durch eine grössere Menge Wasser in ein basisches, gelbes Salz übergeführt wird. Anwendung wie beim Mercuronitrat.

Mercurochromat, Hg_2CrO_4 , wird durch Fällung von Mercuronitrat mit Kaliumchromat als ziegelrothes Pulver erhalten, welches zur Darstellung von Chromoxyd verwendet wird.

Reactionen. Die Mercurosalze geben mit Schwefelwasserstoff einen schwarzen, in Schwefelammonium unlöslichen Niederschlag. Salzsäure erzeugt einen weissen Niederschlag, der auf Zusatz von Ammoniak schwarz wird. Kalilauge gibt einen schwarzen, Jodkalium einen gelbgrünen Niederschlag.

Die Mercuridsalze geben ebenfalls mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss einen schwarzen, mit Kalilauge einen gelben, mit Jodkalium einen rothen Niederschlag. Durch metallisches Kupfer wird aus beiderlei Salzen Quecksilber ausgeschieden, welches auf dem Kupfer eine weisse glänzende Schichte bildet. Alle Quecksilberverbindungen geben mit trockenem Natriumcarbonat, in einer Proberöhre erhitzt, hinter der erhitzten Stelle einen Anflug von metallischem Quecksilber.

Silber. Argentum. Ag.

At.-G. = 108; D. = 10.5.

Einwerthig.

Seit den ältesten Zeiten bekannt.

Vorkommen. Das Silber ist eines der verbreitetsten Metalle. Es kommt sowohl gediegen als auch vererzt, namentlich mit Schwefel in Verbindung vor, als Silberglanz Ag_2S , Rothgiltigerz Ag_3AsS_3 oder Ag_3SbS_3 , Sprödglaserz Ag_5SbS_4 und in den Fahlerzen $\text{R}_4\text{Sb}_2\text{S}_7$ ($\text{R} = \text{Ag, Cu, Fe, Zn}$). Ausserdem findet es sich in kleinen Mengen fast in jedem Bleiglanz und in den schwefeligen Kupfererzen.

Gewinnung. Nach der verschiedenen Natur der Silbererze ist die Methode der Silbergewinnung verschieden.

1. Aus dem silberhaltigen Blei (Werkblei) gewinnt man das Silber durch ein oxydirendes Schmelzen, das sog. Abtreiben, auf dem Treibherde, (Fig. 34), wobei das Blei zu Bleioxyd oxydirt wird und als Bleiglätte abfließt, während das Silber unoxydirt zurückbleibt.

Der Treibherd ist ein Flammofen mit schüsselförmiger Herdsohle *A* aus festgestampftem Mergel, über welcher eine innen mit Thon ausgekleidete Haube von Eisenblech *c* aufgesetzt

ist, die mittelst eines Krahn's auf- und abgehoben werden kann. Die Flamme der Rostfeuerung *F'* streicht durch den Herd und fast rechtwinklig auf die Flamme sind zwei Gebläseformen *aa* gestellt. Das silberhaltige Blei auf der Herdsohle wird durch die Hitze der Flamme geschmolzen und das Blei durch die Gebläseluft zu Bleiglätte oxydirt, welche durch eine Rinne, die Glättgasse, beständig abfließen kann. Ist alles Blei oxydirt; so berstet die letzte Oxydschicht und lässt die glän-

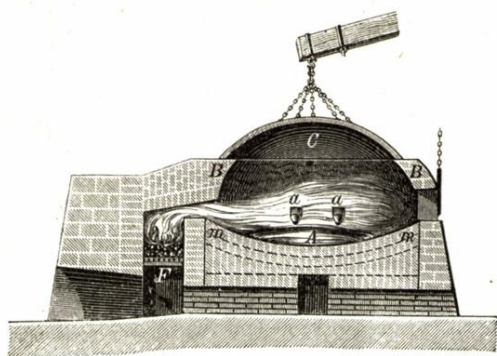


Fig. 34.

zende, weisse Oberfläche des Silbers durchblicken, welche Erscheinung der Silberblick heisst und das Ende der Operation anzeigt.

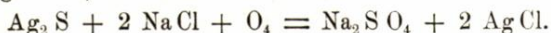
Um silberarmes Blei in ein silberreicheres umzuwandeln, wird es einem Concentrations-Schmelzen (nach dem Erfinder Pattinsoniren genannt) unterworfen. Man schmilzt das silberarme Blei und lässt es dann langsam abkühlen, in Folge dessen sich Bleikristalle bilden, die fast silberfrei sind, während das noch flüssig bleibende silberreiches Blei ist.

Das Silber kann aus dem Werkblei auch dadurch gewonnen werden, dass man es mit 5 Procent Zink zusammenschmilzt, und nach

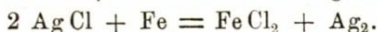
gehörigem Umrühren so lange stehen lässt, bis sich das Zink oben abgeschieden hat. Das Zink bildet mit Blei keine Legirung, nimmt aber aus demselben alles Silber auf. Das Zink wird von dem Silber durch Destillation geschieden.

2. Häufig wird das Silber aus den Erzen durch Amalgamation gewonnen. Man unterscheidet ein europäisches oder Freiburger Amalgamationsverfahren und ein amerikanisches.

Nach dem ersteren werden die schwefeligen Silbererze unter Kochsalzzusatz geröstet, wobei sich Chlorsilber bildet:

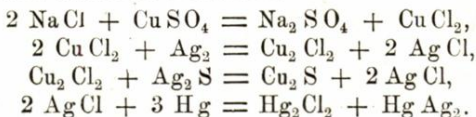


Das geröstete, Chlorsilber haltende Erz, bringt man dann mit Wasser in die Amalgamirfässer, welche um ihre Axe rotiren, und setzt Eisenschnitzel zu. Während der Rotation verbindet sich das Eisen mit dem Chlor des Chlorsilbers, und Silber wird abgeschieden:



Quecksilber, welches nach einigen Stunden hinzugesetzt wird, löst nun während des weiteren Rotirens das Silber auf und bildet Silberamalgam, welches durch Erhitzen in Quecksilber und Silber geschieden wird.

In Amerika (Mexiko, Peru) mischt man die äusserst fein gemahlene Erzmasse mit Kochsalz und Wasser zu einem Teig und setzt nach einiger Zeit gerösteten Kupfervitriol, sog. Magistral, zu, dessen Wirkung auf seinem Gehalt von Kupfersulfat beruht, und zuletzt wird portionenweise Quecksilber zugemischt. Aus dem Chlor-natrium und dem Kupfersulfat entsteht vorerst Natriumsulfat und Kupferchlorid. Das letztere gibt einen Theil seines Chlors an das Silber ab, und es entsteht Kupferchlorür und Silberchlorid, das Kupferchlorür setzt sich mit dem Schwefelsilber in Kupfersulfür und Silberchlorid um, welches in der überschüssigen Kochsalzlösung gelöst bleibt. Das Quecksilber zersetzt das Silberchlorid unter Bildung von Quecksilberchlorür und Silberamalgam. Diese Prozesse finden in folgenden Gleichungen ihren bildlichen Ausdruck:



3. Häufig gewinnt man das Silber durch das Extractionsverfahren. Dieses besteht darin, dass man aus den kupfer- und eisenhaltigen Silbererzen, ähnlich wie bei der Kupfergewinnung durch Rösten und Schmelzen, einen Stein, d. i. ein Gemenge von Schwefelsilber, Schwefelkupfer und Schwefeleisen, darstellt, welchen man in einem Flammenofen röstet, wobei die Sulfide in Sulfate verwandelt werden. Durch stärkere Hitze werden die Sulfate des Kupfers und Eisens zersetzt und in Oxyde übergeführt, während das Silbersulfat

unverändert bleibt und mit Wasser ausgezogen wird. Aus dieser Auflösung fällt man das Silber durch Kupfer.

