

so stark gelockert, dass die Bindung ungleichartiger Atome, unter Bildung von H_2O erfolgen kann.

Als Vorbedingung chemischer Processe erscheint somit einerseits möglichst innige Berührung der Moleculé, andererseits aber auch eine Lockerung der in diesen Moleculén verbundenen Atome.

Allein auch die beständigsten Verbindungen, wie das Wasser, existiren nicht bis zu beliebig hohen Temperaturen, sondern zerfallen schliesslich wieder in ihre Componenten; das Wasser beginnt hiermit oberhalb 2000° , wie dies bereits oben (s. Flammentemperatur S. 111) erörtert wurde. So tritt sehr häufig für bestimmte Temperaturen und Drucke ein Gleichgewichtszustand zwischen der Bildung einer Substanz und dem Rückzerfall derselben in ihre Componenten ein; wie für Gemische von Gasen ist dies auch der Fall bei Flüssigkeiten und bei Lösungen fester Körper. Die Reaction kann dann aber dadurch eine vollständige werden, dass das Product (als Niederschlag, oder durch Entweichen in Dampfform) dem Reaktionsgemisch entzogen wird.

Die oben als exothermische bezeichneten (aus ihren Componenten unter Wärmeaustritt entstandenen) Verbindungen erfordern eine (der Wärmeentwicklung bei ihrer Bildung entgegengesetzte) äussere Energiezufuhr (Erwärmung etc.) um wieder, ganz entsprechend dem Betrage dieser Energiezufuhr, zu zerfallen oder mit anderen Verbindungen zu reagiren. Bei den endothermischen Verbindungen, in denen die Componenten unter gleichzeitiger Energieaufnahme zusammengetreten sind, erfolgt die Zersetzung oft spontan, oder durch einen geringen mechanischen Reiz, und vollzieht sich dann oft mit explosionsartiger Heftigkeit; so verpufft das chlorsaure Kali beim Zusammenreiben mit Schwefel sehr lebhaft; Chlorstickstoff zersetzt sich oft schon bei blosser Berührung unter Explosion. Bei den meisten chemischen Umsetzungen macht sich derart das Bestreben geltend, ein gegebenes System in ein anderes überzuführen, das unter den herrschenden Bedingungen das beständige ist. Diese Umwandlung vollzieht sich daher meist so, dass bei derselben eine grössere Wärmemenge entbunden wird, wie bei anderen Umwandlungen, zu denen das anfänglich gegebene System die erforderlichen Componenten zu liefern im Stande wäre, bei deren Eintritt aber eine kleinere Wärmemenge in Freiheit gesetzt werden würde.

Natürliches oder periodisches System der chemischen Elemente.

Während einer der letztverflossenen Entwicklungsperioden der theoretischen Chemie hat man versucht, allen Elementaratomen neben dem Atomgewicht noch eine zweite unveränderliche Grundeigenschaft beizulegen, die man mit dem Namen der „Werthigkeit“ oder „Valenz“ der einzelnen Atome bezeichnete. Seitdem Dalton das Gesetz der multiplen Proportionen (S. 82) aufgestellt hatte, wusste man, dass sich oft zwei Elemente in mehreren Verhältnissen, bisweilen sogar in sehr vielen mit einander verbinden können. Immerhin ist die Zahl der-

artiger Combinationen eine eingeschränkte, da sich durchaus nicht jede beliebige Anzahl von Atomen des einen Elements mit denen des anderen zu einer beständigen Verbindung vereinigen lässt. Man hat beispielsweise die Kohlenwasserstoffe C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 (S. 104); dagegen sind C_2H , C_2H_3 , C_2H_5 , C_2H_7 im freien Zustande nicht bekannt und scheinen nach allem, was man weiss, überhaupt nicht für sich isolirbar zu sein. Die Werthigkeitslehre oder Valenztheorie stellte es sich zur Aufgabe, „derartige Einschränkungen des Dalton'schen Gesetzes zu erklären“; bei Aufstellung der Grundhypothesen ging sie namentlich von der Betrachtung der leicht flüssigen Wasserstoffverbindungen aus, und wo diese fehlten (Metalle), setzte man an deren Stelle die Chloride. Auf dem Forschungsgebiete der organischen Chemie ausgebildet, und um diesen Zweig des Wissens durch eine Fülle von Anregungen hochverdient, ist die Werthigkeitslehre dort auch jetzt noch völlig unentbehrlich und bildet die wichtigste Grundlage der Systematik für die Kohlenstoffverbindungen; dort ist also auch die naturgemässe Stelle für eingehenderes Studium dieser bedeutungsvollen Hypothese.

Dasselbe lässt sich indessen nicht wohl sagen von dem Einfluss der Valenztheorie auf den Entwicklungsgang der anorganischen Chemie: obgleich es an Bemühungen nicht gefehlt hat, die auf dem Specialgebiete der Kohlenstoffchemie praktisch bewährten Sätze auf die allgemeine Chemie zu übertragen, ist man doch nicht über den Versuch zur wirklichen Ausführung gelangt. Wenn es demnach der constanten Werthigkeitslehre versagt blieb, einer Systematik der sämtlichen Elemente als Grundlage zu dienen, so hat sie doch durch die Kritik unrichtiger Atomgewichte u. a. mit dazu beigetragen, dass dieses Ziel auf Grund der am wenigsten veränderlichen Eigenschaft der Atome, nämlich des Atomgewichts, durch das periodische System erreicht werden konnte.

In aller Kürze seien nachstehend zunächst einige Hauptpunkte der Valenzlehre angegeben, wie sie durch die Bestrebungen mehrerer Theoretiker aus der neueren Typentheorie Gerhardt's abgeleitet wurde.

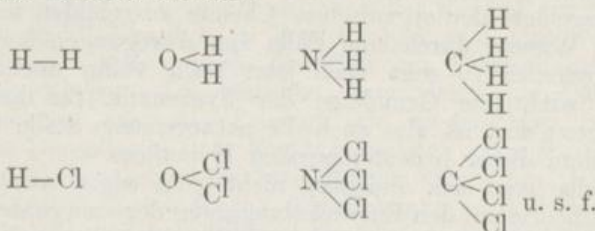
Die leicht flüchtigen Wasserstoffverbindungen einzelner Atome der bereits behandelten vier Elemente, den Wasserstoff selbst inbegriffen, bilden eine aufsteigende Reihe.

I	II	III	IV
H.H	O.H ₂	N.H ₃	C.H ₄
An jedes dieser Elemente schliessen sich andere ähnliche an:			
Fl.H			
Cl.H	S.H ₂	P.H ₃	Si.H ₄
Br.H	Se.H ₂	As.H ₃	Ge.Cl ₄
J.H	Te.H ₂	Sb.H ₃	Sn.Cl ₄

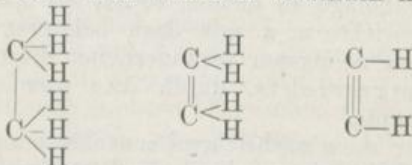
Mit Rücksicht auf die Fähigkeit eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen zu binden, nennt man die Elementaratome der ersten Gruppe einwerthig (oder monovalent), diejenigen der folgenden Gruppen zwei-, drei- und vierwerthig. Man kann dieses auch so ausdrücken, dass man sagt: die Atome der ersten Gruppe besitzen eine „Affinitäts-einheit“ oder „Valenz“, die Atome der zweiten Gruppe haben zwei Valenzen, u. s. f. Die Bindung gleichartiger, wie auch verschiedener

Atome erfolgt vermittelt dieser Valenzen, so dass z. B. die Leistungsfähigkeit des Sauerstoffatoms in dieser Richtung zweimal so gross ist, als diejenige des Chloratoms, während der Kohlenstoff die vierfache Wasserstoffmenge binden kann, wie das Chlor.

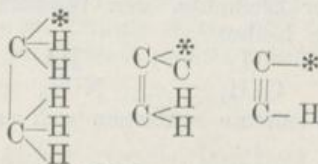
Man hat in der Ausnutzung dieser sehr einfachen Principien ein Mittel, an Stelle der empirischen Molecularformeln rationellere Formeln, die sogenannten „Constitutionsformeln“ zu setzen, aus denen namentlich für complicirtere Substanzen genetische Beziehungen und das Gesamtverhalten ungleich deutlicher sich ergeben, wie aus der einfachsten molecularen Formulirung. Dabei drückt man die Bindung der Atome gewöhnlich durch Bindestriche aus:



Aus der „Vierwerthigkeit“ des Kohlenstoffs und „Einwerthigkeit“ des Wasserstoffs erklärt sich nun sehr gut die Existenz der überaus zahlreichen Kohlenwasserstoffe, wenn man die weitere Hypothese aufstellt, dass die Kohlenstoffatome sich untereinander nicht nur mit einer, sondern auch mit zwei oder drei Valenzen verbinden können, z. B.



Die Theorie soll jedoch nicht nur das Vorhandene und das Mögliche erklären, sondern auch das nicht Mögliche voraussagen; ein Blick auf die Formeln:



zeigt, dass die vierwerthigen Kohlenstoffatome in den erfahrungsgemäss für sich nicht existenzfähigen Atomcomplexen C_2H , C_2H_3 , C_2H_5 nicht vollständig „gesättigt“ sind (was durch die Bindungsstriche —* angedeutet ist); wo derartige Atomgruppen bei chemischen Reactionen nun aber doch in Freiheit gesetzt werden würden — wie z. B. wenn man durch Natrium aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ das J-atom wegnimmt, die Gruppe C_2H_5 sich isoliren lassen sollte — da binden sich sofort zwei solche Gruppen mit den disponibeln Valenzen an einander, und man erhält die Verdoppelung C_4H_{10} , den „gesättigten“ Kohlenwasserstoff Butan, dessen Existenz mit der Werthigkeitslehre in Einklang steht.

Freilich erweist sich die Valenztheorie als nicht mehr anwendbar, sobald man das allerdings weite Gebiet der Wasserstoffverbindungen und ihrer Derivate an irgend einer Stelle auch nur mit einem Schritte verlässt. Es gilt das schon für die einfachsten Oxyde des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd CO und Kohlendioxyd CO_2 ; die Annahmen von der constanten Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms und der Zweiwerthigkeit des Sauerstoffs sind mit der Existenz des Molecüls $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ nicht in Einklang zu bringen, während das Kohlendioxyd der Regel wieder gehorcht. Eine noch grössere Schwierigkeit bereitet u. a. die Erklärung der fünf Oxyde des Stickstoffs, des für die Geschichte des Gesetzes der multiplen Proportionen doch classischen Falls: hier trifft man auf das Stickoxyd $\text{N}=\text{O}$, und das Stickstoffperoxyd, das bei nur geringer Temperaturerhöhung aus Molecülen: $\text{O}=\text{N}-\text{O}=\text{N}=\text{O}$ besteht. Die zur Erklärung der Constitution derartiger Substanzen beigezogene Hilfhypothese von der Existenz ungesättigter Verbindungen ist weiter nichts, als eine Verneinung des Grundprinzips der constanten Werthigkeitslehre, welche die Schwierigkeit zwar anerkannte, aber nicht beseitigte und daher kaum mehr befürwortet wird.

Noch häufiger, wie auf „ungesättigte Verbindungen“ stiess man auf „übersättigte“, d. h. solche, in denen mit einem mehrwerthigen Atom mehr einwerthige Atome zu einem stabilen Molecularcomplex vereinigt sind, als dieses nach den Regeln der Valenztheorie verständlich erscheint. Lange Zeit discutirte Fälle der Art sind der Salmiak, NH_4Cl , und das Phosphorpentachlorid, PCl_5 ; im einen Falle erscheint das Stickstoffatom, im andern der Phosphor nicht mehr dreierwerthig, sondern fünfwerthig. Fast schien es jedoch, als könnte man hier die Schwierigkeit umgehen, indem man neben den „atomistischen Verbindungen“ im engeren Sinne der Valenztheorie noch „Molecularverbindungen“ annahm; diese, die Bedeutung der Valenzlehre freilich auch schon einschränkende Hilfhypothese schien nicht nur berechtigt, sondern auch geboten im Hinblick auf die Beobachtung, dass Salmiak und Phosphorpentachlorid sich beim Verdampfen dissociiren: für ersteren hat man: $\text{NH}_4\text{Cl} = \text{NH}_3 + \text{HCl}$, und für letzteres: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$. Man betrachtete demgemäss den Salmiak als eine moleculare Anlagerung von NH_3 an HCl : $\boxed{\text{NH}_3} \boxed{\text{HCl}}$, und das Phosphorpentachlorid als eine ebensolche lockere Verbindung von PCl_3 mit Cl_2 : $\boxed{\text{PCl}_3} \boxed{\text{Cl}_2}$; die „Unfähigkeit, dampfförmige Molecüle zu bilden“, wurde als wesentliche Eigenschaft solcher „Molecularverbindungen“ hingestellt. Man übersah dabei zunächst, dass zahlreiche „unzweifelhaft atomistische“ Verbindungen sich gleichfalls „dissociiren“. Sodann dauerte es nicht lange, bis der exacte Nachweis geführt wurde, dass von den beiden genannten Körpern wenigstens das flüchtigere Pentachlorid, PCl_5 , unter günstigen Bedingungen ohne merkliche Dissociation in den Gaszustand übergeht. Im Phosphorpentafluorid, PF_5 , entdeckte man ferner eine bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige Substanz, die durch ihre Existenz der zur Stützung der constanten Werthigkeitslehre aufgestellten Hilfhypothese von den „Molecularverbindungen“ direct widersprach. Durfte man das Jodtrichlorid, JCl_3 , wegen seines leichten

Zerfalls in Monochlorid, JCl , und Chlor, Cl_2 , auch als „Molecularverbindung“ gelten lassen, so war dies doch bei dem unzersetzt flüchtigen Jodpentafluorid, JF_5 , nicht wohl möglich. Da die Ausnahmen zuletzt fast ebenso häufig wurden als die regelrechten Fälle, konnte man diese begreiflicher Weise nicht mehr auf ein „Fundamentalgesetz“ zurückführen.

Um aber doch die zahlreichen und augenfälligen Analogien in der Zusammensetzung chemischer Verbindungen, welche bei den vergeblichen Versuchen einer allgemeinen Durchführung der constanten Valenzhypothese noch mehr zu Tage getreten waren als vorher, zusammenzufassen, und um auf eine unleugbar bequeme und nutzenbringende Formelsprache nicht verzichten zu müssen, nahm man seine Zuflucht zu der Annahme eines „Wechsels der Valenz“: der Stickstoff oder Phosphor könne je nach Umständen drei- oder fünfwerthig sein, der Schwefel zwei-, oder vier- oder sechswerthig u. s. w.; aber das „Warum“ wusste man nicht anzugeben, ein Anhalt zur sachgemässen Begrenzung des „Wechsels“ konnte vorerst nicht gefunden werden, und derselbe war daher nur eine einfache Negirung der constanten Valenzlehre.

Man sah sich damit für eine grosse Zahl der theoretisch wie praktisch bedeutenden Fälle wieder nahezu auf den rein empirischen Standpunkt des Dalton'schen Satzes von den multiplen Proportionen zurückgedrängt und verzweifelte mit Recht an der Möglichkeit, auf den Valenzbegriff allein eine wirklich umfassende Systematik auch für andere Elemente als den Kohlenstoff begründen zu können. An eine Prognose neuer Thatsachen innerhalb der anorganischen Chemie wurde daher kaum mehr gedacht.

Es darf als ein besonders günstiger Umstand für die stetige Entwicklung der Chemie bezeichnet werden, dass, fast noch bevor man diese theilweise negativen Ergebnisse als solche klar erkannt hatte, dasjenige, was die Valenzlehre vergeblich angestrebt hatte — ein natürliches chemisches System — sich in unverhofft einfacher und ungezwungener Form wie schon erwähnt auf die am besten und sichersten bekannte Fundamentealeigenschaft der Elemente, auf das Atomgewicht, begründen liess.

Fasst man die auf Wasserstoff als Einheit (S. 9) bezogenen Atomgewichte näher in's Auge, dann sieht man, dass viele derselben nahezu ganze Zahlen sind. Zu einer Zeit, wo die Genauigkeit dieser Bestimmungen noch keine sehr grosse war, suchte Prout (1815) die Ansicht zu vertheidigen, dass der Wasserstoff als Urmaterie zu betrachten sei, und durch seine Condensation alle übrigen Elemente gebildet würden. Auf Grund sehr sorgfältiger Arbeiten von Berzelius, Marignac, Stas und anderen Forschern muss man jedoch annehmen, dass allerdings für manche Elemente eine merkwürdig einfache Beziehung auf das Atomgewicht des Wasserstoffs zutrifft, das aber die Atomgewichte anderer Elemente von ganzen Zahlen mehr oder weniger abweichen.

Während so die Prout'sche Vermuthung als eine unsichere und nicht weiter verwertbare Hypothese erscheinen musste, wurden andererseits Zahlenbeziehungen von grossem Interesse zwischen den Atomgewichten solcher Grundstoffe beobachtet, die in chemischer Hinsicht Aehnlichkeit besitzen. Dabei kann man $\text{O} = 16.00$ setzen.

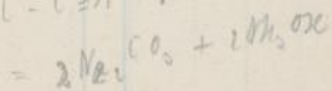
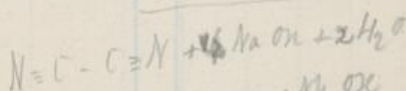
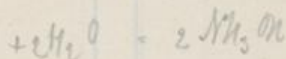
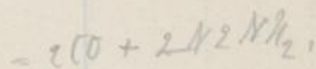
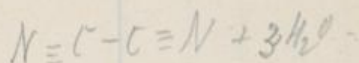
500 gr.
100 2.4 gr.
100 = 12 2.4

100 : 12 = 20 - 4

240
100

100 5 - 500
200

20 gr. 12° alcohol
30 cm
50 gr. 5° d'alcohol
+

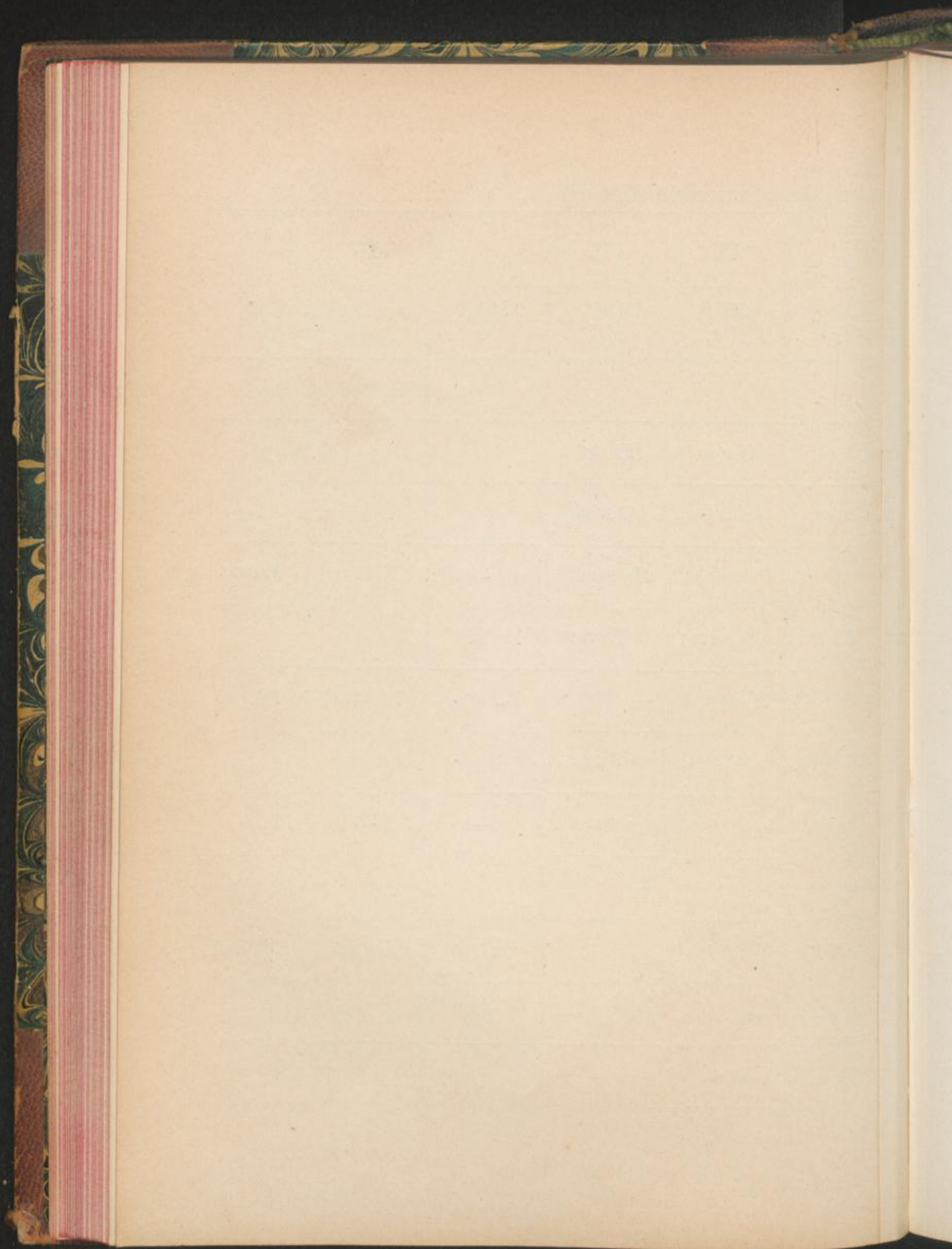


Natürliches oder periodisches System

Gruppen:	I.	II.	III.	IV.	
Höchste salzbildende Oxyde: Wasserstoffverbindungen:	M_2O	MO	M_2O_3	MO_2 MH_4	M I
Periode 0. Reihe 0.	H 1.008				
Periode 1. Reihe 1.	Li 7.03	Be 9.05	B 10.94	C 12.00	N
Periode 2. Reihe 2.	Na 23.05	Mg 24.36	Al 27.11	Si 28.38	P
Periode 3. Reihe 3.	K 39.1	Ca 40.00	Sc 44	Ti 48.1	V 5
Reihe 4.	Cu 63.6	Zn 65.41	Ga 70.1	Ge 72.5	
Periode 4. Reihe 5.	Rb 85.4	Sr 87.62	Y 88.9	Zr 90.6	Nb
Reihe 6.	Ag 107.93	Cd 112.0	In 114.0	Sn 119.1	
Periode 5. Reihe 7.	Cs 133.0	Ba 137.43	La 138.3	Ce 140.3	(Di
Reihe 8.	—	—	—	—	Er
Reihe 9.	—	—	Yb 173	—	Ta
Reihe 10.	Au 197.2	Hg 200.3	Tl 204.2	Pb 206.91	
Periode 6. Reihe 11.	—	—	—	Th 232.5	—

nes System der chemischen Elemente.

	V.	VI.	VII.	VIII.		
	$M_2 O_5$ MH_3	MO_3 MH_2	$M_2 O_7$ MH	MO_4		
0	N 14.04	O 16.00	Fl 19.1			
8	P 31.03	S 32.05	Cl 35.45			
	V 51.2	Cr 52.14	Mn 54.94	Fe 56.02	Ni 58.9	Co 59.6
72.5	As 75.1	Se 79.1	Br 79.96			
	Nb 93.9	Mo 96.03	—	Ru 101.7	Rh 103.0	Pd 106.3
19.1	Sb 119.9	Te 125.3	J 126.85			
	(Di 142?)	—	(Sa 150?)	—	—	—
	Er 166	—	—			
	Ta 182.5	W 184.1	—	Os 190.8	Ir 193.0	Pt 194.8
6.91	Bi 208.9	—	—			
	—	U 239.4	—			



Durchgehends zeigt sich eine Differenz von etwa 16 Einheiten für die relativen Gewichte von Atomen mit ähnlichem chemischen Verhalten:

Fluor 19	Sauerstoff 16	Stickstoff 14	Kohlenstoff 12	Bor 11	Beryllium 9	Lithium 7
Chlor 35.4	Schwefel 32	Phosphor 31	Silicium 28	Aluminium 27	Magnesium 24	Natrium 23

In mehreren Gruppen verwandter Elemente, die Döbereiner 1829 als „Triaden“ bezeichnete, tritt annähernd der dreifache Betrag der Differenzzahl 16 zu Tage, wenn man die Atomgewichte vergleicht:

Atg.	Diff.	Atg.	Diff.	Atg.	Diff.
Chlor 35·45		Schwefel 32		Phosphor 31	
> 44·51		> 47		> 44	
Brom 79·96		Selen 79		Arsen 75	
> 46·90		> 46		> 45	
Jod 126·86		Tellur 125		Antimon 120	
				u. s. w.	

Sobald man in sicherer Weise gelernt hatte, Atom- und Äquivalentgewichte zu unterscheiden und die Atomgewichte in einheitlicher Weise unter Ausnutzung der physikalischen Hilfsmethoden (S. 90) festgestellt worden waren, konnte der enge Zusammenhang zwischen Atomgewicht und Eigenschaften der Elemente nicht lange übersehen werden. Das von Dulong und Petit entdeckte Gesetz zeigte bereits, dass die Wärmecapazität der Elemente in starrem Zustande eine Function des Atomgewichts ist. Viele andere Eigenschaften der Elemente, soweit man die Sache überhaupt verfolgt hat, stehen gleichfalls in engster Beziehung zum Atomgewicht, sie sind periodische Functionen desselben. Man nimmt diese Regelmässigkeiten sofort wahr, wenn man die Elemente nach aufsteigendem Atomgewicht ordnet, wie es seit etwa 1862 (durch Chancourtois und unabhängig davon 1864 durch Newlands, deren interessante Speculationen jedoch jahrelang nahezu unbeachtet blieben) in ganz bestimmter Weise aber seit 1869 durch Mendelejeff, L. Meyer und viele Andere geschah.

Periodisches System der chemischen Elemente.

[illegible]

Es zeigen sich in der vorstehenden Tabelle siebengliedrige Reihen von Elementen, deren correspondirende Glieder die grösste Aehnlichkeit mit einander aufweisen. Der Wasserstoff bildet dabei eine Reihe für sich, indem es keine anderen Elemente mit annähernd gleichem Atomgewicht gibt; nichtsdestoweniger fügt sich derselbe dem natürlichen System in einfacher Weise an, wenn man ihn an die Spitze stellt.

In dieser Art geschrieben, besteht das System aus Horizontalreihen oder Perioden von wachsender Grösse, deren jede für sich als abgeschlossenes Ganzes erscheint; an den isolirt dastehenden Wasserstoff schliessen sich zwei aus je 7 Gliedern bestehende Perioden an, und hierauf folgen zwei weitere mit je 17 Elementen. Die Periode 6 ist nur sehr unvollständig bekannt, scheint aber aus obigen drei Reihen zu bestehen; von der Periode 7 kennt man bis jetzt überhaupt nur zwei Elemente, das Thorium und Uran. Die einzelnen Perioden beginnen mit einem elektropositiven Alkalimetall, an das sich ein alkalisches Erdmetall anreihet; rechts befinden sich die elektronegativen Halogenatome und die elektronegativen Atome der Sauerstoff-Schwefelgruppe. Thatsächlich zeigen alle siebengliedrigen Abschnitte für sich eine gewisse Aehnlichkeit mit dem ersten Versuch eines alle Elemente umfassenden Systems der elektrochemischen Reihe der Elemente und ihrer, stärksten Oxyde, für welche Berzelius 1818 eine ungefähre Aufeinanderfolge vorschlug, deren Anfang- und Endglieder die elektropositivsten resp. elektropositivsten waren, während in der Mitte die indifferenten Uebergangsglieder ihren Platz fanden, über deren Stellung naturgemäss die grösste Unsicherheit herrschte:

— O, S, N, Cl, Fl, P, Se, As, Al, Y, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Na, K +

Angeregt durch die vorausgegangenen bedeutenden Entdeckungen Davy's (Isolirung der Alkalimetalle mittelst Elektrolyse der Alkalien) und dessen sich daran anknüpfende Speculationen, nahm Berzelius an, dass die Affinität der chemischen Grundstoffe zu einander auf der elektrischen Polarität ihrer Atome beruhe. Während viele Atome in Folge des Vorwiegens der Elektricität am einen der beiden Pole elektropositiv sind, erscheinen andere aus ganz entsprechendem Grunde elektronegat. Im Augenblick ihrer Verbindung lagern sich die Atome mit den entgegengesetzt elektrischen und sich deshalb anziehenden Polen an einander an. Indem sich die freien Elektricitäten neutralisiren, wird hierbei Wärme und Licht entwickelt. Für das Zustandekommen chemischer Reactionen ist die flüssige oder gasförmige Beschaffenheit mindestens einer der in Wechselwirkung tretenden Substanzen erforderlich, damit die Atome des einen Elements ihre Pole ungehindert gegen die entgegengesetzten Pole des andern Elements richten können. In der vorstehenden „Spannungsreihe“ sind die Elemente nun so aufgeführt, dass jedes einzelne derselben — oder dessen stärkstes Oxyd elektropositiver ist, als sämtliche vorhergehenden. Je grösser der Unterschied in der Stärke der Polarität zweier verschiedener Atome ist, um so grösser ist auch deren Vereinigungsbestreben. Dasselbe erweist sich indessen keineswegs als ein unter allen Bedingungen constantes, sondern ist von den Umständen, welche die an den Polen

aufgehäuften Elektricitätsmengen ändern, abhängig. Besonders durch Erhöhung der Temperatur erfährt es oft eine Steigerung (Sauerstoff und Schwefel), während bisweilen die umgekehrte Erscheinung eintritt; die einzelnen Glieder der Spannungsreihe nehmen demgemäss mit wechselnder Temperatur eine verschiedene Stellung zu einander ein. Aus diesen Annahmen folgt die weitere, „dass jeder zusammengesetzte Körper, welches auch die Anzahl seiner Bestandtheile sein mag, in zwei Theile getrennt werden kann, wovon der eine positiv, der andere negativ elektrisch ist.“ Die (wasserfreie) Schwefelsäure, SO_3 , besteht aus Schwefel und Sauerstoff, das (wasserfreie) Natron, Na_2O , aus Natrium und Sauerstoff; das schwefelsaure Natron, SO_4Na_2 , darf man sich jedoch nicht aus Schwefel, Sauerstoff und Natrium zusammengesetzt denken — vielmehr besteht dasselbe aus wasserfreier Schwefelsäure, SO_3 , und Natriumoxyd, Na_2O , als „näheren Bestandtheilen“ $\text{SO}_3\text{Na}_2\text{O}$.

Dergestalt nahm Berzelius in den chemischen Verbindungen dualistische Gliederung an. Obwohl sich sein System nicht nach allen Seiten als lebensfähig erwiesen hat, zeigte es sich doch für die anorganische Chemie sehr fördernd, indem es zahlreiche Analogien deutlich hervortreten liess. Aus ihrer führenden Stellung musste diese Theorie freilich zurückweichen, als sie nicht im Stande war, Deutung und Prognose für die auf dem Gebiete der Kohlenstoffchemie sich immer mehr anhäufenden Thatsachen, insbesondere die Substitutionserscheinungen zu liefern. Leitend für die Experimentalechemie wurde nach 1840 allmählich die Substitutions-, sowie die aus dieser abgeleitete constante Werthigkeitstheorie; was das dualistische System für die Kohlenstoffverbindungen nicht vermochte, gelang dieser mit Leichtigkeit.

Frei von Einseitigkeit erwies sich die letztere aber auch nicht (s. o.), und so ist das periodische System als eine naturgemässe Verschmelzung hervortretender Gesichtspunkte der beiden wichtigsten Specialtheorien des Jahrhunderts in hohem Grade bedeutsam. Diese Vereinigung älterer, verdienstvoller Anschauungsweisen ist jedoch keineswegs die einzige Leistung der neueren Systematik. Vor allem ergibt sich aus derselben die Einheit der Materie zu vollster Evidenz; indem die Ursachen des Systems sich aber noch in Dunkel hüllen, deutet sein Vorhandensein die Natur mancher wichtiger Probleme einstweilen nur von Ferne an, ist indessen schon dadurch die Ursache sachlicherer Behandlung verschiedener Tagesfragen geworden, die an und für sich gewiss nicht unwichtig, in ihrer Tragweite vorher doch überschätzt werden konnten.

Soweit man die physikalischen Eigenschaften der Elemente näher untersucht hat, steht deren Zusammenhang mit dem Atomgewicht ausser Zweifel; dieselben sind Functionen (d. h. abhängig von der Grösse) des Atomgewichts. Das oben erwähnte Gesetz von Dulong und Petit — abgesehen von den Unregelmässigkeiten, wie sie die Elemente zeigen, deren Atomgewicht kleiner ist als 40, deren specifisches Gewicht aber grösser ist als 1.5 (besonders Kohlenstoff, Silicium, Bor, Aluminium, Beryllium, Magnesium, Phosphor, Schwefel) — erscheint als einfache Function des Atomgewichts. In der überwiegenden Mehrzahl der Fälle hat man jedoch mit periodischen Functionen zu thun.

Vor allem ist das der Fall für die Dichtigkeit der Elemente (das specif. Gewicht, bezogen auf Wasser als Einheit) im starren Zustande, indem dieselbe mit wachsendem Atomgewicht periodisch zu- und abnimmt:

	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	(flüssig)										
Specifische Gewichte:	0.97	1.75	2.67	2.49	2.34	2.07	1.38											
	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	(flüssig)
	0.86	1.58	3.8		5.5	6.8	7.4	7.84	8.9	8.5	8.94	7.2	5.96	5.50	5.73	4.5	3.19	

Man übersieht diese Periodicität am deutlichsten, wenn man die relativen Räume oder Volume, welche von den Atomen der einzelnen Elemente erfüllt werden, zur Anschauung bringt. Die Werthe dieser relativen Räume, die Atomvolume, werden um so kleiner, je mehr Atome eines Elements sich in der Raumeinheit befinden, und man erhält sie daher bei der Division des Atomgewichts durch das specifische Gewicht: Lithium z. B. hat das Atomgewicht 7.03, das specifische Gewicht 0.59 und mithin das Atomvolum $\frac{7.03}{0.59} = 11.9$, Kohlenstoff hat das Atomgewicht 12, als Diamant das specifische Gewicht 3.6 und mithin das Atomvolum $\frac{12}{3.6} = 3.3$. Wie Lothar Meyer zuerst gezeigt hat, befinden sich die relativen Volume der Atome (im festen Zustande der Elemente) in periodischer Abhängigkeit vom Atomgewicht: in der Mitte der einzelnen Perioden sind sie stets am kleinsten, während sie nach den beiden Seiten derselben bedeutend zunehmen. Beistehend sind diejenigen Werthe der Atomvolume, welche sich aus den jetzt angenommenen Beträgen der Atomgewichte und der Dichtigkeiten ergeben, unter die einzelnen Atomsymbole eingetragen; jedenfalls sehr klein, aber noch ganz unsicher, ist das Atomvolum des Wasserstoffs im festen Zustande, welches in der Tabelle fehlt.

Periodisches Fallen und Steigen der Atomvolume.

	Li	Be	B	C	N	O	Fl											
	11.9	5.5	4.1	3.3	?	?	?											
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl											
	23.7	13.9	10.1	11.4	13.2	15.5	?											
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Co	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		
45.2	25.3	11.6	?	9.3	7.6	6.9	7.1	6.6	7.0	7.1	9.5	11.7	13.2	13.1	16.5	?		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	—	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J		
56.2	35	?	21.7	13.3	11.1		8.3	8.5	9.0	10.3	13.0	15.4	16.3	17.7	19.6	25.6		
Cs	Ba	La	Ce	Di	—	Sa	—	—	—									
70.7	36.7	?	20.9	21.7		?												
—	—	—	—	Er	—	—												
				?														
—	—	Yb	—	Ta	W	—	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	—	—		
		?		?	9.6		8.4	8.6	9.0	10.2	13.9	17.1	18.1	21.2				
—	—	—	Th	—	Ur	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.	.
					21.1													
						12.8												

Die relativ kleinen Atomvolume in der Mitte der einzelnen Perioden sind die Folge der starken gegenseitigen Anziehung der Elementaratome; die betreffenden Elemente haben daher einen sehr hohen Schmelzpunkt, oder sind wie der Kohlenstoff, bei dem über-

haupt die Anziehungskraft der gleichartigen Atome ihren höchsten Grad zu erreichen erscheint, kaum schmelzbar. Aus demselben Grunde kann man diese Elemente nur äusserst schwierig verflüchtigen. Umgekehrt lassen sich die Moleküle der Elemente mit grossem Atomvolum durch den Einfluss der Wärme unschwer trennen: derartige Elemente sind daher entweder bei gewöhnlicher Temperatur gasförmig oder flüssig (Fl, Cl, Br), oder erweisen sich doch als leicht schmelzbar (Cs, Rb, K, Na) und verhältnissmässig leicht flüchtig. Die praktisch wichtige Eigenschaft der metallischen Dehnbarkeit steht in nahem Zusammenhange mit dem Atomvolum: dehnbar sind nur solche Elemente (jedoch nicht alle), deren Atomvolum ein Maximum (Na, K) oder Minimum (Fe) ist, und solche, welche im System unmittelbar auf diese folgen (Mg, Co, Ni, Cu); die Krystallform dieser dehnbaren metallischen Elemente ist durchweg regulär. Regulär krystallisiren auch die ein Minimum des Atomvolums zeigenden nicht metallischen Elemente C (Diamant), Si, P (farbloser). Die flüchtigen, mehr oder weniger spröden nicht metallischen Elemente mit successive wiederum wachsendem Atomvolum krystallisiren dagegen nicht mehr im regulären System. Auch die elektrischen und magnetischen Eigenschaften der Elemente zeigen sich, soweit man dieselben näher kennt, abhängig von Atomgewicht.

Zahlreiche für den Chemiker in erster Linie bedeutsame Analogien — sowohl die Gegensätze zwischen den elektropositiven Metallen und den elektronegativen Nichtmetallen, wie auch die Regelmässigkeiten in der Zusammensetzung, welche man mit Hilfe der Werthigkeitstheorie zu deuten gesucht hat — treten mit überraschender Schärfe hervor, sobald man die ganze Folge der bekannten chemischen Elemente nach zunehmenden Atomgewichten in Reihen von je 7 Gliedern über einander setzt. Dabei muss man den Wasserstoff (als kleinste „Periode“ mit einer „Reihe“ der folgenden Elemente gleichbedeutend) allein schreiben; ferner schliessen sich dann, obwohl in besonderen Seitengruppen, doch in unverkennbar systematischer Weise, einige „Triaden“ unter sich ähnlicher Elemente an (Fe, Ni, Co; Ru, Rh, Pd; Os, Ir, Pt).

Wie man aus der Tabelle sieht, zerfallen die Elemente bei dieser Anordnung in 8 vertical stehende Hauptgruppen, innerhalb deren man bei näherem Zusehen die Untergruppen wahrnimmt, welche sich auch aus der obigen Schreibung (S. 121) des periodischen Systems bei Eintheilung in Verticalcolonnen ergeben. In Gruppe I findet man Lithium und Natrium, sowie die übrigen einwerthigen Alkalimetalle, und daran angeschlossen die Gruppe des Kupfers, Silbers und Goldes, den ersteren verwandt durch die allgemeine Formel der elektropositiven, salzbildenden Oxyde M_2O , den Isomorphismus mancher Salze mit denjenigen des Natriums, und viele andere Beziehungen; die Unterschiede werden besonders durch starke Abweichung des specifischen Gewichts und das im letzteren Falle ungleich kleinere Atomvolum (s. o.) bedingt. Gruppe II enthält die Metalle der Magnesium- und Calciumgruppe, die einen minder elektropositiven Charakter haben, wie diejenigen der ersten Gruppe und durchweg zweiwerthig erscheinen. In Gruppe III sind die dreiwerthigen Metallen vereinigt, welche Sesquioxide von schwach basischem Charakter bilden; die Untergruppe des Aluminiums, Galliums

und Indiums besitzt die Fähigkeit der Alaunbildung. Auch die Glieder der Gruppe IV, mit dem Kohlenstoff und Silicium an der Spitze, theilen sich deutlich in Untergruppen. In der Verticalcolumnne V findet man, angereiht an Stickstoff und Phosphor, die in ihrem Verhalten so ähnlichen Elemente Arsen, Antimon, Wismuth und die verwandte Untergruppe des Vanadiums; in dieser und den folgenden Gruppen nimmt die Fähigkeit der einzelnen Atome Wasserstoff zu binden stetig ab, während die Werthigkeit dem Sauerstoff gegenüber wächst. Sauerstoff und Schwefel sind die Anfangsglieder von Gruppe VI, an welche sich Selen und Tellur eng anschliessen, während Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran eine den genannten Elementen in vielfacher Beziehung verwandte Untergruppe für sich bilden. Die wichtigen Halogene bilden Gruppe VII; bei aller Verschiedenheit in den Eigenschaften schliesst sich denselben das durch sein Atomgewicht in diese Gruppe verwiesene Mangan durch die Zusammensetzung und Krystallform der Permanganate enge an. Die in eigenartiger Weise abgesonderte Gruppe VIII enthält die so ähnlichen Eisenmetalle (Eisen, Kobalt, Nickel) und die durch ihr gesamtes Verhalten einander sehr nahe stehenden Platinmetalle.

Ähnlichkeiten aller Art findet man im System jedoch nicht nur für die vertical über einander stehenden Elemente, sondern auch für die nebeneinander stehenden; benachbart sind beispielsweise Cadmium, Indium und Zinn, sowie Thallium und Blei u. s. w. Man kann sagen, dass das Allgemeinverhalten zweier Elemente um so verschiedener ist, je weiter dieselben im natürlichen System von einander entfernt sind; damit kommt man wieder auf das Berzelius'sche Princip zurück, auf den Gegensatz von elektropositiv und elektronegativ. Caesium, Rubidium und Kalium gelten als die elektropositivsten Elemente; Fluor, Chlor und Brom als die elektronegativsten. Einen ähnlichen Gegensatz, obwohl bereits in geringerem Grade, trifft man zwischen Sauerstoff, Schwefel und Selen einerseits und Calcium, Strontium und Baryum andererseits.

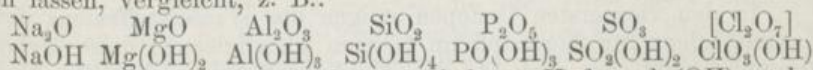
In den verticalen Untergruppen wird der Charakter der einzelnen Glieder mit wachsendem Atomgewicht immer elektropositiver; das Caesium übertrifft daher in dieser Hinsicht das Rubidium und Kalium, und noch weit mehr das Natrium und Lithium; desgleichen sind Jod und Brom viel weniger elektronegativ, als Chlor und Fluor. Dergestalt beobachtet man einen allmählichen Uebergang zwischen elektropositiven, metallischen Elementen einerseits und elektronegativen, nicht-metallischen andererseits. Nach der Mitte des Systems zu ist das sogar in den einzelnen Gruppen der Fall: während Stickstoff und Phosphor noch zu den ausgesprochensten Nichtmetallen gehören, besitzen Antimon und Wismuth bereits vorwiegend metallischen Charakter. Die frühere scharfe Unterscheidung zwischen „Metallen“ und „Nichtmetallen“ (weniger gut „Metalloiden“) ist somit als Classificationsprincip der Elemente von nur noch geringer Brauchbarkeit, obwohl man im einzelnen Falle bei der näheren Beschreibung eines Elements sehr gut von dessen mehr oder weniger elektropositivem, basenbildenden Verhalten, seiner metallischen Dehnbarkeit etc. sprechen kann; ebenso ist es von Bedeutung, festzustellen, dass ein Element spröde ist, ein nicht-metallisches Aussehen und elektronegative, säurebildende Eigenschaften hat.

Noch schärfer wie in den Verticalgruppen tritt der Gegensatz von elektropositiv und elektronegativ in den Horizontalreihen des Systems hervor; in jeder dieser Reihen hat man ein für sich abgerundetes elektrochemisches System vor sich, ganz im Sinne des grossen schwedischen Forschers. In den beiden kleinen Perioden (Reihe 1 und 2) zeigt sich diese Erscheinung am abgeschlossensten. Vollkommener noch wie in Reihe 1 — mit überwiegend elektronegativem Charakter der Elemente von kleinem Atomgewicht — hat man den Uebergang von elektropositiven zu elektronegativen Elementen in Reihe 2, vom Natrium bis zum Chlor; neben der Kenntniss der vier Organogene: Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff ist daher das Studium der Glieder dieser Periode die sichere Basis, auf welche sich das übrige weiterbauen lässt. —

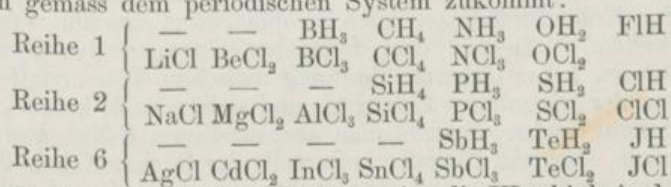
Allen diesen Beziehungen liegt das Gesetz zu Grunde, dass die Eigenschaften der Elemente eine Function der Atomgewichte sind.

Das periodische System der Elemente ordnet als ein natürliches System nicht nur die Grundstoffe nach ihren Eigenschaften, sondern führt auch in gleich einfacher Weise zur Classification von deren ähnlichen Verbindungen; vor allem der Oxyde, dann der Chloride, Wasserstoffverbindungen u. s. w. Es beruht dieses darauf, dass auch die „Werthigkeit“ oder „Valenz“ der Elementaratome, in den verschiedensten Formen ihres Auftretens, deutlich als eine periodische Function des Atomgewichts erscheint. Wie aus der Tabelle ersichtlich ist, steigert sich die Fähigkeit der Atome, Sauerstoff zu binden, ganz regelmässig von Gruppe I bis Gruppe VIII. Im Sinne der Valenztheorie pflegt man zu sagen: die Elementaratome von Gruppe I sind einwerthig; diejenigen von Gruppe VII sind siebenwerthig. Die so entstehenden höchsten salzbildenden Oxyde haben basischen Charakter für die elektropositiven, metallischen Elemente und sauren Charakter für die elektronegativen, nichtmetallischen Elemente.

Eine eigenthümliche Gesetzmässigkeit tritt zu Tage, wenn man die Oxyde mit den beständigen Oxydhydraten, welche sich aus ihnen darstellen lassen, vergleicht, z. B.:

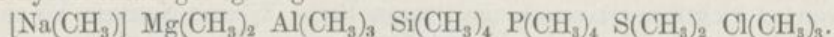


Die Zahl der in den Oxydhydraten enthaltenen Hydroxyle (OH) wächst von 1 bis 4, um dann wieder bis 1 abzunehmen. Eine ganz entsprechende Beobachtung macht man an den Wasserstoff- und Chlorverbindungen, wie die Werthigkeitstheorie dieselben ihren Betrachtungen zu Grunde legte, wenn man sie in der Reihenfolge mit einander vergleicht, welche ihnen gemäss dem periodischen System zukommt:



In den vorstehenden Reihen steigt die Werthigkeit der Elementaratome gegen Wasserstoff und Chlor von den Seiten nach der Mitte, bis zur Vierwerthigkeit. Der Begriff der Werthigkeit genügt indessen

keineswegs, um die Existenz oder die Eigenschaften auch nur der einfachsten Verbindungen vorauszusagen: indem man beispielsweise leicht flüchtige Wasserstoffverbindungen nur für die nichtmetallischen Elemente kennt. Da auch die Chloride der Metalle theilweise nicht oder nur schwer flüchtig sind, so ist es für die Kenntniss der Werthigkeit dieser letzteren Elemente von Interesse, dass den obigen entsprechende Regelmässigkeiten auch von den in fast vollständiger Reihenfolge dargestellten Methylverbindungen gezeigt werden:



Die Wasserstoff- und Methylverbindungen gehorchen den Regeln der constanten Valenzhypothese. Keineswegs ist dieses aber der Fall für die Chloride; man kennt z. B. ausser obigen Chloriden noch diejenigen PCl_5 , SbCl_5 , SbCl_4 , TeCl_4 ; ferner kennt man Fluoride wie PFl_5 , JFl_5 u. s. f. In die gleiche Kategorie von Substanzen, die sich durch die Valenztheorie nicht ohne gezwungene Hilfhypothesen deuten lassen, gehören auch NH_4Cl , PH_4J (Phosphoniumjodid) u. s. f. Für diese Verbindungen der Elemente aus Gruppe V, VI und VII mit elektronegativen Elementen nimmt man dasselbe Bestreben zur Erreichung einer Maximalvalenz wahr, wie das nach der Tabelle namentlich für die Oxyde der Fall ist. Wie in der Reihe der Stickoxyde: N_2O , NO , N_2O_3 , N_2O_4 , N_2O_5 , die an sich, sowie durch das von Dalton an ihr entdeckte Gesetz der multiplen Proportionen von hohem Interesse ist — können auch in anderen Fällen unter geeigneten Bedingungen, ausser den höchsten Oxyden oder Chloriden, noch die weniger mit Sauerstoff oder Chlor gesättigten Verbindungen dargestellt werden. Die Gesetzmässigkeit, welche das natürliche System in diese längst bekannten Beziehungen bringt — deren periodisches Auftreten — ist bis jetzt ebenso wenig erklärt, wie das System selbst, und scheint auch nicht immer die letzte Grenze des Möglichen zu sein, erleichtert jedoch den Ueberblick über das Vorhandene sehr.