Das auf die eine oder die andere Art erhaltene Silber wird durch das Feinbrennen gereinigt. Dies geschieht durch eine Art Abtreiben, indem man das unreine Silber mit Blei zusammenschmilzt und abtreibt, wobei die fremden Metalle mit dem Blei oxydirt werden und mit der Bleiglätte abfließen. Das nahezu ganz reine Feinsilber bleibt zurück.

Chemisch reines Silber erhält man durch Auflösen von käuflichem Silber in Salpetersäure, Fällung desselben mit Chlorwasserstoff als Chlorsilber und Reduction des ausgewaschenen Chlorsilbers durch eingelegtes Zink.

Eigenschaften. Das Silber ist das weisseste und glänzendste aller Metalle, ist weicher als Kupfer, härter als Gold und nach dem Gold das dehnbarste Metall. Es ist der beste Leiter für Wärme und Elektrizität. Es schmilzt bei 1000° , nimmt im geschmolzenen Zustande das zwanzigfache Volumen Sauerstoff auf, den es beim Erstarren unter blumenkohlartiger Auftreibung seiner Oberfläche wieder abgibt. Diese Erscheinung heisst das Spratzen (Versuch); geringe Beimengungen fremder Metalle verhindern das Spratzen. Das Silber bleibt an der Luft völlig unverändert, nur an schwefelwasserstoffhaltiger Luft läuft es unter Bildung von Schwefelsilber braun bis blauschwarz an. Künstlich mit Schwefelsilber überzogenes Silber heisst oxydirtes Silber. Von Salzsäure, concentrirter Salpetersäure und verdünnter Schwefelsäure wird es nicht angegriffen, hingegen wird es von heisser concentrirter Schwefelsäure unter Entweichung von Schwefeldioxyd und von verdünnter Salpetersäure (Scheidewasser) schon in der Kälte leicht gelöst. Von schmelzenden Alkalien wird es nicht angegriffen, daher zum Schmelzen dieser Stoffe in Laboratorien Silberschalen verwendet werden.

Anwendung. Wegen seiner schönen Farbe, grossen Politurfähigkeit und Unveränderlichkeit wird es zu den mannigfachsten Gegegenständen des Haushaltes, Luxus und zu Münzen verwendet, aber stets mit Kupfer legirt, um seine Härte zu erhöhen.

Legirung des Silbers mit Kupfer. Die beiden Metalle lassen sich in allen Verhältnissen zusammenschmelzen. Die Legirung ist stets härter als reines Silber, dehnbar, hell klingend und je nach dem Verhältniss von Silber und Kupfer von weisser bis blaskupferrother Farbe.

Der Feingehalt der Silberlegirungen wird durch die Anzahl Theile Silber in 1000 Theilen Legirung ausgedrückt. Silber von $\frac{900}{1000}$ Feingehalt bedeutet, dass darin 900 Theile Silber und 100 Theile Kupfer enthalten sind. Die österreichischen Gulden haben einen Feingehalt von $\frac{900}{1000}$. In Oesterreich sind für Silberwaaren folgende vier Feinheitsgrade gesetzlich zugelassen:

Nr. 1	mit	$\frac{950}{1000}$	Feingehalt
" 2	"	$\frac{900}{1000}$	"
" 3	"	$\frac{800}{1000}$	"
" 4	"	$\frac{750}{1000}$	"

Nur solche mit dem gesetzmässigen Feingehalt gearbeitete Silbergegenstände erhalten nach ämtlicher Probe die Gehaltspunze und können in den Handel gebracht werden.

Der Oberfläche von kupferhaltigem Silber kann das Ansehen reinen Silbers und ein höherer Glanz durch das sogenannte Weiss-sieden ertheilt werden. Dieses besteht darin, dass man die Legirung bis zur Rothgluth erhitzt, wobei das Kupfer oberflächlich oxydirt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure kocht, wobei das Kupferoxyd sich auflöst. Nach dem Weiss-sieden wird die matte Silberfläche polirt.

Probiren der Silberlegirungen. Um den Feingehalt einer Silberlegirung zu bestimmen hat man drei Methoden:

1. Die Probe mit dem Strich. Man macht mit der Legirung einen Strich auf dem Frobirstein (Kieselschiefer) und daneben Striche mit den Probirnadeln (Stifte aus bekannten Silberlegirungen) und beurtheilt aus der Aehnlichkeit des ersteren Strichs mit einem der letzteren, wie viel Silber die fragliche Legirung enthält.

2. Die Kupellation ist nichts weiter als der Process des Abtreibens im Kleinen. Die abgewogene Probe Silber wird mit Blei in einem, aus Knochenerde angefertigten Näpfchen (Kupelle) in einem Muffelofen zusammengeschmolzen und abgetrieben. Das entstandene Bleioxyd zieht sich mit dem Kupferoxyd in die Kupelle, während das Silber zurückbleibt und dem Gewichte nach bestimmt wird.

3. Die Probe auf nassem Wege besteht darin, dass man die abgewogene Probe in Salpetersäure löst und das Silber durch allmählig zuge-tropfte Kochsalzlösung von bekanntem Gehalte (Titer) als Chlorsilber niederschlägt. Die Anzahl der verbrauchten C. C. Kochsalzlösung gibt das Mass zur Berechnung des Silbergehalts der Legirung.

Versilberung. Gewisse Metalle oder Metallegirungen werden zuweilen mit einer dünnen Schichte von Silber überzogen. Dies kann auf verschiedene Weise geschehen.

1. Feuerversilberung. Das blank gescheuerte Metall wird mit Quickwasser (Quecksilbernitratlösung) bestrichen, wodurch es mit einer Schichte Quecksilber überzogen wird. Auf dieser Schichte wird dann Silberamalgam mit einer messingenen Kratzbürste aufgetragen, worauf der Gegenstand zur Verflüchtigung des Quecksilbers erhitzt wird.

2. Kalte Versilberung. Die gereinigten Gegenstände werden mittelst eines Korkes mit einem feuchten Gemisch von Chlorsilber, Kochsalz, Pottasche und Schlammkreide eingerieben.

3. Galvanische Versilberung. Die zu versilbernden Gegenstände bringt man in eine Lösung von 3 T. Silbernitrat, 7.5 T. Cyankalium und 700 T. Wasser und verbindet sie mit dem negativen Pol einer galvanischen Batterie, wobei das Silber auf dem Gegenstände allmählig abgeschieden wird.

Verbindungen. Das Silber zeigt in seinem chemischen Verhalten grosse Aehnlichkeit mit den Alkalimetallen. Seine Verbindungen sind giftig; als Gegengift dient Kochsalz. Die meisten lösen sich in Ammoniak auf.

Oxyde.

Silberoxyd, Ag_2O , wird durch Fällung einer Lösung von Silbernitrat mit Kalilauge als brauner Niederschlag erhalten. Das Silberoxyd zerfällt in der Hitze leicht in Ag und O. Es löst sich in geringer Menge in Wasser und ertheilt ihm basische Reaction. Es ist ein stark basisches Oxyd.

Ein Silberhydroxyd ist nicht bekannt. Das Silberoxyd verwandelt sich mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit in eine schwarze, heftig explodirende Masse, Knallsilber, dessen Zusammensetzung noch nicht genau festgestellt ist.

Silbersuperoxyd, Ag_2O_2 , entsteht bei der Einwirkung von Ozon auf Silber, und scheidet sich bei der Elektrolyse der Silbersalze als schwarzes Pulver am positiven Pole ab.

Sulfd.

Silbersulfd, Ag_2S , findet sich als Silberglanz. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel, oder als schwarzen Niederschlag durch Fällung eines Silbersalzes mit Schwefelwasserstoff. Die Affinität des Silbers zum Schwefel ist so gross, dass Silbergeräte in Berührung mit schwefelhaltigen Substanzen, Eiern, Fischen etc. schwarz werden.

Salze.

Die löslichen Silbersalze reagiren neutral und schmecken unangenehm metallisch. Sie werden durch Reductionsmittel, durch organische Substanzen, und sogar durch das Licht theilweise, unter Abscheidung von Silber und Schwärzung, reducirt.

Silberchlorid oder **Chlorsilber**, AgCl , findet sich als Hornsilber. Entsteht durch Fällung eines Silbersalzes mit Salzsäure oder einem löslichen Chlorid, als weisser käsiger Niederschlag, der sich in Ammoniak und Alkalichloriden, sowie in Alkalihyposulfiten und Cyankalium leicht löst. Durch Verdampfen der ammoniakalischen Lösung erhält man es in Octaëdern krystallisirt. Getrocknet ist es ein weisses Pulver, welches beim Erhitzen schmilzt und zu einer hornartigen Masse erstarrt. Es färbt sich am Lichte durch theilweise Reduction zuerst violett, dann schwarz. Durch Zink oder Eisen wird es im feuchten Zustande und Gegenwart von Salzsäure reducirt.

Silberbromid, AgBr , und **Silberjodid**, AgJ , werden erhalten durch Fällung von Silbernitrat mit Brom- oder Jodkalium als gelbliche, in Ammoniak schwer, in Natriumhyposulfit und Cyankalium leicht lösliche Niederschläge. Beide sind lichtempfindlich. Sie erhalten durch Einwirkung des Sonnenlichtes die Fähigkeit, fein zertheiltes,

metallisches Silber als festhaftende Schicht auf sich niederzuschlagen, worauf ihre Anwendung in der Photographie beruht.

Silbernitrat, AgNO_3 , salpetersaures Silber oder Höl-
lenstein, wird durch Auflösen von Silber in Salpetersäure und
Eindampfen der Lösung in grossen, farblosen, rhombischen, tafelför-
migen Krystallen erhalten, welche beim Erhitzen unverändert schmelzen.
Das geschmolzene Silbernitrat wird meist in Stangenform gegossen
und ist eine weisse Masse von krystallinischer Structur. Es ist im
Wasser sehr leicht löslich, wirkt sehr ätzend und wird am Lichte bei
Gegenwart organischer Substanzen unter Abscheidung von metallischem
Silber geschwärzt. Die Haut, Wäsche etc. wird dadurch schwarz
gefärbt.

Das Silbernitrat wird als Höl-
lenstein in der Chirurgie als Aetz-
mittel, zum Bezeichnen der Wäsche (chemische Merktinte) und
vorzugsweise in der Photographie angewendet.

Photographie. Die Haloidsalze des Silbers werden schon für sich,
das Silbernitrat bei Gegenwart von organischen Substanzen, am Lichte zerlegt
und sie besitzen dann die Fähigkeit, fein vertheilte Metalle und andere Stoffe
anzuziehen. Da dieses Vermögen der Einwirkung des Lichts proportional ist,
so kann es dazu benützt werden, die Bilder der Camera obscura zu fixiren.
Man unterscheidet hiebei folgende Operationen: Die gereinigte Glasplatte
wird in der Dunkelkammer mit Collodium, welches mit Jod- und Brom-Alkalien
versetzt ist, übergossen und hierauf sensibilisirt, d. h. in eine Silber-
nitratlösung (Silberbad) getaucht und nach zwei Minuten wieder heraus-
genommen. Auf der Platte befindet sich jetzt eine lichtempfindliche, mit Jod-,
Bromsilber und Silbernitrat imprägnirte Collodiumschicht. Diese Schicht
wird nun in der Cam-
era obscura einige Secunden der Lichteinwirkung des
aufzunehmenden Gegenstandes ausgesetzt, belichtet. Hiebei werden die
Silbersalze an den Lichtstellen des Bildes zersetzt, während sie an den
Schattenparthien je nach der Intensität mehr oder minder unverändert bleiben.
Das auf der Platte erzeugte Bild ist unsichtbar und erscheint erst, wenn es
in der Dunkelkammer mit einer Eisenvitriollösung, wozu noch Essigsäure und
Alkohol gesetzt ist, übergossen wird. Die Silbersalze werden durch die
Eisenvitriollösung an den belichteten Stellen reducirt und es entsteht ein
pulveriger Niederschlag von metallischem Silber, der sich an die belichteten
Stellen der Jod- und Bromsilberschicht anlegt und dadurch das Bild sichtbar
macht. (Hervorrufung, Entwicklung.) Das so entwickelte Bild wird
nun gewaschen und mit einer Lösung von Pyrogallussäure und Citronensäure,
wozu man einige Tropfen Silbernitratlösung setzt, übergossen. Dadurch wird
neuerdings Silber als pulverförmiger Niederschlag ausgeschieden, der sich an
die bereits vorhandenen Conturen des Bildes anlegt und dieses schwärzer
macht. (Verstärkung.) Nach dem Abwaschen der Platte mit Wasser
wird sie mit einer Cyankaliumlösung übergossen, um das unveränderte Jod-
und Bromsilber aufzulösen (Fixiren). Schliesslich wird die Platte ge-
waschen, getrocknet und auf der Collodiumschicht mit einem Firniss über-
zogen.

Das so erhaltene Bild heisst Matrize oder Negativ. Es erscheinen
in demselben die Schatten durchsichtig, die Lichter undurchsichtig. Aus dem
negativen Bilde werden durch den Copirprocess positive Blder auf
Papier erzeugt. Das mit einer glänzenden, kochsalzhaltigen Eiweisschicht
überzogene Papier lässt man auf einer concentrirten Silberlösung einige

Minuten schwimmen und trocknet es. Die so mit Chlorsilber und Silbernitrat imprägnirte Schicht wird dann unter das Negativ gelegt und dem Lichte ausgesetzt. Das Licht dringt durch alle durchsichtigen Parthien des Negativs und färbt die darunter liegenden Stellen des Papiers braunviolett, während die unter den undurchsichtigen Theilen des Negativs liegenden Papierstellen weiss bleiben. Das Papierbild wird dann mit Wasser gewaschen und in eine verdünnte Goldchloridlösung getaucht, wodurch es einen schönen violett-schwarzen Ton erhält (Tonen), und hierauf in einer Lösung von Natriumhyposulfit fixirt.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt in Silbersalzen einen schwarzen, in Schwefelammonium unlöslichen, Salzsäure oder ein lösliches Chlorid einen weissen, käsigen, in Ammoniak löslichen Niederschlag. Vor dem Löthrohre auf Kohle werden sie leicht reducirt und geben ein geschmeidiges, glänzendes Metallkorn.

Rückblick.

Die Metalle der Silbergruppe zersetzen das Wasser selbst in der Glühhitze nicht, sie werden nur von Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure gelöst, bei letzterer unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Jedes derselben bildet zwei basische Oxyde, keines bildet Säuren. Das Silber ist einwerthig, die anderen zweiwerthig.

12. Goldgruppe.

Gold. Aurum. Au.

At.-G. = 197; D. = 19.5.

Das Gold ist ein seit den ältesten Zeiten, und wahrscheinlich das erste den Menschen bekannte Metall.