In den vier ersten Gruppen steigen die Wasserstoffvalenz und die Maximalvalenz für Sauerstoff im Ganzen gleichmässig; diese Uebereinstimmung zeigt sich auch für das Kohlenstoffatom und ist die Ursache von der ausserordentlichen Brauchbarkeit der Valenzhypothese im Gebiet der organischen Chemie. Mag man die Kohlenstoffverbindungen vom Kohlendioxyd CO_2 oder vom Methan CH_4 ableiten, stets geht man vom vierwerthigen Kohlenstoffatom aus und kann dieses unter Anwendung einfacher Hilfhypothesen, z. B. von der doppelten und dreifachen Bindung zweier Kohlenstoffatome, auch in den complicirtesten Verbindungen beibehalten. — In den drei folgenden Gruppen des Systems findet man dagegen keine Uebereinstimmung zwischen Wasserstoff- und Sauerstoffvalenz der einzelnen Elemente, und daher auch keine „constante Werthigkeit“ mehr. Spricht man aber in diesen Fällen gewohnheitsmässig davon, dass ein Element, wie z. B. der Stickstoff, bald drei-, bald fünfwerthig erscheine, so ist dieses eben nur eine Umschreibung von einstweilen noch nicht genügend erklärten Thatsachen. Jedenfalls wird aber, wie schon bemerkt, das Gesetz der multiplen Proportionen durch das periodische System in einen leicht übersichtlichen Rahmen

gebracht und dadurch der Möglichkeit seiner deductiven Behandlung wesentlich genähert.

Wenn es schon ein grosser Vortheil des periodischen Systems ist, dass sich in ihm die älteren, manchmal anscheinend unversöhnlichen Ansichten in überraschend einfacher Weise verschmolzen finden, so ist ihm als ein weiteres, kaum geringeres Verdienst anzurechnen, dass es den bereits vorhandenen Probleme neue von nicht geringerer Tragweite beigelegt und bereits bis zu einem gewissen Grade gelöst hat.

Während man früher ebenso viele Arten von Materie annehmen musste, als man chemische Elemente kannte, und das Atomgewicht daher als das Ergebniss unbekannter, vielleicht zufälliger Ursachen erschien, bietet das periodische System eine scharfe Controle für die Richtigkeit der Atomgewichtsbestimmungen, ungleich zuverlässiger wie die oben besprochenen älteren Hilfsmittel der Dampfdichtebestimmung, der Wärmecapacität und des Isomorphismus. Steht ein Element im System in Folge seines Atomgewichts nicht an derjenigen Stelle, an die es durch sein gesamtes chemisches und physikalisches Verhalten gewiesen wird, so liegt damit ein hinlänglicher Grund vor, die Genauigkeit seiner Atomgewichtsbestimmung zu bezweifeln und dieselbe einer erneuten Prüfung zu unterziehen. Thatsächlich hat man derart eine Reihe von älteren Atomgewichten ändern müssen: Beryllium altes Atomgewicht 13.6 — neues 9.05; Indium früher 75.6 — jetzt 114.0; Uran früher 120 — jetzt 239.4; Tellur früher 128 — jetzt 125.3 u. s. w.

Von weiteren neuen Problemen, wie sie das periodische System gestellt hat, sei hier nur die Voraussage noch unbekannter Elemente erwähnt; dieselbe wurde zuerst von Mendelejeff 1869 auf Grund der damals im System vorhandenen Lücken ausgeführt. Es darf als ein glänzender Erfolg des chemischen Wissens bezeichnet werden, dass drei derartige Lücken genau der Erwartung entsprechend durch die Auffindung des Galliums (1875), Scandiums (1879) und Germaniums (1885) ausgefüllt worden sind. Weit weniger vollständig ist die folgende grosse Periode 5, in welcher die zum Theil noch nicht rein dargestellten und noch nicht genügend untersuchten Elemente, wie Didym, Samarium und Erbium, ferner Terbium, Philippium, Decipium, Holmium, Thulium etc. nach ausreichender Individualisirung ihren Platz finden werden.

Neuerdings wird auch die Aufnahme der neu beobachteten indifferenten Gase, des Argons und Heliums in das System discutirt; während die anfänglichen Zweifel an deren elementarer Natur — abgesehen von der wahrscheinlich complexen Beschaffenheit des Heliums — bedeutend geringer geworden sind, herrscht aber noch völlige Unsicherheit über die Grösse ihres Atomgewichts.

Wohl darf man es als einen Hauptvorzug des periodischen Systems betrachten, dass es zwar alle seine Vorgänger umfasst oder berücksichtigt, aber dabei anspruchsloser auftritt, als jeder einzelne derselben. Dabei lässt es die weitesten Ausblicke thun und legt mehr neue Fragen und Probleme vor, als dieses bei irgend einer der älteren Theorien der Fall war.

Am raschesten gelangt man zu einer Uebersicht der chemischen Thatsachen, wenn man bei der Besprechung der einzelnen Elemente sich im Wesentlichen der Reihenfolge des periodischen Systems anschliesst. Dabei erweist es sich jedoch als zweckmässig, das Studium derjenigen Elemente voranzustellen, die für die Entwicklung der praktischen und theoretischen Kenntnisse seit mehr als einem Jahrhundert in erster Linie maassgebend waren: des Sauerstoffs, Wasserstoffs, Stickstoffs und Kohlenstoffs — der sogenannten „Organogene.“ Im übrigen behandelt man die Elemente nach Gruppen, und beginnt dabei am besten mit den nichtmetallischen Elementen, welche zu den vorgenannten die nächsten Beziehungen aufweisen. Für die nachstehend innegehaltene Reihenfolge ist vor allem auch der Gesichtspunkt maassgebend gewesen, das Interesse an den Details des Gegenstandes bis zuletzt rege zu halten. Zur Erleichterung der Uebersicht ist in der beifolgenden Zusammenstellung der Grundstoffe jeder einzelne mit einer Zahl an die ihm zugetheilte Stelle gewiesen. Es ist jedoch nicht wohl möglich, in der Aufeinanderfolge der chemischen Elemente allen Beziehungen, die im periodischen System zu Tage treten, gleichzeitig Rechnung zu tragen, da Elemente von grösster Aehnlichkeit bisweilen nebeneinander, an anderen Stellen dagegen unter einander eingereiht sind.

Dem Vortheil dieser Ordnung, möglichst rasch — schon nach der Behandlung etwa der Hälfte sämmtlicher Elemente — zu einem vollständigen Ueberblick der chemischen Erscheinungen zu gelangen, steht der kleine Nachtheil gegenüber, dass einzelne Untergruppen von einander ausserlich getrennt sind, wie z. B. diejenige des Lithiums und Natriums von der des Kaliums, Rubidiums und Caesiums. Abgesehen davon, dass man sich für das zusammenfassende Studium einzelner Gruppen mit Hilfe der Gruppenüberschriften Ia, Ib, etc. sehr leicht orientiren kann, wird man aber aus einer solchen nur formalen Trennung des Natriums und Kaliums der Systematik keinen allzu grossen Vorwurf machen können. Es besitzen, bei mancher Ähnlichkeit, Lithium und Natrium — wenn man näher zusieht — sehr zahlreiche und tiefgehende Unterschiede, z. B. in den Eigenschaften ihrer Salze von denen des Kaliums, Rubidiums und Caesiums; in physiologischer und pharmakologischer Beziehung stehen die Natriumsalze den Kaliumsalzen durchaus fern; und eine ebenso getrennte Stellung haben Natronsalze einerseits, Kalisalze andererseits in der chemischen Industrie und in der Landwirthschaft.

Gruppe VIIb. Halogene.

5. Fluor.

Fl = 19.1.

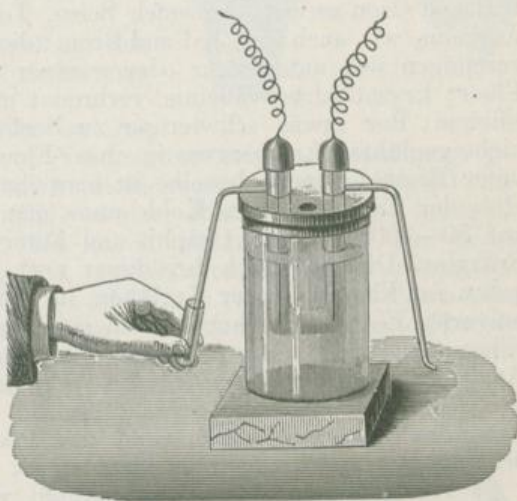
Das Fluor ist ein gasförmiger Körper von einer chemischen Energie, welche diejenige aller anderen Elemente übertrifft und findet sich daher in der Natur nicht in freiem Zustande. Seine reichlichsten Vorkommnisse sind das Fluorcalcium CaF_2 , das als Flussspath schöne, farblose, häufig auch durch fremde Beimengungen gefärbte Krystalle des regulären Systems, Würfel mit verschiedenen Combinationen, bildet; sodann in Grönland befindliche grosse Lager von Natriumaluminiumfluorid oder Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$; das Fluor bildet ferner einen Bestandtheil verschiedener Phosphate und Silicate, ist in manchen Mineralwassern, Pflanzenaschen, den Knochen u. s. w. angetroffen worden; es gehört überhaupt zu den sehr verbreiteten Elementen.

Der Flussspath schmilzt in starker Glühhitze und dient als Flussmittel bei metallurgischen Processen; schon vor geraumer Zeit (15. Jahrh.) wurde er zu den „Flüssen“ gerechnet, Steinen, deren Farbe von einem Metallgehalt herrühre. Die aus ihm durch Schwefelsäure entbundene „Flusssäure“ FH wurde auf Grund der Arbeiten Davy's über Chlor und Chlorwasserstoff zuerst

von Ampère 1810 als eine dem Chlorwasserstoff analoge Wasserstoffsäure betrachtet und in ihr ein dem Chlor ähnliches Element, das Fluor (von fluo, fliessen) angenommen. Versuche zur Isolirung dieses Elements sind jedoch bis in die neueste Zeit an seiner ausserordentlichen Verwandtschaft zu anderen Substanzen gescheitert, indem es fast alle Gefässe angreift, sobald man es in gasförmigem Zustande abgeschieden hat.

Erst 1886 gelang es Moissan, das Fluor durch Elektrolyse des durch Fluorkalium für den galvanischen Strom leitend gemachten, vollkommen wasserfreien Fluorwasserstoffs, FH , zu isoliren. Der Zersetzungsprocess des FH wird in einem durch flüssiges Chlormethyl stark abgekühlten U-rohr aus Platin mittelst 20 grosser Bunsenelemente vorgenommen (vgl. Fig. 44, wo das U-förmige Platinrohr der Deutlichkeit halber durchsichtig gezeichnet ist). Das U-rohr trägt an seinen beiden

Fig. 44.



oberen Enden Gasentbindungsröhren und seine zwei Schenkel haben Verschlüsse aus Flussspath, durch welche die leitenden Platindrähte hindurchgeführt sind; der positive Pol besteht aus Platiniridium mit 10 Procent Iridium. An letzterem entwickelt sich das Fluor als schwach gelblichgrünes, an trockener Luft nicht rauchendes Gas, von höchst unangenehmem Geruch, der einigermassen an den der unterchlorigen Säure erinnert. Von FlH durch Ueberleiten über festes Fluornatrium befreit, hat das Gas die Dichte 1.26 (ber. 1.31 für Fl_2). Auf elektrolytischem Wege gewonnenes Fluor wurde zunächst durch Abkühlung auf -80° von FlH ganz befreit und sodann, durch im verdünnten Raume siedenden Sauerstoff auf ca. -185° abgekühlt; bei dieser Temperatur condensirt sich das Fluor zu einer hellgelben Flüssigkeit. Das Glas greift es bei dieser Kälte nicht mehr an und hat auch sonst seine Reactionsfähigkeit grösstentheils eingebüsst.

Mit Wasserstoff verbindet sich das Fluor schon im Dunkeln sehr energisch zu Fluorwasserstoff. Wasser wird sofort unter Bildung von FlH und Ozon zerlegt. Schwefel, Selen, Tellur, ebenso Phosphor, Arsen, Antimon, wie auch das Jod und Brom (diese letzteren unter Entfärbung) vereinigen sich unter mehr oder weniger energischer Reaction mit dem Fluor; krystallisirtes Silicium verbrennt mit starkem Glanze zu Fluorsilicium; Bor etwas schwieriger zu Borfluorid. Bringt man trocknen, nicht geglähten Lampenruss in einen Fluorstrom, so findet Vereinigung unter Erglühen statt; dasselbe ist bisweilen mit Holzkohle aus leichtem Holz der Fall. Dichtere Kohle muss man zur Einleitung der Reaction auf $50-100^\circ$ erhitzen, Graphit und Retortenkohle verbrennen erst bei Rothglut, Diamant auch bei dieser noch nicht. Kalium und Natrium gehen im Fluorgas unter Erglühen in ihre Fluoride über, ebenso gepulvertes Eisen und Mangan nach gelindem Erwärmen. Durch Quecksilber wird Fluor unter Bildung von gelbem Mercurfluorid verschluckt. Auch die meisten anderen Metalle verbinden sich mit Fluor, überziehen sich jedoch oft mit einer Schicht Fluorid, welche die weitere Einwirkung des Gases erschwert. Gold und Platin greift das Fluor dagegen bei gewöhnlicher Temperatur nicht an.

Vorher geschmolzenes Chlorkalium wird in der Kälte unter Entwicklung von Chlor zerlegt, ebenso Jodkalium unter Jodausscheidung. Dagegen wird durch Chlor das wasserlösliche Fluorsilber AgFl in unlösliches Chlorsilber AgCl und ebenso das Quecksilberfluorür Hg_2Fl_2 in Quecksilberchlorür Hg_2Cl_2 umgewandelt.

Organische Substanzen werden mit grosser Energie vom Fluor angegriffen. Glasgefässe werden corrodirt.

Das einzige Element, mit dem sich das Fluor nicht hat vereinigen lassen, ist sein Nachbar im periodischen System, der Sauerstoff.

Fluorwasserstoff, FlH .

Fluor und Wasserstoff vereinigen sich unter heftiger Detonation; ihre Verbindung findet, im Gegensatz zu derjenigen von Chlor und Wasserstoff (s. Chlorwasserstoff) bereits im Dunkeln und ohne irgend welche Wärmezufuhr statt.

Schon im 17. Jahrhundert wurden von Schwanhardt in Nürnberg mittelst einer Mischung des Flussspaths mit starken Säuren Zeichnungen auf Glas geätzt, aber erst 1778 stellte Meyer in Stettin fest, dass man die aus Flussspath und Schwefelsäure sich entwickelnde Flusssäure zwar beim Arbeiten mit bleiernen Gefäßen für sich auffangen oder beliebig verwenden könne, nicht aber in Glasgefäßen, weil die Flusssäure die Kieselsäure des Glases auflöst ($\text{SiO}_2 + 4 \text{FH} = \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$), und die im Glase enthaltenen Basen (Natron, Kali, Kalk etc.) in Fluoride umwandelt.

Wenn es sich nicht um Darstellung einer trockenen Säure handelt, erwärmt man gepulverten Flussspath oder Kryolith mit concentrirter Schwefelsäure ($\text{CaF}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{FH} + \text{SO}_4\text{Ca}$) in einer Bleiretorte und fängt das Destillat in einer Flasche aus Guttapercha, die bereits etwas Wasser enthalten kann, auf (Fig. 45).

Noch besser für die Verwendung des Fluorwasserstoffs ist dessen Verarbeitung in Platingefäßen.

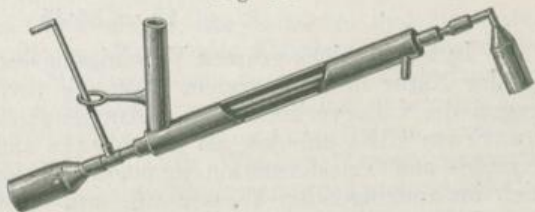
Um wasserfreien FH zu gewinnen, erhitzt man das durch Vereinigung seiner Componenten gebildete, in quadratischen Tafeln krystallisirende Fluorwasserstoff-Fluorkalium ($\text{KFl.HFl} = \text{KFl} + \text{FH}$) in einer Platinretorte und leitet die entstehenden Dämpfe von FH durch Platinröhren in ein (stark abgekühltes) Platingefäß (Fig. 46). Der trockene Fluorwasserstoff siedet bei 19.4° , erstarrt bei -102.5° zu einer durchscheinenden krystallinischen Masse und schmilzt bei -92.5° . Das specifische Gewicht bei 15° ist 0.9879. Einathmen der Dämpfe tödtet, und ist daher der FH wegen seiner Flüchtigkeit ein gefährliches Präparat.

In Wasser ist das Gas leicht löslich und bildet daher an feuchter Luft Nebel. Die stark rauchende gesättigte Lösung gibt beim Erwärmen Gas ab und hinterlässt eine bei 120° unverändert siedende Säure. Dieselbe ist etwa 38procentig, was einem Hydrat $\text{FH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ entspricht. Die wässrige Säure wirkt höchst ätzend und erzeugt sehr unangenehme Wunden. Die meisten Körper lösen sich in ihr unter Bildung von Fluoriden auf (von Metallen sind ausgenommen: Gold, Platin und Blei). Von den Salzen der anderen Halogene unterscheiden sich die Fluoride durch die Unlöslichkeit der Erdalkaliverbindungen (Fluorcalcium) und die Löslichkeit des Fluorsilbers. Andererseits sind manche Salze der Fluorwasserstoffsäure isomorph mit den Chloriden, Bromiden und Jodiden der entsprechenden Metalle.

Fig. 45.

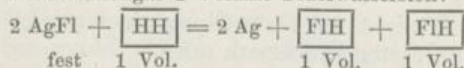


Fig. 46.



Zur Sammlung und Aufbewahrung der Säure werden Gefässe aus Platin, Guttapercha oder Kautschuk benutzt; sie findet eine ausgedehnte Verwendung bei der Analyse der Silicate, sowie zum Ätzen des Glases, indem man dasselbe mit einer Wachsschicht überzogen und an den zu ätzenden Stellen blossgelegt ihren Dämpfen aussetzt (Thermometer, Burettten, Eudiometer).

Die Volumzusammensetzung des FIH bei 100° bestimmte Gore 1869, indem er eine abgewogene Menge Fluorsilber in Wasserstoffgas auf diese Temperatur erhitzte; dabei lieferte 1 Volum Wasserstoffgas 2 Volume Fluorwasserstoff:



Bei 100° entspricht somit der Fluorwasserstoff in seiner Zusammensetzung dem Chlorwasserstoff ClH. Bestimmt man dagegen die Dampfdichte des wasserfreien Fluorwasserstoffs bei einer dem Siedepunkt 19·4° näher liegenden Temperatur (Mallet 1881) von 25°, so findet man das Moleculargewicht zu ca. 40 ($\text{H}_2 = 2$), woraus sich ergibt, dass dem Molecül des Fluorwasserstoffs bei 30° die Formel Fl_2H_2 zukommt ($\text{H} - \text{Fl} = \text{Fl} - \text{H}$). Später sind für tiefe Temperaturen sogar noch grössere Werthe gefunden worden (Thorpe 1888), so dass für den FIH mit höherer Temperatur ein Zerfall in einfachere Molecüle eintritt. Dementsprechend kennt man nicht nur neutrale Salze oder Fluoride, wie Fluorkalium KFl, sondern es sind auch saure Fluoride, z. B. $\text{KFl} \cdot 3 \text{ FIH}$ und $\text{KFl} \cdot 2 \text{ FIH}$ (Smp. 105°) beobachtet worden.

Fluorstickstoff.

Eine solche Verbindung bildet sich, wenn man den Strom von sieben Eisenchloridelementen durch eine concentrirte Lösung von Fluorammonium leitet. Am negativen Pole scheiden sich alsbald Oeltropfen ab, die weit heftiger als Chlorstickstoff explodiren und auch zu freiwilliger Zersetzung geneigt sind. Daher konnte der Körper, der Analogie nach NFl_3 , noch nicht analysirt werden.

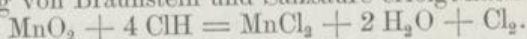
6. Chlor.

$\text{Cl} = 35\cdot45$.

In Folge seines grossen Vereinigungsbestrebens findet sich das Chlor in der Natur nicht in freiem Zustande vor, um so verbreiteter sind dagegen die Chlorverbindungen. Am häufigsten trifft man es als Chlornatrium ClNa an, das als Steinsalz sich im Tertiärgebirge, in der Kreide- und Triasformation in mächtigen Lagern vorfindet. Diese lösen sich im zudringenden Wasser auf, und es bilden sich derart Salzquellen und Salzseen (Todtes Meer, Salt-Lake in Utah, salziger See bei Eisleben etc.), namentlich aber enthält das Meerwasser stets eine bedeutende Menge Chlornatrium gelöst. Das Chlor findet sich im Meerwasser auch noch als Chlormagnesium Cl_2Mg , ferner als Chlorkalium ClK im Sylvin, als Chlorkalium-Chlormagnesium im Carnallit u. s. f. Bringt man solche Metallverbindungen des Chlors, namentlich das Chlornatrium, mit Schwefelsäure zusammen, so erhält man die gasförmige Wasserstoffverbindung des Chlors, den Chlorwasserstoff ClH, dessen concentrirte wässrige Lösung, die Salzsäure, mit Mangansuperoxyd oder Braunstein MnO_2 freies Chlor liefert.

Auf diesem Wege entdeckte Scheele 1774 das Chlor. Er fing das bei der Digestion von Salzsäure mit Braunstein sich entwickelnde gelbgrüne Gas auf und fand, dass dasselbe die Pflanzenfarben dauernd zerstört, dass alle Metalle, auch das Gold, davon angegriffen werden, dass Thiere darin ersticken und die Flamme darin erlischt. Die elementare Natur dieses Gases, welches Scheele den älteren Ansichten gemäss als dephlogistisirte Salzsäure bezeichnete und das man im Anschluss an die Sauerstofftheorie Lavoisiers dann längere Zeit für ein Oxyd eines unbekannten Elements „Murium“ hielt, wurde jedoch erst von Gay-Lussac und Thénard 1809 wahrscheinlich gemacht und 1810 durch Davy nach weiteren Untersuchungen in bestimmter Weise behauptet; der letztere nannte das neue gasförmige Element nach seiner Farbe „Chlorine“ (von *χλωρός*, grüngelb), was man zu „Chlor“ abkürzte.

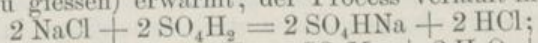
Zur Darstellung des Chlors bringt man in einen geräumigen Kolben Braunstein (auch Pyrolusit genannt — das natürlich vorkommende mehr oder weniger reine Mangansuperoxyd MnO_2), in nussgrossen Stücken oder in Pulverform, setzt einen doppelt durchbohrten Kork- oder Kautschukstopfen mit Gasableitungsrohr und Trichter- oder Sicherheitsröhre auf, und giesst rohe concentrirte Salzsäure zu. Die Anfangs, besonders mit pulverförmigem Braunstein, schon in der Kälte lebhaft Chlorentwicklung, wird durch allmähliches Erwärmen des Kolbens im Wasserbad unterhalten; weitere Salzsäure fügt man hinzu, im Maasse wie dieselbe verbraucht wird. Das entweichende Chlorgas wäscht man zum Zurückhalten aller Salzsäure durch Wasser, und trocknet es hierauf durch Schwefelsäure oder Chlorcalcium; die letzten Spuren von Feuchtigkeit kann man ihm durch Phosphorsäureanhydrid entziehen. Die Umsetzung von Braunstein und Salzsäure erfolgt nach der Gleichung:



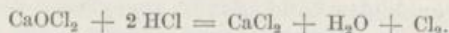
Zunächst entsteht dabei das dem Mangansuperoxyd MnO_2 in der Zusammensetzung entsprechende Mangansuperechlorid MnCl_4 , dessen tiefbraune salzsaure Lösung namentlich in der Wärme leicht in Manganchlortür MnCl_2 und freies Chlor Cl_2 zerfällt.

Im Grossen wird das Chlor derart aus Salzsäure und Braunstein in mit Theer getränkten Sandsteingefässen oder Flaschen von gebranntem Thon entwickelt, und aus dem Manganchlortür namentlich nach dem Verfahren von Weldon unter Kalkzusatz und Oxydation durch den Luft-sauerstoff das Mangansuperoxyd oder vielmehr eine gleich brauchbare Verbindung desselben mit Kalk ($2 \text{MnO}_2 \cdot \text{CaO}$, Weldonschlamm) regenerirt. Derart hat man für fortgesetzte Chlorentwicklung nur den unvermeidlichen kleinen Verlust jedesmal wieder durch natürlichen Braunstein zu ersetzen.

Man kann die Darstellung der Salzsäure und des Chlors besonders beim Arbeiten im kleineren Maassstabe wegen der regelmässig erfolgenden Gasentwicklung zweckmässig in eine einzige Operation vereinigen, indem man ein Gemenge von gleichen Theilen Chlornatrium und Braunstein mit einer Mischung von 2 Theilen Schwefelsäure und 1 Theil Wasser (die Schwefelsäure ist vorher unter Umrühren und Abkühlen in's Wasser zu giessen) erwärmt; der Process verläuft in zwei Phasen:

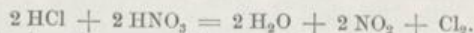


Kleinere Mengen von Chlorgas kann man sich im Laboratorium rasch und bequem durch Einwirkung von Salzsäure auf Chlorkalk verschaffen, wobei man den letzteren auch in Würfel zusammenpresst und im Kipp'schen Apparate (S. 22) zur Anwendung bringt:



Die Oxydation von Chlorwasserstoff durch atmosphärischen Sauerstoff: $4 \text{HCl} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{Cl}_2$, erfolgt bereits bei 360° bis 400° vollständig, wenn man das Gemenge der beiden Gase über poröse Steine oder Röhren leitet, welche mit Kupfersulfatlösung getränkt sind. Dabei nimmt das Kupfersulfat, welches bald zum Theil in Kupferchlorid verwandelt wird, an der Oxydation der Salzsäure einen bisher noch nicht aufgeklärten Antheil. Es ist jedoch nicht gelungen, die Schwierigkeiten dieses interessanten, von Deacon 1870 in die Technik eingeführten Verfahrens für Chlorgewinnung im Grossen zu überwinden.

Aussichtsreicher ist die neuerdings durch verschiedene Patente geschützte Oxydation von trockenem Chlorwasserstoff, wie er bei der Sodafabrication nach Leblanc aus Kochsalz und Schwefelsäure gewonnen wird (s. u.), vermittelt Salpetersäure — wobei man Verluste an Salpetersäure in derselben Weise verhindert, wie das bei der weiter unten beschriebenen Schwefelsäurefabrication geschieht. Leitet man ClH durch eine gut abgekühlte Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure, so entweicht ein Gemenge von NO_2 und Cl_2 , während die Schwefelsäure das entstandene Wasser zurückhält:



Den entweichenden Gasen entzieht man das Stickstoffdioxid, indem man z. B. durch wässrige Salpetersäure hindurchgehen lässt ($2 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{NO}_3 \text{H} + \text{NO}_2 \text{H}$), oder Schwefelsäure zur Absorption des NO_2 verwendet (vgl. Nitrosylschwefelsäure). Man kann auch zu dem Gemenge von 2NO_2 und Cl_2 eine der ursprünglichen gleiche Menge Chlorwasserstoff hinzutreten lassen, wodurch die Chlorproduction verdoppelt wird: $2 \text{HCl} + 2 \text{NO}_2 = 2 \text{HNO}_2 + \text{Cl}_2$.

Theils zur Hebung des Ammoniaksodaverfahrens, und um mit dem Leblancsodaverfahren zu concurriren, beginnt man in neuerer Zeit nicht ohne Erfolg das Chlor aus Chlormagnesium und Chlorkalcium im Grossen darzustellen. Man bereitet z. B. aus den Chlormagnesium-Mutterlaugen der Meersalinen oder der Stassfurter Endlauge Magnesiumoxychlorid, Mg_2OCl_2 , welches noch feucht in einen glühenden Ofen gebracht wird und dann beim Ueberleiten von Luft (Sauerstoff) 40 Procent des Chlors als freies Chlor und beinahe ebensoviel als Chlorwasserstoff liefert; freilich erhält man so nur verdünnte Gase. Oder man glüht die Chlorkalciumrückstände der Ammoniaksodafabriken mit Thon und Luft.

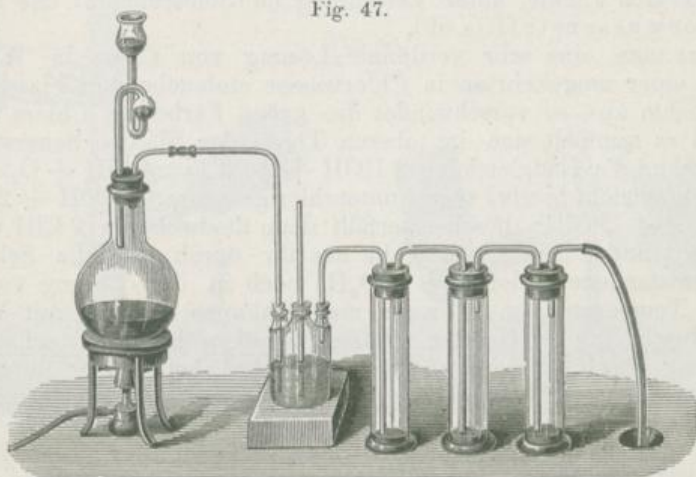
Bei der technischen Elektrolyse von Chlornatrium und Chlorkalium wird an manchen Orten neuerdings neben den Alkalien auch Chlor gewonnen, das man entweder flüssig in den Handel bringt oder auf Chlorkalk verarbeitet. Man hat $2 \text{KCl} = 2 \text{K} + \text{Cl}_2$, und in wässriger Lösung sofortige weitere Bildung von Aetzkali und Wasserstoff: $2 \text{K} + 2 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{KOH} + \text{H}_2$.

Das Chlor ist ein grünlichgelbes Gas von durchdringendem Geruch, welches die Schleimhäute und Athmungsorgane sehr stark angreift. Sein specifisches Gewicht (Luft = 1) ist 2.45. Unter gewöhnlichem Druck verflüssigt sich das Chlor bei ca. -35° , da sein Siedepunkt bei -33.6° liegt; bei 0° wird es durch einen Druck von 6 Atmosphären condensirt. Flüssiges Chlor hat das spec. Gewicht 1.33. Bei -102° ist das Chlor fest. — Der kritische Punkt des Chlors liegt bei 146° ; direct unterhalb dieser Temperatur wird es durch 93.5 Atm. condensirt, oberhalb dagegen durch keinen noch so starken Druck.

Verflüssigtes trockenes Chlor wird neuerdings in Stahlgefässen (die es trocken nicht angreift) in den Handel gebracht.

In Wasser löst sich bei 20° etwa das doppelte Volum, bei 8° etwa das dreifache Volum Chlorgas mit grüngelber Farbe auf. Leitet man das Chlor bei der letzteren Temperatur, bei welcher es sich überhaupt am reichlichsten auflöst, unter Kühlung in Wasser ein, so scheiden sich Krystalle des Chlorhydrats $\text{Cl}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ aus, welche man durch Absaugen des flüssigen Theils und rasches Auspressen zwischen Filtrirpapier bei Winterkälte rein erhalten kann. Bringt man dieses Chlorhydrat in den einen geschlossenen Schenkel einer dann auch auf der anderen Seite zuzuschmelzenden Schenkelröhre, taucht den leeren Schenkel in eine Kältemischung, und den das Chlorhydrat enthaltenden in Wasser von 30–40°, so dissociirt sich die Chlorverbindung zunächst in 2 Schichten, deren obere gesättigtes Chlorwasser und deren untere flüssiges

Fig. 47.



Chlor ist. Dann sammelt sich dieses letztere alsbald in dem stark abgekühlten Schenkel an.

Man fängt das Chlor, da es sich in kaltem Wasser ziemlich leicht löst und auch mit Quecksilber rasch verbindet, über warmem Wasser oder über einer gesättigten Kochsalzlösung auf. Um Gefäße mit trockenem Chlorgas zu füllen, verdrängt man aus denselben die Luft durch genügend langes Hindurchleiten des specifisch weit schwereren Chlorgases. Zur Anstellung von Versuchen kann man eine Reihe cylindrischer Gefäße luftdicht hinter einander schalten, und das zuletzt entweichende Chlor durch angefeuchteten Kalk oder Natronlauge absorbiren; oder auch in ein Abzugsrohr leiten (Fig. 47).

Das Chlor besitzt ein starkes Vereinigungsbestreben zu anderen Elementen, den Metallen gegenüber besonders in feuchtem Zustande; nur mit wenigen: Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff verbindet es sich nicht direct. Natrium verbrennt in einer Kugelhöhre im Chlorstrom erwärmt mit blendendem Glanz zu Chlornatrium; diese Verbrennung kann man auch zeigen, indem man in einem kleinen eisernen Löffel

bis zur Entzündung erhitztes Natrium in einen mit Chlor gefüllten Cylinder eintaucht. Wirft man dünn ausgeschlagenes Messing oder Kupfer (unechtes Blattgold), oder fein gepulvertes Antimon oder Arsen in Flaschen, welche durch Luftverdrängung mit Chlorgas gefüllt sind, oder führt man ein erbsengrosses Stück Phosphor in einem Löffelchen ein, so entzünden sich alle diese Substanzen und verbrennen unter mehr oder weniger starker Lichterscheinung zu Chloriden. Selbst die Edelmetalle wie Gold und Platin, verbinden sich direct mit dem Chlor zu solchen salzartigen Chloriden, weshalb man dem Chlor (wie auch dem ähnlichen Fluor, Brom und Jod) den Namen Halogen („Salzbildner“) beigelegt hat.

Mit Wasserstoff vereinigt sich das Chlor im Dunkeln zwar nicht, wohl aber unter dem Einfluss chemisch wirksamer Lichtstrahlen, langsam im zerstreuten Lichte, unter Verpuffung im Sonnenlichte: das Product ist Chlорwasserstoff (s. d.).

Setzt man eine sehr verdünnte Lösung von Chlor in Wasser, etwa in einer umgekehrten in Chlorwasser eintauchenden Flasche, dem Sonnenlichte aus, so verschwindet die grüne Farbe des Chlors allmählich und es sammelt sich im oberen Theile der Flasche Sauerstoff an: entsprechend der Endgleichung $2 \text{HOH} + 2 \text{ClCl} = 4 \text{ClH} + \text{O}_2$. Wahrscheinlich entsteht hierbei zuerst unterchlorige Säure: $2 \text{HOH} + 2 \text{Cl}_2 = 2 \text{ClOH} + 2 \text{ClH}$; dieselbe zerfällt dann theilweise in 2ClH und O_2 , zum Theil findet man sie, und die aus ihr durch partielle Selbstoxydation entstandene Chlorsäure ClO_2H , noch in der Lösung vor. Bei höherer Temperatur, z. B. wenn man Chlorgas zugleich mit Wasserdampf durch eine im Gasofen erhitzte Porzellanröhre leitet, erfolgt diese Zersetzung rasch. Feuchtes Chlor entfärbt oder bleicht durch eine Oxydationswirkung, die meist von dem bei dieser Wasserzersetzung freiwerdenden Sauerstoff vollzogen wird, organische Farbstoffe, wie Indigo, Lakmus u. s. f. Von diesem Bleichvermögen des Chlors wird ausgedehnte Anwendung in der Gewebeindustrie gemacht. Chlor zerstört ferner Fäulnisstoffe und deren Exhalationsproducte, und wird daher als Desinfectionsmittel, namentlich in Form von Chlorkalk (s. d.) benutzt. Eine für die Kohlenstoffverbindungen wichtige Wirkungsweise des Chlors ist die Veränderung der Kohlenwasserstoffe durch dasselbe, indem deren Wasserstoff durch Chlor ersetzt („substituirt“) wird z. B. CH_4 (Methan) $+ 4 \text{Cl}_2 = \text{CCl}_4 + 4 \text{ClH}$. Derartige Substitutionsvorgänge erfolgen häufig mit grosser Heftigkeit. Ein Gemisch von 1 Vol. Methan mit 4 Vol. Chlorgas verpufft beim Entzünden durch eine Flamme; ein Streifen Fliesspapier, der mit Terpentinöl getränkt und mit anderem Papier soweit getrocknet ist, dass man das Oel nicht mehr sieht, entzündet sich beim Eintauchen in eine genügende Menge luftfreien Chlors und es scheiden sich alsbald Rauchwolken von Kohlenstoff ab.

An seinem Geruch, seiner Farbe und seinen bleichenden Wirkungen ist sowohl freies, wie gelöstes Chlor leicht zu erkennen. Seine Fähigkeit zu bleichen, findet ausgedehnte Anwendung, desgleichen seine antiseptischen Eigenschaften; benutzt wird es ausserdem namentlich zur Darstellung von Chlorkalk, chlorsaurem Kali und von organischen Verbindungen.

Chlorwasserstoff, ClH .

Die Chlorwasserstoffsäure oder Salzsäure in ihrer wässrigen Lösung wird zuerst im 15. Jahrhundert von Basilius Valentinus erwähnt; ihre Darstellung aus Kochsalz und Schwefelsäure lehrte Glauber im 17. Jahrhundert. Den gasförmigen Chlorwasserstoff (Salzsäuregas), welcher wegen seiner grossen Löslichkeit nicht über Wasser aufgefangen werden kann, sammelte über Quecksilber zum ersten Male Priestley und beschrieb die Eigenschaften desselben in seinen „Observations on different kinds of air“ 1772. Davy wies 1810 nach, dass dieses saure Gas sauerstofffrei sei und nur aus Chlor und Wasserstoff bestehe. In freiem Zustande findet sich der Chlorwasserstoff nur selten, besonders in vulkanischen Gasen (Vesuv, Hekla) oder Gewässern.

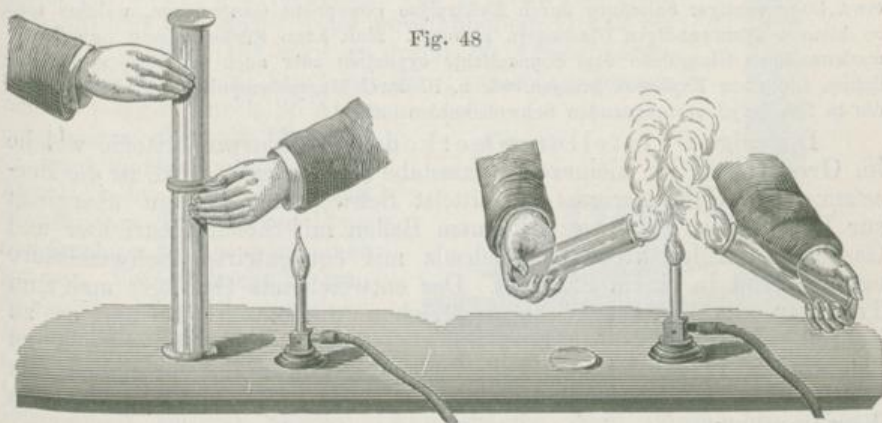
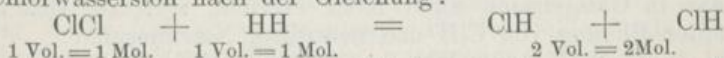


Fig. 48

Chlor und Wasserstoff vereinigen sich unter geeigneten Bedingungen zu Chlorwasserstoff nach der Gleichung:



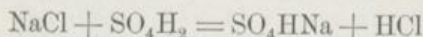
Wie man indessen aus dieser Gleichung sieht, muss beim Bildungsprocess des Chlorwasserstoffs zugleich auch die Spaltung eines Chlor-molecüls in zwei Chloratome und diejenige eines Wasserstoffmolecüls in zwei Wasserstoffatome erfolgen. Die beiden Gase mit einander vermischt, vereinigen sich deshalb im Dunkeln bei gewöhnlicher Temperatur nicht, da hier keine Ursache zur Lockerung der Chlor- oder Wasserstoffatome gegeben ist; wohl aber tritt die Reaction ein, sobald man dem Gasgemisch eine Flamme nähert oder dasselbe chemisch wirksamen Lichtstrahlen aussetzt. Im diffusen Lichte verbinden sich Chlor und Wasserstoff nur allmählich, im directen Sonnenlichte unter heftiger Verpuffung.

Um die Entzündung der gemischten Gase durch eine Flamme zu zeigen, füllt man von zwei gleich grossen, höchstens 500 cc. fassenden, weiten und oben abgeschliffenen Glasylindern den einen durch Verdrängung der Luft mit Chlor, und den anderen über Wasser mit Wasserstoff. Beide Cylinder werden mit eingefetteten Glasplatten abgeschlossen. An einem Ort, welcher dem Tageslicht möglichst wenig ausgesetzt ist, setzt man den Wasserstoffcylinder mit der Mündung nach unten auf den Chlorcylinder (Fig. 48);

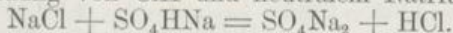
zieht die Platten zwischen beiden weg und dreht nun so um, dass der specifisch leichtere Wasserstoff nach oben steigt und beide Gase sich mischen. Nähert man das Gasgemenge hierauf, indem man im gleichen Moment die Cylindermündungen öffnet, einer Flamme, so entzündet es sich unter Verpuffung, und der entstandene Chlorwasserstoff bildet an der Luft, indem er deren Feuchtigkeit anzieht, alsbald dichte Nebel. — Der Versuch lässt sich auch mit kleinen, im Dunkeln durch Wasserverdrängung halb mit Chlor und halb mit Wasserstoff gefüllten, der Sicherheit wegen gut umwickelten Flaschen ausführen.

Füllt man eine farblose Glasflasche von etwa 1 Liter Inhalt im Halbdunkel zur Hälfte über Salzwasser mit Chlor und dann bei Kerzenlicht zur andern Hälfte mit Wasserstoff, so kann man die gut verkorkte Flasche auch im gewollten Augenblick unter den erforderlichen Sicherheitsmaassregeln plötzlich dem Sonnenlichte aussetzen und hierdurch die explosionsartige Vereinigung der Gase unter Zerschmetterung des Gefässes herbeiführen. Wegen der Heftigkeit der Verbindung der Gase nennt man ein solches Gemisch gleicher Volumtheile Chlor und Wasserstoff auch *Chlorknallgas*. Am empfindlichsten gegen Lichtstrahlen ist das mit Hilfe von 4 Bunsenelementen aus reiner etwa 30-procentiger Salzsäure durch Elektrolyse gewonnene Gasgemenge, welches man in kleinen dünnwandigen Glaskugeln sammelt. Man kann solche Kugeln unter einer starkwandigen Glasglocke dem Sonnenlichte exponiren oder auch mit Hilfe von künstlichem Licht zur Explosion bringen, wie z. B. durch Magnesiumpulver oder die Flamme des in Stickoxyd verbrennenden Schwefelkohlenstoffs.

Diejenige Darstellungsmethode des Chlorwasserstoffs, welche im Grossen wie im kleineren Maassstabe meist benutzt wird, ist die Zersetzung des Chlornatriums vermittelst Schwefelsäure. Man übergiesst zur Darstellung des Gases in einem Ballon mit Sicherheitstrichter und Gasableitungsröhre trocknes Kochsalz mit concentrirter Schwefelsäure und erwärmt in einem Sandbad. Das entweichende Gas lässt man zum Trocknen durch Schwefelsäure streichen und fängt es, um es zu isoliren, über Quecksilber auf; um den starken Quecksilberdruck zu überwinden, verwendet man hohe Sicherheitsröhren und gut schliessende Stopfen für den Entwicklungsapparat. Neben ClH bildet sich saures Natriumsulfat:



auch wenn man überschüssiges Kochsalz nimmt; erst in der Glühhitze, welche man in Glasgefässen nicht mehr erreicht, zersetzen sich beide Körper unter Bildung von ClH und neutralem Natriumsulfat:



In der Sodafabrication nach Leblanc wird dieses neutrale Sulfat aus Kochsalz oder zerkleinertem reinen Steinsalz und 80-procentiger Schwefelsäure in grossen Mengen gewonnen; die hierbei sich bildende Salzsäure, früher ein lästiges Nebenproduct, jetzt von grossem Werth für die Chlorentwicklung, wird in einem System von Thongefässen und schliesslich vollständig in einem mit säurefesten Steinen und Coaks gefüllten Thurme durch entgegenströmendes kaltes Wasser absorbirt (Fig. 49) und bildet die wässrige concentrirte Salzsäure des Handels; dieselbe ist häufig durch Eisenchlorid oder organische Stoffe gelblich gefärbt.

Aus sehr concentrirter wässriger Salzsäure lässt sich das Gas durch Erhitzen oder langsames Zufließenlassen von Schwefelsäure (mittels Tropftrichters) entwickeln.

Bringt man in einen Kipp'schen Apparat grosse Stücke von Chlorammonium und in die obere Kugel concentrirte Schwefelsäure, dann

kann man durch Oeffnen des Hahns den Zutritt der Säure zum Salz bewirken, durch Schliessen aber jederzeit den Process unterbrechen — bequeme Laboratoriumsmethode.

Von theoretischem Interesse ist der bei der Reduction erhitzter Metallchloride durch Wasserstoff, sowie der bei der langsamen Zersetzung des Chlorwassers ($\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{ClH} + \text{O}$) gebildete Chlorwasserstoff; ferner derjenige, welcher bei der Substituierung des Wasserstoffs organischer Substanzen mittelst Chlor frei wird.

Chlorwasserstoff ist ein farbloses Gas vom specifischen Gewicht 1.26117 (Luft = 1), welches sich durch starken Druck und durch Abkühlung verdichten und zum Gefrieren bringen lässt. Der Schmelzpunkt liegt schon bei -112.5° ; verflüssigt hat er etwa das spec. Gewicht 1.27 und siedet unter gewöhnlichem Druck bei -80.3° ; bei -16° wird er durch 20 Atmosphären, bei $+10^\circ$ durch 40 Atm., bei der „kritischen Temperatur“ $+52.3^\circ$ durch 86 Atm. condensirt; oberhalb 52.3° ist er durch keinen noch so starken Druck in den flüssigen Zustand überführbar. Das Gas raucht an der feuchten Luft wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Wasserdampf und besitzt einen stechenden und erstickenden Geruch; es hat scharf sauren Geschmack und theilt die Eigenschaft anderer Säuren, Lakmuspapier oder -lösung zu röthen und mit Basen Salze zu bilden. Diese Salze der Chlorwasserstoffsäure (acidum chlorhydricum) oder Salzsäure, wie das Gas wegen seiner Entstehung aus Kochsalz genannt wird, heissen Chloride und sind in Wasser leicht löslich, ausgenommen die des Silberoxyds, Bleioxyds, Quecksilberoxyduls und Thalliums, was man zur Abscheidung besonders von Ag. in Form von Chlorsilber benutzt.

In Wasser löst sich der Chlorwasserstoff unter Bildung der farblosen, an der Luft stark rauchenden Salzsäure äusserst leicht mit beträchtlicher Wärmeentbindung; die Grenzen dieser Löslichkeit hängen indessen wie bei allen Gasen von der Temperatur und vom Druck ab. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck (0.760 Meter Quecksilber) lösen sich in 1 g Wasser 0.825 g trockener ClH bei 0° , 0.721 g bei 20° , 0.633 g bei 40° ; unter 0.10 Meter Druck löst 1 g Wasser bei 0° nur noch 0.657 g ClH, unter 1.00 Meter Druck dagegen 0.865 g ClH. Unter 0.760 m Druck, also an der Luft, absorbirt 1 cc. Wasser bei 0° 525 Volume ClH, die gebildete Lösung hat das spec. Gewicht 1.2257 und enthält 45.15 Procent ClH; bei 18° werden 451 Volume absorbirt, die Lösung wiegt 1.2064 und enthält 42.3 Procent ClH.

Aus dem specifischen Gewichte lässt sich sonach der Gehalt der wässrigen Salzsäure mit Hilfe einer einfachen Tabelle sofort bestimmen.