Vorkommen. Das Gold findet sich in geringen Mengen sehr verbreitet und fast immer nur gediegen, häufig in Gesellschaft mit Silber. Es findet sich krystallisirt in nachahmenden Gestalten oder eingesprengt im Quarz des Urgebirges (Ungarn, Siebenbürgen, Salzburg), oder in Körnern und Schüppchen im Sande des aufgeschwemmten Landes (Goldlager) und im Sande der meisten grösseren Flüsse. Reiche Goldlager finden sich am Ural, in Californien, Brasilien, Afrika, Australien.

Gewinnung. Der goldführende Quarz wird gepocht und gewaschen, wobei die leichteren Quarztheilchen vom schweren Gold abgeschlämmt werden. Aus dem goldhaltigen Sande des Schwemmlandes gewinnt man das Gold ebenfalls durch Waschen. Das erhaltene Waschgold wird entweder in Tiegeln eingeschmolzen, oder wenn wegen der Feinheit der Goldtheilchen eine vollständige Trennung derselben von den begleitenden Mineralmassen nicht gelingt, reibt man es anhaltend mit Wasser und Quecksilber auf Mühlen zusammen und unterwirft das gebildete Goldamalgam zur Abscheidung des Quecksilbers einer Destillation.

Das in der Natur vorkommende Silber ist sehr häufig goldhaltig (guldisches Silber). Aus diesem wird das Gold auf zweierlei Weise ausgeschieden. Entweder mittelst Scheidung durch die Quart, oder durch das Affiniren. Die Quartscheidung besteht darin, dass man das guldische Silber, dessen Goldgehalt nicht über $\frac{1}{4}$ betragen darf, mit Scheidewasser behandelt, wobei das Silber aufgelöst wird und das Gold unaufgelöst zurückbleibt. Beim Affiniren wird das goldhaltige Silber mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, wobei das Silber als Sulfat in Lösung geht, während Gold nicht angegriffen wird. Aus der Lösung wird das Silber durch eingelegtes Kupfer wieder ausgefällt, wobei Kupfervitriol als Nebenproduct gewonnen wird. Chemisch reines Gold erhält man durch Auflösen von käuflichem Gold in Königswasser und Versetzen der stark verdünnten Lösung mit einer Lösung von Eisenvitriol als feines braunes Pulver:



Eigenschaften. Das Gold besitzt eine charakteristisch gelbe Farbe und einen starken Glanz, ist sehr weich und unter allen Metallen das dehnbarste. Es kann zu Blättchen von 0.0001 Mm. Dicke ausgeschlagen werden (Blattgold), welche das Licht mit grüner Farbe durchlassen. Ebenso lässt es sich zu so feinem Draht ausziehen, dass ein 2400 Meter langer feinsten Golddraht nur 1 Grm. wiegt. Vergoldeten Silberdraht kann man so ausziehen, dass die darauf haftende Goldschicht nur 0.000005 Mm. Dicke besitzt. Das Gold schmilzt bei 1120° , hat im geschmolzenen Zustande eine grüne Farbe und krystallisirt beim Erstarren in Octaëdern oder Würfeln. Bei sehr hoher Hitze verflüchtigt es sich merklich. Es bleibt an der Luft unter allen Verhältnissen unverändert, und wird nur von Chlorwasser oder Königswasser gelöst. Die Lösung enthält Goldchlorid.

Anwendung. Das Gold findet wegen seiner werthvollen Eigenschaften Anwendung zu Münzen, Kunst- und Luxusartikeln aller Art, sowie zum Vergolden häufige Verwendung.

Legirungen. Das Gold für sich ist für die Münzen und Luxusartikel zu weich und würde sich schnell abnützen, daher wird es meist mit Kupfer (rothe Karatirung) oder mit Silber (weisse Karatirung) oder mit Kupfer und Silber zugleich legirt (gemischte Karatirung). Diese Legirungen besitzen fast die Geschmeidigkeit des Goldes, sind aber härter und leichter schmelzbar als dieses.

Der Goldgehalt oder Feingehalt wird wie beim Silber in Tausendtheilen angegeben.

In Oesterreich sind vier Legirungen mit nachstehendem Feingehalt gesetzlich zugelassen:

Gold Nr. 1	mit	$\frac{920}{1000}$	Feingehalt,
"	"	2	" $\frac{840}{1000}$
"	"	3	" $\frac{750}{1000}$
"	"	4	" $\frac{580}{1000}$

Die österreichischen Goldmünzen haben $\frac{900}{1000}$ Feingehalt.

Das Probiren der Goldlegirungen wird entweder durch die Strichprobe oder durch Kupellation vorgenommen.

Vergoldung. Die Vergoldungsmethoden sind ähnlich wie bei der Versilberung.

1. Feuervergoldung. Auf die mit Quickwasser bestrichenen Gegenstände trägt man Goldamalgam auf und verjagt das Quecksilber durch Erhitzen.

2. Kalte Vergoldung. Die Gegenstände werden mit Goldzunder (Kohle mit feinvertheiltem Gold) eingerieben.

3. Galvanische Vergoldung. Als Vergoldungs-Flüssigkeit dient eine Lösung von 1 T. Goldchlorid, 10 T. Cyankalium und 100 T. Wasser.

Verbindungen. Das Gold zeigt unter allen Metallen die geringste Affinität zu den elektronegativen Elementen. Es bildet zwei Reihen von Verbindungen, in denen es entweder als einwerthiges oder dreiwertiges Element auftritt. Sie haben eine geringe Beständigkeit und werden schon durch Wärme zerlegt.

Goldoxydul, Au_2O , erhält man durch Zersetzen von Goldchlorür mittelst Alkalien als unlösliches, tief violettes Pulver, welches durch Erhitzen zerlegt wird.

Goldoxyd, Au_2O_3 , auch Goldsäureanhydrid genannt, entsteht beim Erhitzen einer Lösung von Goldchlorid mit Natriumcarbonat als dunkelbraunes Pulver, das schon am Lichte und beim Erhitzen den Sauerstoff abgibt. In Alkalien ist es löslich und bildet goldsaure Salze, Aurate, z. B. Kaliumaurat: KAuO_2 , welches zur Vergoldung Anwendung findet.

Goldchlorür, AuCl , entsteht beim vorsichtigen Erhitzen des Goldchlorids auf 150° als blassgelbes, im Wasser unlösliches Pulver.

Goldchlorid, AuCl_3 , erhält man durch Auflösen von Gold im Königswasser. Die im Wasserbade zur Trockne eingedampfte Lösung liefert eine gelbbraune zerfliessliche Masse, die im Wasser mit charakteristischer gelber Farbe löslich ist. Aus der Lösung wird durch reducirende Substanzen wie Oxalsäure oder Eisenvitriol, das Gold als braunes Pulver ausgeschieden. (Versuch.) Mit den Chloriden der Alkalien bildet es krystallisirbare Doppelsalze, wovon das Natriumgoldchlorid, NaAuCl_4 , unter dem Namen Goldsalz das bekannteste ist und in der Photographie sowie in der Glas- und Porzellanmalerei Anwendung findet.

Ammoniak gibt mit einer wässerigen Lösung von Goldchlorid einen braunen Niederschlag, Knallgold, dessen Zusammensetzung nicht mit Sicherheit bekannt ist und der im getrockneten Zustande heftig explodirt.

Goldpurpur von Cassius entsteht beim Vermischen einer sehr verdünnten Goldlösung mit einem Gemenge von Zinnchlorür und Zinnchlorid als purpurrothes oder braunes Pulver. Wurde früher in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt mit Goldlösungen einen braunen Niederschlag von Goldsulfid, der in Schwefelammonium

löslich ist. Eisenvitriollösung scheidet metallisches Gold als braunes Pulver aus.