Fig. 49.

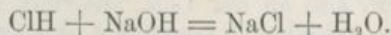
Spec. Gew. bei 15°:	100 Theile enthalten ClH:	Spec. Gew. bei 15°:	100 Theile enthalten ClH:
1.000	1.1	1.175	34.7
1.029	5.8	1.180	35.7
1.052	10.4	1.185	36.8
1.100	19.9	1.190	37.9
1.125	24.8	1.195	39.0
1.152	30.2	1.199	39.8
1.157	31.2	1.205	41.2
1.161	32.0	1.210	42.4
1.166	33.0	1.212	42.9
1.171	33.9		

Erwärmt man eine concentrirte Salzsäurelösung, so verliert sie ClH und wird schwächer; erwärmt man dagegen eine verdünnte Lösung, dann verliert sie Wasser und wird stärker. In beiden Fällen erhält man, wenn man abdestillirt, zuletzt eine unter dem gewöhnlichen Luftdruck constant bei 109.5° siedende wässrige Säure mit einem Gehalt von 20.3 Procent an wasserfreier Säure entsprechend der Formel $\text{ClH} + 8 \text{H}_2\text{O}$. Diese Zusammensetzung des Destillats ändert sich indessen mit dem Druck, so dass also von einem bestimmten Hydrate, welches sich bei der Destillation bilde, nicht gesprochen werden kann, sondern nur von einem Gemische solcher.

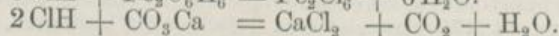
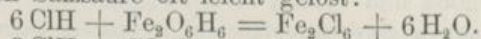
Ein Hydrat $\text{HCl} + 2 \text{H}_2\text{O}$ vom Schmelzpunkt -18° lässt sich jedoch in Krystallen erhalten, wenn man Chlorwasserstoff in concentrirte Salzsäure, die auf -22° abgekühlt ist, einleitet.

Die wässrige Salzsäure (seit der Zeit der „Muriumtheorie“ für das Chlor (s. d.) auch „acidum muriaticum“ benannt von murias, Seesalz) findet in der Technik Anwendung zur Darstellung des Chlorkalks, chlorsauren Kali's und organischer Chlorpräparate, ferner von Chlorammonium; sie wird als unentbehrliches Reagenz bei zahlreichen anderen Fabricationen benützt. Ihre Versendung geschieht in Glasballons oder wohlfeiler in Fässern aus hartem Holz, die im Innern durch einen Anstrich aus Theer und Guttapercha geschützt sind.

Der Chlorwasserstoff bildet, wie sich schon aus dem grossen Vereinigungsbestreben seiner Componenten ergibt, eine sehr beständige Verbindung, deren Dissociation bei 1500° noch ganz unbedeutend erscheint. Er ist wie alle Säuren eine Wasserstoffverbindung, deren Wasserstoff durch Metalle unter Entstehung von Salzen ersetzt werden kann. Seine Salze, die Chloride, erhält man auf mehrfache Weise, z. B. wenn man wässrige Salzsäure durch die wässrige Lösung einer Base neutralisirt (der Neutralisationspunkt lässt sich mit Hilfe von Lakmus genau beobachten):



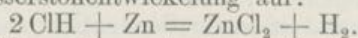
In Wasser nicht lösliche Basen (ebenso Oxyde und Carbonate) werden durch Salzsäure oft leicht gelöst:



Der Wasserstoff der Salzsäure lässt sich auch direct durch Metalle ersetzen, mitunter auf trockenem Wege:



Eisen, Zink und ähnliche Metalle lösen sich rasch in wässriger Salzsäure unter Wasserstoffentwicklung auf:



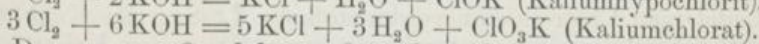
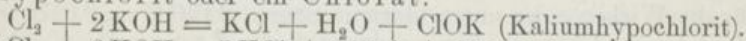
Die Chloride bilden sich auch durch Verbrennung der Metalle in Chlor; Chlor verdrängt ferner den Sauerstoff aus manchen Oxyden.

Beim Erwärmen mit manchen Superoxyden, namentlich mit MnO_2 , oder PbO_2 , liefert die Salzsäure Chlor (s. o.); ebenso bei der Oxydation durch den Luftsauerstoff (worauf das von Deacon vorgeschlagene Verfahren beruht, s. o.). Mit den Superoxyden von Ba, Sr, Ca gibt die Salzsäure das Wasserstoffsuperoxid H_2O_2 .

In Wasser sind alle Chloride löslich, mit Ausnahme derjenigen des Silbers, Thalliums und Quecksilberoxyduls, welche unlöslich sind, und des Bleis, das schwer löslich ist. Zum qualitativen Nachweis wie zur quantitativen Bestimmung der Salzsäure dient in den meisten Fällen das weisse, käsige, am Licht sich schwärzende Chlorsilber AgCl , welches in Wasser und Salpetersäure ganz unlöslich ist, sich in Ammoniak, Cyankalium und unterschwefligsaurem Natron dagegen sehr leicht löst. Reine Salzsäure soll farblos und vollkommen flüchtig sein, ferner frei von SO_4H_2 , SO_2 , Cl_2 und As.

Oxyde und Oxyssäuren des Chlors.

Die Elemente Chlor und Sauerstoff vereinigen sich nicht direct mit einander, dagegen gelingt die Darstellung ihrer unbeständigen Verbindungen auf Umwegen, besonders durch Einwirkung des Chlors auf Alkalien und andere Oxyde. Je nachdem man Chlor auf wässrige Kalilauge in der Kälte oder in der Wärme einwirken lässt, entsteht ein Hypochlorit oder ein Chlorat:

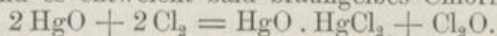


Das unterste Oxyd kann als Anhydrid der ersten Oxyssäure betrachtet werden: für die höheren Säuren sind solche Anhydride bisher nicht bekannt.

Chlormonoxyd . . .	Cl_2O	Unterchlorige Säure	ClOH
Chlorperoxyd . . .	ClO_2	Chlorige Säure . . .	ClO_2H
		Chlorsäure	ClO_3H
		Ueberchlorsäure . .	ClO_4H

Chlormonoxyd, Unterchlorigsäureanhydrid, Cl_2O .

Das Chlormonoxyd wird erhalten, wenn man über gefälltes, gut ausgewaschenes gelbes Quecksilberoxyd, nachdem man es zur Vermeidung allzu heftiger Reaction vorher auf 3–400° erwärmt hat, in einer langen durch Eiswasser gekühlten Röhre einen mässig raschen Chlorstrom leitet; es bildet sich dabei braunes Quecksilberoxydchlorid $\text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$ und es entweicht bald braungelbes Chlormonoxydgas:



Leitet man Chlormonoxyd, in eine auf -40° (mittelst Schnee und Chlorcalcium) abgekühlte Vorlage, dann verdichtet es sich zu einer rothen Flüssigkeit, die bei $+5^{\circ}$ siedet.

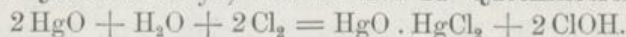
Das sehr schwere Gas lässt sich in verticalen Glaszylindern durch Luftverdrängung auffangen. Während es sich im diffusen Lichte einige Stunden unzersetzt erhält, ist es im Sonnenlicht nach wenigen Minuten in Chlor und Sauerstoff zerfallen: $2\text{Cl}_2\text{O} = 2\text{Cl}_2 + \text{O}_2$.

Dieselbe Zersetzung erleidet das Gas unter Explosion, wenn man es entzündet, oder Schwefel, Selen, Phosphor, Arsen und andere Körper, besonders auch organische Substanzen, einstreut. Chlorwasserstoffgas zerlegt es in Chlor und Wasser: $\text{Cl}_2\text{O} + 2\text{HCl} = 2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

1 Volum Wasser löst bei 0° mehr als 100 Volume Chlormonoxyd, welche Lösung eine solche von Unterchlorigsäurehydrat ClOH ist.

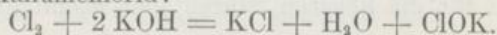
Unterchlorige Säure, ClOH .

Die unterchlorige Säure ist in reinem Zustande nicht bekannt; eine wässrige Lösung derselben erhält man bei der Aufnahme des Chlormonoxys durch Wasser und noch leichter durch Schütteln von Chlorwasser mit gelbem Quecksilberoxyd, welches sich zu Quecksilberchlorid löst:



Die verdünnte wässrige Lösung lässt sich destilliren; in concentrirtem Zustande ist sie gelb und wirkt sehr stark ätzend und bleichend. Die Lösungen zersetzen sich besonders im Lichte rasch, wobei man Chlor und Chlorsäure wahrnimmt. Ihr Oxydationsvermögen beruht auf dem Freiwerden des Sauerstoffs, so dass sie genau ebensoviel Bleichvermögen besitzt, wie das zu ihrer Darstellung verwendete Chlor, obwohl letzteres zur Hälfte nicht in ihre Zusammensetzung mit eingegangen ist; während die bleichende Kraft des Chlors auf Wasserzersetzung nach folgender Endgleichung beruht: $2\text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 4\text{HCl} + \text{OO}$, hat man für die Wirkung der unterchlorigen Säure: $2\text{ClOH} = 2\text{ClH} + \text{OO}$.

Leitet man Chlor in eine verdünnte kalte Lösung von Kalihydrat, so bildet sich in derselben unterchlorigsaures Kali oder Kaliumhypochlorit neben Kaliumchlorid:

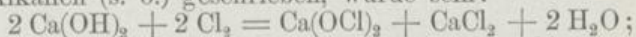


Diese Lösung wurde zuerst auf Berthollet's Veranlassung 1789 dargestellt und als Bleichflüssigkeit unter der Benennung „Eau de Javelle“ (Fabricationsort) eingeführt (gefärbter Kattun wird z. B. sofort gebleicht), aber seit 1798 durch beständigeren und leicht transportablen Chlorkalk zurückgedrängt. Das feste Kaliumhypochlorit ist nicht bekannt, da seine wässrige Lösung sich beim Eindampfen unter Entstehung von Chlorat und Chlorid zersetzt.

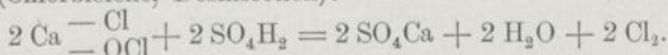
Zum Bleichen von (stickstofffreien) Geweben benutzt man eine Verbindung des Kalkhydrats mit Chlor, den Chlorkalk, welcher den Ansprüchen der Haltbarkeit und Versandbarkeit in möglichst weitgehendem Maasse entspricht, was für freies Chlor oder freie unterchlorige Säure nicht der Fall ist.

Dargestellt wird der Chlorkalk (oder Bleichkalk) stets in Verbindung mit der Leblanc-Sodaindustrie (s. d.), indem man in Kammern

gelöschten Kalk in dünnen Schichten ausbreitet und durch Chlorgas unterhalb 25° sättigt, wobei man ein zerreibliches, trockenes, weisses Pulver erhält, das schwach nach Chlor riecht (da der Chlorkalk schon durch das in der Luft befindliche Kohlendioxyd zersetzt wird) und an der Luft langsam Feuchtigkeit anzieht. Die Bildungsgleichung, analog der für Alkalien (s. o.) geschrieben, würde sein:



der Chlorkalk ist indessen kein Gemenge von Hypochlorit und Chlorid, sondern entspricht der Formel $\text{Ca} \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{—} \\ \text{OCl} \end{smallmatrix}$ („Doppelsalz“ von unterchloriger Säure HOCl und Salzsäure HCl), da man kein CaCl_2 mit Alkohol aus dem Reactionsproducte extrahiren kann, und auch die geringe Zerfliesslichkeit des letzteren gegen die Anwesenheit des äusserst zerfliesslichen Chlorcalciums spricht. Die theoretische Stärke mit 49 Proc. Chlor erreicht der Chlorkalk jedoch fast nie, da ihm stets etwas Kalkhydrat beigemengt bleibt. Aus dem Chlorkalk wird alles aufgenommene Chlor durch Säuren entbunden, und kann so jederzeit wieder wirksam gemacht werden (Chlorbleiche, Desinfection):

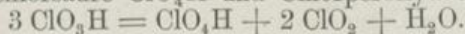


Uebrigens wirkt der Chlorkalk auch schon ohne Säurezusatz durch Sauerstoffabgabe bleichend; ebenso zersetzt er sich sehr allmählich beim längeren Aufbewahren, besonders am Licht. Die klare wässrige Lösung des Chlorkalks entwickelt nach dem Zusatz eines Kobaltsalzes (oder von Kobaltoxyd, auch von anderen Oxyden) beim Erwärmen einen regelmässigen Strom von Sauerstoff, indem das unbeständige Oxyd solchen fortwährend abgibt, aber sogleich auch wieder aus dem Chlorkalk, bis zu dessen Zerlegung, wieder aufnimmt. Es ist das ein bequemes und vortheilhaftes Verfahren zur Darstellung von Sauerstoff. Mit Hilfe von Chlorkalk kann man in einfacher Weise auch Stickstoff gewinnen, da die wässrige Lösung beim Erhitzen mit Ammoniak dieses Gas liefert: $3 \text{CaOCl}_2 + 2 \text{NH}_3 = 3 \text{CaCl}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$.

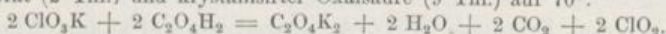
Durch die oxydirende Wirkung von klaren Bleichkalk- oder Bleichkalilösungen fällt aus einer Lösung von Mangansulfat braunschwarzes Mangansuperoxydhydrat; aus einer solchen von Bleinitrat, durch das weisse Chlorblei hindurchgehend braunes Bleiperoxyd; aus Kobaltoxydulnitrat schwarzes Kobaltoxydhydrat.

Chlorperoxyd, ClO_2 oder Cl_2O_4 .

Das Chlorperoxyd, seinem chemischen Verhalten nach ein gemischtes Anhydrid der chlorigen Säure und Chlorsäure und daher dem Stickstoffperoxyd NO_2 oder N_2O_4 , der sog. Untersalpetersäure entsprechend auch in wenig sachgemässer Weise „Unterchlorsäure“ genannt, gehört zu den explosiven Gasen. Es lässt sich durch Zusammenbringen von gepulvertem Kaliumchlorat ClO_3K und concentrirter Schwefelsäure erhalten. Dabei entsteht zunächst Chlorsäure ClO_3H , welche sich dann weiter in Ueberechlorsäure ClO_4H und Chlorperoxyd umsetzt:



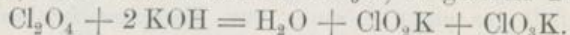
Nachdem man sich durch besondere Vorsichtsmaassregeln gegen eine etwaige Explosion geschützt hat, fügt man zu chemisch reinem Kaliumchlorat sehr allmählich das fünffache Gewicht concentrirter, in einer Kältemischung gut gekühlter Schwefelsäure und erwärmt im Wasserbade auf 20°, dann nach und nach bis auf 40°; das Gas wird durch angeschliffene oder angeschmolzene Glasröhren (unter Vermeidung von Kork und Kautschuk, welche Explosion hervorrufen) in trockenen Glascyllindern durch Luftverdrängung aufgefangen oder in einer Kältemischung condensirt. Noch leichter gelingt die Darstellung, indem man eine Mischung von 2 Thl. Kaliumchlorat und 9 Theilen kryst. Oxalsäure mit verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. auf 2 Vol. Wasser) übergiesst und langsam bis auf höchstens 60° erwärmt. Eine ähnliche Reaction erfolgt beim Erhitzen von Kaliumchlorat (2 Thl.) und krystallisirter Oxalsäure (9 Thl.) auf 70°:



Da in diesen Fällen das entweichende Gas durch CO_2 verdünnt ist, bietet diese Darstellung weniger Gefahr. Das entweichende gelbbraune Chlorperoxyd verdichtet sich in der durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage zu einer rothbraunen Flüssigkeit, die vielleicht Cl_2O_4 ist, bei 10° siedet und ein tief braungelbes Gas liefert, das bei 30° die der Formel ClO_3 entsprechende Dichte hat. Bei sehr starker Abkühlung gibt das Chlorperoxyd rothe, dem Kaliumbichromat nicht unähnliche Krystalle, die bereits bei -76° schmelzen.

Durch den elektrischen Funken zerfällt das Chlorperoxydgas (2 Vol.) in Chlor (1 Vol.) und Sauerstoff (2 Vol.); Erhitzen auf 65° oder Belichtung durch die Sonne bewirken ebenfalls Zerlegung, die Berührung mit oxydirbaren Substanzen (Phosphor, Zucker etc.) meist unter heftiger Verpuffung. Ohne Gefahr kann man letztere sehr leicht demonstrieren, wenn man eine mit dem Finger oder mit einer Federfahne hergestellte Mischung etwa gleicher Theile von Zuckerpulver und vorher zerriebenem Kaliumchlorat mit einem in concentrirte Schwefelsäure eingetauchten langen Glasstab berührt; das in geringer Menge freiwerdende ClO_2 bewirkt die unter schön violetter Flammenfärbung durch das Kalium erfolgende Verbrennung des Zuckers mit dem Kaliumchlorat. — Lässt man zu unter Wasser am Boden eines Cylinders befindlichen Kaliumchloratkrystallen nebst einem kleinen Phosphorstückchen, etwas concentrirte Schwefelsäure durch ein enges Trichterrohr zufließen, so entzündet sich der Phosphor mit hell aufflammendem Licht.

Wasser löst bei 4° etwa sein 20-faches Volum Chlorperoxydgas. Neutralisirt man eine solche Lösung mit Alkali, so erhält man Kaliumchlorit ClO_2K , neben Kaliumchlorat ClO_3K , in gelöster Form:



Chlorige Säure, ClO_2H .

Die freie chlorige Säure ist weder rein noch in Lösung bekannt; das früher als „Chlorigsäureanhydrid, Cl_2O_3 “ angesprochene Gas ist ein Gemisch von ClO_2 und Cl_2 .

Um das chlorigsaure Kali oder Kaliumchlorit aus der vorstehend erwähnten mit 2 KOH neutralisirten Lösung von Cl_2O_4 zu isoliren, wird dieselbe unter der Luftpumpe bei 40–50° eingedunstet und das schwerlösliche chlorsaure Kali (Kaliumchlorat) möglichst durch Auskrystallisiren entfernt. Man setzt dann Alkohol zu, wobei Kaliumchlorat zurückbleibt und verdunstet die weingeistige Lösung des Kaliumchlorits.

Kaliumchlorit ClO_2K , dünne, hygroskopische Krystallnadeln. Geht bei 160° in ein Gemenge von Chlorid und Chlorat über.

Silberchlorit ClO_2Ag , aus dem vorigen mit Silbernitrat; aus heissem Wasser in gelben Schuppen.

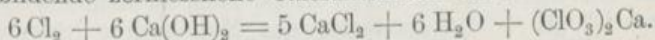
Bleichlorit $(\text{ClO}_2)_2\text{Pb}$, in Wasser gleichfalls schwerlösliche gelbe Schuppen oder Nadeln. Verpufft bei 100° .

Chlorsäure, ClO_3H .

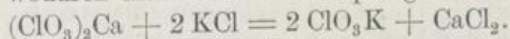
Die Chlorsäure ist nur in wässriger Lösung erhalten worden; ein Anhydrid Cl_2O_5 ist nicht bekannt, dagegen entstehen chlorsaure Salze oder Chlorate (neben Chloriten) beim Neutralisiren von Chlorperoxyd Cl_2O_4 mit Alkalien (s. o.).

Die wasserlöslichen chlorsauren Salze (das Kaliumsalz wurde zuerst 1786 von Berthollet erhalten) werden dargestellt durch Einwirkung von Chlorgas auf heisse Kalilauge, Kalkmilch und dgl. Hierbei entsteht zunächst ganz wie in der Kälte, ein Gemenge von Chlorid und Hypochlorit: (s. o.), in Folge der Erwärmung zerfällt aber das Hypochlorit: $3\text{ClOK} = 2\text{KCl} + \text{ClO}_3\text{K}$. Aus der Endgleichung $3\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} = 5\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O} + \text{ClO}_3\text{K}$ (s. o.) lässt sich also nur der Anfangs- und Endzustand des Processes, nicht aber die Bildung des wesentlichen intermediären Zwischenproducts, des Hypochlorits, ersuchen. Die Bildung des Kaliumchlorats kann man leicht zeigen, indem man gewaschenes Chlorgas durch ein weites Glasrohr in ziemlich concentrirte Kalilauge einleitet; das entstandene Salz scheidet sich sehr bald in Form glänzender Blättchen aus.

In der Technik stellt man durch Zuleiten von Chlor zu Kalkmilch (in gusseisernen Kesseln mit Rührwerk) das bei fehlender Kühlung schon in Folge der Selbsterwärmung der Mischung sich neben Chlorkalcium bildende zerfliessliche Calciumchlorat dar:

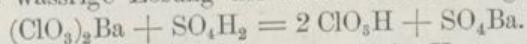


Fügt man zu der neutralisirten klaren Lösung Chlorkalium (2 Mol.) hinzu, so krystallisirt schwer lösliches **chlorsaures Kali** in monoclinalen Tafelchen aus, wodurch man also die kostspielige Kalilauge spart:



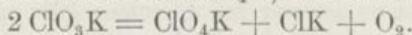
Kaliumchlorat wird technisch seit einigen Jahren auch durch Elektrolyse von concentrirten warmen Chlorkaliumlösungen gewonnen, indem man das Chlor auf die gleichzeitig gebildete Kalilauge (S. 136) weiter einwirken lässt.

Durch Zersetzen des Kaliumsalzes mit wässriger Kieselflussssäure, oder bequemer des krystallisirten Baryumsalzes durch Schwefelsäure lässt sich eine wässrige Lösung der freien Chlorsäure gewinnen:



Die filtrirte farblose Lösung kann man im Vacuum unterhalb 40° bis zum specif. Gewicht 1.28 eindunsten; sie enthält dann 40 Proc. Chlorsäure und ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{ClO}_3\text{H} + 7\text{H}_2\text{O}$. Beim weiteren Eindunsten oder Erwärmen der Lösung über 40° tritt jedoch Zersetzung ein; bei der Destillation geht zuerst Wasser, dann Ueberchlorsäure in die Vorlage über, während Chlor und Sauerstoff entweichen. Leicht oxydirbare Substanzen, wie Phosphor oder Alkohol,

werden durch die concentrirte Lösung von Chlorsäure entzündet. Schwefelwasserstoffwasser wird zu Schwefelsäure oxydirt. Wie die freie Säure schon in wässriger Lösung, entwickeln die chlorsauren Salze beim Erhitzen auf höhere Temperatur Sauerstoff; das bei 359° schmelzende Kaliumchlorat zerfällt gleich oberhalb dieser Temperatur, und wenn aus 100 Gramm 6·5 Liter Sauerstoff entwickelt sind, enthält der Rückstand 65—66 Proc. überchlorsaures Kali ClO_4K , aber kein Kaliumchlorat mehr:



Bei weiter fortgesetztem Erhitzen zerfällt auch das Kaliumperchlorat:



Chlorsaure Salze verpuffen auf's heftigste beim Zusammenreiben mit brennbaren Substanzen, beispielsweise beim Zerreiben einer ganz geringen Menge Schwefelblumen mit Kaliumchlorat in unglasirtem Porzellanmörser (mit umwickelter Hand). Auch beim Erhitzen mit Kohle tritt Verpuffung ein, und mit den kleinsten Quantitäten Cyankalium erfolgt heftige Explosion.

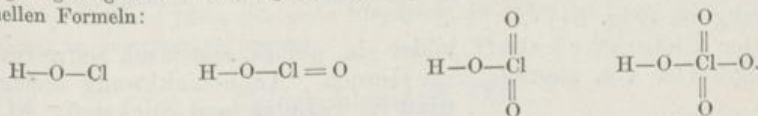
Ueberchlorsäure, ClO_4H .

Das überchlorsaure Kali oder Kaliumperchlorat entsteht aus dem Kaliumchlorat in der vorstehend angegebenen Weise, wenn man letzteres bis zum Dickflüssigwerden der Schmelze erhitzt; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser lässt sich das Kaliumperchlorat (löslich in ca. 60 Theilen Wasser) leicht von dem sehr löslichen Kaliumchlorid trennen. Das Salz wird zur Darstellung der freien Ueberchlorsäure mit dem 4-fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure destillirt, solange das Uebergehende in der Vorlage noch zu dem krystallinischen Monohydrat $\text{ClO}_4\text{H} + \text{H}_2\text{O}$ erstarrt; das Monohydrat (Schmelzp. 50°) zerfällt beim Erhitzen auf 110°, indem wasserfreie Ueberchlorsäure ClO_4H sich verflüchtigt, und ein höheres öliges Dihydrat $\text{ClO}_4\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O}$, welches erst bei 203° siedet, zurückbleibt.

Die wasserfreie Ueberchlorsäure ClO_4H (Sdp. ca. 92°) bildet eine farblose, an der Luft stark rauchende, höchst ätzende Flüssigkeit, die in der Kälte erstarrt und bei 15° wieder schmilzt. Spec. Gewicht 1·782 bei 15·5°. Von den verschiedenen Oxyssäuren des Chlors ist die Ueberchlorsäure die beständigste, wie schon aus ihren verschiedenen Bildungsweisen aus den niederen Säuren hervorgeht, und wird in wässriger Lösung durch Salzsäure, Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure nicht zerlegt. Die Säure lässt sich jedoch selbst im Dunkeln nicht aufbewahren, sondern zersetzt sich nach mehreren Tagen unter heftiger Explosion; eine solche erfolgt durch Ueberhitzung mitunter auch bei der Destillation, und sofort, wenn man die Flüssigkeit auf organische Substanzen auftropfen lässt. Das überchlorsaure Kali und andere Perchlorate finden in der Feuerwerkerei Verwendung als Ersatz für die gefährlichen chlorsauren Salze. Die Perchlorate unterscheiden sich dadurch, dass sie selbst beim Kochen von Salzsäure nicht angegriffen werden und sich mit concentrirter Schwefelsäure unter 100° nicht zersetzen, von den so leicht angreifbaren Chloraten. Mit Ausnahme des durch seine Schwer-

löslichkeit charakteristischen Kalisalzes sind alle Perchlorate in Wasser leicht löslich. Mit den übermangansauren Salzen sind sie isomorph.

Die Oxy Säuren des Chlors bilden im Anschluss an den Chlorwasserstoff eine aufsteigende Reihe: ClH , ClOH , ClO_2H , ClO_3H , ClO_4H . Unter der Annahme, das Chlor sei constant einwerthig, hat man während mehrerer Jahre für diese Verbindung folgende rationale Formeln benützt: $\text{Cl}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$, $\text{Cl}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$. Wie aus dem periodischen System und einer Anzahl mehr oder weniger neuer Beobachtungen sich ergibt, ist die Annahme einer wechselnden Valenz des Chlors gegenüber dem Sauerstoff als besserer Ausdruck der Thatfachen der constanten Einwerthigkeit vorzuziehen: das Chlor, ein Glied der siebenten Gruppe, ist im höchsten Falle siebenwerthig. Dementsprechend nimmt man an, dass im Chlorwasserstoff und in der unterchlorigen Säure das Chlor einwerthig sei, in der chlorigen Säure dreierwerthig, in der Chlorsäure fünfwerthig und in der Ueberchlorsäure siebenwerthig. Unter diesen Voraussetzungen gelangt man neuerdings für die Oxy Säuren des Chlors zu den nachstehenden rationalen Formeln:



Im Hinblick auf andere analoge Substanzen, sowie auf die Existenz höherer Hydrate (s. unten) betrachtet man die höheren Säuren des Chlors als Anhydridformen wie solche aus den verschiedenen unbeständigen Hydroxylverbindungen des Chlors durch Wasseraustritt abgeleitet werden können. Man hat dann: $\text{Cl}(\text{OH})_1$, unterchlorige Säure; $\text{Cl}(\text{OH})_3 - \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_2\text{H}$, chlorige Säure; $\text{Cl}(\text{OH})_5 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{H}$, Chlorsäure; $\text{Cl}(\text{OH})_7 - 3\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_4\text{H}$, Ueberchlorsäure.

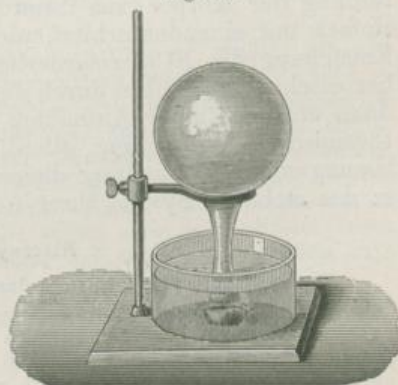
Die höchst hydroxylirten Verbindungen des Chlors sind für sich nicht bekannt; beispielsweise ist $\text{Cl}(\text{OH})_7$ für sich nicht dargestellt worden. Dagegen lassen sich die höheren Hydrate der Ueberchlorsäure aus $\text{Cl}(\text{OH})_7$ durch Austritt von nur 1 oder 2 Wassermolekülen ebenso wie die Ueberchlorsäure ClO_4H ableiten: $\text{Cl}(\text{OH})_7 - 2\text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{H}_3$, Hydrat Smp. 50° ; $\text{Cl}(\text{OH})_7 - \text{H}_2\text{O} = \text{ClO}_3\text{H}_5$, Hydrat Sdp. 203° .

Chlorstickstoff, NCl_3 .

Der Chlorstickstoff wurde 1822 von Dulong entdeckt und anfänglich wegen seiner Eigenschaften „Dulong's explosives Oel“ genannt; die qualitative Zusammensetzung des Körpers entnahm der Entdecker der Thatfache, dass durch Kupfer eine Zerlegung in Kupferchlorür und reinen Stickstoff erfolgt.

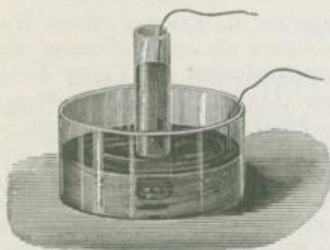
Man erhält den Chlorstickstoff durch Einwirkung von Chlorgas auf eine gesättigte Salmiaklösung bei etwa 30° ; dazu füllt man einen dünnwandigen reinen und staubfreien Kolben (250 cub. cent.) mit Chlor durch Luftverdrängung und taucht denselben (Fig. 50) mit der Oeffnung nach unten hinreichend tief in die Salmiaklösung. Letztere befindet sich in einer geräumigen Porzellschale. Unter die Oeffnung des Kolbens stellt man in die wässrige

Fig. 50.



Lösung eine kleine Bleischaale. Die Salmiaklösung steigt im Kolben empor: $\text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{Cl}_2 = \text{NCl}_3 + 4 \text{HCl}$ und bald sammelt sich der gebildete Chlorstickstoff als gelber Oeltropfen auf der Oberfläche der aufsteigenden Flüssigkeit. Der Tropfen fällt gewöhnlich von selbst in die untergestellte Bleischaale, welche man mit einer Zange herausnimmt um durch Berühren des Oels mit einer in Terpentinöl getauchten Feder, die man an einen meterlangen Stock befestigt hat, den Chlorstickstoff zur Explosion zu bringen. Letztere erfolgt unter Flammenerscheinung mit erschütterndem Knall. Reinen Chlorstickstoff NCl_3 erhält man auf diese Weise jedoch nur bei genügend langer Einwirkung des Chlors. — Bei Elektrolyse einer Salmiaklösung scheidet er sich am positiven Pol aus. Bedeckt man eine solche Lösung mit einer millimeterdicken Schicht von Terpentinöl, so explodirt jeder aufsteigende Tropfen unverzüglich (Fig. 51).

Fig. 51.

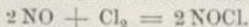


Der Chlorstickstoff bildet ein gelbes, specifisch schweres und flüchtiges Oel von angreifendem Geruch. Ammoniaklösung zerlegt ihn glatt in Salmiak und Stickstoff: $\text{NCl}_3 + 4 \text{NH}_3 = 3 \text{NH}_4\text{Cl} + \text{N}_2$, und concentrirte Salzsäure, seiner Bildung entgegengesetzt, in Salmiak und Chlor: $\text{NCl}_3 + 4 \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl} + 3 \text{Cl}_2$. Er explodirt ($2 \text{NCl}_3 = \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2$) bei der leisesten Berührung durch manche Körper, wie Terpentinöl, Kautschuk, Phosphor, Arsen etc., durch andere dagegen nicht. Mit geschmolzenem Chlorealcium getrockneter Chlorstickstoff explodirt besonders leicht bei der Belichtung; ebenso beim Erhitzen auf etwa 90° .

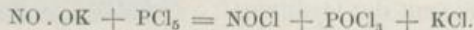
Der leichte Zerfall der sämtlichen Halogenverbindungen des Stickstoffs, begleitet von einer grossen Wärmeentwicklung, welche die plötzliche enorme Ausdehnung der freiwerdenden Gase — eine Explosion — veranlasst, macht es begreiflich, dass umgekehrt eine directe Bildung der Körper aus ihren Elementen, etwa indem man letztere einfach mit einander erhitzt, nicht möglich ist. Nur wenn man die zur Entstehung des NCl_3 erforderliche Wärmemenge in geeigneter Form herbeischafft (wie oben durch die Bildung des gelösten Chlorwasserstoffs), dann entsteht (unter Aufnahme von 38 Cal. für's Molecül) diese „endothermische“ Verbindung, allerdings nur um bei der geringsten Veranlassung unter Entbindung dieses beträchtlichen Wärmequantums wieder in das stabilere System ihrer Componenten zu zerfallen.

Nitrosylchlorid, NOCl.

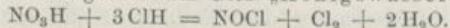
Nitrosylchlorid NOCl entsteht durch directe Vereinigung von Chlor und Stickoxyd:



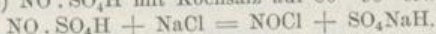
Als Chloranhydrid der salpetrigen Säure auch durch Einwirkung von PCl_5 auf Kaliumnitrit:



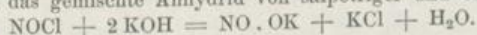
Neben freiem Chlor beim Erwärmen eines Gemisches von Salzsäure und Salpetersäure, welches als das Lösungsmittel für Gold „Königswasser“ benannt wurde:



Am bequemsten erhält man Nitrosylchlorid, wenn man die Bleikammerkrystalle (Nitrosylschwefelsäure) $\text{NO} \cdot \text{SO}_4\text{H}$ mit Kochsalz auf $80-90^\circ$ erwärmt:

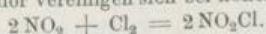


Das Nitrosylchlorid ist ein gelbrothes Gas, das sich in einer Kältemischung zu einer ebensolchen Flüssigkeit verdichtet, die bei -5° siedet. Mit Metallchloriden bildet es gut krystallisirende sublimirbare Doppelverbindungen. Basischen Oxyden gegenüber verhält es sich wie das gemischte Anhydrid von salpetriger und Chlorwasserstoffsäure:



Nitrylchlorid, NO_2Cl .

Stickstoffperoxyd und Chlor vereinigen sich bei höherer Temperatur zu Nitrylchlorid



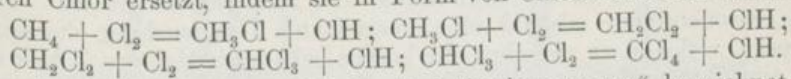
Dieses „Chloranhydrid der Salpetersäure“ entsteht auch aus POCl_3 und Silbernitrat:



Nitrylchlorid bildet eine gelbe Flüssigkeit, die schon bei $+5^\circ$ siedet und sich mit Wasser zu Salpetersäure umsetzt.

Chlorkohlenstoff, CCl_4 .

In mehreren Fällen sind die Chloratome im Stande, den Wasserstoff der Kohlenwasserstoffe (S 102.) Atom für Atom zu ersetzen; man erhält so schliesslich die wasserstofffreien Chlorkohlenstoffe, die indessen weit weniger zahlreich und wichtig sind, als ihre ebengenannten Darstellungsmaterialien. Lässt man beispielsweise Chlorgas auf Methan CH_4 einwirken, dann werden die Wasserstoffatome des letzteren successive durch Chlor ersetzt, indem sie in Form von Chlorwasserstoff austreten:



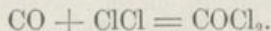
Der chemische Vorgang wird als „Substitutionsprocess“ bezeichnet; die entstandenen chlorhaltigen Abkömmlinge des Methans sind „Substitutionsproducte“ desselben. Diese Verbindungen lassen sich auch noch nach anderen Methoden gewinnen; CH_3Cl beispielsweise aus Holzgeist und Salzsäure: $\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{HCl} = \text{CH}_3\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$. Einzelne derselben sind von grossem Interesse für die organische Chemie, wohin ihre nähere Besprechung gehört.

CH_3Cl , Monochlormethan, Methylchlorid ($\text{CH}_3 = \text{Methyl}$), ätherisch riechendes Gas; Sdp. -23° . — CH_2Cl_2 , Dichlormethan, flüssig; Sdp. $+41.5^\circ$. — CHCl_3 , Trichlormethan, Chloroform. Farblose, eigenthümlich riechende, in Wasser unlösliche Flüssigkeit; dient als Anaestheticum. Spec. G. 1.526; Sdp. 63° . — CCl_4 , Tetrachlormethan, Chlorkohlenstoff. Dem Chloroform durchaus ähnliche, leicht bewegliche und sehr flüchtige Flüssigkeit. Specif. Gew. 1.632; Sdp. 76.5° . — Von höheren Chlorkohlenstoffen seien genannt: Perchloräthan, C_2Cl_6 , campherähnlich riechende, sehr flüchtige Krystalle, schmelzen und siedend unter gewöhnlichem Druck bei 185° . — Perchloräthylen, C_2Cl_4 . Eigenartig riechendes Liquidum. Sdp. 121° .

Kohlenoxychlorid, Carbonylchlorid, COCl_2 .

Die Vereinigung gleicher Volume Kohlenoxyd und Chlorgas vollzieht sich rasch im Sonnenlicht (daher auch der Name Phosgengas), ebenso beim Ueberleiten der Gase über glühenden Platinschwamm oder durch eine 4 Centimeter lange, mit Thierkohle beschickte Glasröhre.

Das Sonnenlicht wirkt wesentlich durch Lockerung der Chloratome; Platinschwamm und Thierkohle als sogenannte Contactsubstanzen, indem sie die Gasmoleküle an ihrer Oberfläche (unter Freiwerden von Condensationswärme) verdichten und so ihr Zusammentreten erleichtern:



Das Kohlenoxychlorid oder Phosgengas (von Davy 1811 wegen seiner Entstehung im Lichte, $\varphi\omega\varsigma$, benannt), ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, erstickendem Geruch und wirkt äusserst irritirend auf die Schleimbäute. Beim Durchleiten durch eine stark abgekühlte Röhre verdichtet es sich zu einer bei $+8^\circ$ siedenden Flüssigkeit vom specif. Gewicht 1.432 bei 0° . In Kohlenwasserstoffen (Benzol, Ligroin) ist das Kohlenoxychlorid leicht löslich; von kaltem Wasser wird es sehr langsam, von heissem rasch zerlegt ($\text{COCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 2\text{HCl}$).

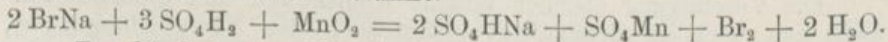
Kohlenstoffverbindungen gegenüber erweist sich die Substanz als sehr reactionsfähig und findet namentlich bei der Bereitung künstlicher Theerfarbstoffe Verwendung.

7. Brom.

$$\text{Br} = 79.96.$$

Das durch seine Stellung im periodischen System der Elemente und sein Gesamtverhalten dem Chlor nahe verwandte Brom wurde von Balard 1826 in der Mutterlauge des Meerwassers entdeckt. Derselbe veröffentlichte alsbald eine ausgedehnte Untersuchung des neuen Körpers, welchen er zwischen die bereits bekannten Halogene Chlor und Jod einreichte und dem er den Namen Brom gab (von $\beta\rho\omega\mu\omicron\varsigma$, Gestank). In der Natur findet sich Brom zwar nicht in freiem Zustande, ist aber als ein beständiger Begleiter des Chlors weit verbreitet; zugleich mit Chlornatrium enthält das Meerwasser in freilich viel geringerer Menge auch Bromnatrium sowie Brommagnesium (0.3 bis 1.3 Proc. seines Gehalts an festen Salzen), welche äusserst leicht löslich sind und daher bei dem Auskrystallisiren des Chlornatriums aus dem durch Verdunsten eingengten Meerwasser in der Mutterlauge zurückbleiben und sich deshalb zuletzt in den obersten Schichten der auf diesem Wege gebildeten Salzlagere ausscheiden. In der That gewinnt man von den ca. 600 Tonnen Brom, welche die jetzige Jahresproduction bilden, etwa 400 t aus den in Stassfurt über dem Steinsalzlager auftretenden Abraumsalzen; das übrige grösstentheils ebenso in amerikanischen Salinen, wenig aus Chilisalpeter und Asche von Seepflanzen. In die Soolquellen, wie in Hall und in Kreuznach, sind die Bromsalze, wie auch das Chlornatrium, durch das Auslaugen grosser Salzlagere hineingekommen.

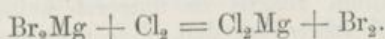
Freies Brom lässt sich in ganz derselben Weise darstellen wie das Chlor, indem man ein Gemisch von Bromnatrium, Braunstein und mässig verdünnter Schwefelsäure destillirt:



Das hierbei entweichende Brom verdichtet sich in einer gut gekühlten Vorlage zu dunkelbraunrothen Tropfen; um es rein zu erhalten,

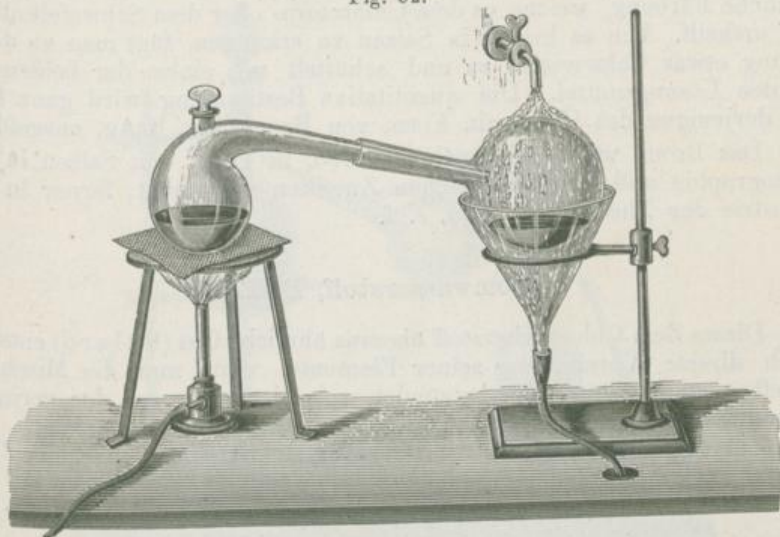
kann man es nochmals über Schwefelsäure, welche das Wasser aufnimmt, rectificiren (Fig. 52) und die ersten, etwa vorhandenes Chlorbrom enthaltenden Antheile gesondert auffangen.

Aus Brommagnesiumlösungen wird das Brom durch Chlor frei gemacht:



Dem entsprechend gewinnt man in Stassfurt und in den amerikanischen Salinen das Brom, indem man Chlor in die an Brommagnesium reichen Endlaugen einleitet, welche in Sandsteinthürmen über Kugeln von gebranntem Thon herunterrieseln; die Stärke des Chlorstroms ist möglichst so zu reguliren, dass genau das vorhandene Brom in Freiheit

Fig. 52.



gesetzt wird, da ein zuviel oder zu wenig an Chlor Verluste nach sich zieht. Das rohe Brom wird von den Verunreinigungen durch Destillation aus grossen Glasretorten, vom Chlorbrom auch durch Schütteln mit festem Bromnatrium befreit.

Brom ist eine dunkelbraunrothe Flüssigkeit, sehr flüchtig und von durchdringendem, angreifendem Geruch. Auf die Haut gebracht, erzeugt es rasch schmerzhaftes und schwer heilende Wunden. Reines Brom erstarrt bei -7.3° zu einer rothbraunen, schwach metallglänzenden, schuppigen Krystallmasse; sein Siedepunkt liegt bei 63° . Bei 0° hat es das specifische Gewicht 3.187 (Wasser = 1); die Dichte der Dämpfe ist 5.53 (Luft = 1) oder 79.7 (Wasserstoff = 1).

In Wasser löst sich das Brom in nicht unbedeutender Menge unter brauner Färbung auf, und bildet Bromwasser, das in 100 Theilen Wasser etwa 2.6 Theile Brom enthält. Wenn man diese Lösung auf nahezu 0° abkühlt, so scheidet sich, wie beim Chlor, ein Hydrat $\text{Br}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$ ab, das jedoch schon bei Zimmertemperatur in seine Bestandtheile zerfällt. In Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff löst sich

das Brom mit Leichtigkeit unter orangerother bis brauner Färbung; allmählich wird der Wasserstoff der organischen Lösungsmittel jedoch durch Brom substituirt, indem er selbst als BrH austritt.

Mit Schwefel und Phosphor verbindet sich das Brom sehr energisch; mit metallischem Kalium reagirt es äusserst heftig, es kann dagegen mit Natrium auf 200° erhitzt werden, ohne dass Reaction erfolgt; auch mit den Schwermetallen vereinigt sich Brom leicht. Unlöslich in Wasser sind die „Bromide“ des Silbers, Kupfers und Quecksilbers; schwerlöslich ist dasjenige des Bleis. Mit Sauerstoff oder Kohlenstoff verbindet sich Brom nicht direct.

Durch seine Eigenschaften und die Bildung einer braungelben wässrigen Lösung ist Brom leicht kenntlich, charakteristisch ist auch die nämliche Färbung, welche es dem Chloroform oder dem Schwefelkohlenstoff ertheilt. Um es hieran in Salzen zu erkennen, fügt man zu deren Lösung etwas Chlorwasser zu und schüttelt mit einem der beiden genannten Lösungsmittel. Die quantitative Bestimmung wird ganz ähnlich derjenigen des Chlors, in Form von Bromsilber, BrAg, ausgeführt.

Das Brom wird, wie auch das Jod, in Form von Salzen in der Photographie und zu medicinischen Zwecken verwendet; ferner in der Industrie der Theerfarbstoffe u. s. f.

Bromwasserstoff, BrH.

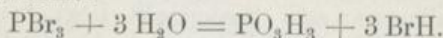
Dieses dem Chlorwasserstoff überaus ähnliche Gas (Balard) entsteht durch directe Vereinigung seiner Elemente, wenn man die Mischung derselben stark erhitzt oder entzündet, wobei jedoch wegen der geringen Verwandtschaft der beiden Bestandtheile keine Explosion erfolgt.

Zur Entwicklung von Bromwasserstoff kann man wie beim ClH, in den Verhältnissen der Gleichung:

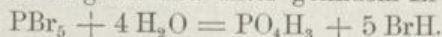


Bromnatrium mit Schwefelsäure (3 Thle. Säure: 1 Wasser) zersetzen, erhält jedoch etwas Brom und SO₂ in's entweichende Gas, so dass man dasselbe über feuchten amorphen Phosphor streichen lassen muss.

Um die angedeuteten Verunreinigungen zu vermeiden, ist für die Darstellung des Bromwasserstoffs Zersetzung von flüssigem Phosphortribromid oder von festem Phosphorpentabromid durch Wasser vorgeschlagen worden. Man lässt das flüssige Phosphortribromid (3 Thle.) allmählich aus einem Tropftrichter zu Wasser (1Thl.) zufließen, indem man vorsichtig erwärmt:

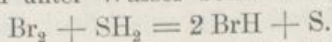


Nimmt man, was sich mehr empfiehlt, festes Phosphorpentabromid, so muss das Wasser langsam und unter gelindem Erwärmen zutropfen:



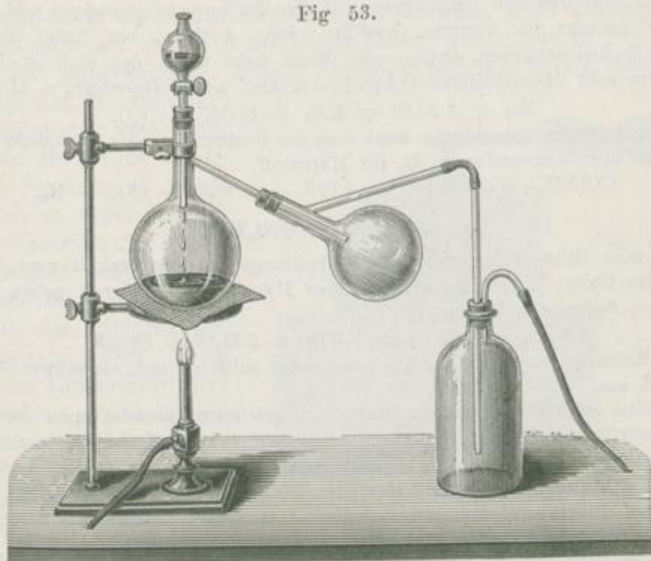
Man kann auch die Darstellung und Zersetzung des Bromphosphors in eine einzige Operation vereinigen, indem man zu einer Mischung von 1 Theil rothem Phosphor und 2 Thln. Wasser 10 Thle. Brom zutropfen lässt und schliesslich erwärmt (Fig. 53).