Platin. Pt.

At.-G. = 197.4; D. = 21.5.

Vierwerthig.

Das Platin war schon lange in den südamerikanischen Goldwäschereien bekannt und wurde wegen seines silberähnlichen Aussehens Platina (platinja, silberähnlich) genannt, aber erst 1752 als eigenthümliches Metall erkannt.

Vorkommen. Das Platin findet sich stets gediegen und immer legirt mit geringen Mengen von Palladium, Iridium, Rhodium, Osmium und Ruthenium, welche Metalle als stete Begleiter auch Platinmetalle heissen. Diese Legirungen heissen Platinerze und finden sich in Körnern im Sande der Flüsse Südamerikas und im Schwemmlande des Urals.

Gewinnung. Nach einer älteren Methode erhält man das Platin dadurch, dass man seine Erze nacheinander mit verschiedenen Säuren behandelt, um die beigemengten fremden Metalle zu entfernen, dann mit Königswasser kocht, worin sich Platin, Iridium und Palladium lösen. Zur Entfernung des letzteren neutralisirt man die überschüssige Säure und setzt Quecksilbercyanid zu, wodurch Palladiumcyanid gefällt wird. Die rückständige Lösung wird mit Salmiak versetzt und der gebildete Niederschlag von Platinsalmiak geglüht, wobei metallisches Platin als Platinschwamm zurückbleibt, welcher durch Glühen und Pressen in eine compacte Masse verwandelt wird.

Nach dem neueren Verfahren werden die Platinerze mit Blei und einem geeigneten Zuschlage zusammengeschmolzen. Das Blei nimmt das Platin und die Platinmetalle auf, während die fremden Metalle in die Schlacke übergehen. Das platinhaltige Blei wird hierauf abgetrieben, wobei das Platin mit noch etwas Blei, Osmium, Iridium und Rhodium zurückbleibt. Dieses wird dann in einem Kalktiegel durch anhaltendes Schmelzen im Knallgasgebläse gereinigt; hiebei werden alle fremden Metalle verflüchtigt oder von der Tiegelmasse aufgesaugt.

Eigenschaften. Das auf diese Weise gewonnene Platin ist stets etwas iridiumhältig, wodurch dasselbe härter wird. Das Platin hat eine zinnweisse Farbe, starken Glanz, ist sehr dehnbar, zäher und härter als Silber und in dem heftigsten Essenfeuer unschmelzbar. Es schmilzt nur im Knallgasgebläse und zeigt beim Erstarren die Erscheinung des Spratzens. An der Luft bleibt es unter allen Umständen unverändert, löst sich nur in heissem Königswasser langsam auf. Von schmelzenden Alkalien und Salpeter wird es angegriffen.

Das Platin hat die Eigenschaft, auf seiner Oberfläche Gase zu verdichten und dadurch häufig zu chemischen Verbindungen (Verbrennungen) Veranlassung zu geben.

Versuche: 1. Ein spiralförmig gewundener Platindraht wird über einer Weingeistlampe geglüht, die Flamme ausgelöscht und die Spirale über den Docht gehalten, der Draht glüht fort unter Bildung von Essigsäuredämpfen. 2. Ein Platintiegel wird über einer Bunsen'schen Gasflamme zum Glühen gebracht, der Gashahn abgedreht, damit die Flamme auslöscht und im nächsten Moment wieder aufgedreht, der Platintiegel glüht fort, indem das Gas langsam auf dem Platin verbrennt.

Diese Eigenthümlichkeit zeigt das Platin in Form von Platinschwamm oder Platinmohr in viel höherem Grade. Platinschwamm erhält man durch Glühen von Platinsalmiak, Platinmohr durch Kochen einer Platinchloridlösung mit Zucker und Natriumcarbonat als sammt-schwarzes Pulver.

Anwendung. Wegen seiner grossen Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien und wegen seiner Unschmelzbarkeit wird das Platin fast ausschliesslich für chemische Geräthschaften verwendet, Tiegel, Schalen, Retorten, Löffel, Draht, Blech. Platinmohr und Platinschwamm wird zur Vereinigung von Gasen, zu Döbereiner'schen Zündmaschinen verwendet.

Verbindungen. Das Platin bildet ebenfalls zwei Reihen Verbindungen und zeigt darin grosse Aehnlichkeit mit dem Zinn.

Man kennt ein **Platinoxydul**, PtO , und ein **Platinhydroxydul**, $Pt(OH)_2$, ferner ein **Platinoxyd**, PtO_2 , und **Platinhydroxyd** oder **Platinsäure**, $Pt(OH)_4$, welche mit den Alkalien krystallisirbare platinsäure Salze bildet.

Platinchlorür, $PtCl_2$ wird durch Erhitzen von Platinchlorid im Sandbade als graugrünes, im Wasser unlösliches Pulver erhalten.

Platinchlorid, $PtCl_4$, erhält man durch Auflösen von Platin im Königswasser und Eindampfen der gelbrothen Lösung im Wasserbade in gelbbraunen Krystallen. Es ist löslich im Wasser und Alkohol, die Lösung reagirt sauer, schmeckt herb und färbt die Haut schwarz.

Das Platinchlorid bildet mit den Alkalichloriden Doppelsalze, welche beim Vermischen der entsprechenden Lösungen entstehen. Das Kaliumplatinchlorid, K_2PtCl_6 , und das Ammoniumplatinchlorid, Platinsalmiak, $(NH_4)_2PtCl_6$, sind gelbe, krystallinische Pulver, welche im Wasser schwer löslich, in Alkohol unlöslich sind. Das erstere wird durch Glühen in Pt und KCl, das letztere in Platinschwamm verwandelt. Das Natriumplatinchlorid, Na_2PtCl_6 , bildet gelbe im Wasser und Alkohol lösliche Krystalle.

Reactionen. Schwefelwasserstoff gibt in Platinlösungen einen schwarzbraunen, in Schwefelammonium löslichen Niederschlag. Kalium- und Ammoniumchlorid geben in den nicht zu verdünnten Lösungen gelbe Niederschläge.

Palladium. Pd

At.-Gew. = 106.6; D. = 11.8.

Ein steter Begleiter des Platins ist ein silberweisses Metall, welches sich in Salpetersäure mit dunkelrothbrauner Farbe auflöst. Es ist ebenso dehnbar und schwer schmelzbar wie Platin. Es kann das 900fache seines Volums Wasserstoff absorbiren und wirkt dann stark reducirend. Da es an

schwefelwasserstoffhaltiger Luft nicht anläuft, so wird es bisweilen zu feinen Gradeintheilungen für Messinstrumente verwendet.

Das Platin bildet mit den Platinmetallen eine engere Gruppe und diese lassen sich nach ihrem Atomgewichte und ihrer Dichte in zwei Reihen bringen, wovon jede nahezu gleiche Atomgewichte und gleiche Dichten besitzen:

	At.-G.	D.		At.-G.	D.
Platin	197.4	21.5	Palladium	106.6	11.8
Iridium	197.4	21.15	Rhodium	104.4	12.1
Osmium	199.4	21.4	Ruthenium	104.4	11.4

In chemischer Beziehung aber zeigen je zwei nebeneinander stehende die grösste Aehnlichkeit.

Rückblick.

Die Metalle der Goldgruppe sind die edelsten und werthvollsten Metalle, sie zeigen nur geringe Affinitäten und ihre Verbindungen werden meist nur auf indirecte Weise erzeugt. Am leichtesten verbinden sie sich noch mit Chlor. Ihre Sulfide bilden mit den Alkali-hydrosulfiden Sulfosalze. Sie bilden wie die Metalle der Zinngruppe zwei Reihen von Verbindungen mit wechselnder Werthigkeit, sie erzeugen basische und saure Oxyde und verhalten sich unter den dehnbaren Metallen am elektronegativsten.