Zur Darstellung einer wässrigen Lösung von BrH nimmt man, statt wie im vorigen Falle nur 2 Thle. Wasser, deren etwa 15 und destillirt zuletzt über; oder man erwärmt Bromnatrium oder Bromkalium mit verdünnter Schwefelsäure; bisweilen leitet man auch Schwefelwasserstoffgas zu Brom, das sich unter Wasser befindet:



Bromwasserstoff ist ein farbloses, stechend und erstickend riechendes, an der Luft sehr stark rauchendes Gas. Zu einer Flüssigkeit verdichtet es sich bei -73° , und erstarrt beim Verdunsten unter vermindertem Druck eisartig. Das Gas wird von Wasser sehr heftig absorbiert, so dass man sich bei seiner Verwendung verschiedener Vorsichts-

Fig 53.



maassregeln zu bedienen hat, um Zurücksteigen und dgl. zu vermeiden. Die bei 0° gesättigte wässrige Lösung des Bromwasserstoffs hat das specif. Gewicht 1.78; kühlt man dieselbe unter Einleiten von BrH -gas in einer Kältemischung ab, so scheidet sich ein nur bei tiefen Temperaturen existenzfähiges Hydrat $\text{BrH} + 2 \text{H}_2\text{O}$ krystallinisch ab (Schmp. -11.3°).

Unterwirft man verdünnte oder concentrirte Bromwasserstofflösungen der Destillation, so entweicht im ersten Falle zunächst hauptsächlich Wasser, im zweiten gasförmige Säure; indem hierbei der Siedepunkt steigt, destillirt unter gewöhnlichem Druck stets zuletzt bei 126° eine wässrige Säure von specifischem Gewichte 1.49 bei 14° , mit 48.2 Proc. BrH ; die Zusammensetzung hängt jedoch vom Druck ab, unter dem man destillirt.

Trockener BrH ist für sich allein noch bei hohen Temperaturen beständig. Durch Chlor wird er sofort in ClH und Br zerlegt. In wässriger Lösung tritt der Bromwasserstoff als starke Säure auf und löst alle Metalle, die auch von Salzsäure gelöst werden. Seine Salze,

die Bromide, sind den Chloriden hinsichtlich Krystallform, Schmelztemperatur, Flüchtigkeit, Löslichkeit in Wasser und Zersetzbarkeit durch letzteres vollkommen ähnlich.

Zersetzt man das Bromwasserstoffgas durch Erhitzen mit Natrium, so wird ein Wasserstoffvolum frei, welches genau halb so gross als das ursprüngliche Gasvolum ist.

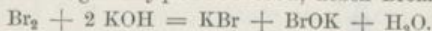
$$2 \text{ BrH (2 Vol.)} + \text{Na}_2 = 2 \text{ BrNa} + \text{H}_2 \text{ (1 Vol.)}$$

Oxide und Oxysäuren des Broms.

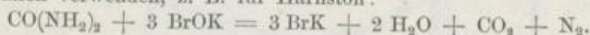
Von solchen ist bisher nur die Existenz der unterbromigen Säure, BrOH , und der Bromsäure, BrO_3H , sowie ihrer Salze, festgestellt.

Unterbromige Säure, BrOH .

Die wässrige Lösung der Säure wird, genau wie diejenige der unterchlorigen Säure, durch Digeriren von Bromwasser mit Quecksilberoxyd gewonnen und, da sie sich oberhalb 60° zersetzt, im Vacuum destillirt. Beim Auflösen von Brom in verdünnten wässrigen Alkalien entstehen, ebenso wie dieses beim Chlor der Fall ist, in der Kälte Lösungen von sehr unbeständigen Hypobromiten, neben Bromiden, z. B.:



Eine solche alkalische Bromlösung kann man zur Bestimmung des Stickstoffs in Gasform in manchen Fällen verwenden, z. B. für Harnstoff:



Bromsäure, BrO_3H .

Löst man Brom in concentrirten Alkalilaugen auf, so erhält man (analog dem Vorgang beim Chlor) durch zuerst gebildetes Hypobromit hindurch neben Brommetall bromsaures Salz oder Bromat:



Das Kaliumbromat und das Baryumbromat scheiden sich als schwer lösliche Salze krystallinisch aus.

Um eine wässrige Bromsäurelösung zu gewinnen, zersetzt man Baryumbromat mit der theoretisch erforderlichen Menge Schwefelsäure, und dunstet nach Beseitigung des schwefelsauren Baryts das farb- und geruchlose Filtrat unter der Luftpumpe ein. Man kann die Lösung wie die der Chlorsäure, bis zur Zusammensetzung $\text{BrO}_3\text{H} + 7 \text{ H}_2\text{O}$ mit 50.6 Proc. Bromsäure concentriren, ohne dass Zerfall eintritt. In ihrem Gesamtverhalten ist die Bromsäure der Chlorsäure sehr ähnlich.

Freie Bromsäure entsteht auch durch Einleiten von Chlor in Bromwasser, ebenso aus Brom und unterchloriger Säure oder Chlorsäure z. B.:



Chlorbrom, BrCl . Flüssigkeit, bei tieferen Temperaturen aus den Elementen entstehend und von $+10^\circ$ an wieder in dieselben zerfallend. Mit Wasser bildet Chlorbrom ein Hydrat $\text{BrCl} + 10 \text{ H}_2\text{O}$, Schmp. 7° , in mehr Wasser löslich.

Bromstickstoff entsteht als dunkelrothes sehr explosives Oel, wenn man den Chlorstickstoff mit einer wässrigen Lösung von Bromkalium übergiesst.

Nitrosylbromid, NOBr . Kühlt man Brom in einer Kältemischung auf etwa -15° ab und leitet Stickoxydgas ein, so entsteht als braunschwarze Flüssigkeit Nitrosylbromid NOBr . Dasselbe beginnt bereits bei -2° unter Entweichen von Stickoxyd sich zu zersetzen. Hierbei bleibt bei Zimmertemperatur eine dunkelbraune Flüssigkeit, NOBr_2 , Nitrosyltribromid zurück, das bei 22.5° unter theilweiser Zersetzung siedet.

Bromkohlenstoff, CBr_4 . Diese Substanz, ein Substitutionsproduct des Methans (S. 151), bildet glänzende Tafeln vom Schmp. 92.5° .

Bromoform, CHBr_3 , ist eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Sdp. 151° .

8. Jod.

J = 126.86.

An die Elemente Fluor, Chlor und Brom reiht sich als weiteres Halogen das Jod an, das 1811 von Courtois in einer Soda gefunden wurde, die man aus der Asche von Meeresalgen gewonnen hatte. Das neue Element, dem man wegen der violetten Farbe seines Dampfes alsbald den Namen Jod gab (von ἰωδής, veilchenfarbig) wurde namentlich von Gay-Lussac 1813 genauer untersucht.

Wie das Brom ist auch das Jod ein steter Begleiter des Chlors und tritt ebensowenig wie jene in freiem Zustande auf. Man trifft vielmehr in der Regel Jodide oder Jodate des Natriums, Kaliums, Calciums und Magnesiums, stets zwar nur in geringen Mengen, aber in ausserordentlicher Verbreitung. Auch in manchen Erzen, besonders in Phosphoriten, hat man Jod aufgefunden. Einen Sammler für die leicht löslichen Jodsalze bildet das Meerwasser:

hier begegnet man zwar dem Jodnatrium in kaum nachweisbaren Spuren, es häuft sich jedoch in einer Menge, welche die Gewinnung lohnt, in den Tangen und Algen an, die massenhaft in Küstengebüden an den Strand gespült werden. Der beim vorsichtigen Einäschern dieser Pflanzen verbleibende Salzlückstand wird in Schottland unter dem Namen „Kelp“, in der Normandie

als „Varech“ auf Jod verarbeitet. Eine noch grössere, doch naturgemäss gleichfalls begrenzte Production von Jod liefert seit nahezu 20 Jahren der südamerikanische Natronsalpeter. Er enthält Jod bis zu ca. 0.5 Proc. und dient augenblicklich als hauptsächliches Ausgangsmaterial zur Gewinnung dieses Körpers. Ausserdem findet sich das Jod in manchen die Resorption von Drüsenanschwellungen u. a. bewirkenden Mineralwassern, besonders in Hall in Oesterreich und in der Adelheidsquelle in Bayern, woraus sich sofort ergibt, dass viele Steinsalzlager jodhaltig sind.

Das Jod lässt sich nach Vorstehendem nur in beschränkten Quantitäten gewinnen, aus Kelp oder Varech isolirt man es, indem man dieselben auslaugt, durch Concentriren und Abkühlen die schwerer löslichen Salze entfernt, die Mutterlauge hierauf mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, wobei sich Schwefel abscheidet und Schwefelwasserstoff entweicht, und unter erneutem Zusatz von Schwefelsäure mit Braunstein destillirt (Fig. 54).

Die flaschenförmigen, aneinander gereihten Vorlagen haben eine Länge von ca. 0.8 Meter und besitzen nach unten eine Oeffnung zum Abfluss des mitcondensirten Wassers. Man kann das Jod aus der jodnatriumhaltigen Mutterlauge auch durch Einleiten einer gerade genügen-

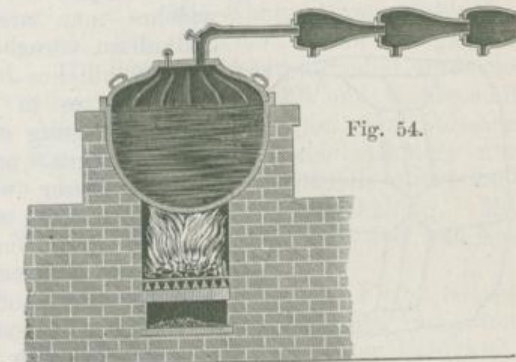
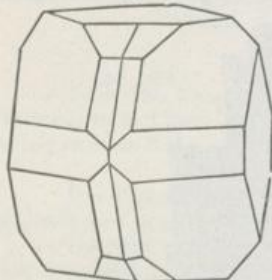


Fig. 54.

den Menge Chlor abscheiden: $2\text{JNa} + \text{Cl}_2 = 2\text{ClNa} + \text{J}_2$, da es aus seinen nicht Sauerstoff enthaltenden Metallverbindungen durch das Chlor verdrängt wird; das ausgeschiedene Jod wird abfiltrirt, getrocknet und sublimirt. Die Sublimation nimmt man in grossen eisernen Retorten vor, welche in geräumige Vorlagen einmünden, in denen das Jod sich krystallinisch absetzt.

Der südamerikanische Salpeter enthält das Jod theils als Jodat, in kleinerer Menge als Jodid. Der in Form von Jodat vorhandene Antheil wird durch Einleiten einer passenden Menge von schwefliger Säure ausgefällt: $2\text{JO}_3\text{H} + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{J}_2 + 5\text{SO}_4\text{H}_2$, aus dem Filtrat durch Einengen und Krystallisiren lassen eine weitere Menge des Salpeters entfernt und das nunmehr vollständig als Jodid vorhandene Jod durch Einleiten von Chlor gleichfalls ausgefällt. Häufig gewinnt man das Jod auch durch Zusatz von schwefliger Säure oder Eisenvitriol und Kupfervitriol als in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Kupferjodür Cu_2J_2 : $2\text{KJ} + 2\text{SO}_4\text{Fe} + 2\text{SO}_4\text{Cu} = \text{Cu}_2\text{J}_2 + (\text{SO}_4)_2\text{Fe}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2$, welches man meist mittelst Pottasche auf Jodkalium verarbeitet.

Fig. 55.



Käufliches Jod lässt sich dadurch reinigen, dass man es in eine Jodkaliumlösung bis zu deren Sättigung einträgt und zuerst die Verunreinigungen, und sodann das meiste Jod durch Wasser wieder ausfällt. Man filtrirt, wäscht, trocknet unter einer Glocke über hygroskopischem Calciumnitrat, und destillirt zweimal über etwa 5 Proc. Aetzbaryt, um Feuchtigkeit und Jodwasserstoff ganz zu beseitigen.

Das Jod hat ein grosses Krystallisationsvermögen und ist im festen Zustande überhaupt noch nicht amorph beobachtet worden. Es bildet einen krystallinischen metallglänzenden, schwarzgrauen Körper und aus Alkohol, Eisessig oder Jodwasserstoffsäure erhält man wohlausgebildete rhombische Krystalle (Fig. 55). Das specifische Gewicht des festen Jods ist 4.95 bei 17°. Bei ca. 110° beginnt es zu sublimiren, und im luftleeren Raume sublimirt es rasch, ohne vorher zu schmelzen. Unter gewöhnlichem Druck schmilzt es bei 114° zu einer rothbraunen Flüssigkeit und siedet bei 184°.

Das Jod verflüchtigt sich schon beim Liegen in offenen Gefässen und verwandelt sich beim Erwärmen an der Luft in einen schönen violetten Dampf; wenn der Dampf gesättigt ist, erscheint derselbe schon in dünnen Schichten undurchsichtig und dunkelviolet.

Es besitzt einen schwachen, chlorähnlichen Geruch, wirkt äusserlich ätzend und theils local irritirend, theils auf die Entfernung reizend und selbst paralysirend. Es färbt die Haut intensiv braun. In grösseren Dosen wirkt Jod toxisch.

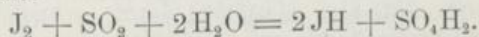
Bis zu einer Temperatur von 600° entspricht die Dampfdichte des Jods genau der Molecularformel J_2 . Bei noch stärkerem Erhitzen dissociirt sich das Jodmolecul nach und nach in isolirte Atome J; dieser Zerfall ist bei 1700° vollständig. Durch den elektrischen Funken wird

das Jod schon bei 214° , und zwar auf die Dauer von mehreren Stunden theilweise dissociirt. Beim Brom bemerkt man in sehr hohen Temperaturen nur eine geringe Abnahme des Moleculargewichts. Das Chlorgas endlich besitzt noch bei 1200° die Moleculargrösse Cl_2 , und scheint sonach noch schwieriger wie das Brom in Atome zu zerfallen. Eine Folge von Dissociation ist wohl auch die Erscheinung, dass belichtetes Chlor, Brom und Jod ungleich reactionsfähiger sind, wie im Dunkeln, z. B. bei der Entzündung des Chlorknallgases (S. 140).

In Wasser löst sich das Jod nur sehr wenig (1 Thl. in ca. 6000 Thln.) und bildet damit kein Hydrat wie Chlor und Brom; weit leichter wird es von den wässrigen Lösungen des Jodwasserstoffs oder Jodkaliums aufgenommen. In Alkohol und Aether ist es leicht mit gelber bis rothbrauner Farbe löslich, ebenso mit rosarother bis violetter Farbe in Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol.

Wie Fluor, Chlor und Brom vermag auch das Jod sich mit den meisten Elementen direct zu vereinigen. Mit Wasserstoff verbindet es sich nur in höherer Temperatur (s. u.). Mit Chlor, Brom, Schwefel, Selen, Tellur, Phosphor, Wismuth, Bor, Silicium, Zinn, erfolgt zum Theil sehr energische Reaction. Mit Sauerstoff kann man Jod am leichtesten auf indirectem Wege vereinigen, mit Stickstoff und Kohlenstoff sogar nur auf solche Weise. Alle diese Verbindungen sind indessen gegen höhere Temperaturen, wie gegen Wasser oder Alkalien nur wenig beständig. Die meisten Jodmetalle sind gleichfalls direct darstellbar, häufig unter starker Wärme- und Lichtentwicklung. Mit Kalium tritt äusserst heftige Reaction ein, während man Jod mit Natrium unbedenklich zusammenschmelzen kann.

Freies Jod ist leicht zu erkennen an der violetten Farbe seines Dampfes und an der charakteristischen Färbung, die es selbst in Spuren dem Schwefelkohlenstoff oder Chloroform ertheilt, an seiner Fähigkeit, Stärkekleister unter Bildung einer eigenthümlichen Verbindung blau zu färben (eine der empfindlichsten Reactionen). Zur quantitativen Bestimmung löst man Jod in Jodkalium und setzt dazu aus einer Messburette eine starkverdünnte wässrige Lösung von Schwefeldioxyd mit bekanntem Gehalt:



In Wasser unlöslich sind namentlich scharlachrothes Quecksilberjodid, gelbgrünes Quecksilberjodür, gelbes Jodsilber, Jodblei, Thalliumjodür, braunschwarzes Palladiumjodür. Von den Metalljodiden ist auch Jodkalium nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig.

Jodwasserstoff, JH .

Während Chlor- und Bromwasserstoff sich aus den Elementen unter Wärmeentwicklung bilden, bedarf der Jodwasserstoff in Folge der geringen Verwandtschaft seiner Bestandtheile zu seiner Entstehung aus freiem Jod und Wasserstoff der Wärmezufuhr von aussen. Diese beiden Substanzen vereinigen sich daher ($\text{JJ} + \text{HH} = \text{JH} + \text{JH}$), wenn man sie durch eine schwach glühende Röhre leitet, besonders in Gegenwart von Platinschwamm; da aber fertiger Jodwasserstoff entgegengesetzt

seiner vorstehenden Bildungsgleichung, schon bei 180° eine langsame, bei 500° eine (bis zu $\frac{1}{4}$ der Gesamtmenge) rasch fortschreitende theilweise Zersetzung in seine Componenten erleidet, ist auch die Bildung aus denselben auf directem Wege keine ganz vollständige.

Man kann jedoch einen sehr reinen JH gewinnen, wenn man mit dem entstandenen Gase Wasser sättigt; erhitzt man sodann die rauchende wässrige Lösung, so entwickelt sich ein regelmässiger Strom von JH, der durch Ueberleiten über Phosphorpentoxyd getrocknet wird.

Das Jodwasserstoffgas lässt sich nicht aus Jodiden darstellen, also etwa aus Jodkalium und starker Schwefelsäure, da es noch weit leichter als der Bromwasserstoff, sofort auf die SO_4H_2 reducirend einwirkt und Jod abgeschieden wird.

Eine bequeme Bereitungsweise des Jodwasserstoffs beruht dagegen auf der Zersetzung des Phosphortrijodids durch Wasser, wobei nebenher phosphorige Säure entsteht: $\text{PJ}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 3\text{JH} + \text{PO}_3\text{H}_3$.

Diese Darstellung lässt sich in einer Operation ausführen und das Phosphortrijodid im Augenblick seiner Entstehung durch Wasser zersetzen, indem man zu 100 Theilen Jod, das man mit 10 Theilen Wasser befeuchtet, einen Brei von 5 Theilen rothen Phosphors mit 10 Theilen Wasser, anfänglich äusserst langsam zufließen lässt, wobei nur ganz zuletzt erwärmt wird. — Man kann auch, was für eine ruhige Gasentwicklung vorzuziehen ist, 1 Theil gelben Phosphor in trockenem Schwefelkohlenstoff lösen, 12 Theile Jod eintragen, nach der sofort unter Selbsterwärmung stattgehabten Bildung von PJ_3 den Schwefelkohlenstoff aus dem Wasserbade abdestilliren und nun aus einem Tropftrichter zu dem, nach dem Erkalten als feste Masse zurückgebliebenen PJ_3 Wasser, oder noch weit besser, bereits gesättigte wässrige Jodwasserstofflösung zufließen lassen (vgl. Fig. 53 auf S. 155). Das Gas entwickelt sich so bei der geringsten Erwärmung in raschem leicht regulirbarem Strome. — Es ist auch vorgeschlagen worden, JH durch Erwärmen von Jod mit organischen Substanzen, z. B. mit Colophonium oder Copaiväöl, welche den Wasserstoff leicht an dasselbe abgeben, zu entwickeln.

Der Jodwasserstoff ist ein farbloses Gas, das an feuchter Luft stark raucht. Da es sich in Wasser äusserst leicht löst und auch das Quecksilber angreift, fängt man es am besten in trockenen Flaschen durch Luftverdrängung auf, indem man es durch Glasröhren bis auf den Boden führt. In Folge des hohen Atomgewichts des Jods hat das Gas das specifische Gewicht 4.4 und wiegt mithin ein Liter desselben 5.7 Gramm. Bei 0° verdichtet es sich durch den Druck von 4 Atmosphären, bei -17.8° durch 2 Atmosphären zu einer Flüssigkeit, welche nach Faraday bei -55° eisartig erstarrt. Trocken es Jodwasserstoffgas bleibt bei Lichtabschluss völlig unverändert; Sonnenlicht bewirkt einen nur langsam fortschreitenden, durch Joddämpfe kenntlichen Zerfall in Jod und Wasserstoff, der indessen zuletzt vollständig ist. Rascher noch erfolgt diese Spaltung in der Wärme von 180° an (s. o.). Durch Zusatz von rauchender Salpetersäure wird Jodwasserstoff unter Feuererscheinung zersetzt; ebenso nach der Mischung mit ($\frac{1}{4}$ Vol.) Sauerstoffgas durch Entzündung; die Gefässe sind beidemale von violetten Joddämpfen erfüllt. Chlor und Brom wirken gleichfalls energisch zerlegend, indem sie das Jod aus seiner Verbindung mit Wasserstoff verdrängen.

In Wasser ist das Gas ausserordentlich leicht und unter beträchtlicher Wärmeentwicklung löslich. Durch Sättigen des Wassers bei 0° resultirt eine stark rauchende Säure, welche das specifische Gewicht

1.99—2.00 hat. Beim Erwärmen auf etwas erhöhte Temperatur entwickelt diese wässrige Säure unter gewöhnlichem Druck reichlich das gelöste Gas und geht in eine bei 127° nahezu constant siedende Säure über: das Destillat hat das spezifische Gewicht 1.7 und enthält etwa 57.5 Proc. JH ($\text{JH} + 5\text{H}_2\text{O}$).

Eine verdünntere Jodwasserstofflösung lässt sich leicht herstellen, indem man Schwefelwasserstoff in Wasser leitet, in welchem Jod aufgeschlämmt ist: $\text{J}_2 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{JH} + \text{S}$. Hat diese wässrige Säure das spec. Gewicht 1.56 erreicht, dann wirkt H_2S nicht mehr auf Jod ein. Erhitzt man eine solche wässrige Lösung, deren Gehalt 57 Proc. noch nicht erreicht, zum Sieden, so entweicht zuerst hauptsächlich Wasser, bis die genannte Concentration erreicht ist und hierauf destillirt bei 127° wieder eine Säure vom spezifischen Gewicht 1.7. Die frisch gesättigte wässrige Lösung ist farblos, bräunt sich an der Luft jedoch durch Jodabscheidung in Folge von Oxydation, rasch am Lichte und selbst im Dunkeln nach kurzer Zeit. Die Leichtigkeit, mit welcher besonders concentrirte Jodwasserstofflösung ihren Wasserstoff an alle oxydirend wirkenden Substanzen, auch an Chlor oder Brom, abgibt, macht dieselbe zu einem der energischsten Reductionsmittel.

Trockenes Jod und trockenes Schwefelwasserstoffgas üben keine Einwirkung auf einander aus, da eine solche mit einer ganz bedeutenden Wärmeabsorption verbunden sein würde. Derartige Reactionen (endothermische) sind aber nicht von selbst möglich, ohne Zuführung der nöthigen Wärmemenge durch eine Hilfsenergie (s. o. S. 115). Eine solche wird nun im vorgenannten Falle bei Gegenwart von Wasser, in Form der Auflösungswärme des sich bildenden Jodwasserstoffs — welche sehr bedeutend ist — in den chemischen Process eingeschaltet: dieser wird nun zu einem mit Wärmeentwicklung verlaufenden (exothermischen) und kann sich deshalb glatt vollziehen.

Der Jodwasserstoff JH ist eine einbasische Säure und bildet Jodide, die mit den Chloriden und Bromiden grosse Aehnlichkeit haben. Beim Jod sind die namhaftesten unlöslichen Jodide angeführt. Aus den Jodiden, besonders den löslichen, wird das Jod leicht durch Chlor, Brom oder salpetrige Säure in Freiheit gesetzt und kann dann selbst bei Anwesenheit von Spuren, durch Schütteln mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff sowie auch vermittelst der Jodstärkereaction leicht sichtbar gemacht werden. Will man den Jodwasserstoff (oder Jod, nachdem man es in solchen umgewandelt hat) gewichtsanalytisch bestimmen, so fällt man in salpetersaurer Lösung durch Silbernitrat gelbes Jodsilber JAg .

Oxyde und Oxysäuren des Jods.

Wie beim Chlor und Brom, macht man auch für die Verbindungen des Jods mit Sauerstoff die Beobachtung, dass ihre Beständigkeit mit zunehmendem Sauerstoffgehalt wächst und die unteren leicht in die oberen übergehen. Eine zweite für das chemische Verhalten der Halogene bedeutsame Erscheinung ist die, dass ihre Verwandtschaft zum Sauerstoff mit steigendem Atomgewicht wächst, somit für das Jod am grössten ist, während man für das Fluor überhaupt noch keine Sauer-

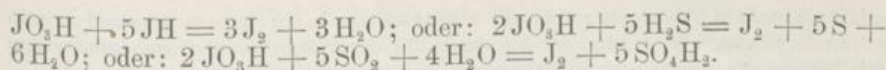
stoffverbindungen kennt. Auch das Jod lässt sich nicht direct mit dem Sauerstoff, sondern nur mit dessen allotropischer Modification, dem Ozon verbinden; es verdrängt jedoch die übrigen Halogene unter geeigneten Bedingungen aus ihren höheren Oxysäuren, — indem es an ihre Stelle tritt — während es umgekehrt von diesen aus seinen sauerstofffreien Metallverbindungen, den Jodiden ausgetrieben wird. Als gut charakterisirte Oxydationsstufen des Jods und Jodwasserstoffs kennt man das Jodpentoxyd J_2O_5 , sowie die Jodsäure JO_3H und ein Hydrat der Ueberjodsäure JO_4H . Alkalijodate und Perjodate sind namentlich im Chilisalpeter gefunden worden.

Jodpentoxyd, Jodsäureanhydrid, J_2O_5 .

Lässt sich aus Ozon und Jod, und somit auch bei Einwirkung der dunkeln elektrischen Entladung auf ein Gemenge von Jod und Sauerstoff erhalten. Am einfachsten gewinnt man es durch längeres Erhitzen von Jodsäure auf 180° : $2JO_3H = J_2O_5 + H_2O$. Das Jodsäureanhydrid bildet ein weisses krystallinisches Pulver vom specifischen Gew. 4.8. Es schmilzt bei 300° unter gleichzeitigem Zerfall in seine Bestandtheile. Manche Substanzen werden von ihm schon in der Kälte energisch oxydirt. Wasser nimmt das Jodpentoxyd leicht unter Rückbildung von Jodsäure auf.

Jodsäure, JO_3H oder $J_2O_6H_2$.

Trägt man Jod in Kalilauge ein, so bildet sich für kurze Zeit eine gelbliche Lösung von bleichenden Eigenschaften, welche ihrem Verhalten nach den Hypochloriten vollkommen gleicht. Nach einiger Zeit, beim Aufkochen sofort, enthält die Lösung indessen nur noch Kaliumjodid neben schwer löslichem Kaliumjodat, die sonach in derselben Weise wie die entsprechenden Chlorverbindungen entstanden sind. Versetzt man eine derartige Lösung mit Schwefelsäure, dann zersetzen sich JO_3H und $5JH$, wieder glatt zu Wasser und Jod. Aus Jodaten lässt sich die Jodsäure durch eine stärkere Säure in Freiheit setzen. Von theoretischem Interesse ist die Bildung von jodsaurem Kali, wenn man eine Lösung von chlorsaurem Kali mit Jod bis zur reichlichen Chlorentwicklung erwärmt; hier wird das Chlor durch das Jod aus seiner Sauerstoffverbindung ausgetrieben. Einfacher ist es jedoch, die Jodsäure direct aus Jod mit Hilfe irgend eines Oxydationsmittels darzustellen. Hierzu digerirt man das fein gepulverte Jod unter Rückfluss in einer Retorte mit dem zehnfachen Gewicht rauchender Salpetersäure, bis es sich vollständig gelöst hat: $3J_2 + 10NO_3H = 6JO_3H + 10NO + 2H_2O$; oder man oxydirt im etwa zwanzigfachen Gewichte Wasser suspendirtes Jod durch Einleiten von Chlor: $J_2 + 5Cl_2 + 6H_2O = 2JO_3H + 10ClH$, und entfernt die Salzsäure durch überschüssiges Silberoxyd als $AgCl$. Man erhält die Jodsäure, wenn man ihre Lösung bei $50-60^\circ$ eindampft, in farblosen, glänzenden rhombischen Tafeln oder Säulen, die in Wasser leicht löslich sind. Ihr specifisches Gewicht ist 4.63 bei 0° . Durch die verschiedensten Reductionsmittel wird diese Verbindung, die ihren Sauerstoff leicht abgibt, unter Ausscheidung von Jod zersetzt:



Im Gegensatz zu Chlor- und Bromsäure gibt die Jodsäure nur schwer- oder unlösliche neutrale Salze, und ausserdem kennt man noch eine Reihe von sauren Jodaten. Ferner geht die Jodsäure durch blosses Erwärmen in's Anhydrid über, was bei den erstgenannten Säuren nicht der Fall ist. Aus diesen und anderen Gründen muss man die Formel der Jodsäure = $\text{J}_2\text{O}_6\text{H}_2$ schreiben und dieselbe als eine zweibasische Säure mit 2 durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen auffassen.

Ueberjodsäure, JO_4H oder JO_6H_5 .

Die normale Ueberjodsäure JO_4H ist nicht bekannt, sondern nur ihr fünfbasisches Hydrat $\text{JO}_6\text{H}_5 = \text{JO}_4\text{H} + 2\text{H}_2\text{O}$. Es bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf die wässrige Lösung der Ueberchlorsäure. Zur Darstellung der Ueberjodsäure oxydirt man eine alkalische Lösung von Natriumjodat mit Chlor, führt das ausgeschiedene schwerlösliche saure Natronsalz $\text{JO}_6\text{H}_5\text{Na}_2$ mit Silbernitrat in das entsprechend zusammengesetzte Silbersalz über und dampft dessen Lösung mit Salpetersäure ein, worauf sich das Silbersalz der normalen Ueberjodsäure, JO_4Ag , in orangefarbenen Krystallen absetzt. Dieses Salz kann man mit Brom zerlegen oder auch mit viel Wasser behandeln, welches die Hälfte der Ueberjodsäure JO_6H_5 aufnimmt, während zugleich wieder saures Silbersalz entsteht: $2\text{JO}_4\text{Ag} + 4\text{H}_2\text{O} = \text{JO}_6\text{H}_5 + \text{JO}_6\text{Ag}_2\text{H}_3$. Die beim Verdunsten der wässrigen Lösung ausgeschiedene Ueberjodsäure krystallisiert als Hydrat von der Formel JO_6H_5 oder $\text{JVII}(\text{OH})_5$. Das an der Luft zerfliessliche Hydrat schmilzt bei 133° , indem es schon wieder in Jodsäure, Wasser und Sauerstoff zerfällt.

Die Ueberjodsäure gibt mehrere Reihen von Salzen, die theilweise ziemlich complicirte Zusammensetzung haben; der normalen Ueberjodsäure $\text{JVII}(\text{OH})_5$, die in freiem Zustande nicht bekannt ist, entsprechen die normalen Perjodate wie JO_4Ag ; eine zweite Reihe von Salzen bezieht sich auf ein gleichfalls unbekanntes Hydrat $\text{JVII}(\text{OH})_3$, wie JO_6Ag_3 und $(\text{JO}_6)_2\text{Pb}_3$; und das gut krystallisirende Hydrat $\text{JVII}(\text{OH})_5$ erscheint sogar als fünfbasische Säure, da alle 5 Wasserstoffatome durch Metalle ersetzt werden können, wie in dem Silbersalz JO_6Ag_5 ; das dem siebenwerthigen Jodatome entsprechende höchste Hydrat $\text{JVII}(\text{OH})_7$ ist bis jetzt weder in freiem Zustande, noch in Form von Salzen bekannt, existirt indessen vermuthlich in wässriger Lösung. Theoretisch leiten sich von ihm die vorstehenden Hydrate durch Wasseraustritt in ganz derselben Weise ab, wie die Hydrate der Ueberchlorsäure von einem gleichfalls noch nicht bekannten Hydrate $\text{Cl}(\text{OH})_7$ (vgl. S. 149). Das chemische Verhalten der Ueberjodsäure gleicht sehr dem der Jodsäure, indessen ist die erstere gegen SO_3 beständig; die Perjodate von der Formel JO_4M zersetzen sich in der Wärme oft mit grösster Energie, die Alkali- und Erdalkalisalze vom Typus JO_6M_3 sind jedoch feuerbeständig und bilden sich häufig sogar beim Glühen von Jodaten: $5(\text{JO}_3)_2\text{Ba} = (\text{JO}_6)_2\text{Ba}_5 + 4\text{J}_2 + 9\text{O}_2$. Aus dem auf diese oder ähnliche Weise gewonnenen Barytsalze kann durch SO_4H_2 die freie Säure ebenfalls isolirt werden.

Jodpentafluorid, JF_5 . Bildet sich bei der Einwirkung von Jod auf Fluorsilber als farblose, unzersetzbar flüchtige, an der Luft starke Nebel erzeugende Flüssigkeit. Es ätzt Glas und zerfällt mit Wasser in Fluorwasserstoff und Jodsäure ($\text{JF}_5 + 3\text{H}_2\text{O} = 5\text{HF} + \text{JO}_3\text{H}$).

Jodmonochlorid, JCl . Entsteht beim Ueberleiten von Chlor über Jod bis die theoretische Gewichtszunahme stattgefunden hat und wird zur Reinigung destillirt. Man

erhält eine bei 101.5° siedende rothbraune Flüssigkeit, die in der Kälte zu grossen hyacinth-rothen Krystallen vom Schmp. 24.7° erstarrt. In der Wärme ziemlich unbeständig und mit Wasser sofort zerfallend, in Salzsäure dagegen unzersetzt löslich.

Jodtrichlorid, JCl_3 . Bei fortgesetztem Behandeln des Monochlorids mit getrocknetem Chlorgas bei wenig erhöhter Temperatur erhält man das im Chlorstrom flüchtige und in die kälteren Theile des Gefässes sublimirende Dreifachchlorjod oder Jodtrichlorid, JCl_3 in gelben Nadeln oder rhombischen Tafeln. Es dissociirt unter Schmelzung an der Luft schon bei 25° , in einem Chlorstrom unter gewöhnlichem Druck erst oberhalb 65° ($\text{JCl}_3 + \text{JCl} + \text{Cl}_2$). Die Substanz findet als Chlorüberträger bei der Chlorirung organischer Substanzen Verwendung. In wenig Wasser ist sie theilweise unzersetzt löslich; mit viel Wasser zerfällt sie.

Jodmonobromid, JBr . Beim Mischen von abgewogenen Mengen der Bestandtheile sich unter geringer Erwärmung bildend. Harte, jodähnliche Masse vom Schmelzpunkt 36° , theilweise unzersetzt in rothen Krystallen sublimirbar. — Eine bromreichere Jodverbindung hat sich bisher nicht gewinnen lassen.

Jodstickstoff.

Je nach den Bedingungen entstehen bei der Wechselwirkung von Jod und Ammoniak schwarze explosive Substanzen von veränderlicher Zusammensetzung, anscheinend besonders die zwei Verbindungen NJ_2H und NJ_3 . Uebergiesst man fein zertheiltes Jod mit nicht allzu concentrirtem Ammoniak ohne abzukühlen, so bildet sich der Körper $\text{NJ}_3 + \text{NJ}_2\text{H}$, welcher durch längere Einwirkung von Wasser in NJ_2H übergeht; behandelt man dagegen das Jod bei 0° wiederholt mit der stärksten Ammoniaklösung, so erhält man NJ_3 . Ein Niederschlag von der Zusammensetzung $\text{NJ}_3 \cdot \text{NH}_3$ scheidet sich ab, wenn man Lösungen von Jod und Ammoniak in absolutem Alkohol mit einander mischt. Der feuchte Jodstickstoff wird, um seine Unbeständigkeit zu zeigen, auf kleinen Filtern abfiltrirt und diese auf ein Brett gelegt; nach dem Trocknen explodirt er schon durch die geringste Berührung. Auch feuchter Jodstickstoff wird durch das Sonnenlicht zum Explodiren gebracht.

Jodkohlenstoff, CJ_4 , bildet dunkelrothe Octaeder von specif. Gew. 4.3. — Jodoform, CHJ_3 , krystallisirt in gelben Täfelchen von charakteristischem Geruch. Schmp. 119° .

Allgemeine Bemerkungen über die Halogene.

	Atomgewicht	Spec. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt	Färbung
Fluor	19.1	—	—	ca. — 185°	schwachgelbgrün
Chlor	35.45	1.33 (flüssig)	— 102°	— 33.6°	gelbgrün
Brom	79.96	3.187 (fl. bei 0°)	— 7.3°	+ 63°	rothbraun
Jod	126.86	4.95	+ 114.5°	+ 184°	schwarzviolett

Die Elemente dieser Gruppe, sämmtlich elektronegativ und hervorragende Säure- und Salzbildner, stimmen unter einander zwar in mancher Beziehung ganz überein, weisen aber andererseits mit steigendem Atomgewicht eine schrittweise erfolgende Aenderung ihres Verhaltens in physikalischer und chemischer Hinsicht auf.

Wie man aus der Tabelle sieht, bedeutet die Erhöhung des Atomgewichts einen stärkeren Condensationszustand der Materie, welcher in dem zugleich wachsenden specifischen Gewichte und der abnehmenden Flüchtigkeit gleichfalls zum Ausdruck kommt. Aus den Differenzen zwischen Schmelz- und Siedepunkten ergibt sich, dass die drei Elemente Chlor, Brom und Jod, unter gewöhnlichem Druck ein ungefähr gleich grosses Temperaturintervall — nämlich ca. 70° — im flüssigen Aggregatzustand verbleiben.

Das gasförmige Fluor ist unter allen bekannten Substanzen die elektronegativste, und konnte in Folge seiner ausserordentlich grossen Verwandtschaft zu den meisten anderen Körpern lange Zeit nicht in freiem Zustande dargestellt werden; mit zunehmendem Atomgewichte vermindern sich die aggressiven Eigenschaften der Halogene jedoch sehr bedeutend, so dass man das Jod aus seinen Verbindungen mit grösster Leichtigkeit abzuscheiden vermag. Hieraus erklärt es sich auch, dass jedes einzelne Element dieser Gruppe durch die niederen Glieder aus seinen Wasserstoff- und den meisten Metallverbindungen ausgetrieben wird: im Allgemeinen wird das Jod durch Chlor oder Brom, das Brom dagegen durch Chlor verdrängt und dieses letztere endlich muss, wie auch die übrigen, dem Fluor weichen.

Umgekehrt hat das Jod, welches im periodischen System dem Sauerstoff am fernsten steht, zu diesem die grösste Verwandtschaft, während das Fluor, im System der Nachbar des Sauerstoffs, sich mit letzterem weder auf directem, noch auf indirectem Wege hat verbinden lassen; in der Mitte stehen Chlor und Brom. Das Jod vertreibt demgemäss auch die beiden anderen Halogene, Chlor und Brom, aus ihren Oxyden und Oxyssäuren.

Was die Vereinigungen der Halogenatome unter einander anbelangt, so verbinden sich gleichartige Atome zu nur je zweien. Nie hat man für die freien Elemente grössere Moleküle als diejenigen Fl_2 , Cl_2 , Br_2 und J_2 beobachtet, und auch diese, besonders das Jod, zerfallen unter geeigneten Bedingungen, wie angegeben, in einzelne Atome. Dagegen verbinden sich die von einander verschiedenen Atome der Gruppe mit einander um so leichter, je weiter sie im Systeme von einander entfernt sind: man hat für das Jod ein Pentafluorid JFl_5 , mit Chlor nur JCl_3 und JCl , und mit dem nahestehenden Brom sogar nur ein Jodmonobromid, JBr ; auch die Atome der benachbarten Elemente Chlor und Brom geben nur eine Verbindung BrCl .

Gegen den Wasserstoff und manche basenbildenden Elemente sind die Halogenatome einwerthig; die Existenz zahlreicher anderer Verbindungen, insbesondere der Oxyde und Oxyssäuren, lässt sich dagegen am ungezwungensten durch die Annahme erklären, dass die Halogenatome auch 3-, 5- und 7-werthig auftreten. Es ist dies u. a. der Fall im Jodpentafluorid JFl_5 ; für die Hydrate der Ueberjodsäure, die sämtlich als Anhydridformen des noch nicht isolirten Hydrats J(OH)_7 , — d. h. aus diesem durch Wasserabspaltung entstanden — gedacht werden müssen u. s. f.

Als Glied der ersten Periode nimmt das besonders elektronegative Fluor den anderen Halogenen gegenüber eine Einzelstellung ein; die

nähere Zusammengehörigkeit von Chlor, Brom und Jod tritt auch in deren stets gemeinschaftlichem Vorkommen in der Natur deutlich zu Tage. Dabei erscheint jedoch das Chlor stets in weitaus der grössten Menge, das Jod in der geringsten.

Ähnliche Unterschiede wie die freien Halogene zeigen auch manche Verbindungen derselben, beispielsweise diejenigen mit Wasserstoff. Am beständigsten und chemisch wirksamsten erscheint der Fluorwasserstoff; nur durch äussere Energiezufuhr direct aus seinen Elementen darstellbar und sehr unbeständig ist der Jodwasserstoff. Während das Wasser mit grosser Energie durch Fluor zerlegt wird, wirkt Jod auf Wasser nicht ein.

Gruppe VIb. Sauerstoffgruppe.

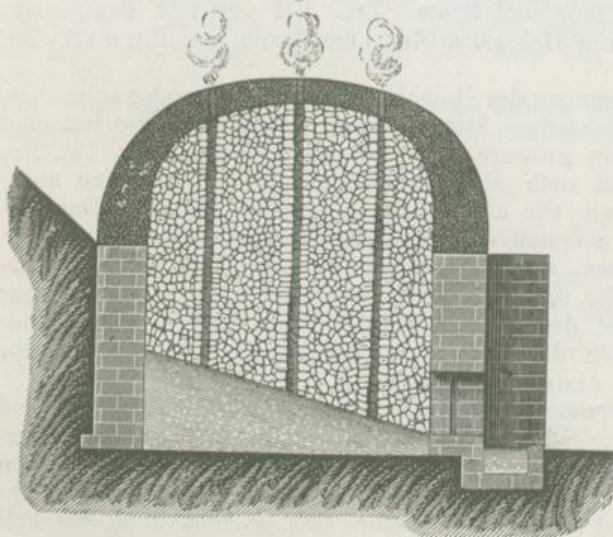
(Der Sauerstoff, das Anfangsglied der Gruppe, wurde S. 10 ff. abgehandelt. An ihn schliessen sich Schwefel, Selen und Tellur an.)

9. Schwefel.

$$S = 32.06.$$

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt, da er sich in reichlichster Menge in der Umgebung thätiger wie auch erloschener Vulcane vorfindet; besonders ist dieses der Fall in Sicilien, ferner in

Fig. 56.



Spanien, im Kaukasus, in Aegypten, Polen, Kroatien, Schlesien u. s. f. In solchen Fällen kann das Element sich abgeschieden haben durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff vermittelst schwefliger Säure, von Sulfiden bei sehr hoher Temperatur oder durch die Reduction von Sulfaten. Der so vorkommende freie Schwefel ist gewöhnlich mit Kalkstein, Gyps oder Mergel verunreinigt.

Noch verbreiteter sind seine Verbindungen mit Metallen; die wichtigeren Schwefelmetalle oder Sulfide sind: Eisenkies, FeS_2 ; Kupferkies, $Fe_2S_4Cu_2$, Bleiglanz, PbS ; Zinkblende, ZnS ; Zinnober, HgS ; Antimonglanz, Sb_2S_3 ; unter den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten verdienen besondere Erwähnung: Gyps, $SO_4Ca + H_2O$;

Anhydrit, SO_4Ca ; Schwerspath, SO_4Ba ; Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$; Bittersalz, $\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$. In organischen Verbindungen ist der Schwefel gleichfalls häufig enthalten; namentlich bildet er einen zwar geringen (gegen 1 Proc.), aber nie fehlenden Bestandtheil der Eiweissstoffe.

Ein grosser Theil des Schwefels wird wie seit Alters auch jetzt noch aus den Gängen und Ablagerungen des Tertiärgebirges auf Sicilien gewonnen, gewöhnlich durch Ausschmelzung des Rohproductes. Man nimmt dieselbe in offenen, cylindrischen Schmelzöfen oder „Calcaronen“ (Fig. 56) vor, deren Sohlen gegen die Ausflussöffnung stark abfallen. Die bis über 1000 Kubikmeter fassenden Oefen werden mit den schwefelhaltigen Gesteinsstücken so gefüllt, dass zwischendurch Luftzüge von genügender Weite vorhanden sind und zuletzt bedeckt man

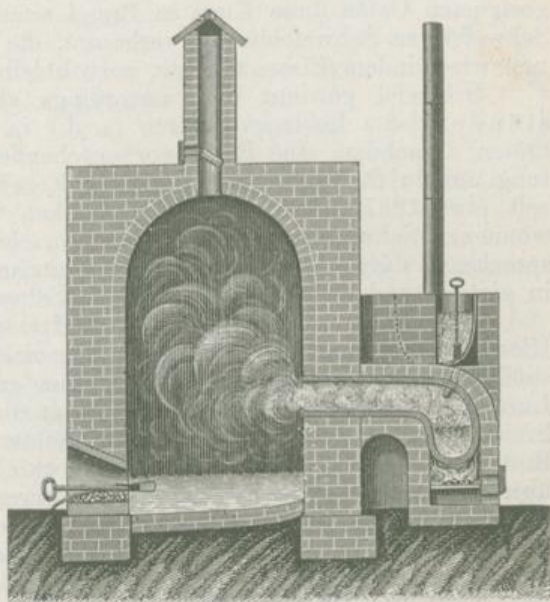
die Füllung mit einer Schichte bereits ausgeschmolzenen, zur Regulirung des Luftzutrittes geeignet zerkleinerten Gesteins. Nachdem man den Schwefel angezündet hat, werden die unteren Oeffnungen des Schmelzofens geschlossen, so dass die Verbrennung nur noch langsam von oben nach unten fortschreiten kann. Hierbei verbrennt ein Theil des Schwefels und entweicht als gasförmiges Schwefeldioxyd; die Hauptmenge sammelt sich geschmolzen auf der Sohle des Ofens an und wird nach einiger Zeit abgelassen. Man gewinnt so durch einen mehrwöchentlichen Schmelzprocess

freilich nur etwa $\frac{2}{3}$ des im Gestein vorhandenen Schwefels, doch ist das Verfahren wegen der hohen Kohlenpreise in Sicilien noch das rationellste.

Ist der natürliche Schwefel nahezu frei von Beimengungen durch Gesteine, so schmilzt man ihn in gusseisernen Kesseln von höchstens 2 Kubikmeter Inhalt aus.

Der ausgeschmolzene sicilianische Rohschwefel enthält noch einige Procente Beimengungen, von denen er fast vollständig vermittelt einer Destillation befreit wird. Man nimmt in den geeigneten Hafenplätzen diese Raffinirung in eingemauerten gusseisernen Retorten vor, welche durch Kohlenföhrung geheizt werden (Fig. 57). Der Schwefel destillirt bei 448° in gemauerte Kammern über, deren Temperatur bei rasch ausgeführter Operation bald über den Schmelzpunkt des Schwefels steigt,

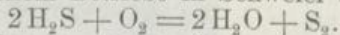
Fig. 57.



so dass der letztere sich geschmolzen am Boden ansammelt, und von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann. Man lässt ihn in conischen Formen erstarren und bringt ihn fast chemisch rein als Stangenschwefel in den Handel. Bei langsam geleiteter Destillation steigt die Temperatur der Kammer nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels (114.5°), und die Dämpfe desselben condensiren sich dann, dem Schnee ähnlich, zu Schwefelblumen, gleichfalls eine Handelsform des Schwefels, welche jedoch stets Spuren von schwefliger oder Schwefelsäure enthält. Die sicilianischen Schwefellager sind mindestens noch für eine Reihe von Jahrzehnten ausreichend und exportiren neuerdings viel nach Amerika.

Schwefel lässt sich auch durch Glühen von Eisenkies gewinnen, den man so stark erhitzt, dass er $\frac{1}{3}$ seines Schwefels abgibt: $3\text{FeS}_2 = \text{Fe}_3\text{S}_4 + \text{S}_2$. In nordischen Ländern nimmt man die Zersetzung der Kiese (Eisenkies, Kupferkies) bisweilen in der Art vor, dass man in geeigneten Oefen diese Kiese in Brand setzt, wobei etwa die Hälfte des Schwefels zu Schwefeldioxyd verbrennt, die andere Hälfte aber gewonnen wird, indem Eisenoxyd etc. zurückbleibt.

Schwefel gewinnt man neuerdings auch aus den Sodarückständen beim Leblancverfahren (s. d.) in sehr beträchtlichen Quantitäten. Nachdem eine Reihe vorhergehender Versuche in dieser Richtung nur zu theilweise befriedigenden Ergebnissen geführt hatte, ist es seit etwa 1887 gelungen, den nach dem Chance-Verfahren gewonnenen Schwefelwasserstoff, einem Vorschlage von C. F. Claus entsprechend, durch Verbrennen mit der genau hinreichenden Luftmenge in glattem und wohlfeilem Betriebe in Schwefel umzuwandeln:



Hierzu mengt man den in grossen Gasometern angesammelten, stickstoffhaltigen Schwefelwasserstoff mit einer genau regulirten Menge von Luft, im Verhältniss $\text{SH}_2 + \text{O}$. und leitet die Gase unter den Rost eines kreisrunden, mit feuerfesten Steinen gefütterten Schachtes. Auf dem Rost liegt zunächst eine Schicht von zerkleinerten Ziegelbrocken, darüber eine weitere von Eisenoxyd. Letzteres wird durch die Reaction selbst auf dunkle Rothglut erhitzt und vermittelt in diesem Zustande die vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasserdampf und Schwefeldampf. Die Producte werden in gemauerten Kammern condensirt und der Schwefel in noch flüssigem Zustande abgelassen.

Obwohl der Schwefel ein Element ist, vermag er doch, je nach der Art des Zusammentritts seiner Atome schon in festem Aggregatzustande verschiedene Formen anzunehmen; er tritt in mehreren „allotropischen Modificationen“ auf.

Das Moleculargewicht des Schwefels, bei niederen Temperaturen nach der Raoult'schen Methode bestimmt, entspricht der Formel S_8 . Der Schwefeldampf dagegen besteht oberhalb 1000° aus Moleculen S_2 (s. u.). Die mannigfaltigen Formen, welche das Element Schwefel anzunehmen vermag, hängen offenbar mit der verhältnissmässig grossen Complication seines molecularen Aufbaus zusammen.

1. Die beständigste derselben ist der gewöhnliche, oktaedrische oder rhombische Schwefel (Fig. 58), mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0.8106 : 1 : 1.898$. Dergestalt findet sich der Schwefel in der

Natur krystallisirt vor, häufig in schön ausgebildeten glänzenden und durchsichtigen Individuen, welche ausser den Hauptflächen noch eine Anzahl von Nebenflächen aufweisen. Er ist blassgelb (bei -50° fast farblos), hart und spröde, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Kohlenwasserstoffen, sehr leicht in Schwefelmonochlorid und Schwefelkohlenstoff; letzterer löst bei 22° 0.46 Theile Schwefel. Lässt man seine Lösungen langsam verdunsten, so krystallisirt der Schwefel in schönen rhombischen Oktaedern aus. Das specifische Gewicht des rhombischen Schwefels ist bei $0^{\circ} = 2.07$; bei 114.5° schmilzt er zu einer leicht beweglichen, hellgelben Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.803, welche bei sofortiger Abkühlung alsbald monoclin (s. u.) erstarrt. Erhitzt man den geschmolzenen Schwefel höher, so wird er unter dunkler Färbung wieder dickflüssiger und lässt sich bei ca. 250° nicht mehr ausgießen; oberhalb 300° nimmt er wieder dünnflüssige Beschaffenheit an, behält jedoch sein dunkelbraunes Aussehen und kommt unter gewöhnlichem Druck bei 448° in's Sieden unter Entwicklung eines braungelben Dampfs.

Fig. 58.

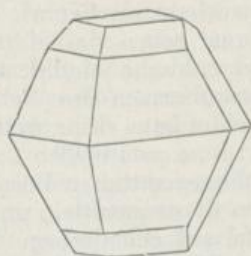
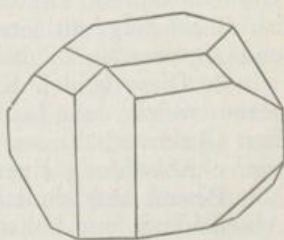


Fig. 59.



2. Der prismatische oder monocline Schwefel (Fig. 59) wird erhalten, wenn man Schwefel schmilzt und an der Luft erkalten lässt. Am besten führt man den Versuch in einem geräumigen Schmelztiegel aus, in welchen man während des Erhitzens soviel Schwefel einträgt, dass der Tiegel zu zwei Dritttheilen mit geschmolzenem Schwefel gefüllt ist. Man lässt den vom Feuer entfernten Tiegel mit aufgelegtem Deckel, in einen zweiten Tiegel oder auf eine Sandschicht gesetzt, solange stehen, bis die Oberfläche seines Inhalts ganz erstarrt ist und auch die Seiten entsprechend abgekühlt sind; dann durchstösst man die erstarrte Oberfläche und lässt den noch flüssigen Theil des Inhalts möglichst abfließen. Entfernt man nunmehr die feste Decke, oder zerschlägt man den Tiegel, so findet man die Wände mit glänzenden, honiggelben durchscheinenden, langen Prismen bekleidet. Dieselben gehören dem monoclinen System an und besitzen das Axenverhältniss $1.004 : 1 : 1.004$. Der monocline Schwefel hat das specifische Gewicht 1.98 und schmilzt erst bei 120° . Er löst sich in den nämlichen Lösungsmitteln wie der rhombische Schwefel auf; aus diesen Lösungen krystallisirt beim Verdunsten wieder der gewöhnliche rhombische Schwefel aus.

Der monocline oder prismatische Schwefel ist nur wenig beständig. Nach einigen Tagen, häufig schon nach Stunden werden die vorerwähnten glänzenden, durchscheinenden Prismen ohne Aenderung ihrer äusseren Form matt, blassgelb und porzellanartig; sie haben sich dann unter Wärmetbindung und entsprechender Zunahme ihres specifischen Gewichts in ein Haufwerk kleiner rhombischer Krystalle verwandelt. —

Eine derartige Umwandlung hat auch der Stangenschwefel des Handels durchgemacht: ursprünglich zu monoclinen Prismen erstarrt, hat er sich alsbald in die rhombische Modification umgewandelt. — Umgekehrt wird ein durchsichtiger rhombischer Schwefelkrystall, wenn man ihn längere Zeit bis in die Nähe der Schmelztemperatur erhitzt, undurchsichtig und besteht nun aus einer Masse kleiner monocliner Krystalle.

Kühlt man eine bei 80° bereitete Lösung von Schwefel in Benzol oder Toluol vorsichtig auf 15° ab, ohne dass Krystallisation eintritt, so erstarrt diese übersättigte Lösung zu einem Brei von rhombischen oder monoclinen Krystallen, je nachdem man ein Fragment der einen oder der anderen allotropischen Modification in die Lösung einträgt; derart lassen sich beim Einbringen zweier verschiedenartiger Krystallproben in der nämlichen Lösung beide Modificationen gleichzeitig auskrystallisiren. Die monoclinen Prismen wachsen rascher wie die rhombischen Oktaeder; bei Berührung mit letzteren gehen sie sofort unter Wärmeentbindung und Mattwerden in die rhombische Modification über.

3. Diese beiden Krystallformen des Schwefels sind nicht die einzigen, welche man beobachtet hat. Eine weitere monocline Modification (Axenverhältnisse $a : b : c = 1.0609 : 1 : 0.7094$) entsteht bei langsamer Abkühlung einer heissgesättigten Lösung von Schwefel in Alkohol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln und regelmässig auch bei der Abscheidung von Schwefel auf chemischem Wege, z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel, oder der Zersetzung von alkoholischem Schwefelammonium durch den Luftsauerstoff.

4. Kühlt man Schwefel, der bei 250° dunkel und äusserst zähflüssig geworden ist, rasch ab oder giesst den bei noch höherer Temperatur wieder dünnflüssig gewordenen Schwefel in möglichst feinem Strahle in kaltes Wasser, so bildet er eine braune, durchsichtige, fadenziehende und knetbare Masse, den plastischen Schwefel, sp. Gew. 1.91—1.93, welche beim Aufbewahren gewöhnlich erst nach einigen Tagen erhärtet und spröde wird. Behandelt man das erhärtete Product mit Schwefelkohlenstoff, so löst es sich nur theilweise, ein Theil dagegen bleibt als hellbraunes amorphes Pulver zurück, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Schwefels, mit dem specifischen Gewichte 1.95. Durch Erwärmen auf 100°, sowie durch Berührung mit verschiedenen Substanzen geht der amorphe Schwefel wieder in die gewöhnliche Form über. Amorpher Schwefel scheidet sich aus einer Schwefelkohlenstofflösung des gewöhnlichen Schwefels in Pulverform aus, wenn man dieselbe dem Lichte aussetzt. Die Schwefelblumen bilden ein Gemenge von gewöhnlichem krystallinischen und amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel. Dasselbe gilt für die aus Polysulfiden durch Säuren ausgefällte Schwefelmisch.

5. Die Dichte des Schwefeldampfes bei 468° beträgt etwa 7.94. Mit steigender Temperatur nimmt sie allmählich ab, ist zwischen 1000° und 1700° constant 2.2 und entspricht bei diesen hohen Temperaturen der Moleculargrösse S_2 . Unterhalb 1000° besteht der Schwefeldampf aus einem Gemisch von Moleculen verschiedener Grösse.

An der Luft über 250° erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit schwachleuchtender blauer Flamme zu „schwefliger Säure“

oder Schwefeldioxyd SO_2 , welches einen eigenthümlichen stechenden Geruch besitzt. Ueberhaupt kennt man Verbindungen des Schwefels mit den meisten Elementen, welche fast sämmtlich direct erhalten werden können, wenn auch für das Stattfinden der Vereinigung in der Regel Erwärmen erforderlich ist. In seinem chemischen Verhalten zeigt der Schwefel eine sehr weitgehende Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff, der ihm im periodischen System der Elemente benachbart ist. Diese Uebereinstimmung tritt besonders in der analogen Zusammensetzung zahlreicher Verbindungen der beiden Elemente zu Tage; man hat z. B. H_2O und H_2S — Ag_2O und Ag_2S — KOH und KSH — CO_2 und CS_2 u. s. f.

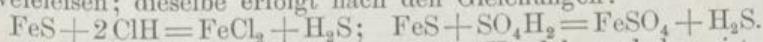
Schwefelwasserstoff, H_2S .

Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde zuerst beobachtet, dass das widerlich riechende Gas, welches sich bei Zersetzung der Schwefeleber durch Säuren, bei der Darstellung von Schwefelmilch entwickelt, entzündlich ist. Genauer untersucht wurde dieses Gas durch Scheele (um 1777), der auch beobachtete, dass es sich beim Erhitzen von Schwefel in Wasserstoffgas bildet und dass seine beste Darstellungsmethode auf der Zersetzung von Schwefeleisen durch verdünnte Säuren beruht. Das Gas wurde als Schwefelwasserstoff (hydrogène sulfuré) bezeichnet, und von 1786 an wandte man grössere Aufmerksamkeit auch den Niederschlägen zu, welche dasselbe in Metallsalzlösungen hervorbringt und die für die chemische Analyse hervorragende Bedeutung haben.

In der Natur tritt der Schwefelwasserstoff nur in spärlichen Mengen auf, in den sogenannten Schwefelwässern, in vulkanischen Gasen; ferner bildet er sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, besonders des Eiweisses, weshalb faule Eier seinen Geruch haben.

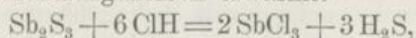
Schwefel vereinigt sich zwar direct mit Wasserstoff, jedoch ist in Folge der Dissociation des Schwefelwasserstoffs durch höhere Temperaturen (oberhalb 400°) diese Vereinigung eine nur sehr unvollständige. Ebenso bildet sich das Gas beim Ueberleiten von Wasserstoff über erhitzte Sulfide, wie z. B. Antimonsulfid. Endlich lässt sich Schwefelwasserstoff auch durch Erhitzen von Schwefel mit Paraffin entwickeln.

Um den Schwefelwasserstoff in etwas grösserer Menge darzustellen, zersetzt man Schwefelmetalle durch Mineralsäuren. Gewöhnlich benutzt man die Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf Schwefeleisen; dieselbe erfolgt nach den Gleichungen:



Das Schwefeleisen, welches billig im Handel zu haben ist, wird durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Eisenfeilspähnen und 2 Theilen gepulvertem Schwefel in einem bedeckten Tiegel, oder durch Glühen von Eisenkies FeS_2 bei Luftabschluss, bis derselbe die Hälfte seines Schwefels verloren hat, dargestellt; man bringt es in nussgrossen Stücken zur Anwendung. In constanten Gasentwicklungsapparaten (Fig. 60) wird das Schwefeleisen durch die verdünnten Säuren zerlegt und das nicht benutzte Gas entweder in gut ventilirte Abzüge oder in Natronlauge geleitet, welche es bis zu ihrer Sättigung (als NaSH) völlig absorbirt. Dem Schwefeleisen ist gewöhnlich noch etwas Eisen, und dem sich

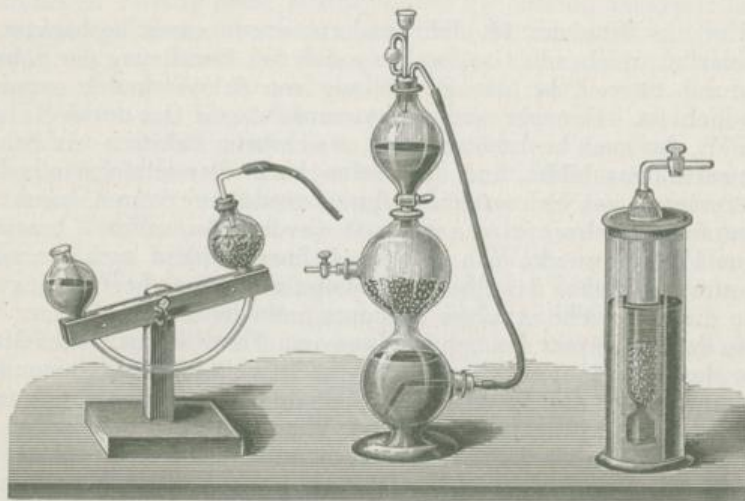
daraus entwickelnden Schwefelwasserstoff somit noch Wasserstoff beigemischt. Um hiervon freies Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, benutzt man fein gepulvertes Grauspiessglanzerz (Antimontrisulfid), indem man dasselbe mit concentrirter Salzsäure in einem mit Sicherheitsröhre versehenen Gasentwickelungskolben erwärmt:



und das in langsamem Strome entweichende Gas durch Wasser streichen lässt, um es vom Chlorwasserstoff zu befreien.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, höchst widerlich riechendes Gas vom spec. Gew. 1.178 (in Bezug auf Luft = 1); eingeathmet wirkt

Fig. 60.



er zunächst betäubend und in grösseren Mengen giftig. Bei 10° wird er durch einen Druck von 15 Atmosphären verflüssigt; die Flüssigkeit ist leichter als Wasser (spec. Gew. ca. 0.9), siedet unter gewöhnlichem Druck bei -74° und erstarrt bei -85° zu einer farblosen krystallinischen Masse. Die Dissociation des Schwefelwasserstoffs, bei Luftabschluss nur durch die Wärme, beginnt gegen 400° . 1 Volum Wasser löst bei 0° 4.3 Vol., bei 15° 3.2 Vol. Schwefelwasserstoff auf. Das durch Einleiten des Gases bis zur Sättigung erhaltene „Schwefelwasserstoffwasser“ hat denselben Geruch wie das Gas, welches es beim Erwärmen leicht abgibt.

Durch den Sauerstoff wird der in Lösung befindliche Schwefelwasserstoff auch in schlechtverschlossenen Gefässen, unter Abscheidung von Schwefel allmählich oxydirt: $2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$; in gleicher Weise verbrennt auch das trockene Gas bei beschränktem Luftzutritt, z. B. in engen hohen Glascylindern, unter Schwefelabscheidung, während bei hinlänglicher Sauerstoffzufuhr Wasser und Schwefeldioxyd als Verbrennungsproducte auftreten: $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$. Dem Sauerstoff ähnlich wirken Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder

Chromsäure, welche zuerst Schwefel ausscheiden, den sie bei fortgesetzter Einwirkung jedoch in Schwefelsäure überführen. In Folge seines leichten Zerfalls ist der Schwefelwasserstoff ein energisches Reductionsmittel: Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze übergeführt, saure Chromatlösungen geben grünes Chromoxydsalz, Chamäleonlösungen werden entfärbt. Wie der Sauerstoff werden auch die Halogene durch H_2S in ihre Wasserstoffverbindungen umgewandelt, das Jod nur bei Gegenwart von Wasser. Die meisten Metalle gehen im Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung eines dem ursprünglichen Gasquantum gleichen Wasserstoffvolums in Sulfide über.

Mit stark erhitzten Metalloxyden setzt sich Schwefelwasserstoff zu Metallsulfiden und Wasser um; dieselbe Reaction findet oft auch statt, wenn man die in Säuren gelösten Metalloxyde (Metallsalzlösungen) mit ihm oder seiner wässrigen Lösung behandelt. Die Metallsulfide fallen dann vollständig aus, wenn sie in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind (namentlich As, Sb, Sn, Ag, Pb, Cu, Bi, Cd, Hg etc.); hat man eine Mischung zahlreicher Metallsalze in derselben Lösung, so kann man die ebengenannten, in Form ihrer unlöslichen Sulfide abgeschiedenen Metalle auf einem Filtrum sammeln und das vollkommen wasserhelle Filtrat nach dem Zusatze von überschüssigem Ammoniak nochmals mit Schwefelwasserstoff behandeln. Hierbei fallen die zwar in Säuren, aber nicht in wässrigem Ammoniak löslichen Sulfide der Eisengruppe (Fe, Mn, Co, Ni, Zn etc.) nieder, während gleichzeitig die Erden (Al etc.) und etwa vorhandenes Chrom durch das Ammoniak als Oxydhydrate gefällt werden. In Lösung bleiben jetzt nur noch die alkalischen Erdmetalle und Alkalimetalle, welche man schliesslich durch Zusatz von Ammoniumcarbonat in 2 Gruppen zerlegen kann. Für die chemische Analyse, den Nachweis und nöthigenfalls auch die Trennung der verschiedenen Elemente sind diese hier kurz angedeuteten Verhältnisse von wesentlichster Bedeutung. In speciellen Lehrbüchern der „analytischen Chemie“ finden dieselben eingehendste Erörterung.

Wasserstoffpersulfid, H_2S_5 .

Man mischt eine frisch bereitete gelbe Lösung von Mehrfachschwefelcalcium in der Kälte unter Umschütteln in einem Scheidetrichter mit Salzsäure. Nach wenigen Minuten hat sich Wasserstoffpersulfid als unlösliches gelbes Oel unten im Scheidetrichter abgesetzt und kann leicht getrennt werden.

Ein ebensolches Product erhält man auch aus anderen löslichen Polysulfiden. Ausser dem Natriumsulfid Na_2S , das sich vom H_2S ableitet, kennt man noch die Polysulfide Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 und Na_2S_5 . Wie es nach neueren Arbeiten von Rebs (1888) scheint, entspricht jedoch das Wasserstoffpersulfid stets der Formel H_2S_5 , und bildet sich nicht nur beim Zersetzen des Pentasulfids Na_2S_5 durch Säuren, sondern auch beim Zersetzen der niederen Polysulfide; dann freilich unter gleichzeitigem Entweichen von H_2S , z. B. $4 Na_2S_2 + 8 HCl = 8 NaCl + H_2S_5 + 3 H_2S$. Wasserstoffpersulfid bildet ein hellgelbes durchsichtiges Oel, vom spec. Gew. 1.71 bei 15° und siedet in einem fast vollkommenen Vacuum unzersetzt bei ca. $60-80^\circ$. In Wasser ist es unlöslich, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Ueber trockenem Chlorcalcium in Röhren eingeschmolzen, ist dasselbe in der Kälte verhältnissmässig beständig; dagegen zersetzt es sich allmählich bei Gegenwart von Feuchtigkeit und rasch beim Erwärmen auf erhöhte Temperatur.

Die Zusammensetzung des Persulfids bedarf noch der Bestätigung; theils weil man eine gut krystallisirende Verbindung des Brucins mit H_2S_2 , und eine solche des Strychnins mit H_2S_3 kennt, theils wegen der Analogie mit Wasserstoffsperoxyd H_2O_2 , haben mehrere Forscher auch die Existenz niederer Wasserstoffpersulfide, die in der Mitte zwischen H_2S und H_2S_2 stehen würden, angenommen.

Das Persulfid zerfällt langsam in Schwefel und Schwefelwasserstoff. Schmilzt man es sofort nach der Darstellung in ein starkwandiges, knieförmig gebogenes Glasrohr ein, so condensirt sich der Schwefelwasserstoff durch seinen eigenen Druck zur Flüssigkeit und wenn man den leeren Schenkel des Knierohrs in einer Kältemischung abkühlt, condensirt sich reiner Schwefelwasserstoff als wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit auf der abgekühlten Seite. Dieser Versuch erfordert jedoch Vorsicht wegen des starken Drucks im Rohr.

Das Wasserstoffpersulfid bleicht organische Farbstoffe; die Oxyde der Edelmetalle werden von ihm mit äusserster Heftigkeit reducirt und das Jod in Jodwasserstoff umgewandelt.

Oxyde und Oxysäuren des Schwefels.

Beim Verbrennen des Schwefels an der Luft oder in Sauerstoff bildet sich nicht das in der Hitze wenig beständige Schwefeltrioxyd, SO_3 , sondern das hohe Temperaturen ertragende Schwefeldioxyd, die sogenannte „schweflige Säure“, SO_2 . Derselbe gasförmige Körper wird auch beim Rösten der schwefelhaltigen Kiese, wie des Eisenkieses, in sehr grosser Menge erhalten. In Folge dessen ist das Schwefeldioxyd das wichtigste Ausgangsmaterial für die übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Einige der einfacher zusammengesetzten Oxyde und Oxysäuren des Schwefels sind:

	[Hydroschweflige Säure SO_2H_2]
Schwefeldioxyd . . . SO_2	Schweflige Säure SO_2H_2
Schwefeltrioxyd . . SO_3	Schwefelsäure SO_3H_2

Ausserdem kennt man noch eine Anzahl complicirterer Oxysäuren des Schwefels, die Polythionsäuren, die weiter unten zusammengestellt sind.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 .

Schon zur Zeit Homers waren die Dämpfe des brennenden Schwefels als Räucherungsmittel bekannt; Plinius erwähnt ihre Benutzung zum Bleichen von Wollstoffen; dass auch Pflanzenfarbstoffe, wie rothe Rosen, gebleicht werden, wusste bereits Paracelsus. Doch verwechselte man die wässrige Lösung des Schwefligsäureanhydrids stets mit der Schwefelsäure, bis um 1700 Stahl den Unterschied zwischen beiden Säuren darlegte. Im gasförmigen Zustande wurde das Schwefligsäureanhydrid 1775 von Priestley rein gewonnen, und 1777 bewies Lavoisier, dass der Unterschied desselben von dem Schwefelsäureanhydrid SO_3 auf dem verschiedenen Sauerstoffgehalte beruht. — Man bezeichnete damals die Anhydride kurzweg als „Säuren“, und so war SO_2 als „Schweflige Säure“, SO_3 als „Schwefelsäure“ bekannt: während aber SO_3 seine Benennung als „Säure“ später an das Hydrat SO_3H_2 abgegeben hat, ist inconsequenterweise dem Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid, weil es ein beständiges Hydrat (SO_2H_2) nicht

zu bilden vermag, nebenher noch jene ältere Bezeichnung als „Schweflige Säure“ verblieben [dasselbe gilt auch von der jetzt noch sehr gebräuchlichen Benennung des Kohlendioxyds oder Kohlensäureanhydrids CO_2 als „Kohlensäure“, deren Hydratform (CO_2H_2) man ebenfalls nicht kennt].

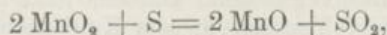
In der Natur findet sich das Schwefeldioxyd nur in vulcanischen Gasen, mitunter in sehr erheblicher Menge; sonst trifft man es weder in freiem Zustande, noch in seinen salzartigen Verbindungen, da es frei wie auch gebunden durch den Sauerstoff der Luft, besonders in Gegenwart von Wasser, mit Leichtigkeit in die höhere Oxydationsstufe, die Schwefelsäure, übergeführt wird.

Schwefeldioxyd SO_2 ist das gasförmige Verbrennungsproduct des Schwefels und schwefelhaltiger Erze an der Luft oder in Sauerstoff: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. In der chemischen Grossindustrie wird es in sehr bedeutenden Quantitäten als Ausgangsmaterial für die Fabrication der Schwefelsäure erzeugt; während dieses jedoch früher durch Verbrennen von sicilianischem Schwefel geschah, gewinnt man seit etwa 50 Jahren weitaus das meiste Schwefeldioxyd durch Verbrennen oder Abrösten von Pyriten in dazu eigens construirten Oefen. Man hat hierbei häufig nicht nur die Gewinnung des Schwefeldioxyds als Ziel vor sich, sondern zugleich auch die für die Metallgewinnung nothwendige Entfernung des Schwefels aus den kupferhaltigen Pyriten und Zinkblenden. Besonders häufig benutzt wird der wohlfeile Eisenkies (Schwefelkies) FeS_2 , der sich in Schlesien, Westfalen, Belgien, Frankreich vorfindet. Nach dem Entzünden brennen die Kiese in Folge der starken Wärmeentwicklung, wie die Kohle, auf den Rosten der Stückkiesöfen oder den Platten der Feinkiesöfen in der fortwährend zutretenden Luft weiter. Der Schwefel liefert theilweise sofort SO_2 ; theilweise entstehen SO_4Fe und $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, welche in Folge der hohen Temperatur in feuerbeständiges Fe_2O_3 und in SO_2 , resp. SO_3 zerfallen. Die Röstgase, welche ohne weiteres in den Process der Schwefelsäurefabrication (s. d.) eintreten, enthalten auch bei gut geleitetem Abrösten nur etwa 8–9 Procent SO_2 ; flüssiges Schwefeldioxyd wird auf westfälischen und schlesischen Hütten aus diesen Röstgasen im Grossen dargestellt, indem man zunächst SO_2 durch Wasser absorbirt, während die beigemengten Gase entweichen. Hierauf erwärmt man die wässrige Lösung, welche SO_2 leicht abgibt, dem mit Schwefelsäure die Feuchtigkeit entzogen und das dann durch Druck und Kälte verdichtet wird. Das schon bei -8° siedende Schwefeldioxyd gelangt in gusseisernen (bisweilen auch kupfernen) Druckflaschen zur Versendung. In der Technik wird es namentlich zur Kälteerzeugung in Eisfabriken, zur „Saturation“ in Zuckerfabriken, und zur Herstellung von „Sulfitstoff“ in Papierfabriken benutzt.

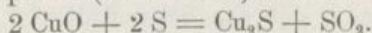
Von der Richtigkeit der Verbrennungsgleichung des Schwefels kann man sich leicht durch einen volumetrischen Versuch überzeugen, indem man Schwefel in einem durch Quecksilber abgesperrten und mit Sauerstoff gefüllten Kugelrohr durch einen vom galvanischen Strom zum Glühen gebrachten Platindraht entzündet. Die Verbrennung bewirkt keine Aenderung des Gasvolums: $\text{S} + \text{O}_2$ (1 Vol.) = SO_2 (1 Vol.).

Schwefeldioxyd bildet sich auch beim Erhitzen verschiedener Metalloxyde mit Schwefel, z. B. durch vorsichtiges Glühen einer innigen

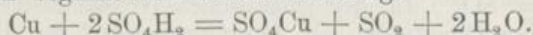
Mischung von feingepulvertem Braunstein (8 Theile) und Schwefelblumen (1 Theil):



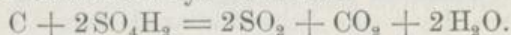
oder von Kupferoxydpulver (3–4 Theile) und Schwefelblumen (1 Theil):



Zur Darstellung von reinem Schwefeldioxyd im Laboratorium verwendet man gewöhnlich nicht die Oxydation des Schwefels, sondern desoxydirt die sauerstoffreichere Schwefelsäure. Hierzu erwärmt man Kupferdrehspähne, welche in einem geräumigen Glaskolben (mit Sicherheitstrichter) nur theilweise mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt sind, vorsichtig (zur Vermeidung von Ueberschäumen des Kolbeninhalts) bis zur beginnenden Gasentwicklung:

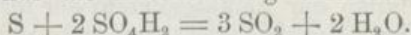


In derselben Weise lässt sich die Schwefelsäure auch durch Holzkohlenpulver zu Schwefeldioxyd reduciren:

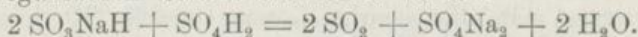


Dabei entweicht ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, was indessen für die Darstellung eines schwefligsauren Salzes gleichgiltig ist, indem das erstere Gas das letztere aus seinen Salzen, den Carbonaten, austreibt.

Reines Schwefeldioxyd entsteht auch beim starken Erhitzen von Schwefel mit Schwefelsäure; die verhältnissmässig geringe Oberfläche des bei dem Process alsbald geschmolzenen Schwefels gestattet indessen auf diesem Wege nur die Entwicklung eines schwachen Gasstromes:



Zersetzt man die schwefligsauren Salze oder Sulfite in concentrirter Lösung durch eine stärkere Säure, so erhält man nicht das noch unbekannte Schwefligsäurehydrat (SO_3H_2), sondern dieses zerfällt sofort in Wasser und sein Anhydrid, das Schwefeldioxyd. Letzteres kann demnach bequem aus dem leicht zugänglichen technischen Natriumbisulfit in Lösung durch Zutropfenlassen von verdünnter Schwefelsäure, in leicht regulirbarem Strome entwickelt werden:



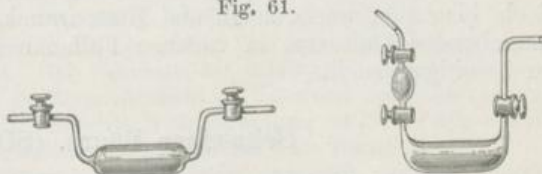
Unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen bildet das **Schwefeldioxyd** ein farbloses Gas von erstickendem Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 2.22, weshalb man es wie das Chlor, in aufrecht stehenden Cylindern durch Luftverdrängung aufsammeln kann; will man es indessen vollkommen luftfrei haben, so fängt man es über Quecksilber auf. Das Schwefeldioxyd lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon durch einen Druck von etwa 3 Atmosphären verflüssigen und bildet dann ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum (spec. Gew. bei $-20^\circ = 1.49$), dessen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei -8° liegt und dessen Dampf bei 0° eine Tension von 1.165 m Quecksilber hat. Bei -76° erstarrt das Schwefeldioxyd krystallinisch.

Kleinere Mengen des Gases kann man leicht in starkwandigen U-röhren (Fig. 61), die in eine Kältemischung eingestellt sind, verflüssigen

und nach dem Zudrehen der sehr gut eingeschliffenen Glashähne bei nicht zu hohen Temperaturen beliebig lange aufbewahren.

Beim Verdunsten entzieht das flüssige Schwefeldioxyd sich und seiner Umgebung sehr viel Wärme: giesst man z. B. auf wenig Wasser, in einem Becherglase, flüssiges Schwefeldioxyd, so erstarrt der Inhalt des Glases unter Aufschäumen zu Eis (Eisfabrication s. S. 65); selbst Quecksilber kann man so zum Gefrieren bringen, wenn man das Verdunsten des aufgegossenen, flüssigen Schwefeldioxyds durch Aufblasen eines kräftigen Luftstroms befördert.

Fig. 61.



In Wasser ist das Schwefeldioxyd mit saurer Reaction leicht löslich: 1 Volum Wasser löst bei $0^\circ = 79.8$ Vol. SO_2 , bei $20^\circ = 39.4$ Vol. SO_2 , bei $40^\circ = 18.8$ Vol. SO_2 . Beim Erwärmen entweicht das SO_2 vollständig aus seiner Lösung.

Die Verwandtschaft des Schwefels zum Sauerstoff ist ziemlich bedeutend; daher unterhält das SO_2 die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen (z. B. einer Kerze) nicht. Dagegen verbrennen einzelne Metalle, wenn man sie in SO_2 erhitzt, wie Kalium (zu Thiosulfat und Sulfit), Zinn und Eisen (zu Sulfit neben Oxyd). Während aber das Schwefeldioxyd seinen Sauerstoff nur schwierig abgibt, vermag es umgekehrt sich unter geeigneten Bedingungen auch im trockenen Zustande weiter mit Sauerstoff zu vereinigen, z. B. wenn man das Gemenge beider Gase über schwach erwärmten Platinschwamm, oder glühendes Eisenoxyd und andere Contactsubstanzen leitet: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. In wässriger Lösung findet diese Oxydation schon leicht vermittelt Luft-sauerstoff statt, da die Reaction unterstützt wird durch die beträchtliche Wärmemenge, welche bei Verbindung von SO_3 mit H_2O zum Hydrat SO_4H_2 in Freiheit tritt: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2$.

Sehr rasch verläuft die Oxydation des in Wasser gelösten Schwefeldioxyds durch die Halogene (Chlor, Brom, Jod): $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{HJ}$. Diese Reaction in stark verdünnter Lösung ausgeführt, eignet sich vortrefflich zur quantitativen Bestimmung der schwefeligen Säure durch eine Jodlösung von genau bekanntem Wirkungsgrad.

Um sich zu Schwefelsäure zu oxydiren, entzieht das Schwefeldioxyd zahlreichen Verbindungen den Sauerstoff, es wirkt reducirend auf dieselben; aus Goldchloridlösung scheidet sich beim Erwärmen Gold in feiner Zertheilung ab, Eisenoxydsalze gehen in Oxydulsalze über, die rothgelbe Lösung von Kaliumbichromat wird in Folge der Reduction zu Chromoxyd grün, die purpurrothe Chamäleonlösung ebenso unter Bildung von Manganoxydul entfärbt.

Auf zahlreiche organische Farbstoffe, besonders Pflanzenfarben, wirkt SO_2 bleichend: Lakmustinctur wird zuerst durch die saure Reaction des in Wasser gelösten SO_2 geröthet, hierauf langsam entfärbt. Bringt man einige rothe Rosen unter eine grosse Glocke und stellt eine kleine Schaale mit brennendem Schwefel daneben, so erfolgt durch das

alsbald gebildete Schwefeldioxyd nach einiger Zeit die Bleichung der Rosen. Im Grossen dienen Schwefligsäureanhydrid, wie auch das saure schweflige Natron zum Bleichen von Seide und Wolle, die durch die Chlorbleiche zerstört werden würden.

Als energisches „Antisepticum“ zerstört Schwefeldioxyd die Fäulniss- und Gährungserreger, weshalb man es zum Desinficiren, zur Conservirung des Fleisches, zum „Schwefeln“ des Weines verwendet.

Die aggressiven Eigenschaften des Schwefeldioxyds machen es jedoch bisweilen auch, z. B. als Hüttenrauch, recht schädlich für die umgebenden Culturen, in welchen Fällen man es durch Kalk und dgl. zu beseitigen sucht.

Schweflige Säure. (SO_2H_2).

In freiem Zustande ist die schweflige Säure nicht bekannt, man kann jedoch annehmen, dass sie in der wässrigen Lösung des Schwefeldioxyds vorhanden ist, wenn auch beständig in Dissociation in ihre Componenten ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) begriffen. Aus der bei 0° gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich ein Hydrat ($\text{SO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$) oder ($\text{SO}_2\text{H}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$) in farblosen Würfeln mit Abstumpfung der Kanten, aus. Dieselben schmelzen jedoch schon gegen 4° unter Entbindung von SO_2 .

Die leichte Oxydirbarkeit dieser wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd ist schon bei dem letzteren besprochen. — Lässt man das Sonnenlicht durch eine Linse hindurch in eine mit trockenem, gasförmigem Schwefeldioxyd gefüllte Röhre treten, so beobachtet man in Folge der zersetzenden Lichtwirkung eine weisse Wolke von staubförmigem Schwefel, während Schwefeltrioxyd gebildet wird: $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$; in gleicher Weise scheidet die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds beim Stehen, langsam Schwefel ab: $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{S}$.

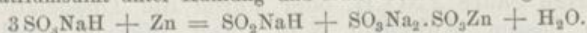
Während in diesem Falle ein Theil der schwefligen Säure den anderen reducirt, wird dieselbe durch verschiedene energische Reductionsmittel selbst reducirt. Mit Zn, Fe, Sn gibt sie hydroschweflige Säure (s. u.), nascirender Wasserstoff führt in Schwefelwasserstoff über, phosphorige Säure reducirt sogar zu Schwefel. Als „zweibasische“ Säure liefert die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen, die neutralen und sauren Sulfite. Die sauren Salze werden durch Sättigen der Basen in wässriger Lösung mit SO_2 gewonnen; so das Natriumbisulfit SO_3NaH aus Natronlauge oder, da SO_2 die Kohlensäure aus ihren Salzen vertreibt, aus Sodalösung. Fügt man dann eine der schon angewendeten gleiche Menge von Natronlauge oder Sodalösung hinzu, so krystallisirt das alkalisch reagirende neutrale Natriumsulfit $\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ aus. Leicht in Wasser lösen sich nur die Alkalisulfite, die neutralen Sulfite der anderen Metalle sind in Wasser entweder schwer oder nicht löslich; in wässriger schwefliger Säure lösen sie sich jedoch zu sauren Sulfiten auf, die indessen schon bei der Concentrirung der Lösung in unlösliche neutrale Sulfite und Schwefeldioxyd zerfallen. Man erkennt die Sulfite an der Leichtigkeit, mit der sich aus ihnen durch verdünnte Schwefelsäure SO_2 erhalten lässt.

Hydroschweflige Säure, SO_2H_2 (oder $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$).

Löst man Zink in wässriger schwefliger Säure auf, so bildet sich schwefligsaures Zink; der hierbei austretende Wasserstoff wird jedoch nicht frei, sondern verwandelt die schweflige Säure in hydroschweflige Säure: $\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{SO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, welche noch energischer reducirend wirkt als die schweflige Säure, namentlich Farbstoffe sofort bleicht und aus Silber- und Quecksilbersalzen die Metalle ausfällt: $\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2\text{H}_2 + 2\text{HCl} + \text{Hg}$.

Das hydroschwefligsaure Natron entsteht, wenn man Zink in eine concentrirte Lösung von saurem Natriumsulfat unter Kühlung und Luftabschluss einträgt:



Das Doppelsalz krystallisirt fast ganz aus, worauf man feine Nadeln von Natriumhydrosulfat durch Alkohol ausfällt. Das Natronsalz hat dieselbe reducirende Wirkung wie die freie Säure, und wird in der Kattundruckerei zur Reduction des Indigos benutzt.

Nach einer neueren Untersuchung verläuft die Einwirkung des Zn auf SO_2 anders: $2\text{SO}_2 + \text{Zn} = \text{S}_2\text{O}_4\text{Zn}$ und das hydroschwefligsaure Natron wäre sonach $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$.

Die freie hydroschweflige Säure ist äusserst leicht zersetzlich, und aus diesem Grunde wurde ihre Existenz bis vor Kurzem übersehen.

Schwefelsäure, SO_4H_2 .

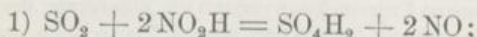
Freie Schwefelsäure findet man nur sehr selten, so z. B. in Wasserläufen nahe bei Vulcanen. Recht verbreitet sind dagegen ihre Salze, die Sulfate, wie schwefelsaurer Kalk (Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ oder Anhydrit SO_4Ca), schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), sowie Sulfate des Eisens, Zinks und Kupfers.

Unter allen Säuren ist die Schwefelsäure von hervorragender Bedeutung, denn die meisten anderen dieser Substanzen werden mit ihrer Hilfe gewonnen und ebenso ist sie unentbehrlich für manche Industrien, wie diejenige der Sodabereitung nach Leblanc, des Superphosphats, Alauns, Stärkezuckers und anderer mehr. Der grösste Theil der so beträchtlichen Schwefelsäureproduction wird in unmittelbarer Verbindung mit solchen Betrieben erzeugt und sofort weiter verarbeitet.

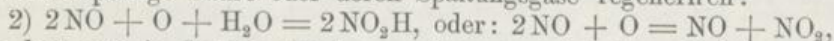
Die Schwefelsäure ist schon seit langer Zeit bekannt. Ihre Bereitung durch Erhitzen von grünem Eisenvitriol SO_4Fe , wie sie den Alchymisten geläufig war und zu der Benennung „Vitriolöl“ führte, beschreibt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. Derselbe kannte übrigens auch schon die Säure, welche durch Verpuffen von Schwefel mit Salpeter erhalten wird. Das letztere Verfahren, welches dem heutigen Kammerprocess zu Grunde liegt, wurde 1746 durch Dr. Roebuck in Birmingham wesentlich verbessert, indem derselbe die Operation in kleinen Kammern aus Bleiplatten vornahm; nachdem er etwas Wasser eingegossen hatte, entzündete er das Gemisch von Schwefel und Salpeter in der Kammer und schloss dieselbe. Sobald das Wasser die Gase absorbirt hatte, wurde neue Luft zugelassen und neuer Schwefel in der Kammer verbrannt. Diese Säure gelangte nicht nur in England, sondern auch auf dem Continente zur Verwendung und noch jetzt bezeichnet man die durch Verbrennen von Schwefel gewonnene Schwefelsäure als „englische Schwefelsäure.“ Das heutige System der continuirlichen Schwefelverbrennung unter Luft- und Wasserdampfzuleitung war erst um 1810 in der Hauptsache abgerundet; der Gay-Lussathurm datirt

von 1827, der Gloverthurm von 1859. Das Material für die Schwefelsäurefabrication, das Schwefeldioxyd (s. d.), wird seit der Preissteigerung des sicilianischen Schwefels grösstentheils durch Abrösten natürlicher Schwefelerze (Eisenkies FeS_2 mit 53 Proc. S, Kupferkies $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ mit 35 Proc. S, Zinkblende ZnS mit 33 Proc. S) gewonnen. Jährlich wird mehr als eine Million Tonnen Eisenkies auf Schwefelsäure verarbeitet; ausserdem allein in Preussen 400.000 Tonnen Zinkblende.

Unter Vermittlung der höheren Oxyde des Stickstoffs (besonders durch salpetrige Säure $2\text{NO}_2\text{H}$, oder durch die Dissociationsgase $\text{NO} + \text{NO}_2$ von dessen Anhydrid N_2O_3 , und Wasser) wird SO_2 vom Sauerstoff der Luft und von Wasser in Schwefelsäure umgewandelt; nach der älteren Anschauung wäre dieser Process folgendermassen auszudrücken:



mit dem überschüssig vorhandenen Luftsauerstoff sollte das Stickoxyd sofort salpetrige Säure oder deren Spaltungsgase regenerieren:



so dass man in der Hauptsache nur für ununterbrochene Zuführung von SO_2 , H_2O und O zu sorgen hat, um den Schwefelsäurebildungsprocess zu einem continuirlichen zu gestalten.

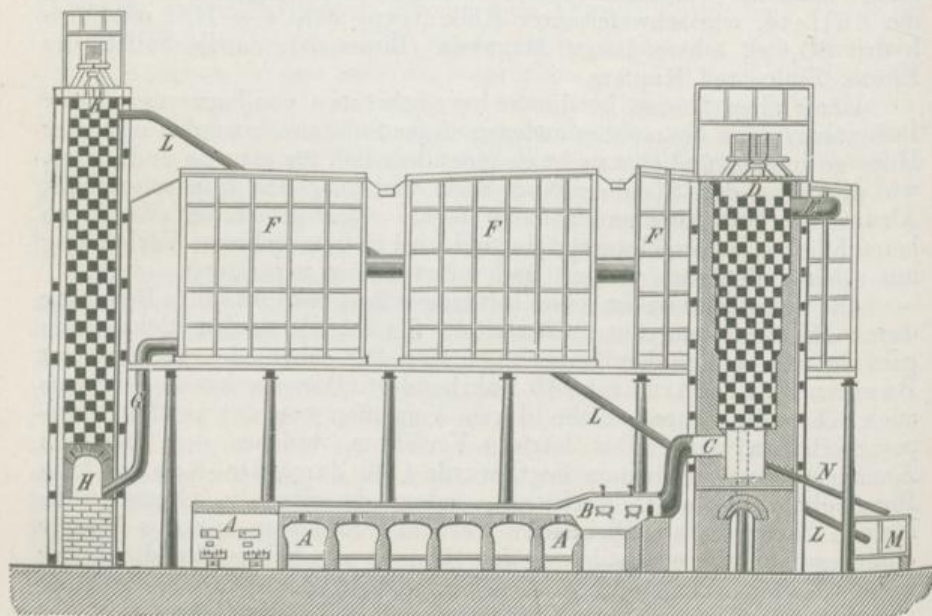
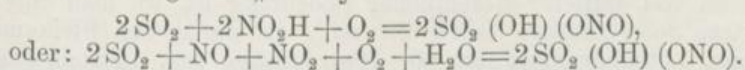


Fig. 62. Schematische Darstellung einer Schwefelsäurefabrik.

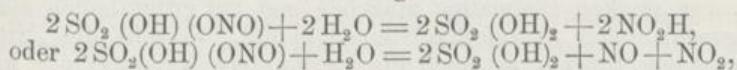
AAA Röstöfen für die Kiese. (Vorderansicht und geöffnet). B Schalen für Salpeter. C Eintrittsrohr der Röstgase in den Gloverthurm. D (Durchschnitt). N Rohr, durch welches die Gloversäure in das Reservoir M fliesst. E Eintrittsrohr der Röstgase in die Bleikammern. FFF Bleikammern (Vorderansicht; die Tiefe ist sehr beträchtlich). G Eintrittsrohr der Gase in den Gay-Lussachthurm. HK Gay-Lussachthurm (Durchschnitt). L Rohr, durch

welches Gloversäure aus dem Reservoir M auf den Gay-Lussacthurm hinaufgepumpt wird. Die Röhren, durch welche (aus einem besonderen Kessel) Wasserdampf in die Bleikammern eintritt, sind auf der Figur verdeckt; ebenso fehlt das Rohr, durch welches die 60 bis 70procentige Kammersäure zur stärkeren Concentrirung auf den Gloverthurm gepumpt wird.

Neuerdings nimmt man mit Lunge an, dass die Entstehung der Schwefelsäure im Bleikammerprocess hauptsächlich auf der zunächst erfolgenden Bildung von „Nitrosylschwefelsäure“ beruhe:



Beim Zusammentreffen mit überschüssigem Wasser wird die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure umgesetzt:



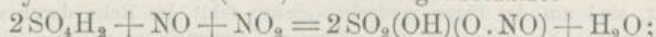
wobei die salpetrige Säure als Hydrat oder als in Gase dissociirtes Anhydrid wieder in Freiheit gesetzt ist und der Process bei regelmässiger Zufuhr der oben genannten Substanzen (SO_2 , H_2O und Luft) auf's Neue beginnen kann.

So einfach die obenstehenden Gleichungen den Bleikammerprocess im Allgemeinen veranschaulichen, reichen sie doch für eine erschöpfende Erklärung der Vorgänge nicht ganz aus, da dieselben von den wechselnden Verhältnissen der zusammentretenden Gase, der Temperatur und dem Druck nach mehrfachen Richtungen umgestaltet werden können. Ueber einzelne Punkte gehen die Ansichten jedoch noch auseinander. Ferner ist zu bemerken, dass nach der Theorie eine kleine Menge von Stickoxyden — welche ursprünglich in Form von Salpeter, respective Salpetersäure zugeführt werden — ausreichen sollte, um jede beliebige Menge von SO_2 in SO_4H_2 überzuführen; erfahrungsgemäss beträgt jedoch der Verlust an Salpeter 1—2 Proc. von der gewonnenen Schwefelsäure, indem ein kleiner Theil der N_2O_3 , besonders wenn nicht genug davon vorhanden, bis zum Stickoxydul N_2O reducirt wird und dieser Verlust muss also durch stets erneute Zufuhr gedeckt werden.