Uebersicht der Metalle.

1. Kaliumgruppe, einwerthig:
 - Kalium,
 - Natrium,
 - Lithium,
 - Rubidium,
 - Caesium.
2. Calciumgruppe, zweiwerthig:
 - Calcium,
 - Strontium,
 - Barium.
3. Magnesiumgruppe, zweiwerthig:
 - Magnesium,
 - Beryllium.
4. Aluminiumgruppe:
 - Aluminium, vierwerthig,
 - Gallium
 - Cer zweiwerthig,
 - Lanthan "
 - Didym "
 - Yttrium "
 - Erbium

5. Zinkgruppe, zweiwerthig:
 - Zink,
 - Cadmium,
 - Indium.
6. Eisengruppe, zwei- und vierwerthig:
 - Eisen,
 - Mangan,
 - Chrom,
 - Uran,
 - Cobalt,
 - Nickel.
7. Zinngruppe, vierwerthig:
 - Zinn,
 - Titan,
 - Zirkonium,
 - Thorium.
8. Antimongruppe, drei- und fünfwerthig:
 - Arsen,
 - Antimon,
 - Wismuth,
 - Vanadin,
 - Tantal,
 - Niob.
9. Wolframgruppe, sechswerthig:
 - Wolfram,
 - Molybdän.
10. Bleigruppe:
 - Blei, zweiwerthig,
 - Thallium, ein- und dreiwerthig.
11. Silbergruppe:
 - Kupfer, zweiwerthig,
 - Quecksilber, zweiwerthig,
 - Silber, einwerthig.
12. Goldgruppe:
 - Gold, dreiwerthig,
 - Platin, vierwerthig,
 - Palladium "
 - Iridium "
 - Rhodium "
 - Osmium "
 - Ruthenium "



Sachregister.

A.	Seite		Seite
Abklatschen	228	Ammoniumchlorid	147
Acidimetrie	164	Ammoniumhydrosulfid	146
Ackererde	177	Ammoniumhydroxyd	146
Aethylen	99	Ammoniumnitrat	147
Aetzbaryt	160	Ammoniumoxyd	146
Aetzkali	130	Ammoniumphosphat	148
Aetzkalk	149	Ammoniumsulfat	147
Aetznatron	138	Ammoniumsulfid	146
Aetzsublimat	245	Analyse	3
Affiniren	254	Anatas	218
Affinität	3	Anhydrit	153
Alabaster	153	Antimon	223
Alaun	172	Antimonbutter	225
Alaune	174	Antimonchlorid	225
Alaunschiefer	173	Antimonit	226
Alaunstein	173	Antimonium crudum	226
Algarothpulver	225	Antimonoxyde	225
Alkalimetrie	164	Antimonpentasulfid	227
Allotropie	8	Antimonsäuren	226
Alpaca	239	Antimontrisulfid	226
Aluminate	172	Antimonwasserstoff	225
Aluminium	170	Argentan	239
Aluminiumbronce	238	Arragonit	155
Aluminiumfluorid	172	Arsen	219
Aluminiumgruppe	170	Arsenchlorür	221
Aluminiumhydroxyd	171	Arsenige Säure	222
Aluminiumoxyd	171	Arsenik gelber	223
Aluminiumsilicat	174	Arsenik rother	223
Aluminiumsulfat	172	Arsenik weisser	221
Amalgamation	248	Arsenikglas	223
Amalgame	243	Arsenkies	219
Ammoniak	75	Arsenpentoxyd	222
Ammonium	146	Arsensäure	222
Ammoniumalaun	174	Arsensulfide	222
Ammoniumamalgam	146	Arsentrioxyd	221
Ammoniumcarbonat	148	Arsenwasserstoff	220
		Atmosphärische Luft	69

Atom	Seite	5
Atomgewichte	7	
Atomgewichtsbestimmung	122	
Auripigment	223	

B.

Barium	160
Bariumcarbonat	161
Bariumchlorid	161
Bariumhydroxyd	160
Bariumnitrat	161
Bariumoxyd	160
Bariumsulfat	161
Bariumsulfid	161
Bariumsuperoxyd	160
Barytwasser	160
Beleuchtung	112
Beispiele 14, 23, 51, 67, 118, 126, 166	166
Bergblau	242
Beryllium	169
Bessemerstahl	193
Beton	151
Bittersalz	168
Blattgold	254
Blei	230
Bleichkalk	153
Bleierze	230
Bleiglanz	233
Bleiglätte	233
Bleigruppe	230
Bleioxyde	232
Bleisalze	234
Bleiweiss	235
Bor	92
Borax	142
Borsäure	93
Brauneisenstein	198
Braunit	203
Braunstein	203
Bremergrün	240
Britanniametall	224
Brom	24
Bromwasserstoff	25
Bronce	239
Bunsen's Brenner	114

C.

Cadmium	184
Cäsium	146
Calcit	155
Calcium	149
Calciumcarbonat	155
Calciumchlorid	152
Calciumfluorid	153

Calciumgruppe	Seite	149
Calciumhydroxyd	149	
Calciumhypochlorit	153	
Calciumnitrat	154	
Calciumoxyd	149	
Calciumphosphat	154	
Calciumsilicat	156	
Calciumsulfat	153	
Calciumsulfid	152	
Caput mortuum	198	
Carbonate	103	
Carnallit	132	
Cement	151	
Cementkupfer	238	
Cementstahl	195	
Cementwässer	241	
Cer	180	
Cerit	180	
Chamäleon	204	
Charaktere chemische	121	
Chemische Verbindung	2	
Chemische Zersetzung	1	
Chemischer Process	3	
Chilialpeter	142	
Chinasilber	239	
Chlor	15	
Chlorbarium	161	
Chlorcalcium	152	
Chloride	22	
Chlorkalium	132	
Chlorkalk	152	
Chlorige Säure	46	
Chlornatrium	138	
Chlorsäure	46	
Chlorstickstoff	75	
Chlorwasserstoff	18	
Chrom	206	
Chromalaun	209	
Chromate	207	
Chrom Eisenstein	207	
Chromgelb	236	
Chromoxyde	206	
Chromroth	236	
Chromsalze	208	
Chromsäure	207	
Cölestin	160	
Colcothar	198	
Columbit	229	
Crookesit	236	

D.

Daniell'scher Hahn	Seite	36
Davy's Sicherheitslampe	114	
Destillation trockene	105	
Diamant	95	

	Seite
Diamantbord	96
Didym	180
Dissociation	147
Dolomit	169
Dornstein	139
Drummond's Licht	36

E.

Elemente	2 und 7
Eis	37
Eisen	185
Eisencarbonat	201
Eisen chemisch-reines	186
Eisenchlorid	199
Eisenchlorür	199
Eisenerze	186
Eisenglanz	197
Eisenhydroxyd	198
Eisenhydroxydul	197
Eisenoxyd	197
Eisenoxydul	197
Eisenoxyduloxyd	198
Eisensalmiak	200
Eisensulfat	200
Eisensulfid	198
Eisenvitriol	200
Engelroth	198
Erbium	180
Eschel	212
Eudiometrie	70

F.

Fahlerze	237, 247
Fayence	179
Feinsilber	249
Feldspath	174
Ferridchlorid	199
Ferridnitrat	201
Ferridphosphat	201
Ferridsulfat	201
Ferrocarbonat	201
Ferrochlorid	199
Ferromangan	202
Ferronitrat	201
Ferrophosphat	201
Ferrosulfat	200
Flamme	113
Fliegenstein	219
Fluor	27
Fluorwasserstoff	27
Flussspath	153
Formeln	7, 50
Frischblei	231
Frischherd	191

	Seite
Frischstahl	193
Fumarolen	93

G.