Eine weitere und zwar nicht die geringste Complication erfolgt durch den Umstand, dass nicht reiner Sauerstoff in die Bleikammern hineingeleitet wird, sondern die Röstgase, also neben dem Schwefeldioxyd die stickstoffreiche Luft, welche noch dazu beim Abrüsten der Schwefelerze einen beträchtlichen Theil ihres Sauerstoffs hat abgeben müssen; dieser Zutritt von grossen Mengen Stickstoff fordert eine verhältnissmässig bedeutende Menge von Stickoxyden, damit der Process rasch genug verlaufe; dann aber muss der Stickstoff wieder aus der Kammer herausgelassen werden, wobei er die braunen salpetrigen Dämpfe beständig mit wegführt.

Um den hierdurch drohenden Verlust zu vermeiden, leitet man die entweichenden Gase von unten nach oben durch den sogenannten Gay-Lussacthurm, einen mit Bleiplatten ausgekleideten Thurm, in dem durch oben angebrachte Vertheiler 80-procentige Schwefelsäure beständig über eine Coaksfüllung herunterrieselt; bei richtiger Regulirung werden

NO und NO₂ (und ev. N₂O₄) von der Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (s. d.) vollständig absorbirt:



aus der am Boden des Gay-Lussacthurms sich sammelnden Schwefelsäure, welche die salpetrige Säure aufgenommen hat, kann letztere leicht wiedergewonnen und auf's neue in den Kammerprocess eingeführt werden.

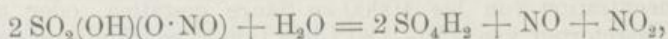
Es geschieht das seit 1859 im Gloverthurm, welcher im Betriebe überall da von weiterer wesentlicher Bedeutung ist, wo man eine concentrirtere Schwefelsäure fabriciren will, als die in den Bleikammern erhaltene, nothgedrungen nur 60–70-procentige sog. „Kammersäure“. Der Gloverthurm ist mit einem Durchmesser von etwa 3 m und einer Höhe von etwa 10 m auf einer soliden Steinbasis aus säurefesten Steinen gebaut, von starken Bleiplatten umgeben und mit gitterähnlich auf einander geschichteten säurefesten Steinen gefüllt. Sowohl die „Nitrose“ des Gay-Lussacthurms, als auch die verdünntere Kammersäure werden auf den Gloverthurm hinaufgepumpt und rieseln aus Vertheilern langsam über die Steinfüllung des Thurmes herab. Aus den mit Schwefelerten beschickten Stückkiesöfen und Feinkiesöfen herkommend und zweckmässiger Weise zunächst durch den zum beständigen Ersatz für N₂O₃ dienenden „Salpeterofen“ geleitet, strömen von unten die heissen Röstgase der im Gloverthurm herabfliessenden Säure entgegen, denitriren $[2\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}.\text{NO}) + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NO}]$ und concentriren dieselbe bis auf eine Stärke von circa 80 Proc.; eine noch weitergehende Concentration würde das Material des Gloverthurms zerstören. Ein kleiner Theil der im Gloverthurm bis auf 80 Procent eingegangenen Schwefelsäure wird durch Vermittelung eines gusseisernen Druckkessels auf den Gay-Lussacthurm gehoben, um dort in angegebener Weise die mit dem Stickstoff aus den Bleikammern entweichende salpetrige Säure zu absorbiren; die Hauptmenge der Säure ist ohne weiteres zur Leblanc-Soda und anderen Zwecken verwendbar.

Durch den Gloverthurm hindurch gelangen also die heissen Röstgase, mit der nothwendigen Luft und salpetrigen Säure beladen, und auf eine Temperatur von 60–80° abgekühlt, in den Hauptraum der Schwefelsäurefabrik, die Bleikammern.

Die gasförmige Natur der Materialien, wie die lange Zeitdauer des Schwefelsäurebildungsprocesses fordern ungefähr 0.5 m³ Kammerraum auf je 1 Kilogramm Eisenkies, der innerhalb 24 Stunden abgeröstet wird. Die Bleikammern, aus zusammengelötheten Bleiplatten bestehend, die an ein Holzgerüst befestigt glockenähnlich auf einem Bleiboden mit hohem Rande hängen, so dass die am Boden schwimmende Kammersäure den Verschluss bildet, fassen 1500–3000 m³. Die aus dem System von meistens zwei oder drei Bleikammern wieder austretenden fast schwefelfreien Gase gehen mit einer Temperatur von circa 40° in den Gay-Lussacthurm zur Abgabe der N₂O₃.

Das der Kammersäure bei deren Concentrirung entzogene Wasser, natürlich nur ein Theil des ursprünglich zugeführten, tritt gleichfalls mit in die Bleikammer zurück; ausserdem wird fortwährend Wasserdampf in dieselbe aus einem Dampfkessel eingeblasen, so dass auf 1 kg

Schwefel etwa 2.5 kg Wasser kommen. Man erhält so freilich nur die verdünnte wässrige Kammer Säure, vermeidet jedoch möglichst die Zerstörung der Bleiplatten durch eine allzu concentrirte Säure. Auch die andauernde Bildung von Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer muss verhindert werden, damit die vorhandene salpetrige Säure nicht allzu sehr dem Oxydationsprocesse der „Röstgase“ entzogen wird; durch hinlängliche Anwesenheit von Wasser, welches im Ueberschuss die sich beständig bildende Nitrosylschwefelsäure sofort wieder zurückersetzt:



wird dieses erreicht. Gegen Ende des Bleikammersystems nimmt das SO_2 der Röstgase immer mehr ab, das regenerirt vorhandene N_2O_3 dagegen mehr und mehr zu: zuletzt müssen die Gase intensiv rothgefärbt und noch mit etwas Sauerstoffgehalt in den Gay-Lussacthurm treten, da Stickoxyd NO dort nicht absorbirt werden, sondern verloren gehen würde. Durch fortwährende Analysen der Kammergase wird der Betrieb controlirt; aus 100 Theilen Schwefel, welche nach der Theorie 306 Theile Schwefelsäure liefern sollten, erhält man in gutgeleiteten Fabriken leicht 290—300 Theile.

Der in neuester Zeit vielfache Beachtung findende Lunge-Rohrmann'sche Plattenthurm verringert den für die Erzeugung einer bestimmten Menge Schwefelsäure erforderlichen Kammerraum indem er den in Gas oder Nebelform befindlichen Agentien eine grosse Oberfläche darbietet.

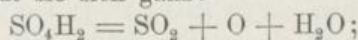
Ein sehr grosser Theil aller Schwefelsäure findet Verwendung zur Darstellung des Natriumsulfats in einem der wichtigsten Processe der chemischen Grossindustrie, dem Leblanc-Sodaverfahren. Jahrzehnte hindurch ging diese Säure in Form der Sodarückstände (wesentlich aus Schwefelcalcium, CaS , bestehend) verloren, obwohl es an Versuchen zur billigen Wiedergewinnung der Säure, oder des darin enthaltenen Schwefels nicht gefehlt hat. Der Erfolg dieser Bestrebungen war jedoch ein nur theilweiser, bis es 1888 Chance gelang, durch Einleiten der an Kohlendioxyd reichen, sonst werthlosen Kalkofengase in die mit Wasser zu einem Brei angerührte Schwefelcalciummasse dieselbe in technisch nutzbarer Weise in Calciumcarbonat CO_3Ca , und Schwefelwasserstoff, H_2S , überzuführen ($\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{S}$; näheres s. unter „Natriumcarbonat“). Das letztere Gas verbrennt beim Anzünden zu Schwefeldioxyd und Wasserdampf; die Hitze genügt zum Betriebe des Gloverthurms und ausserdem zur Concentration von Säure in auf den Ofen gesetzten Bleipfannen; die Verbrennungsproducte werden nach ihrem Durchgang durch den Gloverthurm in die Bleikammern geleitet, wo man 98 bis 99 Procent des Schwefelwasserstoffs als Schwefelsäure wiedergewinnt. — Wie seiner Zeit der sicilianische Schwefel durch das Abrösten natürlicher Schwefelerze aus der Schwefelsäurefabrication verdrängt worden ist, drückt nun dieses neue Verfahren, wo es bis jetzt eingeführt worden ist, den Bedarf an Pyriten auf ein sehr geringes Maass hinab. Will man keine Schwefelsäure regeneriren, deren Qualität in diesem Falle durch das Fehlen von Arsen und Eisen eine ganz

vorzügliche ist, so kann man den Schwefelwasserstoff auch in Schwefel (S. 168) überführen.

Die im Gloverthurm concentrirte Säure ist eisenhaltig und dunkel gefärbt; zum weiteren Eindampfen empfiehlt sich eine Säure, die man aus den Bleikammern direct in Bleipfannen abgelassen und dort durch Erhitzen auf eine Stärke von 78–82 Procent SO_4H_2 gebracht hat. Da bei grösserer Concentrirung das Blei zu stark angegriffen werden würde, führt man das letzte Eindampfen in Platinretorten aus, welche die tägliche Concentration von bis 10000 *kg* Säure gestatten, oder man verwendet Glasretorten von 150–180 Liter Inhalt, welche in grossen Sandbädern geheizt werden. Die Platinapparate von oft höchst ingenieuser Construction haben den Uebelstand des sehr hohen Preises, die Glasgefässe sind dem Springen ausgesetzt. Kammersäure beginnt bei 130–135° zu siedeln, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, bis er 338° erreicht hat. Dort destillirt Schwefelsäure, die 98 Procent SO_4H_2 neben Wasser enthält und die man durch Erhitzen auch nicht stärker erhalten kann, da das reine Monohydrat sich beim Erhitzen leicht dissociirt und eine Säure von 98–98.5 Procent zurücklässt. Beim Abkühlen der 98-procentigen Säure auf wenig unter 0° lässt sich aber leicht selbst fabrikmässig reines Monohydrat SO_4H_2 vom Schmelzpunkt + 10.5° auskrystallisiren, und auch aus 97–96-procentiger Säure kann man dasselbe bei etwa – 10°, unter Einleitung der Krystallisation durch bereits vorhandene Krystalle, noch gewinnen. Das auskrystallisirte Monohydrat wird in Centrifugen von der noch wasserhaltigen Säure getrennt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es eine vollkommen farblose ölige Flüssigkeit, die indessen meistens durch Staub und dgl. gelblich gefärbt erscheint. Das spec. Gew. des reinen Hydrats ist etwas kleiner wie das der 98-procentigen Säure, und beträgt bei 15° = 1.8384. — Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels von 1.83–1.84 spec. Gew. enthält 93–96 Procent Monohydrat. — Kühlt man eine Säure von nur etwa 85 Proc. Hydrat auf 0° ab, so scheiden sich grosse, farblose prismatische Krystalle $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vom Schmp. + 7.5° ab. Mischt man die Schwefelsäure mit noch mehr Wasser, so tritt ein Maximum der Contraction beider Flüssigkeiten für das spec. Gew. 1.63 ein und die Zusammensetzung entspricht nunmehr dem Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Theoretisch kann man die Existenz der drei genannten Hydrate im Hinblick auf die Sechswerthigkeit des Schwefels durch die Annahme von Hydroxylgruppen erklären; man hat $\text{S}(\text{OH})_6$, Hexahydroxylschwefelsäure; $\text{SO}(\text{OH})_4$, Tetrahydroxylschwefelsäure; $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, Dihydroxylschwefelsäure (Monohydrat); man kennt jedoch nur Salze, in welchen die zwei Wasserstoffatome des Monohydrats durch Metalle ersetzt sind, während z. B. für die Ueberjodsäure die Verhältnisse anders liegen.

Schwefelsäuremonohydrat SO_4H_2 beginnt schon bei 40° unter Entweichen von SO_3 zu rauchen und geht beim Destilliren in die bei 338° siedende Säure mit 98.5 Proc. SO_4H_2 über. Die Verflüchtigung der Schwefelsäure ist kein eigentliches Sieden, sondern findet unter theilweiser Dissociation, d. h. unter theilweiser Zersetzung in SO_3 und H_2O statt: bei 420° ist diese Dissociation, wie aus der Dampfdichtebestimmung

hervorgeht, bereits vollständig. In der Glühhitze zerfällt das SO_3 in $\text{SO}_2 + \text{O}$, und wenn man daher die Schwefelsäure auf glühende Steine oder in ein mit Bimstein gefülltes glühendes Platinkölbchen tropfen lässt (vgl. Fig. 32), zersetzt sie sich ganz:



da das gebildete Schwefeldioxyd von Wasser leicht aufgenommen und in Schwefelsäure zurückverwandelt werden kann, ist der Process zur technischen Gewinnung von Sauerstoff vorgeschlagen worden.

Die 60–70-procentige Kammeressäure wird benutzt für Thonerdesulfat und Kunstdünger; die 80-procentige Säure des Gloverthurms für das „Sulfat“ der Leblancsoda und für Pottasche. Ferner wird die Schwefelsäure in mannigfaltigster Weise bei der Gewinnung anderer Säuren verwendet, ebenso bei der Darstellung des Chlors, Phosphors; besonders ausgedehnt ist ihr Gebrauch in der organischen Chemie.

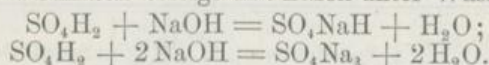
Aus dem specifischen Gewichte einer verdünnten, wasserhaltigen Schwefelsäure lässt sich deren Procentgehalt an Schwefelsäurehydrat annähernd ersehen. Oberhalb 90 Proc. sind die Veränderungen des spec. Gew. so gering und hängen ausserdem so sehr von der (nicht immer feststehenden) Reinheit der Säure ab, dass man hier den Procentgehalt besser durch Maassanalyse bestimmt.

Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2	Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2	Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2
1.008	1	1.399	50	1.8294	92
1.031	5	1.451	55	1.8339	93
1.069	10	1.502	60	1.8372	94
1.106	15	1.549	65	1.8390	95
1.143	20	1.615	70	1.8406	96
1.184	25	1.675	75	1.8410	97
1.223	30	1.740	80	1.8412	98
1.266	35	1.782	85	1.8403	99
1.306	40	1.8185	90	1.8395	99.5
1.352	45	1.8241	91	1.8384	100

An der Luft raucht kaltes Schwefelsäurehydrat nicht, weil es sich nicht verflüchtigt; indessen ist seine Verwandtschaft zum Wasser sehr bedeutend. Giesst man die concentrirte Säure unter Umrühren in nicht allzuviel Wasser (um Spritzen zu vermeiden, darf man nicht umgekehrt das Wasser in die Säure fliessen lassen), dann erfolgt starke Temperaturerhöhung, so dass Dampfentwicklung eintritt. Zugleich findet ganz bedeutende Contraction statt, welche man am deutlichsten wahrnimmt, wenn man eine unten zugeschmolzene, meterlange Glasröhre zu $\frac{2}{3}$ mit Schwefelsäure füllt, Wasser darüber schichtet, das obere Flüssigkeitsniveau mit einem Kautschukring markirt und nach dem Zustopfen der Röhre den Inhalt durch Neigen mischt; hierbei sinkt in Folge der Contraction das Flüssigkeitsniveau 5 bis 6 cm unter den ersten Stand. An der Luft zieht die Schwefelsäure deren Feuchtigkeit so energisch an, dass ein mit der Säure nahezu gefülltes offenes Becherglas schon nach kurzer Zeit überfließt; sie kann schliesslich das Fünfzehnfache ihres eigenen Volums Wasser aufnehmen. Deshalb findet sie zum Trocknen von Gasen in Trockenflaschen, durch welche man dieselben hindurchstreichen lässt, Anwendung; ebenso geben Flüssigkeiten und namentlich feste Körper, welche in den sogenannten Exsiccatoren über Schwefelsäure verweilen, ihre Feuchtigkeit an letztere ab, besonders, wenn man die Luft aus dem starkwandigen und hierzu mit einem gut schliessenden Glashahn versehenen Exsiccator („Vacuumexsiccator“)

auspumpt. Zahlreichen organischen Substanzen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, entzieht die Schwefelsäure diese Elemente: der Alkohol $C_2H_5.OH$ geht unter Wasseraustritt je nach den Bedingungen in Aether $C_2H_5.O.C_2H_5$ oder Aethylen C_2H_4 über; andere Substanzen, wie Cellulose, Kohlenhydrate, werden dabei verkohlt. Aus demselben Grunde wirkt die Schwefelsäure, auf die Haut gebracht, bald zerstörend.

Die Schwefelsäure ist eine starke Säure, die selbst in sehr verdünnter Lösung noch scharf sauer schmeckt und reagirt. Ihre beiden Wasserstoffatome sind durch Metalle unter Bildung von neutralen schwefelsauren Salzen oder Sulfaten ersetzbar; tritt das Metall nur an Stelle eines Wasserstoffatoms, so bilden sich die sauren Salze oder Bisulfate. Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich; unlöslich oder sehr schwer löslich sind besonders das zur qualitativen Erkennung und quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure dienende Baryumsulfat SO_4Ba , ferner Bleisulfat SO_4Pb , Calciumsulfat SO_4Ca . Unter allen flüchtigen Säuren besitzt die Schwefelsäure die grösste Verwandtschaft zu den Metalloxyden (Basen), und treibt daher die anderen, namentlich beim Erhitzen aus ihren Salzen aus; ihrerseits wird sie in der Glühhitze (unter theilweiser Dissociation in SO_2 , O und H_2O) durch Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure aus ihren Salzen verdrängt. Die Bildung von Sulfaten erfolgt mit Basen unter Wasseraustritt, z. B.:



Verdünnte Schwefelsäure löst zahlreiche Metalle (Fe, Zn, Co etc.) unter Entwicklung von Wasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure gibt in der Wärme mit manchen Metallen (Cu, Ag, Hg etc.) Sulfate unter Bildung von Schwefeldioxyd; auch Metalloide, wie C, P, S werden oxydirt. Schwefelsaure Salze entstehen ferner durch Oxydation von Schwefelmetallen; aus SO_2 und Peroxyden (PbO_2 erhitzt sich in SO_2 zum Glühen, indem SO_4Pb entsteht); durch Oxydation von Sulfiten.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3 .

Schwefeldioxyd verbindet sich mit Sauerstoff beim Ueberleiten über erhitztes fein zertheiltes Platin zu Schwefeltrioxyd, fast vollständig bei Anwendung der richtigen Verhältnisse. Man kann zu dem Zwecke Schwefelsäure SO_4H_2 in der Glühhitze in $SO_2 + O + H_2O$ zerlegen, das Wasser verdichten und absorbiren, worauf man die getrockneten Gase, um sie zu SO_3 zu vereinigen, über erhitzten platinirten Asbest leitet. (Letzteren erhält man durch successives Eintauchen von Asbest in Platinchlorid- und Salmiaklösung; auf der Faser schlägt sich Platinsalmiak $PtCl_4$, $2NH_4Cl$ nieder, welcher beim nachherigen Glühen Platin in äusserst feiner Zertheilung zurücklässt.) Man condensirt das so erhaltene Schwefeltrioxyd für sich, eventuell auch in concentrirter SO_4H_2 zur Gewinnung von rauchender Schwefelsäure. — Die Darstellung von SO_3 lässt sich im Kleinen als Vorlesungsversuch demonstrieren. Im Grossen scheint ein ähnlicher Process auch mit den Röstgasen ausführbar zu sein. Die älteste Methode der Anhydridgewinnung besteht in der Zerlegung trockner Sulfate beim Glühen; so gibt $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$ (Näheres s. u. bei Dischwefelsäure).

Ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Schwefeltrioxyd beruht darauf, dass das (bei der Salpetersäurebereitung im Rückstand bleibende) Natriumbisulfat SO_4NaH beim Erhitzen Wasser abgibt, so dass pyroschwefelsaures Natron entsteht: $2\text{SO}_4\text{NaH} = \text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$; erhitzt man das Pyrosulfat nunmehr bis auf etwa 600° , so zerfällt es in neutrales Sulfat und Schwefeltrioxyd: $\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_3$. Diese Zersetzung des Natriumpyrosulfats wird durch Zusatz von Magnesiumsulfat erleichtert, indem ein Doppelsalz $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg}$ entsteht.

Am bequemsten erhält man im kleineren Maassstabe SO_3 durch Erwärmen von rauchender Schwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ (s. u.); die entweichenden Dämpfe von SO_3 fängt man in einer gut gekühlten Vorlage auf.

Neuerdings kommt Schwefelsäureanhydrid im Handel in gelötheten Blechdosen vor, die 98 Proc. SO_3 und 2 Proc. SO_4H_2 enthalten.

Das Schwefeltrioxyd SO_3 erstarrt bei langsamer Abkühlung zu durchsichtigen Prismen, die bei 14.8° zu einer beweglichen Flüssigkeit schmelzen und bei 46.2° siedend. Das flüssige Trioxyd hat bei 20° das spec. Gew. 1.97. Die abweichenden Eigenschaften, namentlich der höhere Schmelzpunkt des gewöhnlichen Schwefeltrioxyds scheinen auf Anwesenheit kleiner Mengen von $(3\text{SO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2)$ zu beruhen.

Das Schwefeltrioxyd ist sehr hygroskopisch und raucht stark an der Luft. In Wasser löst es sich unter heftigem Zischen, grössere Mengen explosionsartig, zu Schwefelsäure auf.

Leitet man seine Dämpfe durch eine glühende Porzellanröhre, so zerfällt es in SO_2 und Sauerstoff. Aus diesem Zerfall erklärt es sich, warum beim Verbrennen des Schwefels fast ausschliesslich SO_2 und nur Spuren von SO_3 entstehen. Auch die sehr oft beobachteten, mehr oder weniger glatt verlaufenden Oxydationswirkungen des Schwefelsäureanhydrids sowie seiner Hydrate sind gewöhnlich auf einen derartigen Zerfall zurückführbar und daher vom Freiwerden von SO_2 begleitet.

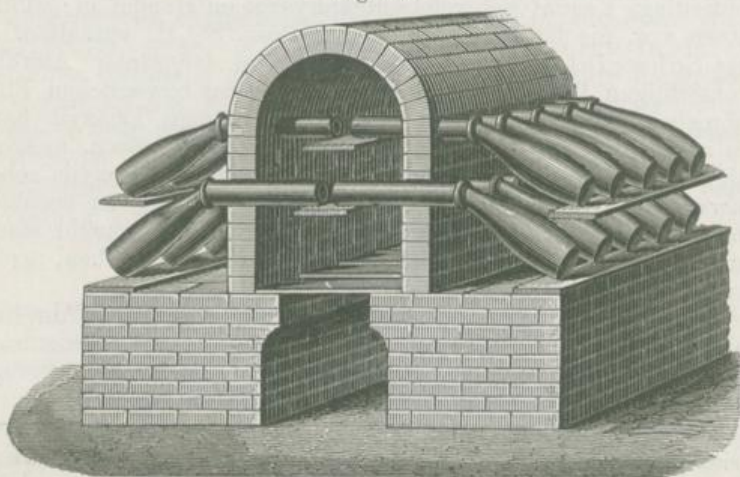
Dischwefelsäure, Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$.

Die Pyroschwefelsäure entsteht durch Vereinigung gleicher Moleküle Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid: $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SO}_3 = \text{SO}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2(\text{OH})$. In Böhmen wird sie noch immer nach der ältesten Methode der Schwefelsäuregewinnung, durch Glühen von leicht zersetzbaren Sulfaten, gewonnen. Man benutzt dazu den an mikroskopischen Eisenkieskrystallen sehr reichen Vitriolschiefer, welcher möglichst gleichmässig zerkleinert an der Luft sich nach etwa dreijährigem Liegen auf Halden zu Ferro- und Ferrisulfat oxydirt hat. Man laugt aus, dampft ein, calcinirt den erhaltenen rohen „Vitriolstein“ in Flammöfen zur möglichsten Entwässerung und Ueberführung in Ferrisulfat. Den calcinirten zerkleinerten Vitriolstein destillirt man aus Thonkolben in Galeerenöfen (Fig. 63), welche mehrere Reihen der Retorten aufnehmen: $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$, und fängt das entweichende Anhydrid in wenig Wasser oder englischer Schwefelsäure auf, bis die Concentration von $79-80^\circ \text{Bé}$ erreicht ist. Der Retortenrückstand, „caput mortuum“, wird roh oder nach weiterer Verarbeitung in mehreren Nuancen (gelb, braun, roth) als Farbe verwendet. Aus der so

erhaltenen, an der Luft rauchenden und mehr oder weniger gefärbten sogenannten rauchenden Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1.85—1.9, scheiden sich beim Abkühlen grosse, farblose, durchsichtige Krystalle von Pyroschwefelsäure $S_2O_7H_2$ ab, die bei 35° schmelzen und beim Erwärmen leicht in Schwefelsäure und Anhydrid zerfallen, welch' letzteres sich so bequem isoliren lässt.

Seit einigen Jahren wird die feste, krystallinische Pyroschwefelsäure durch Einleiten der berechneten Mengen von SO_3 (aus SO_2 und O, oder aus $S_2O_7Na_2$, s. o. Schwefeltrioxyd) in concentrirte Schwefelsäure im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fig. 63.



In der organischen Farbentechnik findet die rauchende Schwefelsäure vielfach Verwendung, z. B. zum Lösen von Indigo, bei der Fabrication des künstlichen Alizarins, Eosins u. s. f.; ferner bei Verarbeitung von Erdöl, Paraffinöl, Ozokerit.

Schwefelheptoxyd S_2O_7 .

Diese Substanz wurde zuerst dargestellt von Berthelot aus einem Gemenge gleicher Volume SO_2 und O_2 durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von starker Spannung. Zähflüssige an der Luft rauchende Tropfen, die bei 0° krystallinisch erstarren. In diesem Zustande lässt es sich während mehrerer Tage unverändert aufbewahren, zerfällt aber schliesslich, wie beim Erhitzen augenblicklich, in $2SO_3$ und O. In Wasser löst es sich, indem Schwefelsäure entsteht und Sauerstoff unter Aufbrausen entweicht. Schwefelheptoxyd wirkt auf einzelne Körper, wie $FeSO_4$, $SnCl_2$ u. s. w. oxydirend, jedoch minder stark, als Chlor oder Ozon.

Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$.

Dem Schwefelheptoxyd entspricht die noch nicht rein erhaltene Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$, die bei der Elektrolyse von concentrirter, besser noch von 40-procentiger Schwefelsäure an der Anode (wo Sauerstoff und Ozon auftreten) erhalten wird. Diese schwefelsaure Lösung zeigt einzelne Oxydationserscheinungen, ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd (s. o.), gibt jedoch weder mit Chromsäure die blaue, wahrscheinlich auf Bildung von Ueberchromsäure beruhende Färbung, noch entfärbt sie Permanganatlösung.

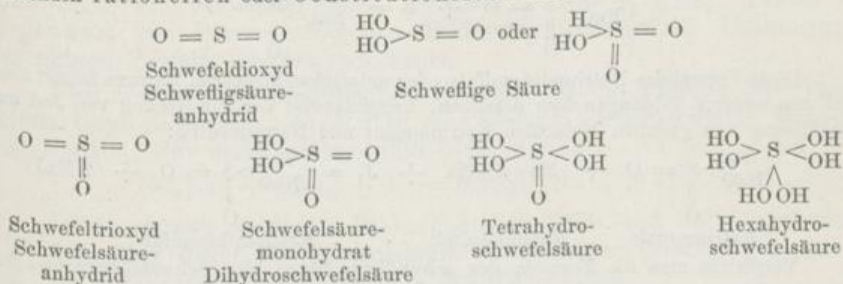
Ueberschwefelsaures Kali, $S_2O_8K_2$, scheidet sich bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumbisulfat an der Anode als krystallinischer Niederschlag aus. Durch rasches Eintragen in heisses Wasser und Abkühlen krystallisirt das Salz in kleinen Säulen. Oberhalb 100° zersetzt dieses Salz sich in Sauerstoff und $S_2O_7K_2$.

Ueberschwefelsaures Ammoniak, $S_2O_8(NH_4)_2$, durch Elektrolyse von Ammoniumsulfat, wird neuerdings in grösserem Maassstabe technisch dargestellt und als Oxydationsmittel, besonders organischer Substanzen benutzt. Leicht lösliche monokline Krystalle. Die wässrige Lösung zersetzt sich unter Entweichen von Sauerstoff. Das Salz kann zur Darstellung anderer Persulfate benutzt werden.

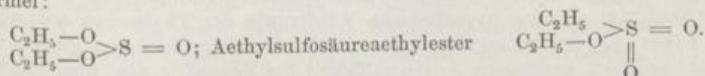
Das Gesamtverhalten der Ueberschwefelsäure kommt am besten in einer dem Wasserstoffsulfoxid ähnlichen Formel zum Ausdruck: $HO \cdot SO_2 \cdot O \cdot O \cdot SO_2 \cdot OH$.

Rationelle oder Constitutionsformeln der Schwefelsäure.

Die Stellung des Schwefels im periodischen System, sowie die Existenz des Schwefeltrioxyds SO_3 sprechen dafür, dass der Schwefel gegen Sauerstoff sechswerthig ist. Dasselbe gilt auch vom Schwefelatom des Schwefelhexajodids SJ_6 . Im Schwefeldioxyd SO_2 und im Schwefeltetrachlorid SCl_4 ist das Schwefelatom vierwerthig. Zweiwerthigen Schwefel findet man im Schwefelwasserstoff SH_2 und im Schwefeldichlorid SCl_2 ; ein Oxyd SO ist dagegen bisher unbekannt. Für die vorstehend näher beschriebenen Oxyde und Säuren des Schwefels gelangt man unter diesen Voraussetzungen zu den nachstehenden rationellen oder Constitutionsformeln:



Die beiden verschiedenen Formeln der schwefligen Säure gelten nicht für das Hydrat, denn dieses ist überhaupt nicht bekannt, sondern nur für gewisse Derivate, in denen die beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen („organische Radicale“) ersetzt sind. Es entstehen auf solche Weise die organischen Ester der schwefligen Säure, und von diesen sind zwei Reihen bekannt, deren eine sich ihrem Gesamtverhalten nach durch die erste Formel der schwefligen Säure (mit vierwerthigem Schwefel), deren andere sich dagegen durch die zweite Formel derselben (mit sechswerthigem Schwefel) schreiben lässt: Sogenannter Schwefigsäureaethylester bekommt die Formel:

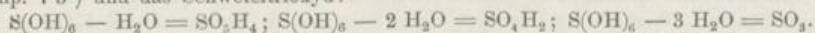


Derartige Substanzen, die bei gleicher Zusammensetzung sich nur durch die „verschiedenartige Bindung der Atome“ innerhalb des Molecüls von einander unterscheiden, bezeichnet man als „isomer“. In der organischen Chemie sind ähnliche Fälle überaus häufig, weshalb die Isomerie für diese letztere von grosser Bedeutung ist.

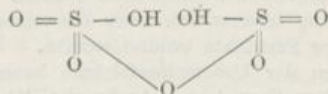
Den Esterarten der schwefligen Säure entsprechend zusammengesetzt sind deren Salze, wie z. B. Natriumsulfit, SO_3Na_2 . Die rationelle Formel dieser letzteren muss man, wie es scheint, mit sechswerthigem Schwefel schreiben.

Einfacher wie für die schweflige Säure liegt die Frage nach einer rationellen Formulirung für die Schwefelsäure; beim heutigen Stande unserer Kenntnisse kann man nicht umhin, wie dies durch die obigen Formeln veranschaulicht wird, das Monohydrat

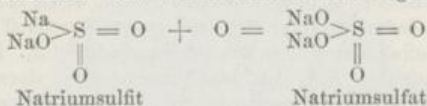
SO_4H_2 als eine Anhydridform der Hydroxylverbindung $\text{S}(\text{OH})_6$ des sechswerthigen Schwefelatoms aufzufassen, und das Gleiche gilt auch für die Tetrahydroschwefelsäure (Smp. 7.5°) und das Schwefeltrioxyd:



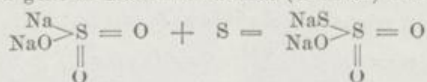
Auch die Pyroschwefelsäure ist eine Anhydridform der Schwefelsäure, deren Formel man durch eine Condensation von zwei Moleculen des Monohydrats unter Austritt von H_2O deuten kann:



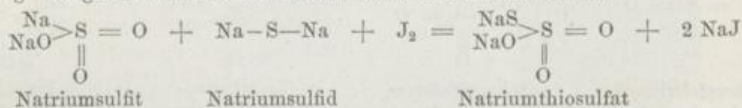
Will man die Formel der schwefligen Säure (oder ihre Salze) mit sechswerthigem Schwefelatom formuliren, so geht sie (oder ihre Salze) in Schwefelsäure (resp. deren Salze) unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms wahrscheinlich nach folgendem Schema über:



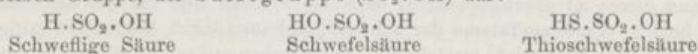
In derselben Weise nimmt eine Natriumsulfitlösung beim Kochen mit Schwefel diesen letzteren auf, und geht in Natriumthiosulfat (s. unten) über:



Diese Formel des Natriumthiosulfats oder unterschwefligsauren Natrons folgert man auch aus anderen Bildungsweisen desselben, beispielsweise der Einwirkung von Jod auf eine Lösung von gleichen Moleculen Natriumsulfit und Natriumsulfid:

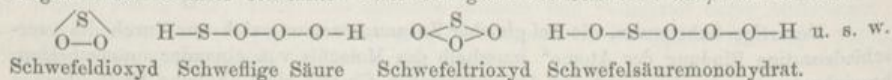


Vergleicht man die Formeln der schwefligen Säure, der Schwefelsäure und der Thioschwefelsäure mit einander, so stellen sich diese drei Säuren als Verbindungen einer und derselben Gruppe, der Sulfogruppe ($\text{SO}_2.\text{OH}$) dar:



Dasselbe gilt für die obige Formulirung der Pyroschwefelsäure: $\text{SO}_3\text{H}.\text{O}.\text{SO}_3\text{H}$. Eine ähnliche Annahme macht man auch für die Polythionsäuren (s. unten). Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich das Gesamtverhalten und die genetischen Beziehungen der Säuren des Schwefels unschwer überblicken. Bei alledem wird man gut thun, diese und ähnliche Formulirungen zwar als eine sehr sachentsprechende und kaum zu entbehrende, aber immer doch nur als eine hypothetische Wiedergabe der Thatsachen anzusehen.

Die älteren, jetzt aufgegebenen Formeln der Schwefelsäuren gingen von der irrigen Annahme einer constanten Zweiwerthigkeit des Schwefels aus; man schrieb:



Schwefelsesquioxyd, S_2O_3 .

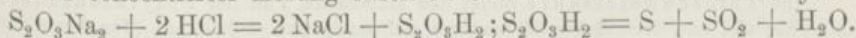
Löst man reine trockene Schwefelblumen ganz allmählich bei $12-15^\circ$ in flüssigem Schwefelsäureanhydrid auf, so bilden sich blaue Tropfen, die untersinken und am Boden zu blaugrünen, warzigen Krystallaggregaten erstarren, welche beim vorsichtigen Verdampfen des überschüssigen Schwefeltrioxyds als leicht zerreibliche, zerfließliche Krystallkrusten zurückbleiben. In der Wärme zerfällt die Substanz in Schwefel und Schwefel-

dioxyd: $2 \text{S}_2\text{O}_3 = 3 \text{SO}_2 + \text{S}$; durch Wasser werden aus ihr unter Abscheidung von Schwefel Thioschwefelsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure gebildet. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Schwefelsesquioxyd mit blauer Farbe auf.

Ein dem Schwefelsesquioxyd entsprechendes Hydrat ist nicht bekannt.

Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure. $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$.

Die freie Säure ist nicht bekannt, denn sie spaltet sich, wenn man sie aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit setzt, namentlich in concentrirter Lösung rasch in Schwefel und Schwefeldioxyd:



Dagegen krystallisiren die meisten in Wasser löslichen Salze der unterschwefligen Säure (Thiosulfate) gut, gewöhnlich mit Krystallwasser, dessen letztes Molecül nur schwierig entweicht.

Gerade so, wie die schwefligsauren Salze in wässriger Lösung unter Sauerstoffaufnahme leicht in Sulfate übergehen, wandeln sie sich unter Schwefelaufnahme in Thiosulfate um; man erhält demgemäss Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron) durch Kochen einer Natriumsulfitlösung mit Schwefelblumen: $\text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Dieser in Gegenwart von Basen erfolgende Bildungsprocess ist die Umkehrung des obigen Zerfalls der freien Säure.

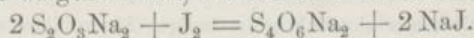
Von besonderem theoretischen Interesse ist die Bildung der Thiosulfate beim Eintragen von Jod in eine Lösung entsprechender Mengen von Natriumsulfit und Natriumsulfid (Spring):



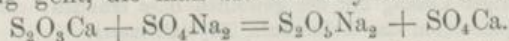
Im Gegensatz zu dieser Bildung aus Sulfiden und Sulfiten werden die Thiosulfate durch Natriumamalgam in wässriger Lösung gespalten:



Cl_2 , Br_2 und J_2 werden vom Natriumthiosulfat unter Entstehung von Tetrathionat aufgenommen, worauf eine Titrationsmethode beruht:



Das stark reducirende Natriumthiosulfat dient daher als „Antichlor“ (zur Entfernung des Chlors aus gebleichten Gespinnsten etc.); in der Photographie, wegen seiner Fähigkeit Doppelsalze zu bilden, zum Fixiren (Entfernen des nicht vom Licht veränderten Chlor-, Brom- und Jodsilbers) u. s. w. Es wird ein nicht unbedeutender Theil der Sodarückstände (wesentlich CaS) auf Natriumthiosulfat verarbeitet, indem man durch Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser zunächst $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca}$, Calciumthiosulfat, gewinnt und dieses mit Glaubersalz (auch mit Soda) umsetzt, wobei Gyps (resp. Calciumcarbonat) ausfällt und Natriumthiosulfat in Lösung geht, die man bis zur Krystallisation einengt:



Silbernitrat erzeugt in der Lösung eines Thiosulfats einen weissen Niederschlag von Silberthiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2$, der in überschüssigem Natriumthiosulfat löslich ist und, besonders in der Wärme, rasch unter Schwärzung zerfällt: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SAg}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Die erwähnte Löslichkeit des Silberthiosulfats $S_2O_3Ag_2$ in überschüssigem $S_2O_3Na_2$ beruht auf dem Bestreben der Thiosulfate (lösliche) Doppelsalze zu bilden: $S_2O_3Ag_2 + S_2O_3Na_2 = 2 S_2O_3AgNa$.

Das krystallisirte Natriumsilberthiosulfat $S_2O_3AgNa + H_2O$ bildet süß schmeckende Krystalle. In gleicher Weise erklärt sich die Auflösung z. B. von Chlorsilber, die für die Photographie (s. o.) so wichtig ist: $S_2O_3Na_2 + AgCl = S_2O_3AgNa + NaCl$.

Polythionsäuren.

Die Thioschwefelsäure bildet den einfachsten Fall der Polythionsäuren (von πολλός viel und θζελον Schwefel, mehrere Schwefelatome enthaltend). Man kennt von diesen, wegen ihrer Unbeständigkeit freilich meistens nur in Form von Salzen, die folgenden, deren Molecularformeln auch gleich die rationellen Formeln unter Hinweis auf die obenstehenden theoretischen Bemerkungen über die Schwefelsäuren beigelegt seien:

$S_2O_3H_2$, Thioschwefelsäure, $HS.SO_2.OH$

$S_2O_6H_2$, Dithionsäure, $\begin{matrix} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{matrix}$

$S_3O_6H_2$, Trithionsäure, $S: \begin{matrix} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{matrix}$

$S_4O_6H_2$, Tetrathionsäure, $\begin{matrix} S.SO_2.OH \\ S.SO_2.OH \end{matrix}$

$S_5O_6H_2$, Pentathionsäure, $S: \begin{matrix} S.SO_2.OH \\ S.SO_2.OH \end{matrix}$

Wie das speciell für die Thioschwefelsäure schon aus dem oben mitgetheilten, namentlich der Synthese vermittelt Jod und der Spaltung durch Natriumamalgam sich ergibt, kann man das Gesamtverhalten dieser Säuren am einfachsten durch die Annahme erklären, dass in denselben eine oder zwei Gruppen ($SO_2.OH$), sog. Sulfogruppen, enthalten sind (wie auch in den zahlreichen organischen Sulfosäuren); zwischen diese schiebt sich für die höheren Polythionsäuren je ein Schwefelatome mehr ein. Uebrigens lässt sich die Reihe in ungezwungener Weise auch durch Vorausschicken der Hydrate der schwefligen Säure $H.SO_2.OH$ und Schwefelsäure $HO.SO_2.OH$ vervollständigen.

Dithionsäure, $S_2O_6H_2$.

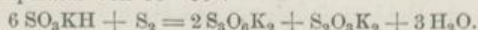
Das Mangansalz dieser ziemlich unbeständigen Säure bildet sich bei der Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Mangandioxyd in der Kälte:



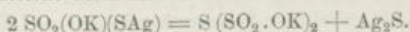
Die wässrige Lösung, in welcher sich ein Theil des Mangans als Mangansulfat befindet ($SO_2 + MnO_2 = SO_4Mn$), wird durch Hinzufügen einer Baryhydratlösung in das in Wasser leicht lösliche Baryumdithionat übergeführt, das nach dem Eindampfen in grossen rhombischen Krystallen $S_2O_6Ba + 2 H_2O$ anschießt. Versetzt man die Lösung des Salzes mit genau der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung von Dithionsäure, welche durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bis zum spec. Gew. 1.35 concentrirt werden kann, beim weiteren Einengen jedoch zerfällt ($S_2O_6H_2 = SO_2 + SO_4H_2$). Die dithionsauren Salze, Dithionate, werden durch Doppelersetzung des Barytsalzes mit Sulfaten oder durch Sättigen der Säure in wässriger Lösung mit der gewollten Base erhalten; sie krystallisiren gut und enthalten, ausgenommen das Kaliumsalz, Krystallwasser.

Trithionsäure, $S_3O_6H_2$.

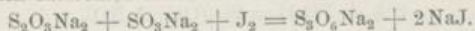
Kaliumtrithionat bildet sich durch Digeriren von Schwefelblumen mit Kaliumbisulfit bei einer Temperatur von 50–60°:



Dasselbe Salz entsteht beim Erwärmen von Kaliumsilberthiosulfat mit Wasser:



Jod gibt mit gleichen Moleculen Natriumthiosulfat und Sulfit Natriumtrithionat:



Umgekehrt wird seine wässrige Lösung durch Natriumamalgam in die genannten Componenten gespalten. Fällt man aus der Kalisalzlösung Kieselfluorkalium aus, so erhält man eine unbeständige, besonders beim Erwärmen rasch in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfallende Lösung der Trithionsäure.

Tetrathionsäure, $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$.

Die Tetrathionate entstehen bei der Einwirkung von Jod auf Thiosulfate:

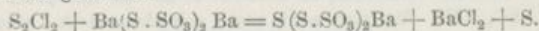


Auf diese von dem Grade der Verdünnung nicht abhängige und auch in saurer Lösung stattfindende Reaction gründen sich die quantitativen volumetrischen Bestimmungen mittelst Jods und Natriumthiosulfats.

Durch Natriumamalgam werden die Tetrathionate im umgekehrten Sinne gespalten. Sie krystallisiren grösstentheils aus Wasser, zerfallen aber leicht in Schwefel und Trithionate. Die wässrige Lösung der freien Tetrathionsäure zersetzt sich gleichfalls bei einer gewissen Concentration ($\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2 = 2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$).

Pentathionsäure $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$.

Diese Säure soll beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd entstehen. Das Baryumsalz lässt sich aus Schwefelmonochlorid und Baryumthiosulfat gewinnen:



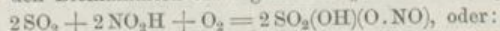
Schwefelstickstoff.

Stickstoffpentasulfid, N_2S_5 , bildet oberhalb seines Schmelzpunkts $+11^\circ$ eine tiefrothe Flüssigkeit. $D_{18} = 1,9$. Riecht dem Jod ähnlich und greift die Schleimhäute stark an.

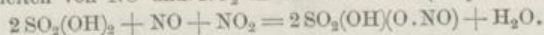
Schwefelstickstoff, N_4S_4 , entsteht bei der Einwirkung von trockenem NH_3 auf S_2Cl_2 und krystallisirt in durchsichtigen, orangefarbenen rhombischen Säulen. Er schmilzt unter Verpuffung bei 179° , und explodirt auch durch Stoss. Wässrige Säuren und Alkalien wirken zersetzend.

Nitrosylschwefelsäure, Nitrosulfonsäure, (Bleikammerkrystalle), $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}.\text{NO})$.

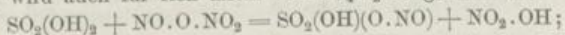
Diese Substanz hat Interesse als Zwischenproduct bei der Schwefelsäurefabrication, wie auch für die quantitative Bestimmung der Stickstoffoxyde. Sie bildet sich beim Zusammentreffen von Schwefeldioxyd, salpetriger Säure (oder Stickoxyden), Sauerstoff und wenig Wasser in den Bleikammern als sogenannte „Bleikammerkrystalle“:



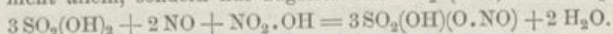
ebenso beim Einleiten von NO und NO_2 in Schwefelsäure (Gay-Lussacthurm):



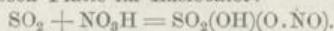
NO_2 oder N_2O_4 wird auch für sich allein von SO_4H_2 aufgenommen:



dagegen NO nicht allein, sondern nur zugleich mit NO_2 (s. o.) oder NO_3H :



Nitrosylschwefelsäure lässt sich am bequemsten darstellen durch Einleiten von Schwefeldioxyd in sehr kalt gehaltenes Salpetersäurehydrat und Trocknen des erhaltenen Krystallbreis auf einer porösen Platte im Exsiccator:

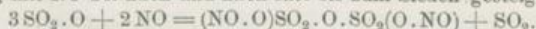


Nitrosylschwefelsäure bildet farblose rhombische Krystalle, zerfliesslich und mit Wasser besonders in der Wärme (Gloverthurm) in Schwefelsäure und N_2O_3 zerfallend (das sich sofort in $\text{NO} + \text{NO}_2$ dissociirt):



In concentrirter Schwefelsäure (im Gay-Lussachthurm) löst sie sich unzersetzt.

Nitrosylschwefelsäureanhydrid, $\text{S}_2\text{O}_7(\text{NO})_2$. Entsteht beim Erhitzen der vorgenannten Säure, neben NO , NO_2 und SO_4H_2 , und wird am einfachsten dargestellt durch Sättigen von SO_2 mit NO bei nach und nach fast bis zum Sieden gesteigerter Temperatur:



Es bildet aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, farblose, harte, quadratische Krystalle, schmilzt bei 217° und siedet bei ca. 360° . Zersetzt sich mit viel Wasser.

Nitrosulfarylchlorid, $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$. Bildet sich aus SO_3 und Nitrosylchlorid NOCl als weisse, blättrige, leicht sich zurück zersetzende Masse:



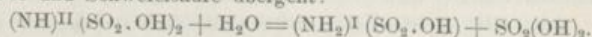
Amidartige Derivate der Schwefelsäure.

Sulfamid, $(\text{NH}_2) \text{SO}_2 (\text{NH}_2)$, lässt sich nach W. Traube (Berl. Ber. 26, 607) isoliren aus den Producten der Einwirkung von NH_3 auf in Chloroform gelöstes Sulfurylchlorid $[\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 4 \text{NH}_3 = \text{SO}_2(\text{NH}_2)_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}]$. Grosse farblose Krystalle, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; schmilzt gegen 81° . Durch „Verseifung“ mit Alkalien gibt das Sulfamid als Endproducte K_2SO_4 und 2NH_3 . In jeder NH_2 -gruppe ist 1 H-atom durch Metalle vertretbar, so entsteht z. B. das Silbersalz $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$.

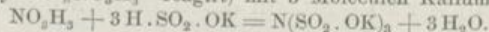
Sulfimid, $\text{SO}_2(\text{NH})$, für sich noch nicht rein dargestellt, aber als einbasische Säure gut krystallisirende Salze gebend, bildet sich neben dem Sulfamid, sowie auch beim Erhitzen desselben auf 200° . Sulfimidsilber, SO_2NAg , glänzende Nadeln, die sich in 500 Th. Wasser lösen. Sulfimid gibt durch verdünnte Säuren in der Wärme rasch SO_4H_2 und NH_3 .