Gadolinit	180
Gallium	180
Galmei	181
Gase, Messen der	11
Gaskohlen	97
Gasometer	32
Gelbbleierz	230
Gerbstahl	195
Giftmehl	221
Glas	156
Glaubersalz	141
Glockenspeise	239
Goethit	198
Gold	253
Goldgruppe	253
Goldlegirungen	254
Goldsalz	255
Goldschwefel	227
Goldpurpur	255
Goldverbindungen	255
Gradirhäuser	139
Grauspiesglanzerz	226
Grenockit	184
Grubengas	98
Gusseisen	190
Gussstahl	195
Gyps	153

H.

Härte	39, 155
Halogene	15
Haloidsalze	28
Haselgebirge	139
Hauerit	205
Hausmannit	203
Heizung	110
Hochofen	187
Holzkohle	97
Hornsilber	251
Hüttenrauch	221
Hyacinth	218
Hypochlorite	45
Hyposulfite	64

I.

Indium	185
Iridium	258
Isomorphie	174

J.

Javelle'sche Lauge	132
Jod	26

	Seite
Jodkalium	132
Jodstickstoff	76
Jodwasserstoff	27

K.

Kalilauge	130
Kalium	129
Kaliumaluminiumsulfat	172
Kaliumbromid	132
Kaliumcarbonat	135
Kaliumchlorat	132
Kaliumchlorid	132
Kaliumchromalaun	209
Kaliumchromat	207
Kaliumgruppe	129
Kaliumhydroxyd	130
Kaliumhypochlorit	132
Kaliumjodid	132
Kaliummanganat	203
Kaliummetaantimonat	226
Kaliumnitrat	133
Kaliumoxyd	130
Kaliumpyroantimonat	226
Kaliumsilitat	136
Kaliumsulfat	133
Kaliumsulfid	131
Kaliwasserglas	136
Kalk	150
Kalkmilch	150
Kalkspath	155
Kalkstein	155
Kalkwasser	150
Kanonenmetall	239
Kaolin	176
Kesselstein	39, 155
Kermes	226
Kieselfluorwasserstoff	115
Kieselerde	116
Kieselsäure	117
Kieselsäureanhydrid	116
Knallgas	36
Knallgold	255
Knallsilber	251
Knochenerde	154
Kobalt	210
Kobalterze	210
Kobaltoxyde	211
Kobaltsalze	211
Kochsalz	138
Königswasser	79
Kohlenoxyd	105
Kohlensäure	100
Kohlenstoff	95
Kohlenwasserstoff	98, 99
Korund	171

	Seite
Kreide	155
Kryolit	172
Kupfer	236
Kupfererze	237
Kupferglanz	240
Kupferindig	240
Kupferkies	237
Kupferlasur	242
Kupferlegirungen	238
Kupferoxyde	239
Kupfersalze	240
Kupferschwärze	240
Kupfersulfide	240
Kupfervitriol	241

L.

Labaraque'sche Lauge	141
Lanthan	180
Laugenessenz	130
Legirungen	129
Letternmetall	232
Lepidolit	145
Leuchtgas	107
Lithium	145
Löthrohr	112
Luftmörtel	151
Lustgas	81

M.

Magnesia	167
Magnesit	169
Magnesium	167
Magnesiumchlorid	168
Magnesiumgruppe	167
Magnesiumhydroxyd	167
Magnesiumoxyd	167
Magnesiumphosphat	168
Magnesiumsilitat	169
Magnesiumsulfat	168
Magneteisenstein	198
Magnetkies	199
Malachit	243
Mangan	202
Manganalaun	205
Manganate	210
Manganglanz	205
Manganit	203
Manganschaum	203
Mangansäure	203
Mangansalze	205
Mangansulfid	205
Manganoxyde	202
Markasit	198
Marsh'scher Apparat	220
Massanalyse	164

	Seite
Massicot	232
Mauersalpeter	154
Meersalz	140
Mennig	233
Messing	238
Metalle	127
Metalle, Uebersicht	258
Metalloide	9
Mineralgrün	242
Mineralwasser	39
Molekül	5
Molekulargewichtsbestimmung	122
Molybdän	230
Molybdänglanz	230
Musivgold	217

N.

Natrium	137
Natriumammoniumphosphat	148
Natriumbicarbonat	143
Natriumborat	142
Natriumcarbonat	143
Natriumchlorid	138
Natriumhydroxyd	138
Natriumhypochlorit	141
Natriumhyposulfit	141
Natriumnitrat	142
Natriumoxyd	138
Natriumphosphat	142
Natriumsilicat	143
Natriumstannat	216
Natriumsulfat	141
Natronlauge	138
Natronwasserglas	143
Neusilber	239
Nickel	212
Nickelerze	212
Nickeloxyde	213
Nickelsalze	213
Nickelspeise	212
Niob	229
Nitrate	79
Nitrite	81
Nitrogenium	68

O.

Osmium	258
Oxyde	35
Oxybasen	44
Oxygenium	30
Oxysalze	44
Oxysäuren	43
Ozon	33
Ozonometer	34

P.

Packfong	239
Palladium	257
Phosphate	91
Phosphor	83
Phosphorbromid	88
Phosphorchlorid	88
Phosphorjodid	88
Phosphorsäure	90
Phosphorsäureanhydrid	89
Phosphorsäuren	89
Phosphorsalz	148
Phosphorwasserstoff	87
Photographie	252
Pinksalz	217
Platin	256
Platinmetalle	258
Platinmohr	257
Platinsalmiak	257
Platinverbindungen	257
Portlandcement	152
Porzellan	178
Pottasche	135
Process, chemischer	3
Puddelofen	191
Puzzuolane	152
Pyrit	198
Pyrolusit	203

Q.

Quarz	116
Quecksilber	242
Quecksilberoxyde	244
Quecksilbersalze	245
Quecksilbersulfide	244
Quellen	39

R.

Radicale	49
Rattengift	221
Realgar	222
Reste	50
Rhodium	258
Rösten	127
Roheisen	187
Rohstahl	193
Rose's Metall	228
Rubidium	146
Rubinschwefel	223
Rathenium	258
Rutil	218

S.

Salinen	139
Salmiak	147

	Seite
Salpeter	133
Salpetersäure	76
Salpetrige Säure	80
Salzgärten	140
Salzsäure	18
Sauerstoff	30
Sauerstoff, activer	33
Scheelbleierz	230
Scheelit	230
Scheele'sches Grün	242
Scherbenkobalt	219
Schiesspulver	134
Schlippe'sches Salz	227
Schmiedeeisen	190
Schrottmetail	232
Schwefel	52
Schwefelammonium	146
Schwefeldioxyd	57
Schwefeleisen	193
Schwefelkies	198
Schwefelkohlenstoff	104
Schwefelleber	132
Schwefelsäure	60
Schwefeltrioxyd	59
Schwefelwasserstoff	54
Schweflige Säure	58
Schwerspath	161
Selen	66
Senarmontit	224
Silber	247
Silberblick	247
Silbererze	247
Silbergruppe	236
Silberlegirungen	249
Silberoxyde	251
Silberproben	250
Silbersalze	251
Silbersulfid	251
Silicate	117
Silicium	115
Siliciumdioxyd	116
Smalte	212
Schnelloth	232
Soda	143
Spatheisenstein	201
Spectralanalyse	162
Stabeisen	190
Stahl	192
Stahlbronze	239
Stanniol	215
Steingut	179
Steinzeug	179
Stickstoff	68
Stickstoffoxyd	81
Stickstoffoxydul	81

	Seite
Stickstoffperoxyd	80
Stöchiometrie	4
Strontianit	160
Strontium	159
Strontiumcarbonat	160
Strontiumchlorid	159
Strontiumhydroxyd	159
Strontiumnitrat	160
Strontiumoxyd	159
Strontiumsulfat	160
Sumpfgas	98
Sudhäuser	139
Sylvin	132
Synthese	3

T.