Amidosulfonsaures Ammoniak $(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)$ bildet sich bei directer Einwirkung von NH_3 auf SO_3 ; die in diesem Salz enthaltene Amidosulfonsäure $(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ gibt mit Baryumchlorid die gewöhnliche Reaction der Schwefelsäure nicht mehr, ist jedoch eine in freiem Zustande beständige Säure und kann in grossen durchsichtigen monoclinen Krystallen erhalten werden. Amidosulfonsäure stellt man am bequemsten durch Anlagerung von SO_2 an Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ dar (Berl. Ber. 25, 473); aus 100 Th. Hydroxylaminchlorhydrat erhält man mindestens 60 Th. Amidosulfonsäure. Die Säure zersetzt sich unter Schmelzung wenig oberhalb 200° , und auch beim Kochen der wässrigen Lösung nur langsam (zu Ammoniumbisulfat).

Imidosulfonsaures Ammoniak $\text{HN} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4) \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4) \end{smallmatrix}$ entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf Chlorsulfonsäure $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$; basisches Salz $(\text{NH}_4)\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ entsteht aus der Lösung des amidosulfonsauren Ammoniaks, beim Abdampfen derselben, in grossen wohl ausgebildeten Krystallen, welche in Lösung mit Baryumchlorid gleichfalls keine merkliche Reaction geben. Die freie Imidosulfonsäure $(\text{NH})^{\text{II}} (\text{SO}_2 \cdot \text{OH})_2$ ist kaum in freiem Zustande darzustellen, weil sie sehr leicht unter Wasseraufnahme in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure übergeht:



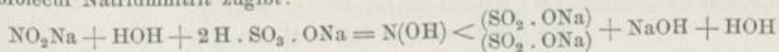
Nitrilsulfonsaures Kali $(\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) - \text{N} < \begin{smallmatrix} (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \\ (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \end{smallmatrix}$ gut krystallisirendes Salz, wird durch Condensation (1 Mol.) salpetriger Säure in wässriger Lösung (wobei dieselbe als Orthohydrat „ NO_3H_3 “ reagirt) mit 3 Moleculen Kaliumbisulfat erhalten:



Die freie Nitrilsulfonsäure ist nicht darstellbar, da sie mit Wasser $2\text{SO}_4\text{H}_2$ abspalte, indem zugleich Amidosulfonsäure entsteht.

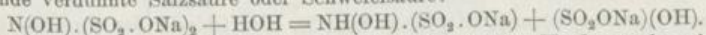
Die vorstehenden Sulfonsäuren lassen sich als Ammoniak NH_3 betrachten, dessen Wasserstoff ganz oder theilweise durch „Sulfogruppen“ (SO_3H) ersetzt ist; nahe damit verwandt, auch durch ihre Bildungsweise, sind analoge Derivate des Hydroxylamins $\text{NH}_2(\text{OH})$ und des hypothetischen Dihydroxylamins $\text{NH}(\text{OH})_2$ [$\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$].

Hydroxylaminbisulfonsaures Kali $\text{N}(\text{OH}) < \begin{smallmatrix} (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \\ (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \end{smallmatrix}$ wird erhalten, indem man (2 Mol.) Natriumbisulfat $\text{H} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{ONa}$ in conc. wässriger Lösung bei etwa 0° zu 1 Molekül Natriumnitrit zugibt:



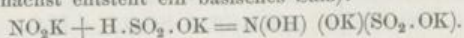
und aus der Lösung des leicht löslichen Natronsalzes durch Chlorkalium das Kalisalz in compacten schwer löslichen glänzenden Krystallen ausscheidet.

Hydroxylaminmonosulfonsaures Natron $\text{NH}(\text{OH}) \cdot (\text{SO}_2 \cdot \text{ONa})$ bildet sich aus dem vorgenannten Disulfonat durch Eintragen seiner alkalischen Lösung in stets vorwältende verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure:



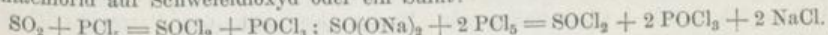
Zur Darstellung von (leichtlöslichem) schwefelsaurem Hydroxylamin werden die vorstehenden Salze in nicht alkalischer wässriger Lösung länger auf 100° oder kurze Zeit auf 130° erhitzt, wobei sich die Sulfogruppen abspalten. Die Producte trennt man durch fractionirte Krystallisation.

Dihydroxylaminsulfonsaures Kali $\text{N}(\text{OH})_2(\text{SO}_2 \cdot \text{OK})$ erhält man unter geeigneten Bedingungen durch Condensation von 1 Molekül Kaliumbisulfat mit 1 Mol. salpetriger Säure (zunächst entsteht ein basisches Salz):



Thionylchlorid, SOCl_2 .

Thionylchlorid oder Schwefligsäurechlorid erhält man bei Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Schwefeldioxyd oder ein Sulfat:

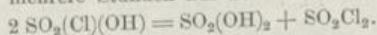


Es bildet eine farblose, erstickend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.676 bei 0° und dem Sdp. 78° . Als Säurechlorid oder Chloranhydrid der schwefligen Säure wird das Thionylchlorid von Wasser in schweflige Säure und HCl zerlegt: $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$.

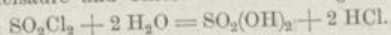
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 .

Erinnert in seinen Bildungsweisen und seinem Verhalten sehr an das Schwefeldioxyd oder Schwefelsäureanhydrid SO_3 , so dass man es auch als Chlorid oder Chloranhydrid der Schwefelsäure auffassen kann. Es wurde von Regnault 1838 durch Vereinigung gleicher Volume Schwefeldioxyd und Chlor unter dem Einflusse des Sonnenlichts erhalten, und entsteht auch, wenn man diese Gase in einer geräumigen Flasche die etwas Kampher enthält, zusammentreten lässt: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$.

Sehr leicht kann man Sulfurylchlorid dadurch darstellen, dass man Chlorsulfonsäure im Einschmelzrohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt:



Das Sulfurylchlorid ist eine farblose, stechend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.66 bei 20° und dem Sdp. 70° . Durch ein Molekül Wasser wird es in Chlorsulfonsäure (s. u.), durch eine grössere Menge Wasser aber langsam in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff übergeführt:

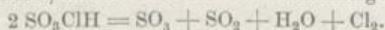


Bei 180° besteht der Dampf des Sulfurylchlorids noch aus den Molekülen SO_2Cl_2 , bei 440° ist er aber bereits vollständig in SO_2 und Cl_2 dissociirt.

Chlorsulfonsäure, $\text{SO}_2(\text{Cl})(\text{OH})$.

Durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd SO_3 und trockenem Chlorwasserstoff HCl bildet sich die Chlorsulfonsäure oder das Sulfuryloxychlorid $\text{SO}_2(\text{Cl})(\text{OH})$. Seine Bildung aus Sulfurylchlorid und 1 Mol. Wasser zeigt, dass es die zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelsäure intermediäre Substanz ist. Am leichtesten erhält man Chlorsulfonsäure durch Einleiten von HCl in verflüssigte Pyroschwefelsäure und Abdestilliren. Farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.785 bei 0° , Sdp. 158° .

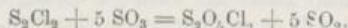
Mit Wasser zersetzt sich die Chlorsulfonsäure energisch unter Bildung von Schwefelsäure. Schon wenig oberhalb der Siedetemperatur, bei 180° , beginnt die Dissociation der gasförmigen Chlorsulfonsäure; dieselbe ist bei 440° vollständig:



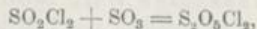
Die Chlorsulfonsäure enthält noch eine Hydroxylgruppe und kann demnach noch als einbasische Säure fungiren. Ihr Kaliumsalz bildet sich durch directe Vereinigung von SO_3 mit KCl .

Disulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

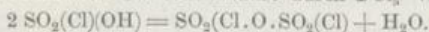
Das Pyrosulfurylchlorid, $\text{SO}_2(\text{Cl}).\text{O}.\text{SO}_2(\text{Cl})$, oder Chlorid der Pyroschwefelsäure, $\text{SO}_3(\text{OH}).\text{O}.\text{SO}_3(\text{OH})$, wurde zuerst von Rose aus Schwefeltrioxyd und Chlorschwefel erhalten:



Es bildet sich bei zahlreichen Reactionen, u. a. durch Vereinigung von Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd:



ferner wenn man zwei Moleculen Chlorsulfonsäure durch PCl_5 Wasser entzieht:



Das Disulfurylchlorid ist wie die übrigen Chloranhydride des Schwefels eine farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1.819 bei 18° und dem Siedepunkt 146° . Es geht ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand über, erleidet jedoch oberhalb 210° Dissociation und ist bei 440° ganz nach der Gleichung $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ zerfallen. In Wasser löst sich das Pyrosulfurylchlorid langsam zu Schwefelsäure und Salzsäure auf.

Durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Chlorsulfonsäure (2 Mol.) und Chlorschwefel (1 Mol.) bei -15° erhält man das eigenthümlich angreifend riechende, weisse krystallinische, hygroskopische Schwefeloxytetrachlorid, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, Sdp. 57° .

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Der bereits 1796 von Lampadius beim Destilliren von Kohlen mit Schwefelkies zufällig erhaltene Schwefelkohlenstoff wurde 1802 von Clément und Désormes durch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen ganz so dargestellt, wie man ihn noch jetzt bereitet. Die Natur des Körpers, den die Genannten nicht reinigten, blieb indessen zweifelhaft, bis er von Vauquelin 1811 mit aller Sorgfalt durch glühendes Kupfer in Schwefelkupfer und Kohle zerlegt wurde.

Die Vereinigung des Schwefels mit Kohlenstoff zu CS_2 findet noch nicht beim Siedepunkt des ersteren statt, erfolgt vielmehr erst dann, wenn Schwefeldämpfe über rothglühende Kohlen geleitet werden; bei noch höherer Temperatur zersetzt sich CS_2 wieder in seine Bestandtheile. Die Fabrication des Schwefelkohlenstoffs wird gewöhnlich so betrieben, dass man in aufrechtstehenden cylindrischen, gusseisernen Retorten Kohlenstückchen zum Glühen erhitzt und durch eine fast bis auf den Retortenboden reichende Porzellanröhre nach und nach Schwefel einträgt, welcher schmilzt, verdampft und sich mit dem glühenden Kohlenstoff verbindet ($\text{C} + \text{S}_2 = \text{CS}_2$). Die mit wenig unzersetztem Schwefel

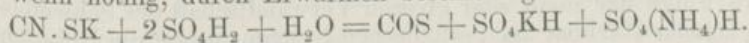
entweichenden flüchtigen Dämpfe werden in Kühlapparaten sorgfältig condensirt und das Product durch Rectification gereinigt; Beimengungen, wie SH_2 , von dem Wasserstoffgehalt der Kohlen herrührend, werden durch Chlorkalk- oder Kaliumpermanganatlösung u. dgl. entfernt.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 , bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, und besitzt in reinem Zustande einen angenehmen ätherischen Geruch. Am Licht zersetzt er sich; einige Wochen dem Sonnenlicht exponirt, enthält er Schwefel und eine unlösliche rothbraune Substanz (CS) etc. Er siedet bei 46° , erstarrt bei -116° und schmilzt bei -110° . Mit Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältnisse mischbar. 1 Liter Wasser löst bei $0^\circ = 2.04 \text{ g } \text{CS}_2$, bei $20^\circ = 1.79 \text{ g}$; beim Destilliren geht alles mit den ersten ca. 20 cm^3 Wasser über. Das specif. Gewicht bei 0° ist 1.2905. Bringt man ihn auf einer flachen Schale durch einen kräftigen feuchten Luftstrom zum raschen Verdunsten, so erstarrt er theilweise zu blumenkohlähnlichen Massen, einem Hydrat. Wegen seiner antiseptischen Wirkung wird er als Conservierungsmittel benutzt; er ist giftig und seine Dämpfe tödten kleinere Thiere. Der Schwefelkohlenstoff bildet ein vortreffliches Lösungsmittel für Schwefel, Jod, Phosphor, Harze, Fette, ätherische Oele, u. s. w.; er dient daher neuerdings in der Technik zur Extraction oder Reinigung vieler Producte. Er ist sehr leicht entzündlich, sein Dampf schon bei 150° , und an staubbedeckten Metallflächen sogar schon unter 100° ; mit Luft und Sauerstoff bildet er explosive Gemische; die Verbrennungsproducte sind 2SO_2 und CO_2 . Mit Stickoxyd (S. 78) gibt er eine glänzende blaue Flamme, reich an chemisch wirksamen Strahlen.

Mit Alkalisulfidlösungen vereinigt sich Kohlendisulfid zu Salzen, welche den Carbonaten analog zusammengesetzt sind, und als Thiocarbonate oder schwefelkohlenstoffsäure Salze bezeichnet werden: $\text{CS}_2 + \text{SNa}_2 = \text{CS}_3\text{Na}_2$. Mittel gegen Phylloxera. Die wässrige Lösung derselben zersetzt sich beim Kochen: $\text{CS}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$; mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die freie Schwefelkohlenstoffsäure als rothbraunes, unbeständiges Oel aus. Das Silbersalz der Schwefelkohlenstoffsäure ist gelb, das Kupfersalz braun und das Bleisalz roth; alle geben nach kurzer Zeit schwarze Schwefelmetalle.

Kohlenoxysulfid oder Carbonylsulfid, COS.

Das Kohlenoxysulfid COS wurde 1867 von Than beim Durchleiten von Schwefeldampf mit Kohlenoxyd durch glühende Röhren erhalten ($2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$); diese Vereinigung ist keine vollständige und hängt ganz von der Temperatur ab, indem bei stärkerer Hitze wieder Zerfall in umgekehrter Richtung eintritt. Derselbe erhielt es auch, nach der gewöhnlich benutzten Darstellungsmethode, indem er Rhodankalium durch Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure (5 Theile auf 4 Theile Wasser) zerlegte. Die sofort beginnende Gasentwicklung wird durch Eintauchen des Kolbens in Wasser gemässigt, oder wenn nöthig, durch Erwärmen beschleunigt:



Man befreit das Gas von Blausäure möglichst durch feuchtes Quecksilberoxyd, von CS_2 ebenso durch gut gekühlte Kautschukschnitzel (besser durch Triäthylphosphin); eventuell fängt man es über Queck-

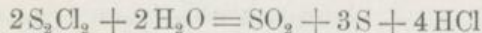
silber auf, da es in Wasser ziemlich löslich ist. Weitere Bildungsweisen sind sehr zahlreich, z. B. $3\text{SO}_3 + \text{CS}_2 = \text{COS} + 4\text{SO}_2$; ferner $2\text{CO}_2 + 3\text{S} = 2\text{COS} + \text{SO}_2$.

Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, schwach riechendes Gas vom specif. Gew. 2.1046, welches bei 0° durch einen Druck von 12.5 Atmosphären zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet wird. Dieselbe verwandelt sich bei rascher Verdunstung in eine schneeartige Masse. Wasser löst sein gleiches Volum, und zersetzt es dann langsam ($\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$); kommt in einzelnen Schwefelquellen vor.

Ein durch den galvanischen Strom in's Glühen versetzter Platindraht zerlegt das COS vollkommen und ohne Volumveränderung in CO und Schwefel. Das Gas entzündet sich schon durch einen glimmenden Spahn, und gibt mit Luft und Sauerstoff höchst explosive Gemische ($2\text{COS} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$). Durch wässrige Alkalien wird es unter Zersetzung gelöst: $\text{COS} + 4\text{KOH} = \text{CO}_3\text{K}_2 + \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2 .

Leitet man sorgfältig getrocknetes Chlorgas durch eine tubulirte Retorte, in der sich geschmolzener Schwefel befindet, so entsteht Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2 , und destillirt in die gut zu kühlende Vorlage über. Durch Rectification gereinigt ist dasselbe eine bei 138° unzersetzt siedende gelbrothe Flüssigkeit von erstickendem Geruch und vom specifischen Gewicht 1.7 bei 0° . Von Wasser wird es vollständig zersetzt:



und raucht deshalb stark an feuchter Luft. Das Monochlorid löst Schwefel reichlich auf und findet daher Verwendung zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Schwefeldichlorid, SCL_2 .

Sättigt man das Monochlorid in der Kälte mit Chlor und entfernt schliesslich den Ueberschuss des letzteren, indem man einen getrockneten Strom von Kohlendioxydgas durch die Flüssigkeit hindurchleitet, so erhält man stets ein braunrothes Oel von der Zusammensetzung SCL_2 und dem specifischen Gewicht 1.62. Bei etwa 64° zerfällt dasselbe, indem es zu sieden scheint, in das Monochlorid und Chlor. Wasser zerlegt es nach der Gleichung: $2\text{SCL}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 4\text{HCl} + \text{S}$. Mit verschiedenen ungesättigten Substanzen, wie Aethylen, Amylen, Arsen-trichlorid, vereinigt sich das Schwefeldichlorid zu wohlcharakterisirten Verbindungen.

Schwefeltetrachlorid, SCL_4 .

In Folge der nicht sehr grossen Verwandtschaft des Schwefels zum Chlor, seinem Nachbar im periodischen System, nimmt die Unbeständigkeit der Schwefelchloride mit dem Wachsen des Chlorgehalts zu und ein Schwefelhexachlorid SCL_6 ist trotz der Sechswerthigkeit des Schwefels nicht mehr bekannt. Ein Oel von der Zusammensetzung des Schwefel-

tetrachlorids, SnCl_4 , bildet sich beim Sättigen von Schwefeldichlorid mit Chlor bei -30° ; die Dissociation dieses Tetrachlorids beginnt schon bei -20° und ist bei $+6^\circ$ nahezu vollständig. Durch Wasser wird es in SO_2 und 4 HCl zerlegt. Mit einigen Chloriden, wie SnCl_4 , AsCl_3 , tritt das Schwefeltetrachlorid zu beständigen krystallisirenden Verbindungen zusammen. —

Mit Brom gibt der Schwefel eine rubinrothe, bei $190-200^\circ$ unter Dissociation siedende Flüssigkeit S_2Br_2 ; mit Jod kennt man zwei krystallisirende Substanzen, das Schwefelmonojodid S_2J_2 und das Schwefelhexajodid SJ_6 , welch' letzteres sich schon beim längeren Liegen an der Luft unter Entweichen von Jod zersetzt.

Kohlenstoffsulfochlorid oder Thiocarbonylchlorid (Thiophosgen), CCl_2S .

Aus Perchlormethylmercaptan und fein zertheiltem Silber:



Zur Darstellung grösserer Mengen von Thiophosgen reducirt man das Mercaptan mit Zinnchlorür: $\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl} + \text{SnCl}_2 = \text{CCl}_2\text{S} + \text{SnCl}_4$.

Rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, Siedep. 73° . Specif. Gew. bei $15^\circ = 1.5085$. Das Thiophosgen ist ein in der organischen Chemie mitunter benutztes brauchbares Reagens.

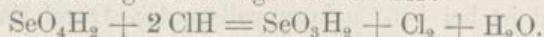
10. Selen.

$\text{Se} = 79.1$.

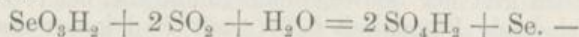
Das Selen ist zwar in der Natur ziemlich verbreitet, kommt jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vor und gehört daher zu den selteneren Elementen. Gediegenes Selen findet sich bei Culebras in Mexico, und wurde auch in Verbindung mit Schwefel bei einigen Vulkanen beobachtet. Meistens trifft man es in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Blei, Silber und Quecksilber. Ferner findet es sich in Eisenkiesen und Kupferkiesen und wenn man diese zur Fabrication der Schwefelsäure verwendet, sammelt das Selen sich in dem Bodensatz oder Schlamme der Bleikammern an, indem das beim Rösten der Kiese entstandene Selendioxyd durch SO_2 zu Selen reducirt wird. Im Jahre 1817 entdeckte Berzelius dieses Element im Bodensatz einer Bleikammer in Gripsholm, wo Fahluners Schwefelkies verarbeitet wurde; er nannte dasselbe Selen (von $\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des „Tellurs“ anzudeuten. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius die Darstellung und Untersuchung seiner wichtigsten Verbindungen. Mitscherlich beobachtete dann zuerst 1827 die der Schwefelsäure entsprechende Selensäure.

Aus dem Kammerschlamm wird das Selen isolirt, indem man denselben in Wasser vertheilt und Chlor einleitet, wodurch das Selen in lösliche selenige Säure und zuletzt auch in Selensäure SeO_4H_2 übergeht. Dampft man das gelöste Selen nach dem Abfiltriren auf ein kleines

Volum ein, und erhitzt mit starker Salzsäure, so geht alle Selensäure unter Chlorentwicklung in selenige Säure über:



In die Lösung der selenigen Säure leitet man Schwefeldioxyd ein, oder fügt vorsichtig Bisulfidlösung zu, wodurch das Selen als rothes Pulver ausfällt:



Man kann auch den ausgewaschenen Schlamm mit conc. Cyankaliumlösung extrahiren und aus dem gelösten CNSeK das Selen durch Salzsäurezusatz ausfällen. —

Leitet man SO_2 in eine kalte Lösung von seleniger Säure ein, so wird das Selen als rother, amorpher Niederschlag, spec. Gew. 4.26, abgeschieden, welcher sich in viel Schwefelkohlenstoff löst; aus einer erwärmten Lösung wird es dagegen als schwarzes, krystallinisches, indessen gleichfalls lösliches Pulver, spec. Gew. 4.28, gefällt. Auch das sog. metallische Selen (s. u.) geht, geschmolzen und rasch stark erkaltet, wieder in amorphes lösliches Selen über, dann eine dunkle spröde in dünnen Schichten roth durchscheinende Masse von muschligem Bruch, spec. Gew. 4.28. Auch aus seiner grünen Lösung in kalter concentrirter Schwefelsäure wird Selen durch Wasser theilweise wieder amorph ausgefällt. Schwefelkohlenstoff als Krystallisationsmittel gibt kleine, durchscheinende dunkelrothe Krystalle, die mit dem monoclinalen Schwefel isomorph sind, vom spec. Gew. 4.5. Einen scharfen Schmelzpunkt haben diese löslichen Modificationen des Selens nicht.

Erwärmt man das amorphe oder krystallinische lösliche Selen einige Zeit auf 100° , so erhitzt es sich plötzlich auf hohe Temperatur bis über 200° , und geht in eine krystallinische, bläulichgraue Masse über, das metallische, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Selen vom Schmp. 217° ; spec. Gew. 4.8. Es krystallisirt hexagonal-rhomboedrisch und ist vollkommen isomorph mit dem natürlich vorkommenden Tellur. Dieselbe Modification bildet sich auch, wenn man geschmolzenes, stark erhitztes Selen rasch auf 210° abkühlt und auf dieser Temperatur hält, bis es unter Steigerung der Temperatur auf 217° plötzlich zur metallischen Modification erstarrt. Aus einer Lösung von Selenkalium scheidet sich an der Luft schwarzes, blättrig krystallinisches Selen vom spec. Gew. 4.8 ab. Selen siedet gegen 670° , unter Umwandlung in einen dunkeln gelben Dampf; seine Dampfdichte nimmt mit steigender Temperatur fortwährend ab und entspricht oberhalb 900° , von wo an sie constant wird, der Formel Se_2 .

Das Verhalten des Selens stimmt somit ganz mit dem des Schwefels überein, da auch in den Modificationen des Selens eine schrittweise stärkere gegenseitige Anziehung der Selenatome (messbar durch das immer grösser werdende specifische Gewicht und somit kleinere Atomvolum) deutlich zu Tage tritt, die ihr Maximum im sog. metallischen Selen erreicht:

rhombischer S	spec. G. 2.07	metallisches Se	spec. G. 4.80
monocliner S	spec. G. 1.96	aus CS_2 kryst. Se	spec. G. 4.50
in CS_2 unlöslicher S	spec. G. 1.91	amorph, rothes Se	spec. G. 4.26

Amorphes oder glasartiges Selen leiten die Elektrizität nicht; das metallische Selen leitet die Elektrizität weit besser, wenn man es dem Lichte aussetzt, als dies im Dunkeln der Fall ist. Im Sonnenlichte wächst eigenthümlicherweise das Leitungsvermögen bis auf das Zehnfache, während es umgekehrt beim Erwärmen abnimmt.

Das Selen gleicht nicht nur in seinen physikalischen Eigenschaften, sondern auch in seinem chemischen Verhalten durchaus dem Schwefel. Erhitzt man Selen an der Luft, so verbrennt es mit röthlichblauer Flamme und eigenthümlichem, an Rettig erinnernden Geruch zu Selen-dioxyd SeO_2 . Selen verbindet sich mit Metallen und mit Nichtmetallen, indem es 2-, 4- oder 6-werthig fungirt.

Selenwasserstoff, SeH_2 .

Entsteht durch directe Vereinigung seiner Elemente, besonders reichlich bei 500° . Es entweicht als Gas durch Zersetzung von Selenisen FeSe mit verdünnter Salzsäure oder beim Erwärmen von Selen mit Colophon. Farbloses, giftiges Gas von stechend widerlichem Geruch; schmilzt bei -68° , siedet bei -41° , dissociirt sich oberhalb 150° , die Dissociation steigert sich bis 270° , um dann abzunehmen und bei 520° fast ganz zu verschwinden; bei noch höherem Erhitzen nimmt sie schliesslich wieder zu. Die wässrige Lösung röthet Lakmus und erleidet rasch durch den Sauerstoff der Luft Zersetzung, unter Abscheidung von Selen. Mit einer Reihe von Metallsalzlösungen erhält man Niederschläge von Seleniden, ähnlich wie durch SH_2 .

Selenmonochlorid, Se_2Cl_2 .

Die Chloride des Selen sind beständiger als diejenigen des Schwefels; das Selenchlorür wird wie die entsprechende Schwefelverbindung aus seinen Componenten erhalten und bildet ein braungelbes Oel vom spec. Gew. 2.91 bei 17° . Durch Wasser wird es allmählich zerlegt; für sich destillirt es ohne Zersetzung und seine Dampfdichte wurde der theoretischen entsprechend gefunden.

Selentetrachlorid, SeCl_4 .

Durch Einwirkung von Chlor auf das Monochlorid oder aus SeO_2 und 2PCl_5 . Hellgelber krystallinischer Körper, beim Erhitzen ohne vorheriges Schmelzen und in einer Röhre im Chlorstrom bei 200° ohne Zersetzung sublimirbar; in einer Stickstoffatmosphäre bei 300° ist dagegen der Dampf zerfallen nach der Gleichung: $2\text{SeCl}_4 = \text{Se}_2\text{Cl}_2 + 3\text{Cl}_2$.

Selenmonobromid, Se_2Br_2 , ist eine schwarzrothe Flüssigkeit; Selentetrabromid, SeBr_4 , bildet eine braunrothe, krystallinische Masse; Selenmonojodid, Se_2J_2 , und Selentetrajodid, SeJ_4 , sind körnig krystallinische Substanzen.

Selendioxyd, SeO_2 .

Wie der Schwefel zu Schwefeldioxyd, verbrennt das Selen in der Luft oder in Sauerstoff mit intensiv blauer Flamme zu Selendioxyd oder Selenigsäureanhydrid, SeO_2 . Dasselbe bildet lange, vierseitige, glänzend weisse Prismen, welche, ohne zu schmelzen, bei etwa 330° sublimiren.

Selenige Säure, SeO_3H_2 .

Die selenige Säure wird durch Erwärmen von Selen mit Salpetersäure erhalten. Sie bildet sich auch beim Auflösen des Selendioxyds in Wasser. Löst man 5 Theile Dioxyd in 1 Theil heissem Wasser, so scheiden sich bei der Abkühlung salpeterähnliche Krystalle des Säurehydrats aus; beim Erhitzen geben dieselben das Hydratwasser wieder ab, unter Rückbildung von Selendioxyd. Schweflige Säure reducirt die selenige Säure

zu rothem, pulverigen Selen (wie es sich im Kammerschlamm und im Flugstaub der Schwefelsäurefabrication findet): $\text{SeO}_3\text{H}_2 + 2\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{Se}$. Die selenige Säure bildet als zweibasische Säure die Selenite; ausser den neutralen und sauren kennt man auch übersaure Salze. Alle sauren Selenite sind wasserlöslich, von den neutralen lösen sich nur die Alkalisalze leicht in Wasser. — Selenylchlorid, SeOCl_2 , bildet eine gelbliche Flüssigkeit, die beim Erkalten erstarrt, bei $+10^\circ$ schmilzt und bei 179.5° siedet. Es entsteht aus Selendioxyd und Selentetrachlorid: $\text{SeO}_2 + \text{SeCl}_4 = 2\text{SeOCl}_2$.

Selensäure, SeO_4H_2 .

Oxydirt man das Selen oder die selenige Säure bei Gegenwart von Wasser vermittelst Chlor, so erhält man Selensäure: $\text{SeO}_3\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 = \text{SeO}_4\text{H}_2 + 2\text{HCl}$.

Durch Abdampfen lässt sich die vom Chlorwasserstoff befreite (s. u.) wässrige Lösung der Selensäure unter gewöhnlichem Druck nur bis zu einem gewissen Grade concentriren; steigert man die Temperatur bis auf 265° , so resultirt eine Flüssigkeit mit 95 Proc. Selensäure, spec. Gew. 2.61° ; erhitzt man die noch wasserhaltige Selensäure im Vacuum bis auf 180° , dann erstarrt sie beim Abkühlen zu einer farblosen harten Krystallmasse von Smp. 58° ; spec. Gew. 2.9508 . Dargestellt wurde auch ein krystallisiertes Hydrat $\text{SeO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ vom Smp. 25° . Selensäure mischt sich, wie die Schwefelsäure, mit Wasser unter Wärmeentwicklung. Oberhalb 280° zerfällt die Selensäure in SeO_2 , O und H_2O . Ihr Anhydrid kennt man nicht. In der verdünnten Säure lösen sich Eisen, Zink, Nickel etc. unter Wasserstoffentwicklung zu selensauren Salzen oder Selenaten; andere Metalle, wie Kupfer, selbst das Gold, werden unter Bildung von seleniger Säure oxydirt und dann zu Selenaten aufgelöst.

Beim Erwärmen mit Salzsäure geht die Selensäure unter Chlorentwicklung wieder in selenige Säure über, worauf bei der Darstellung Rücksicht zu nehmen ist; am besten fällt man zur Trennung von Salzsäure selensaures Kupfer durch Alkoholzusatz aus, und zersetzt dasselbe in wässriger Lösung vermittelst Schwefelwasserstoff.

Zum Nachweis und für die quantitative Bestimmung des Selens benutzt man die Reducirbarkeit der Selensäure durch vorsichtiges Erhitzen mit Salzsäure, sowie die Möglichkeit, aus der so erhaltenen selenigen Säure durch SO_2 oder Bisulfitlösung freies Selen quantitativ abzuscheiden. Das Selen wird auf einem gewogenen Filter gesammelt und durch nochmalige Wägung aus der Gewichtszunahme bestimmt. — Ebenso verfährt man beim Tellur.

II. Tellur.

$$T = 125.3.$$

Wie das Selen, muss auch das Tellur als eines der selteneren Elemente bezeichnet werden; es findet sich theils gediegen, theils in Verbindung mit Gold und Silber im Schrifttellur $\text{Ag}_2\text{Te}_3 + \text{AuTe}_3$, oder als Tellurblei mit Silber und Blei, als Tetradymit mit Wismuth, besonders in Siebenbürgen und Ungarn; ähnliche Vorkommnisse hat man neuerdings auch in Colorado (Amerika) aufgefunden. Mit Sauerstoff bildet es das Tellurigsäureanhydrid (Tellurit) und tellursaure Salze. Das gediegene Tellur aus Siebenbürgen wurde 1782 von Müller von Reichenstein als eigenthümliche Substanz erkannt, was Klaproth 1798 bestätigte. Letzterer gab dem neuen Element den Namen Tellur (von tellus, die Erde); lange hielt man es wegen seines Metallglanzes für ein Metall, bis man erkannte, dass es sich in seinem Gesamtverhalten auf's Engste an die Elemente Schwefel und Selen anreihet. Um

das Tellur rein darzustellen, behandelt man Schrifftellur mit Königswasser, entfernt die Metalle in geeigneter Weise und fällt aus der filtrirten Lösung das Tellur durch Schwefeldioxyd oder Sulfitzusatz als graues krystallinisches Pulver, welches man zur Reinigung in einer Wasserstoffatmosphäre oder im luftleeren Raume destillirt.

Das Tellur krystallisirt beim Erstarren in silberglänzenden Rhomboedern; es ist sehr spröde und leicht pulverisirbar. Das spec. Gew. des pulvrigen Tellurs ist 5.93, dasjenige des rhomboëdrischen 6.39. Es schmilzt bei 455° und siedet gegen 1400°. Oberhalb 1400° entspricht die Dampfdichte dem Moleculargewicht Te_3 . An der Luft verbrennt es ohne Geruch mit blaugrüner Flamme zu Tellurdioxyd. In rauchender Schwefelsäure löst es sich mit Purpurfarbe unter Bildung von Tellurschwefeltrioxyd TeSO_3 . In Schwefelkohlenstoff ist das Tellur unlöslich.

Tellurwasserstoff, TeH_2 .

Tellur und Wasserstoff vereinigen sich direct zu einem leicht zersetzlichen Gase. Zu dessen Darstellung bereitet man sich Tellurzink und zerlegt es mit verdünnter Salzsäure. Der Tellurwasserstoff ist brennbar, riecht höchst unangenehm und ist in Wasser ziemlich löslich; durch den Sauerstoff der Luft wird aus dieser Lösung Tellur als braunes Pulver abgeschieden. Metallsalze werden durch TeH_2 als Telluride gefällt, die auch durch Zusammenschmelzen von Tellur mit Metallen entstehen.

Das Volumgewicht des Tellurwasserstoffs (und ebenso dasjenige des Selenwasserstoffs) ergibt sich daraus, dass, wenn man ein bestimmtes Volum des Gases mit Zinn erhitzt, ein demselben gleiches Volum reinen Wasserstoffs zurückbleibt.

Tellurdichlorid, TeCl_2 .

Ein Tellurmonochlorid, Te_2Cl_2 , ist unbekannt. Das Dichlorid, TeCl_2 , bildet sich neben dem Tetrachlorid beim Ueberleiten eines Chlorstroms über stark erwärmtes Tellur und wird durch Destillation von TeCl_4 mit Te rein dargestellt. Schwarze krystallinische Masse, Schmp. 175°, Siedepunkt 324°, wird durch Wasser zersetzt.

Tellurtetrachlorid, TeCl_4 .

Aus Tellur und überschüssigem Chlor. Blendendweisse Krystallmasse. Schmp. 224°. Siedepunkt 380°. Hygroskopisch und durch Wasser zersetzlich. Die Dampfdichte entspricht bei 448° der Formel TeCl_4 (gefunden 9.0 und 9.2; berechnet 9.3). Das Tellurtetrachlorid übertrifft somit an Beständigkeit das Selentetrachlorid und noch weit mehr das Schwefeltetrachlorid.

Tellurdibromid, TeBr_2 . Schwarze Nadeln, Schmp. ca. 280°; Sdp. 339°. Tellurtetrabromid, TeBr_4 . Rothgelbe Krystallmasse. Schm. 380°. Sdp. 420°. Tellurdijodid, TeJ_2 , bildet schwarze, sublimirbare Kryställchen. Tellurtetrajodid, TeJ_4 , eisengrau und krystallinisch, aus telluriger Säure und wässrigem Jodwasserstoff, spaltet beim Kochen langsam Jod ab, indem Tellurdijodid entsteht.

Tellurmonoxyd, TeO .

Aus Tellurschwefeltrioxyd, TeSO_3 , im Vacuum bei 180°. Lockere schwarze Masse. Zerfällt beim stärkeren Erhitzen in Tellur und Tellurdioxyd.

Tellurdioxyd, TeO_2 .

Tellurdioxyd (Tellurigsäureanhydrid) ist das Verbrennungsproduct des Tellurs an der Luft, welches sich in kleinen weissen Oktaedern absetzt. Löst man Tellur in heisser starker Salpetersäure auf, so scheiden sich nach dem Erkalten in Wasser fast

unlösliche Krystalle von Tellurdioxyd ab. Dasselbe schmilzt in Rothglühhitze, verflüchtigt sich schwerer als Tellur selbst und verdichtet sich wieder zu einem Krystallmehl. Es fungirt nicht nur als Säureanhydrid, sondern verbindet sich auch mit Säuren zu unbeständigen, durch Wasser zersetzlichen Salzen.

Tellurige Säure, TeO_3H_2 .

Tellurige Säure entsteht bei Einwirkung von Wasser auf Tellurtetrachlorid; beim Eingiessen einer frischen Lösung von Tellur (in conc. Salpetersäure) in Wasser scheidet sich die tellurige Säure als voluminöser Niederschlag ab. In Wasser ist sie nur wenig mit saurer Reaction löslich; als zweibasische Säure bildet sie neutrale Salze oder Tellurite, ferner saure und übersaure Salze. In Wasser sind nur die Alkalisalze leicht löslich. Schon beim Erhitzen der wässrigen Lösung auf 40° spaltet sich die tellurige Säure in Wasser und Anhydrid TeO_3 .

Tellurtrioxyd, TeO_3 .

Tellurtrioxyd (Tellursäureanhydrid) bildet sich aus der Tellursäure bei 160° . Es ist eine orangefelbe Krystallmasse, in Wasser erst bei wochenlangem Digeriren zum Hydrat auflösbar. Bei hoher Temperatur zerfällt es in Tellurdioxyd und Sauerstoff.

Tellursäure, TeO_4H_2 .

Tellursäures Kali oder Kaliumtellurat entsteht, wenn man Tellur oder Tellurdioxyd mit Salpeter und Kaliumcarbonat schmilzt oder die alkalische Lösung eines Tellurits mit Chlor oxydirt. Man fällt das Barytsalz aus und zerlegt dasselbe durch Schwefelsäure. Die freie Tellursäure krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung in farblosen monoclinalen Prismen $\text{TeO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, wahrscheinlich normale Tellursäure $\text{Te}(\text{OH})_6$, die von kaltem Wasser, obwohl zähflüssig, reichlich aufgenommen wird. Beim Erwärmen über 100° entweicht Wasser, und es bleibt das Hydrat TeO_4H_2 vom specifischen Gewicht 3.44 zurück, welches sich in heissem Wasser leicht wieder auflöst.

Mit Schwefel bilden Selen und Tellur nur wenig untersuchte Verbindungen.

Allgemeines über die Elemente der Sauerstoffgruppe.

Schwefel, Selen und Tellur sind — wie Chlor, Brom und Jod — unter einander äusserst ähnlich; ihnen gegenüber nimmt, ungeachtet zahlreicher Analogieen, der Sauerstoff eine ähnliche Sonderstellung ein, wie das Fluor in Bezug auf die Halogene. Auch in der Sauerstoff-Schwefelgruppe sind sämtliche Elemente noch entschiedene Säure- und Salzbildner, obwohl äusserlich Selen und Tellur, wenigstens in ihren krystallisirten Modificationen, schon einen metallischen Charakter zeigen.

Element	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Färbung
Sauerstoff	16.00	1.124 (flüssig)	—	— 181.4°	hellblau
Schwefel	32.06	2.07 (rhomb., bei 0°)	+ 114.5°	+ 448°	hellgelb
Selen	79.1	4.8 (kryst.)	+ 217°	+ 670°	roth bis metallisch
Tellur	125.3	6.39 (kryst.)	+ 455°	+ 1400°	schwarzmetallglänzend

Mit steigendem Atomgewicht nimmt das specifische Gewicht bedeutend zu, die Schmelz- und Siedetemperaturen steigen entsprechend.

Unter den Gliedern dieser Gruppe hat wiederum das erste, der Sauerstoff, das grösste Vereinigungsbestreben zu Wasserstoff und metallischen Elementen; am indifferentesten erweist sich das Tellur. Während das Wasser, OH_2 , zu den beständigsten chemischen Verbindungen gehört, bildet das Tellur eine sehr zersetzliche Wasserstoffverbindung TeH_2 ; in der Mitte stehen SH_2 und SeH_2 , werden jedoch auch wie TeH_2 , durch Sauerstoff leicht unter Wasserbildung zerlegt. Gegen Wasserstoff sind diese Elemente constant 2-werthig, auch in O_2H_2 und S_2H_2 .

Gegen Halogene sind sie dagegen 2- und 4-werthig, seltener 6-werthig. Da auch in dieser Gruppe der elektronegative Charakter mit steigendem Atomgewicht mehr und mehr zurücktritt, nimmt gleichzeitig die Verwandtschaft zu den Halogenen zu; man hat als die an Chlor reichste Sauerstoffverbindung das explosive Unterchlorigsäureanhydrid, OCl_2 ; der Schwefel vereinigt sich dagegen mit dem Chlor ausser zu S_2Cl_2 und SCl_2 noch zu SCl_4 , das allerdings schon bei $+6^\circ$ wieder in SCl_2 und Cl_2 zerfallen ist; Selen und Tellur bilden dagegen beständigere, bei hoher Temperatur unzersetzt flüchtige Tetrachloride SeCl_4 und TeCl_4 ; der Schwefel vermag auch ein, freilich äusserst zersetzliches Hexajodid, SJ_6 , zu liefern.

Ihrer Stellung im natürlichen System und vielen anderen Gründen entsprechend sind die höheren Glieder der Gruppe gegen den Sauerstoff 4- und 6-werthig; die Formeln und das Verhalten der Oxyde und Oxy-säuren des Schwefels, Selens und Tellurs sind mit dieser Annahme am leichtesten in Einklang zu bringen. Gegen die Hydroxylgruppe hat man gleichfalls Sechswerthigkeit [$\text{S}(\text{OH})_6$, höchstes Hydrat der Schwefelsäure; $\text{Te}(\text{OH})_6$, krystallisirtes Hydrat der Tellursäure].

Gleichartige Atome dieser Gruppen ziehen einander stärker an, wie das bei den Halogenen der Fall ist; für den Sauerstoff hat man ausser O_2 noch das Ozon O_3 ; der Schwefel hat erst bei sehr hohen Temperaturen die Moleculargrösse S_2 , in gelöstem Zustande dagegen S_8 , und besteht im Dampfzustande in der Nähe seines Siedepunktes wahrscheinlich aus einem Gemisch verschieden grosser Moleküle.

Von den drei so ähnlichen Elementen Schwefel, Selen und Tellur findet sich das erste in der Natur in freiem und gebundenem Zustande weitaus am reichlichsten; das Selen ist ein häufiger Begleiter des Schwefels, obwohl nur in kleinen Mengen; das Tellur trifft man dagegen nur äusserst selten.

Krystallformen fester Körper.

Wenn geschmolzene oder dampfförmige Körper erstarren, oder wenn Substanzen aus einer Lösung bei deren Erkalten, resp. Verdunsten sich ausscheiden, dann erscheint ihre Form bisweilen ohne jede Gesetzmässigkeit als eine amorphe (gestaltlose); weitaus in den meisten Fällen sind die festen Körper jedoch krystallinisch und nach be-

stimmten Gesetzen von ebenen Flächen begrenzt. Während amorphe Körper in allen Richtungen Gleichheit in Bezug auf die physikalischen Eigenschaften, wie Elasticität, Cohäsion und Widerstand gegen Lösungsmittel besitzen, steht das gesammte Verhalten von Krystallen im engsten Zusammenhang mit ihrer äusseren Form, und der gleiche Unterschied zeigt sich auch für die beiden Körperclassen in Bezug auf die optischen, thermischen und magnetischen Eigenschaften.

In jeden Krystall lässt sich ein rechtwinkliges oder schiefwinkliges Axensystem in symmetrischer Weise so hineinlegen, dass man mit Hilfe desselben (wie mit einem Coordinatensystem) die Lage im Raume für die einzelnen Krystallflächen genau bestimmen kann. Dazu braucht man nur anzugeben, in welcher Entfernung von ihrem gemeinsamen Durchschnittspunkte die Axen von der betreffenden Fläche geschnitten werden; diese Entfernungen sind die „Parameter“ der Fläche. Enthält ein Krystall nur gleichartige Flächen, die alle eine vollkommen ähnliche Lage haben, so nennt man ihn eine einfache Form; besteht er dagegen aus ungleichartigen Flächen, die sich in verschiedenartigen Lagen befinden und daher auch die einzelnen Axen nicht alle in derselben Entfernung vom Durchschnittspunkte treffen, so hat man eine zusammengesetzte Form oder Combination vor sich. Gewöhnlich herrscht bei einer solchen Combination eine der Flächen vor und bestimmt das Aussehen, den „Habitus“ des Krystalles, der oktaedrisch, tafelförmig, prismatisch u. s. w. sein kann.

Untersucht oder beschreibt man die Combination ungleichartiger Flächen zu einem Krystalle näher, dann pflegt man eine dieser Flächen als Grundform zu wählen; die Parameter dieser Grundform nennt man die Axenlängen des Krystalls, und setzt von denselben wenigstens eine als Einheit = 1. Mit den so gewählten Axenlängen lassen sich nun die „Parameter“ einer zweiten Krystallfläche vergleichen. Die aus dem Vergleich sich ergebenden Verhältnisszahlen nennt man die Indices dieser zweiten Krystallfläche. Dabei zeigt die Erfahrung (sog. Grundgesetz der Krystallographie), dass an einem Krystalle nur solche Flächen auftreten, deren Indices sich unter einander wie rationale, meistens sehr einfache Zahlen verhalten, von welcher Fläche des Krystalls zur Bestimmung der Axenlängen man auch ausgehe. Von Bedeutung ist auch, dass dieses „Gesetz der Rationalität der Indices“ nicht von der Temperatur des Krystalls abhängt. Man kann also, wenn die Axenlängen eines Krystalls festgestellt sind, die Lage aller seiner Flächen sehr einfach durch die Verhältnisse angeben, in welchen die Parameter der einzelnen Flächen sich zu den Axenlängen befinden.

Die zahlreichen Krystalle, wie man sie theils in der Natur antrifft, theils auf künstlichem Wege darstellen kann, zeigen in ihrer äusseren Form schon auf den ersten Blick einen grösseren oder geringeren Grad der Symmetrie. Die Gesammtheit aller der Krystallformen, die einen gleichen Grad der Symmetrie besitzen, nennt man ein Krystallsystem. Theoretisch möglich und auch thatsächlich vorhanden sind sechs solche Krystallsysteme. Sind für die verschiedenartigen Substanzen, die einem solchen System angehören, die Axen der Grundform ungleich, so stehen

dieselben zu einander in keinerlei rationalem Verhältniss; obwohl sich bei jedem einzelnen chemischen Individuum alle Flächen in einfachster Weise auf die Grundform des betreffenden Krystalls zurückführen lassen. Die sechs Krystallsysteme sind:

1. Das reguläre oder tesserale System.

Fig. 64.

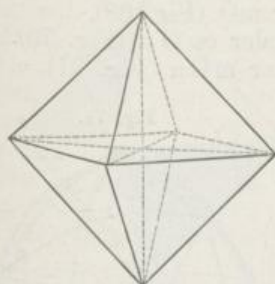


Fig. 65.

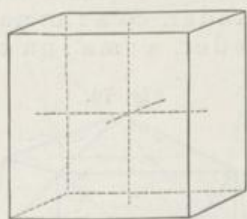
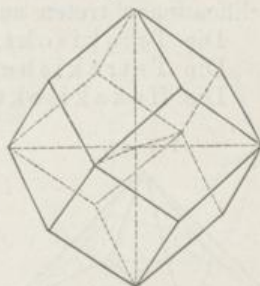


Fig. 66.



Die Formen desselben lassen sich sämmtlich auf 3 zu einander rechtwinklige gleichlange Axen beziehen.

Die Grundform dieses Systems ist das Oktaeder (Achtflächner), dessen Flächen die drei Axen in gleicher Entfernung vom Mittelpunkt schneiden. Die symbolische Schreibweise des regulären Oktaeders ist daher $(1a : 1a : 1a) = a : a : a$, oder abgekürzt O. (Fig. 64.)

Das Hexaeder oder der Würfel ist eine von sechs gleichen Quadraten umschlossene Form, deren Flächen nur eine Axe schneiden, aber mit den beiden andern parallel sind. Man schreibt den Würfel $\infty a : a : \infty a$, oder abgekürzt $\infty O \infty$ (Fig. 65).

Das Dodekaeder oder der Zwölfflächner wird von zwölf rhombischen Flächen begrenzt, welche zwei Axen gleich weit vom Mittelpunkt schneiden, und mit der dritten parallel sind: $a : a : \infty a$ oder abgekürzt $O \infty$ (Fig. 66).