Tantal	229
Tantalit	229
Tellur	66
Thallium	236
Thenard's Blau	212
Thon	175
Thonerde	171
Thonwaren	177
Thorium	218
Titan	218
Titaneisen	218
Titrimethode	164
Tomback	239
Trass	152
Treibherd	247
Trinkwasser	38
Typen	120
Typus Ammoniak	75
" Schwefelwasserstoff	56
" Sumpfgas	99
" Wasser	43
" Wasserstoff	29

U.

Ueberchlorsäure	47
Uebermangansäure	205
Ultramarin	180
Unterchlorige Säure	45
Unterschweflige Säure	64
Uran	209
Uranpecherz	209

V.

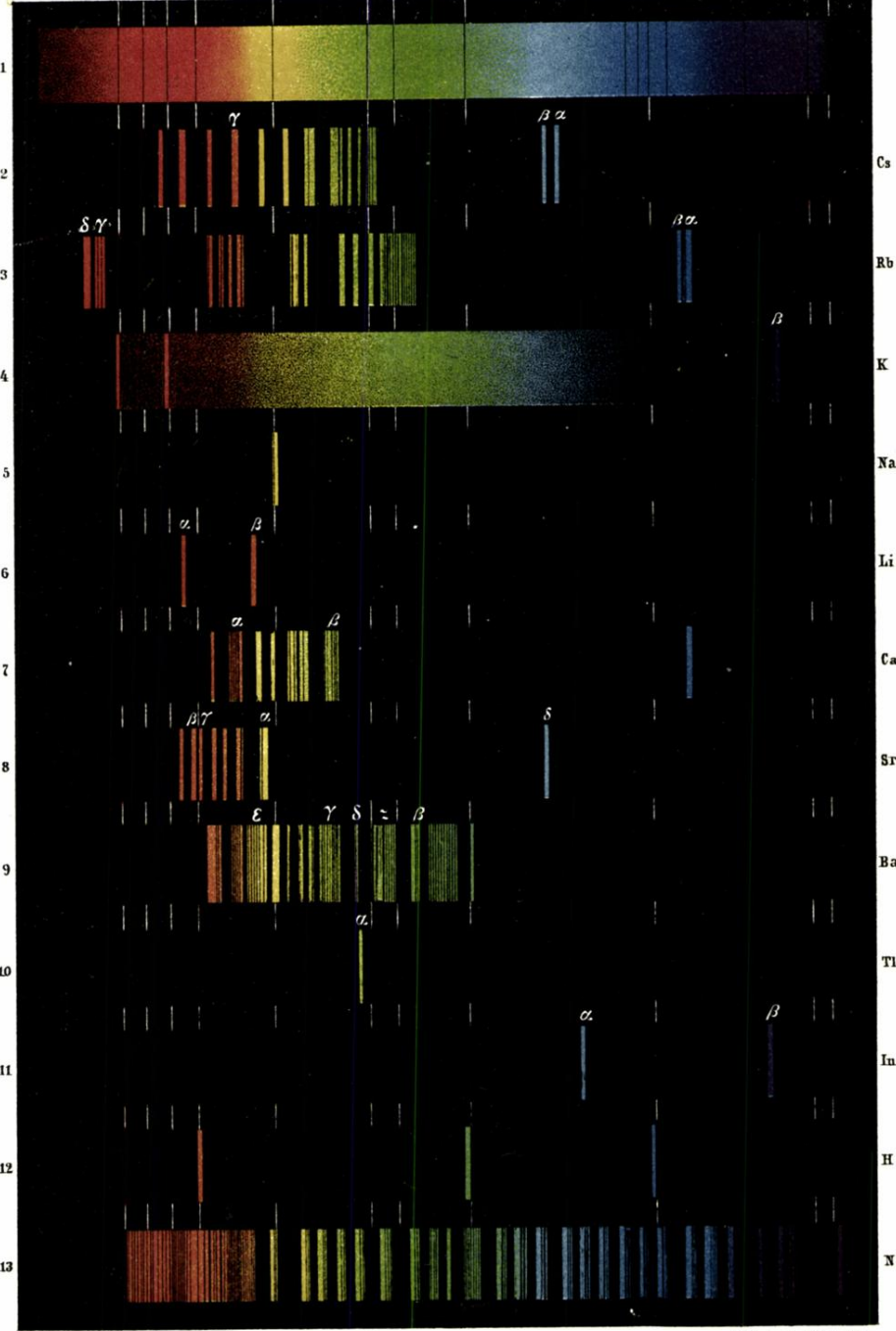
Vanadin	229
Vanadinbleierz	229
Verbindung, chemische	2
Verbrennungsprocess	109
Vergoldung	255

	Seite	Z.	Seite
Versilberung	250		
Verwandschaft	3		
Verwitterungsprocess	175	Zaffer	211
Verzinnen	215	Zersetzung, chemische	1
		Ziegel	179
W.		Zink	181
Wad	203	Zinkblende	181
Waschgold	253	Zinkblumen	182
Wasser	37	Zinkcarbonat	183
Wassermörtel	151	Zinkchlorid	183
Wasserstoff	9	Zinkglas	181
Wasserstoffsuperoxyd	41	Zinkhydroxyd	182
Weissspiesglanzerz	224	Zinkoxyd	182
Werthigkeit	44	Zinkspath	181
Wismuth	227	Zinksulfat	183
Wismuthoxyde	228	Zinksulfid	183
Wismuthsalze	228	Zinkweiss	182
Witherit	161	Zinn	214
Wolfram	230	Zinngruppe	214
Wolframerz	230	Zinnober	244
Wolframgruppe	230	Zinnoxyde	216
Wood's Metall	228	Zinnsalze	217
		Zinnsäure	216
Y.		Zinnstein	214
Yttrium	180	Zinnsulfide	217
		Zircon	218
		Zirconium	218

Berichtigungen.

Seite	63, Zeile	5 von oben	statt:	$\text{Fe}_2\text{S}_2\text{O}_4$	lies:	$\text{Fe}_3\text{S}_2\text{O}_6$.
"	84,	14	" unten	"	"	$3\text{Ca}(\text{P O}_3)_2 +$
"	87,	13 u. 16	v. u.	"	"	Calciumphosphid.
"	88,	6	von unten	"	"	$\text{H}_2\text{O} +$
"	91,	1	" oben	"	"	Phosphate oder.
"	92,	14	" "	"	"	Phosphortrioxyd
"	96,	11	" "	"	"	Diamantbrod.
"	104,	6	" unten	"	"	Gichtgasen.
"	131,	12	" "	"	"	H_2S .
"	131,	1	" unten	"	"	$2\text{K}_2\text{S}_5$.
"	155,	21	" oben	"	"	Calciumbicarbonat.
"	169,	16	" "	"	"	$4\text{Na}_2\text{CO}_3$.
"	204,	7	" "	"	"	2K Mn O_4 .

A a B C D E b F G H H



Lith. Anst. v. F. Köke Wien.

Verlag von Alfred Holder, k.k. Hof und Universitäts-Buchhändler in Wien.