Fig. 67.

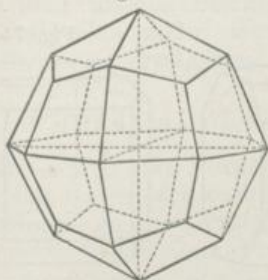
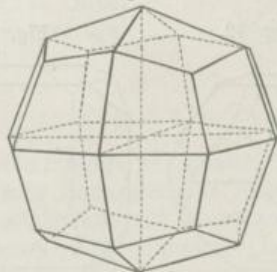


Fig. 68.



Während diese drei regulären Formen nur in einer bestimmten Art auftreten können, gibt es noch vier andere, deren Indices wechselnde Werthe annehmen und die daher in verschiedenen Modificationen möglich sind.

Die Flächen des Ikositetraeders schneiden zwei Axen in gleicher, die dritte in anderer Entfernung; die durch die Formel $m a : a : m a$, oder abgekürzt $m O m$, ausgedrückten Flächen können mit dem Wechseln des Werthes von m verschiedene Lage erhalten, so dass es also eine grössere Anzahl von Ikositetraedern gibt. Die Figuren zeigen die beiden Formen $2 a : a : 2 a$ (Fig. 67) und $3 a : a : 3 a$ (Fig. 68).

Mit wechselnden Werthen der Indices und daher in verschiedenen Modificationen treten auch die folgenden drei Formen auf:

Die Triakisoktaeder, $a : a : m a$ oder $m O$ (Fig. 69).

Die Tetrakishexaeder, $\infty a : a : n a$ oder $\infty O n$ (Fig. 70).

Die Hexakisoktaeder, $a : m a : n a$ oder $m O n$ (Fig. 71).

Fig. 69.

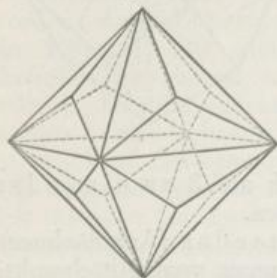


Fig. 70.

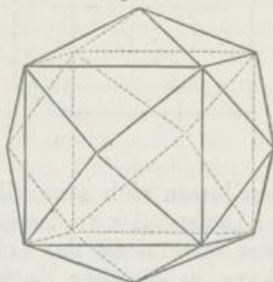
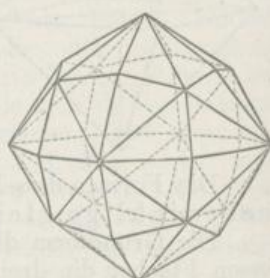


Fig. 71.



Die Hexakisoktaeder bilden den allgemeinsten Fall einer regulären Form und von ihnen gelangt man zu den anderen sechs Formen, indem man in $m O n$ die Beträge der Coëfficienten m und n von 1 bis ∞ variiren lässt.

Häufig treten zwei oder mehrere dieser Formen an ein und demselben Krystall combinirt auf, z. B. Oktaeder und Würfel. Herrscht das erstere vor, so stumpft der Würfel seine Ecken ab (Fig. 72), während umgekehrt beim Vorwalten des Würfels, dessen Ecken durch das Oktaeder abgestumpft werden (Fig. 73). Zu den einfacheren Combinationen gehört auch diejenige des Würfels mit dem Dodekaeder (Fig. 74).

Fig. 72.

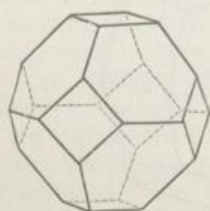


Fig. 73.

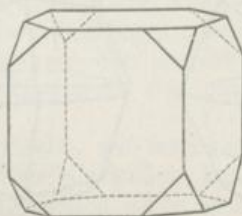
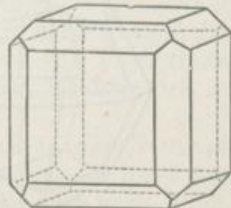


Fig. 74.



Lässt man in einer oder der anderen von den obigen Formen des regulären Systems (welche alle in den 8 Oktanten des Axensystems möglichen Flächen besitzen und daher als „holoëdrische“ bezeichnet werden) die eine, symmetrisch ausgewählte Hälfte der Flächen über die

Kanten hinaus so stark wachsen, dass die zweite Hälfte vollständig verschwindet, dann erhält man die hemiëdrischen Formen. Auf diese Weise bekommt man aus dem Oktaeder das Tetraëder (Fig. 75 gibt Fig. 76), und zwar in zwei verschiedenen Stellungen, je nachdem man die schraffirten oder die nichtschraffirten Flächen des Oktaeders durch Wachsenlassen der anderen Hälfte zum Verschwinden bringt (Rechts-

Fig. 75.

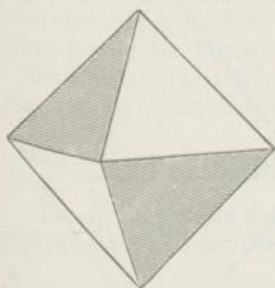


Fig. 76.

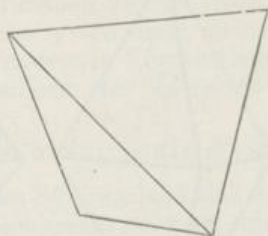
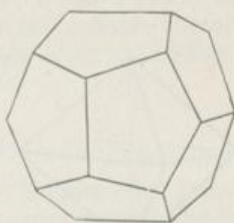


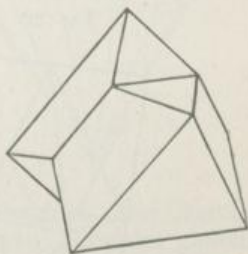
Fig. 77.



tetraeder und Linkstetraeder). Eine andere in der Natur häufig auftretende hemiedrische Form ist das Pentagondodekaëder (Fig. 77) (oder Pyritoeder, im Hinblick auf die Krystallform des Eisenkieses), welches als Halftflächner sich vom Tetrakishexaeder ableitet. Auch tertartoëdrische Formen (Viertelflächner) sind bekannt.

In allen Krystallsystemen begegnet man sehr oft der Zwillingsbildung, d. h. der Erscheinung, dass mehrere Krystallindividuen zwar nicht parallel, aber doch nach sehr einfachen Symmetriegesetzen mit einander verwachsen sind; ein deutliches Beispiel hiefür ist z. B. der Spinell (Fig. 78).

Fig. 78.



Es ist wohl kaum nothwendig zu bemerken, dass die natürlichen, wie auch die auf künstlichem Wege erhaltenen Krystalle durch Verwachsungen und andere Störungen in ihrer Ausbildung bisweilen mehr oder weniger gehemmt oder verzerrt erscheinen.

2. Das quadratische oder tetragonale System.

Dasselbe besitzt eine kürzere oder längere Hauptaxe, die senkrecht auf zwei gleich langen sich rechtwinklig schneidenden Nebenaxen steht. Die Durchschnitte seiner Krystalle, senkrecht zur Hauptaxe, sind Quadrate oder davon abgeleitete Polygone. Die Hauptaxe beherrscht die Symmetrie aller Formen dieses Systems und bestimmt ihre verticale Stellung. In dem quadratischen, wie in den nachfolgenden Systemen zerfallen die einfachen Formen in geschlossene, deren Flächen bei hinreichender Ausdehnung den Raum vollständig umgrenzen, und in offene, bei denen das nicht der Fall ist.

Als Grundform des Systems wählt man diejenige, auf welche sich die übrigen in einfacher Weise beziehen lassen: es ist das die quadratische oder tetragonale Pyramide (ein dem regulären Oktaeder ähnlicher Achtfächner) $a : a : c$, oder abgekürzt P. Ist die Hauptaxe c kleiner als die Nebenachsen a , so erhält man eine stumpfe Pyramide

Fig. 79.

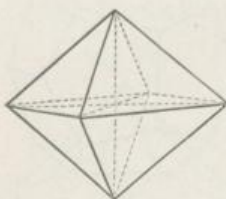


Fig. 80.

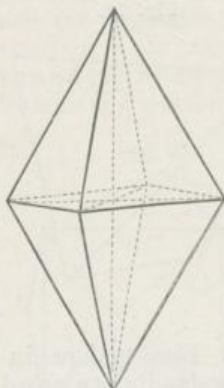
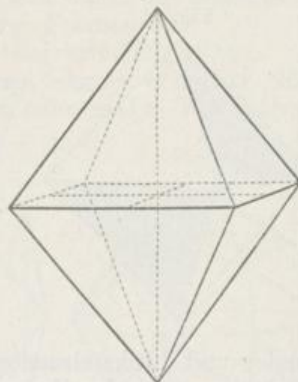


Fig. 81.



(Fig. 79), ist aber c grösser, dann entsteht eine spitze Pyramide (Fig. 80). An die Pyramiden $a : a : c$ reihen sich in jedem einzelnen Falle noch Nebenpyramiden $a : a : m c$ oder $m P$ an.

Neben diesen „Pyramiden erster Ordnung“ oder „Protopyramiden“, bei denen die Nebenachsen die Ecken der Basis (s. u.) treffen,

Fig. 82.

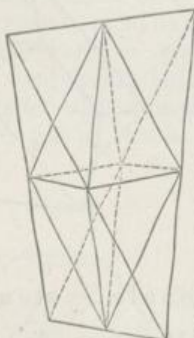


Fig. 83.

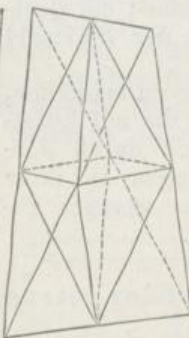
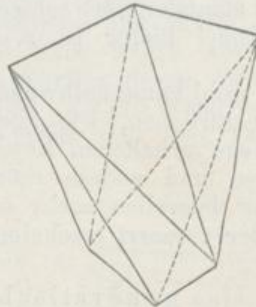


Fig. 84.



hat man noch die „Pyramiden zweiter Ordnung“ oder „Deutero-pyramiden“, $a : \infty a : c$ oder $P \infty$, bei welchen die Nebenachsen durch die Mittelpunkte der Basisseiten gehen (Fig. 81). Endlich gibt es auch „Tritopyramiden“, in denen die Nebenachsen irgend einen andern Punkt der Basisseiten durchschneiden. Wird das Verhältniss der Parameter $a : m a : n c$, oder $m P n$, so erhält man die ditetragonalen Pyramiden, die von 16 ungleichseitigen Dreiecken umschlossen sind.

Den hemiëdrischen Formen des regulären Systems entsprechen die tetragonalen Sphenoide (aus den Pyramiden) (Fig. 82 und 83) und Skalenoëder (aus den ditetragonalen Pyramiden) (Fig. 84).

Denkt man sich die Hauptaxe der Pyramiden bis zum Verschwinden verkürzt, so erhält man eine einfache Basisfläche oP . Denkt man sich umgekehrt die Hauptaxe der Protopyramiden bis in's Unendliche verlängert, $a:a:\infty c$ oder ∞P , dann bekommt man ein quadratisches Prisma erster Ordnung; aus den DeuteroPyramiden resultiren in gleicher Weise die quadratischen Prismen zweiter Ordnung, $a:\infty a:\infty c$ oder $\infty P\infty$; wie die Basisfläche treten diese Prismen als „offene Formen“ nie für sich allein, sondern stets in Combination mit einer geschlossenen Form auf (vgl. die Krystallform des Zinnsteins).

3. Das hexagonale System.

In alle Krystalle dieses Systems lässt sich eine längere oder kürzere Hauptaxe hineinlegen, die senkrecht steht auf drei unter einander gleichen

Fig. 85.

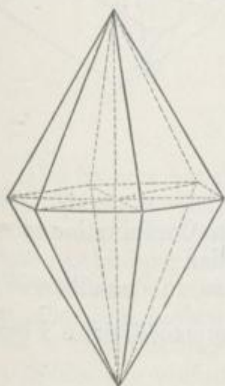


Fig. 86.

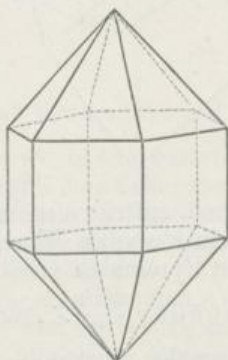
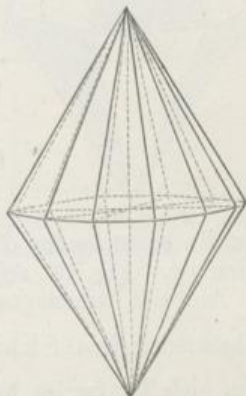


Fig. 87.



Nebenaxen, welche sich unter Winkeln von 60° schneiden. Die Durchschnitte dieser Krystalle senkrecht zur Hauptaxe bilden entweder gleichwinklige Sechsecke, oder in einfacher Weise von diesen ableitbare Polygone.

Wie im quadratischen System hat man auch im hexagonalen ebenso viele, scharf von einander durch die Irrationalität ihrer Axenverhältnisse unterschiedene Krystallreihen als es hexagonal krystallisirende Substanzen gibt. Alle diese Krystallreihen besitzen eine, von den übrigen hervortretende Ausbildungsrichtung; und diese ist es, welche man zur Hauptaxe wählt.

Die typisch auffälligste Form dieses Systems ist die hexagonale Pyramide $a:a:\infty a:c$, oder abgekürzt P (Fig. 85). Von dieser leiten sich durch Veränderung in der Länge der Hauptaxe noch andere Pyramiden $a:a:\infty a:m c$, oder $m P$, ab; desgleichen das hexagonale Prisma $a:a:\infty a:\infty c$, oder ∞P (Fig. 86. Combination mit Pyramide). Wird $c = 0$, so hat man die Basis oP . Wie im quadratischen System

gibt es ausser diesen Pyramiden etc. „erster Ordnung“ noch solche „zweiter“, z. B. die Pyramide $a : 2a : 2a : c = P2$. Ferner kennt man dihexagonale Pyramiden mPn (Fig. 87).

Die geschlossenen holoëdrischen Formen des hexagonalen Systems kommen selbständig nur selten vor, meistens in Combinationen, wie beim Quarz. — Sehr häufig erscheinen die hemiëdrischen Formen des Systems; aus der hexagonalen Pyramide wird, wenn die Hälfte von deren Flächen verschwindet, das Rhomboëder $\frac{mP}{2}$ oder R (Fig. 88 und 89), welches wie das Tetraëder in zwei sich (mitunter an demselben

Fig. 88.

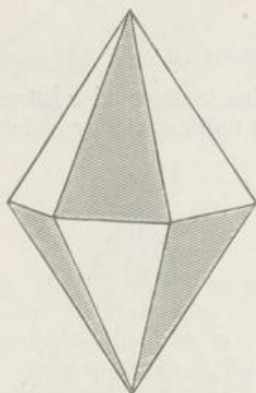


Fig. 89.

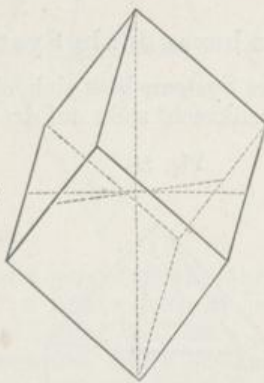
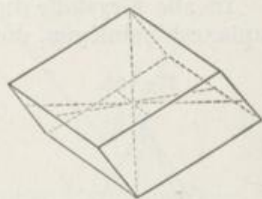


Fig. 90.



Krystall) ergänzenden Formen auftritt und oft in Combinationen vorhanden ist. Fig. 90 zeigt ein stumpfes Rhomboëder.

Aus den dihexagonalen Pyramiden erhält man in derselben Weise die (hemiedrischen) Skalenoëder $\frac{mPn}{2}$. Auch tetartoëdrische Flächen finden sich häufig im hexagonalen System.

4. Das rhombische System.

Die Flächen der rhombisch krystallisirenden Substanzen lassen sich auf drei zu einander rechtwinklige Axen von verschiedener Länge beziehen. Die Durchschnitte senkrecht zu den Axen haben die Form von Rhomben. Keine der drei Axen ist vor den beiden andern so hervorragend, dass sie sich von selbst als Hauptaxe darbietet. Für die Orientirung eines Krystalls nimmt man daher eine beliebige Axe als Verticalaxe c , und bezeichnet dann die kürzere der beiden Nebenaxen als Brachydiagonale a , die längere als Makrodiagonale b . Einfachste Form des Systems ist die rhombische Pyramide $a : b : c$, oder P (Fig. 91). In den abgekürzten Formeln der verschiedenen Flächen gibt man die Aenderung des Axenverhältnisses für die Axe c vor P an, für a und b hinter P ; ändert sich die Brachydiagonale a , so schreibt man $\bar{p}$; ändert sich b , schreibt man $\bar{p}$.

Man erhält 3 Arten von Prismen dadurch, dass die eine oder andere der 3 Axen unendlich lang wird; das eigentliche rhombische Prisma $a:b:\infty c$, oder ∞P , erstreckt sich parallel der verticalen Axe c , während von den beiden Domen das Brachydoma $\bar{P} \infty$ der kurzen Axe a , und das Makrodoma $\bar{P} \infty$ der langen Axe b parallel läuft. Fig. 92 ist eine Combination des Prismas mit der Pyramide; Fig. 93 zeigt eine Form dieses Systems, welche keine geschlossene Fläche enthält.

Fig. 91.

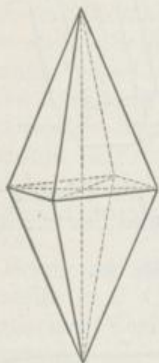


Fig. 92.

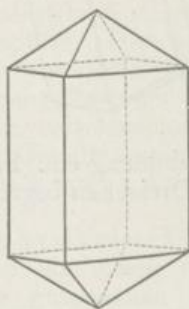
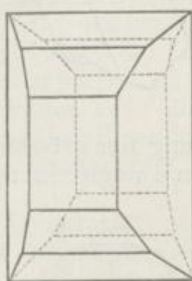


Fig. 93.



5. Das monocline System.

Das System hat ebensowenig eine natürliche Hauptaxe wie das rhombische. Zu einer solchen wählt man daher gewöhnlich diejenige der beiden zu einander schief geneigten Axen, in deren Richtung der Krystall die grösste Ausbildung hat; man bezeichnet dieselbe als Verticalaxe c , und unterscheidet die ungleichen, aber sich rechtwinklig schneidenden Axen a und b als Klinodiagonale und Orthodiagonale.

Schon die einfachste monocline Pyramide $a:b:c$ oder P wird von Dreiecken umschlossen, die nicht völlig gleichartig sind: sie besteht aus zwei Hemipyramiden, die man als $+P$ und $-P$ unterscheidet (Fig. 94). Dieser Pyramide entspricht das monocline Prisma ∞P . Domen kommen ebenso vor, wie im rhombischen System. Die Basisfläche ist OP . Im monoclinen System krystallisiert eine Anzahl der wichtigsten Mineralien.

Fig. 94.

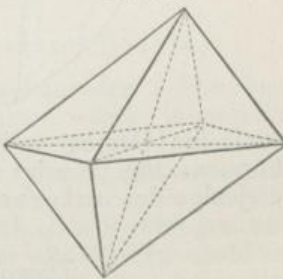


Fig. 95 zeigt einen Feldspathzwilling; Fig. 96 zeigt die Krystallform der Hornblende und Fig. 97 diejenige des Augits.

6. Das tricline System.

In diesem System erreicht die Asymmetrie der Krystalle ihren höchsten Grad, indem dieselben 3 ungleich lange, sich unter schiefen Winkeln schneidende Axen haben. Für jede einzelne Substanz ist indessen auch hier das Verhältniss der 3 Axen, und der Betrag der Win-

kel, unter denen sich dieselben schneiden, völlig constant. Man stellt auch hier in Ermangelung einer natürlichen Hauptaxe die Krystalle in

Fig. 95.

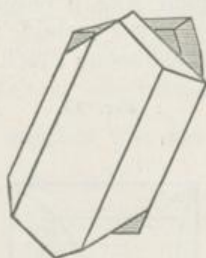


Fig. 96

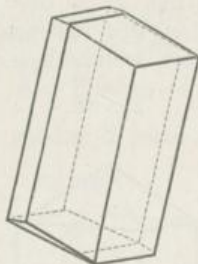


Fig. 97.



der Richtung der grössten Ausbildung ein. Schon die tricline Pyramide P wird von 4 ungleichartigen Dreiecken begrenzt und das tricline Prisma,

Fig. 98.

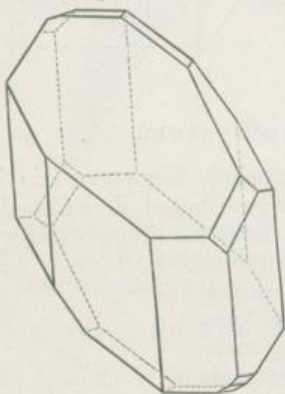
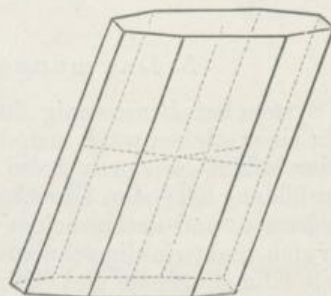


Fig. 99.



sowie die Domen ∞ P zerfallen in zwei von einander unabhängige Formen. Fig. 98 zeigt die Krystallform des Kupfervitriols, Fig. 99 diejenige des unterschwefligsauren Kalks.

Isomorphismus und Dimorphismus.

Unter Isomorphismus (gleicher Gestaltung) versteht man die Fähigkeit verschiedenartiger Substanzen, in übereinstimmenden Krystallformen aufzutreten; es ist das meistens der Fall bei solchen Substanzen, deren chemische Constitution eine ähnliche ist. Isomorph sind beispielsweise phosphorsaures Natron und arsensaures Natron; isomorph sind die schwefelsauren Salze des Zinkoxyds, der Magnesia, des Nickel-oxyduls, der selensauren Magnesia; isomorph sind kohlensaurer Kalk, Manganoxydul, Eisenoxydul, Magnesia, Zinkoxyd u. s. w. Isomorph sind aber auch viele Salze des Kaliums mit solchen des Ammoniums,

bei abweichender chemischer Constitution, indem das K-atom der ersteren Salze in den letzteren durch die zusammengesetzte (NH_4) -gruppe ohne Aenderung der Krystallgestalt vertreten wird. Ueber die Bedeutung des Isomorphismus für die Atomgewichtsbestimmung s. S. 91.

Als Dimorphismus (Zweigestaltigkeit) bezeichnet man das Vermögen mancher, einfacher oder zusammengesetzter Substanzen je nach Umständen in zwei völlig verschiedenen Krystallformen zu erscheinen, das zuerst (von Mitscherlich, der auch den Isomorphismus [1819] entdeckte) im Jahre 1821 beobachtete Beispiel ist der Schwefel, den man bald in rhombischen, bald in monoclinen Krystallen erhält; dimorph ist auch der krystallisirte Kohlenstoff in seinen beiden Formen als „Diamant“ und „Graphit“. Der hexagonale Kalkspath und der rhombische Arragonit sind verschiedene Krystallformen des kohlensauren Kalks. Dieselbe Erscheinung bietet der Trimorphismus; trimorphe Körper treten in drei ganz verschiedenen Gestalten auf. Bisweilen gehören solche abweichende Gestalten zwar demselben Systeme an, unterscheiden sich dann aber von einander durch die Irrationalität ihrer Axenverhältnisse.

In Bezug auf ihre physikalischen Eigenschaften muss man die Krystalle in 3 Classen eintheilen, deren allgemeine Bezeichnung ihrem optischen Verhalten entnommen wird, weil eben dieses für die Krystallographie als das wichtigste erscheint.

Die Mehrzahl der Krystalle zeigt die Brechung (Refraction) des Lichts auf die Weise, dass der einfallende Lichtstrahl zugleich einer Theilung in zwei Strahlen unterliegt, von welchen nur der eine den Gesetzen der gewöhnlichen Brechung gehorcht. In jedem solchen Krystalle mit doppelter Strahlenbrechung gibt es entweder eine (optisch einaxige) oder zwei (optisch zweiaxige) Richtungen, nach welchen der einfallende Strahl ungetheilt bleibt.

1. Einfachbrechende Krystalle (reguläres System).

Die Elasticität zeigt ein Maximum in 3 aufeinander senkrechten Richtungen, und Minima in denjenigen Richtungen, welche je zwei der ersteren halbiren; ebenso verhält sich die Cohäsion und die Löslichkeit, so dass also in jenen 3 Richtungen die Cohäsion gleich gross ist und die sog. Aetzfiguren gleich beschaffen sind.

Die optische Elasticität ist gleich gross nach allen Richtungen, also die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichts für alle Farben unabhängig von der Richtung im Krystall. Ferner beobachtet man in allen Richtungen Gleichheit für Absorption des Lichts, Fortpflanzung der Wärme, Ausdehnung durch dieselbe, Magnetismus.

2. Optisch einaxige Krystalle (quadratisches und hexagonales System).

Dieselben besitzen eine besonders ausgezeichnete Richtung, eine physikalische Hauptaxe. Die Elasticität erreicht ein Maximum oder Minimum in dieser Hauptaxe; in der zur Hauptaxe normalen Ebene

liegen mehrere, unter einander gleiche Maxima und Minima der Elasticität abhängig von den Richtungen, welche durch die äusseren Symmetrieverhältnisse solcher Krystalle ausgezeichnet sind. Ganz entsprechendes gilt für die Cohäsion in solchen Krystallen.

Die optische Elasticität zeigt ihr Maximum (oder Minimum) in der Richtung der Hauptaxe und ist am kleinsten (ev. am grössten) in den zu jener senkrechten Richtungen; das Verhältniss der beiden Werthe der Elasticität parallel und senkrecht zur Axe ist für die verschiedenen Farben ein verschiedenes. Ganz entsprechende Unterschiede weisen solche Krystalle in der Richtung der Hauptaxe und den dazu senkrechten Richtungen auf für die Absorption des Lichts, die Wärmeleitungsfähigkeit, Ausdehnung durch die Wärme, den Magnetismus.

3. Optisch zweiachsig Krystalle (rhombisches, monoclines und triclines System).

Diese Krystalle haben nach drei auf einander normalen Richtungen ungleiche Maxima oder Minima der Elasticität, deren Abhängigkeit von der Richtung in den Krystallen eine complicirte ist; nach den verschiedenen durch die Symmetrie der Krystallformen ausgezeichneten Richtungen ist Cohäsion gleichfalls stets verschieden.

Die optische Elasticität wird für jede Farbe durch ein dreiaxiges Ellipsoid bestimmt; verschiedene andere physikalische Eigenschaften haben in solchen Krystallen mitunter eine von einander abhängige, mitunter jedoch eine ganz unabhängige Lage.

Gruppe V b. Stickstoffgruppe.

Der Stickstoff, das Anfangsglied dieser Gruppe, ist bereits Seite 44 behandelt worden.

12. Phosphor.

$$P = 31.03.$$

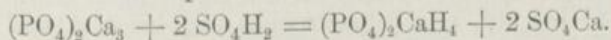
Wegen seiner grossen Verwandtschaft zum Sauerstoff findet sich der Phosphor (von seinem Leuchten bei der langsamen Oxydation *φωσφόρος*; Lichtgeber genannt) in der Natur fast nur in Form von phosphorsäuren Salzen oder Phosphaten, am häufigsten als phosphorsaurer Kalk oder Calciumphosphat $(PO_4)_2Ca_3$ (Phosphorit, Striberit, Estramadurit), dessen grösste, meist felsige Lager sich in Südcarolina und namentlich in Florida (ca. 133 Millionen Tonnen, entdeckt 1889) befinden. Von den zahlreichen mineralischen Phosphaten seien noch genannt: Apatit $3(PO_4)_2Ca_3 + Ca(Cl,Fl)_2$, Wavellit $2(PO_4)_2Al_2 + Al_6O_6H_6 + 9H_2O$, Vivianit, $(PO_4)_2Fe''_3 + 8H_2O$, und Grünbleierz oder Pyromorphit, $3(PO_4)_2Pb_3 + PbCl_2$. Die in einigen Eisenerzen enthaltenen basischen Phosphate werden nach Verhüttung der ersteren aus den Schlacken gewonnen. Durch die Zerstörung dieser Mineralien und die Verwitterung zahlreicher phosphathaltiger

Felsen wandern die phosphorsauren Salze in den Erdboden und nehmen dort an dem Gedeihen der Pflanzen einen wesentlichen Antheil. In Samen und Körnern oft als wichtiger Bestandtheil vorhanden, gelangt der Phosphor in den thierischen Körper, wo er sich vorzugsweise in den Knochen ablagert, deren anorganische Substanz zu etwa 80 Proc. aus Calciumphosphat (neben Calciumcarbonat) besteht; ausserdem findet sich der Phosphor in der Hirn- und Nervensubstanz, im Fleisch, den Eiern u. s. w. In Folge des Stoffwechsels enthalten die thierischen Absonderungen stets Phosphate; der Harn das Ammoniumnatriumphosphat $\text{PO}_4\text{Na}(\text{NH}_4)\text{H} + 4 \text{H}_2\text{O}$.

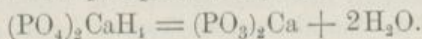
Aus dem letzteren isolirte den gewöhnlichen farblosen Phosphor zum ersten Male Brand in Hamburg 1669, indem er den Abdampfrückstand des Harns mit Sand gemischt bei sehr hoher Temperatur destillirte. Die umständliche und mit geringer Ausbeute verbundene Darstellungsmethode, sowie seine merkwürdigen Eigenschaften machten den Phosphor zu einem höchst werthvollen Präparat, bis 1769 Gahn das Calciumphosphat in den Knochen auffand, worauf schon 1771 Scheele seine Darstellung aus denselben lehrte. Im folgenden Jahre bereits zeigte Lavoisier, dass der Phosphor bei seiner Verbrennung einen Theil der Luft aufnehme und hierbei unter Gewichtszunahme in Phosphorsäureanhydrid übergehe: nicht lange hernach wurde die Phosphorsäure so formulirt, wie es noch jetzt geschieht. Den rothen Phosphor entdeckte Schrötter 1845.

Gewöhnlicher, farbloser oktaëdrischer Phosphor.

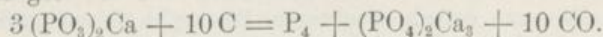
Zur Gewinnung des Phosphors dient fast ausschliesslich der phosphorsaure Kalk der Knochen. Dieselben werden entweder in besonderen Oefen zur Beseitigung der organischen Leimschubstanz gebrannt, oder man extrahirt die letztere in geschlossenen Gefässen mit überhitztem Wasser; man kann auch das Calciumphosphat mit Salzsäure ausziehen und aus der Lösung durch Kalkmilch wieder fällen. Da das auf ein oder die andere Weise vorbereitete Calciumphosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Ca}_3$ seinen Phosphorgehalt beim Glühen mit Kohlen nicht sofort abgibt, muss es zuerst in Calciummetaphosphat $(\text{PO}_3)_2\text{Ca}$ umgewandelt werden, welches diese Eigenschaft besitzt. Zu dem Zwecke behandelt man es in ausgetheerten oder mit Blei gefütterten Bottichen mit soviel arsenfreier Schwefelsäure, dass lösliches saures Phosphat entsteht:



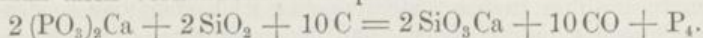
Von dem ausgeschiedenen kaum löslichen Calciumsulfat (Gyps) wird die Lösung abgehoben, bis zum spec. Gew. 1.45 eingengt, mit Holzkohlenpulver vermischt und in gusseisernen Kesseln getrocknet. Der Rückstand wird hierauf in Retorten aus feuerfestem Thon in Galerienöfen (Fig. 100), ähnlich den bei Fabrication der rauchenden Schwefelsäure benutzten, zuerst mässig erwärmt, so dass das saure Calciumphosphat in Metaphosphat übergeht:



Alsdann steigert man die Hitze bis zu heller Rothglut, so dass die beigemengte Kohle reducirend wirkt:

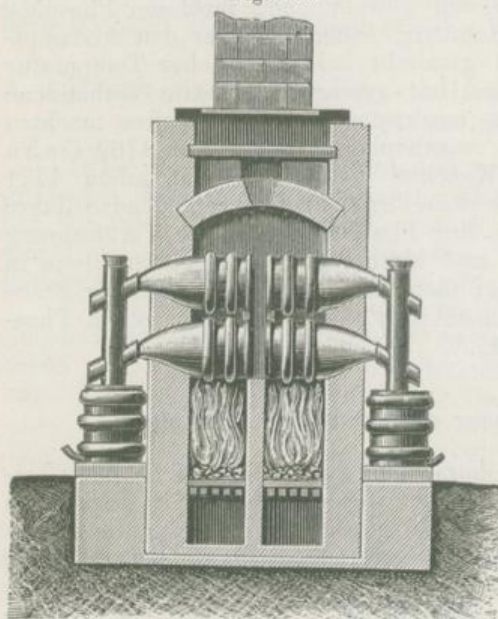


Fügt man der Mischung Quarzsand (also Kieselsäure) zu, so gewinnt man allen vorhandenen Phosphor:



Die Phosphordämpfe werden in geeigneten Vorlagen unter Wasser aufgefangen, während das Kohlenoxyd entweicht. Man reinigt den

Fig. 100.



rohen Phosphor durch Destillation aus gusseisernen Retorten, oder durch Behandlung mit Chromsäuremischung, oder Filtration durch gepulverte Knochenkohle und giesst ihn schliesslich, nachdem man ihn unter warmem Wasser geschmolzen hat, in Stangenform. Mit Hilfe eines Aspirators saugt man ihn hierzu in Glasröhren, die man in kaltes Wasser eintaucht, worauf man den zur Stange erstarrten Phosphor mit einem Eisendraht aus der Glasröhre in Wasser stösst und hierunter oder unter nicht einfrierenden Glycerinlösungen oder schwachem Weingeist aufbewahrt. Die grössten Phosphormengen werden in Lyon, sowie bei Birmingham fabricirt.

Aus Metaphosphorsäure und Metaphosphaten kann man Phosphor auch durch Erhitzen mit Aluminium auf Rothglut darstellen.

Der gewöhnliche **Phosphor** ist nach der Destillation nahezu farblos, durchsichtig und von wachsartiger Consistenz. In der Kälte wird er hart und spröde, so dass er sich zersprengen lässt. Sein spec. Gew. ist 1.83 bei 10°, sein Schmelzpunkt liegt bei 44.4° und sein Siedepunkt bei 278.3° unter 762 mm. Bewahrt man ihn im Dunkeln in einer luftleeren Röhre auf, so sublimirt er nach einiger Zeit an die Wandung in diamantglänzenden Krystallen des regulären Systems, Tetrakishexaedern, Dodekaedern u. s. w.; in solchen erhält man ihn auch bei der Krystallisation aus seinem besten Lösungsmittel, dem Schwefelkohlenstoff. In Alkohol und Aether ist er nur wenig löslich, in Wasser so gut wie gar nicht. Seine Dampfdichte (Dumas), ist noch bei 1000° = 4.4, so dass das Molecül in Gasform aus 4 Atomen besteht: P₄. Da der Phosphor sich äusserst leicht entzündet, um mit

überschüssigem Sauerstoff zu Phosphorsäure-, mit weniger zu Phosphorigsäureanhydrid zu verbrennen, muss man ihn stets unter Wasser zerschneiden, schmelzen, wiegen u. s. f. Das Abtrocknen hat bei möglichst tiefer Temperatur oder nach Abkühlen durch Betupfen, nicht aber durch Reiben mit Fliesspapier zu geschehen. Das Leuchten des Phosphors ist die Folge seiner langsamen Oxydation zu phosphoriger Säure, wobei Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniumnitrit entstehen; grössere Stücke erwärmen sich beim Liegen an der Luft so stark, dass sie schmelzen und sich entzünden (bei 60°). Sehr rasch tritt Selbstentzündung bei fein vertheiltem Phosphor ein, wie man ihn z. B. erhält, wenn man einen Tropfen seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff auf Fliesspapier bringt und dort verdunsten lässt. Dass der Phosphor in indifferenten Gasen nicht leuchtet, weil er sich in diesen nicht oxydiren kann, ist leicht verständlich; merkwürdiger ist aber, dass der Phosphor von reinem Sauerstoff auch nach monatelangem Zusammenstehen bei Temperaturen unter 20° und bei gewöhnlichem Druck nicht oxydirt wird. Vermindert man jedoch den Druck, so findet sogleich Leuchten auch im Sauerstoffgase statt, wahrscheinlich weil dann, wie bei Gegenwart von Stickstoff die Sauerstoffmoleküle O_2 sich leichter in isolirte Atome O zu dissociiren beginnen, welch' letztere nun „in statu nascendi“ energisch auf den Phosphor einwirken. Dagegen wird das Leuchten desselben durch Anwesenheit der Dämpfe von Terpentinöl oder Aether verhindert.

Die Oxydation des Phosphors erfolgt auch durch alle sauerstoffreichen Verbindungen, häufig unter energischer Reaction; daher werden Metalle, wie Gold, Silber, Kupfer aus ihren Salzlösungen abgeschieden.

Mit vielen Elementen verbindet sich der Phosphor direct, so mit den Halogenen, mit Schwefel, und bei höherer Temperatur mit Metallen.

Der Phosphor ist äusserst giftig (für den Menschen wird mitunter schon eine Dosis von 0.1 g tödtlich); als Gegengift wird Terpentinöl benutzt. Er erzeugt beim Verbrennen selbst ganz kleiner Partikelchen auf der Haut schmerzhaft und schwer heilende, gefährliche Wunden (sofortiges Auswaschen derselben mit Eau de Javelle oder verdünnter Chlorkalklösung); die in den Zündholzfabriken auftretende „Phosphornekrose“ verursacht Zerstörung der Kieferknochen.

Mit Wasserdampf verflüchtigt sich der Phosphor und leuchtet hierbei in einer vorgelegten Kühlröhre an der Stelle, wo das überdestillirende Wasser sich verdichtet und die Luft wieder Zutritt erhält, besonders im Dunkeln sehr deutlich; ausserdem sammelt er sich unter dem Wasser der Vorlage in kleinen, bald erstarrenden Tröpfchen an (Nachweis bei Vergiftungen etc.). Wirft man in einen Wasserstoffentwicklungsapparat eine Spur Phosphor, und entzündet das aus einer Messing- oder Platinspitze nach oben ausströmende Gas, so zeigt die Wasserstoffflamme einen intensiv grünen Lichtkegel.

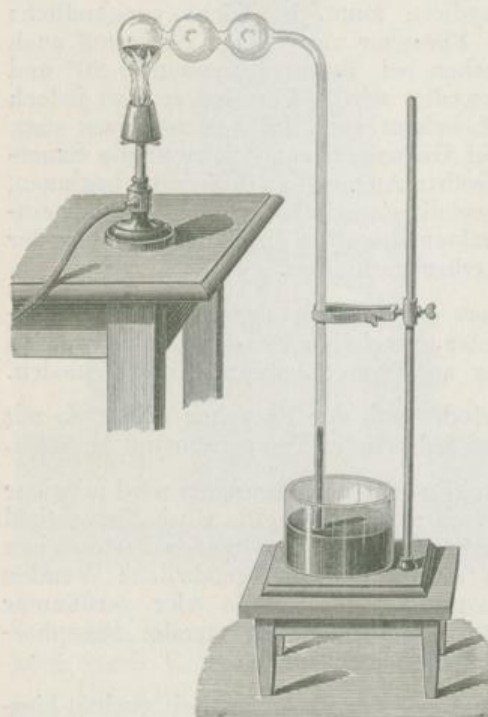
Benutzt wird der Phosphor zu Zündmassen, zur Herstellung von Phosphorsäureanhydrid, Phosphorbronze; als Rattengift; bei der Bereitung von Methyl- oder Aethyljodid u. s. f.

Rother Phosphor.

Am Lichte überzieht sich der anfänglich durchsichtige und farblose Phosphor, auch wenn er gegen Oxydation geschützt ist, mit einer tiefgelben Schicht, die bald roth bis braunroth wird. Die eigentliche Natur dieses oft beobachteten Products wurde erst 1845 durch v. Schrötter festgestellt, welcher nachwies, dass es sich dabei um nichts anderes als eine durch Einwirkung von Licht oder Wärme aus dem gewöhnlichen Phosphor entstehende allotropische Modification desselben handelt.

Diese Umwandlung erfolgt beim Erhitzen in verschlossenen eisernen

Fig. 101.



Gefässen auf 300° in kürzester Frist. Sie lässt sich leicht demonstrieren, indem man in einem starkwandigen durch Quecksilber von der Luft abgesperrten Kugelrohr gelben Phosphor vorsichtig erwärmt; zuerst wird der Luftsauerstoff verzehrt und nach kurzer Zeit nimmt man die intensiv rothe Substanz im Kugelrohr auch auf die Entfernung wahr (Fig. 101). Man kann ebenso einige erbsengrosse Stücke gewöhnlichen Phosphors in eine starkwandige, oben hakenförmig zugeschmolzene Glasröhre einschliessen und diese in einen Dampfmantel mit siedendem Diphenylamin (Sdp. 310°) einhängen. Die Umwandlung ist jedoch stets unvollständig und hängt ihre Grenze von Druck und Temperatur ab; im grösseren Maassstabe erhitzt man daher andauernd auf 230—250°. Den unverändert gebliebenen gelben Phosphor entfernt man durch Auskochen mit Natronlauge.

Der rothe Phosphor bildet ein meist mikrokrySTALLINISCHES (wahrscheinlich hexagonales), scharlach- oder carmoisinrothes Pulver vom specifischen Gewichte 2.106 bei 17°. In Schwefelkohlenstoff und anderen Lösungsmitteln des gelben Phosphors löst er sich nicht. Ist er vollkommen frei von jenem, so ist er geschmack- und geruchlos und wirkt nicht giftig; trocken, bleibt er an der Luft unverändert, leuchtet nicht im Dunkeln und entzündet sich erst bei 260°. Erhitzt man ihn in einer Stickstoff- oder Kohlendioxydatmosphäre bis zum Destilliren, so geht er wieder in die gelbe Modification über, was sich auch in dem obigen Kugelrohr leicht zeigen lässt. Während der gelbe Phosphor die

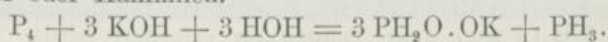
Elektricität nicht leitet, thut dieses der rothe, wenn auch nur in geringem Grade. — Mit Bleisuperoxyd verpufft der rothe Phosphor schwach beim Zusammenreiben; mit Kaliumchlorat dagegen sehr heftig; mit trockenem Kaliumchromat zusammengerieben, entzündet er sich ohne zu verpuffen; mit Salpeter verbrennt er geräuschlos beim Erwärmen. Der rothe Phosphor hat eine Umwälzung in der Zündhölzertechnik herbeigeführt. Die Masse der schwedischen Zündhölzer besteht aus 32 Thln. Kaliumchlorat, 12 Kaliumbichromat, 32 Mennige, 24 Schwefelantimon; diese Hölzer entzündeten sich auf einer hauptsächlich aus rothem Phosphor und Schwefelantimon bestehenden Reibfläche. Neuerdings ist es auch gelungen, Zündhölzer mit rothem Phosphor in der Masse selbst herzustellen, die einer besonderen Reibfläche nicht bedürfen.

Metallischer oder rhomboëdrischer Phosphor.

Erhitzt man den rothen Phosphor mit Blei im zugeschmolzenen Rohr anhaltend bis auf Rothglut, so scheidet sich der Phosphor in metallglänzenden, schwarzen, rhomboëdrischen Blättchen aus, welche man vom Blei befreit, indem man letzteres in verdünnter Salpetersäure auflöst. Diese von Hittorf entdeckte dritte Modification des Phosphors hat das spec. Gew. 2.34 bei 15.5° und geht erst bei etwa 360° wieder in gewöhnlichen Phosphor über.

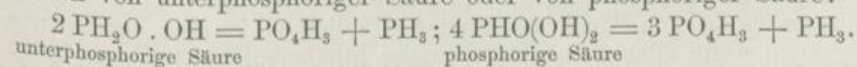
Gasförmiger Phosphorwasserstoff (Phosphin), PH_3 .

Wasserstoff und Phosphor vereinigen sich bei der Einwirkung von granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure auf Phosphor und ebenso entsteht Phosphorwasserstoff mit nascirendem Wasserstoff aus phosphoriger oder unterphosphoriger Säure. Am bequemsten erhält man das Phosphin PH_3 neben unterphosphorsaurem Salz durch Erwärmen von gelbem Phosphor mit concentrirten Alkalilösungen (Gengembre 1783), mit Barytwasser oder Kalkmilch.



In Folge der Beimischung von P_2H_4 ist das hierbei entweichende Gas selbstentzündlich und verbrennt an der Luft sofort mit blendender Flamme und unter Bildung ringförmiger Nebel (Fig. 102). Um die Entstehung des selbstentzündlichen P_2H_4 zu verhindern, setzt man der Kalilauge Alkohol zu. Ausserdem ist dem Phosphin, in Folge Umwandlung der Hypophosphite durch kochendes Wasser in Pyrophosphate, mehr oder weniger Wasserstoff beigemischt.

Man erhält Phosphin auch neben Phosphorsäure PO_4H_3 durch Erhitzen von unterphosphoriger Säure oder von phosphoriger Säure:



Ferner durch Zersetzung von Phosphiden, wie Phosphorcalcium mit Wasser, besser mit concentrirter Salzsäure, die den unbeständigen zuerst gebildeten flüssigen Phosphorwasserstoff (s. d.) ganz in festen P_4H_2 neben nicht entzündlichen gasförmigen PH_3 überführt.

Das noch stark verunreinigte Gas wird zweckmässig in eine gut gekühlte Lösung von Kupferchlorür in Salzsäure geleitet, welche es reichlich als $\text{Cu}_2\text{Cl}_2 \cdot 2\text{PH}_3$ aufnimmt; beim späteren Erwärmen gibt diese Lösung den Phosphorwasserstoff in regelmässigem Strome wieder ab. Sehr bequem erhält man reinen Phosphorwasserstoff auch aus Phosphoniumjodid (s. d.) durch Zufließenlassen von conc. Kalilauge.

Der Phosphorwasserstoff PH_3 ist ein farbloses, widerlich knoblauchartig riechendes, sehr giftiges Gas. Er siedet bei ungefähr -85° , erstarrt bei -133.5° zu einer krystallinischen etwas durchscheinenden Masse, die bei -132.5° schmilzt. Wenn es keinen flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 beigemengt enthält, entzündet sich das Gas erst bei höherer Temperatur und verbrennt mit glänzender Flamme zu einem weissen Rauch von Phosphorsäure: $\text{PH}_3 + 2\text{O}_2 = \text{PO}_4\text{H}_3$.

Der elektrische Funken (zwischen Kohlenelektroden) durchschlagend, zerlegt das Gas in seine Elemente: $4\text{PH}_3 = \text{P}_4 + 6\text{H}_2$.

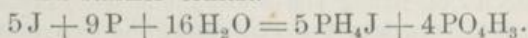
Mit Chlorgas entzündet sich dieser Phosphorwasserstoff ebenso wie die übrigen äusserst heftig, indem Chlorwasserstoff und Chlorphosphor entstehen; setzt man sein Gemenge mit Sauerstoffgas einem verminderten Druck aus, so erfolgt gleichfalls explosionsartige Entzündung. Lässt man PH_3 , durch CO_2 verdünnt, in concentrirte Silbernitratlösung eintreten, so wird die Lösung gelb und scheidet beim Verdünnen Phosphorsilber ab.

PH_3 entspricht dem Ammoniak NH_3 und besitzt auch basische Eigenschaften, freilich nur noch sehr schwache, weshalb es mit ClH , BrH und JH krystallinische, dem Salmiak analog zusammengesetzte Verbindungen gibt (z. B. $\text{PH}_3 + \text{JH} = \text{PH}_4\text{J}$). Die Gruppe (PH_4) nennt man „Phosphonium“, und PH_4J sonach Phosphoniumjodid.

Phosphoniumchlorid, PH_4Cl , entsteht in kleinen stark glänzenden Krystallen aus gleichen Volumen Phosphorwasserstoff und Chlorwasserstoff bei -30° oder bei $+14^\circ$ unter einem Druck von 20 Atmosphären: bei gewöhnlichen Druck- und Temperaturumständen ist das Chlorid jedoch bereits dissociirt (während hierzu für das analoge Ammoniumchlorid NH_4Cl sehr hohe Temperatur erfordert wird).

Phosphoniumbromid, PH_4Br . Farblose, glänzende Würfel, bei $+30^\circ$ unter Dissociation flüchtig.

Phosphoniumjodid, PH_4J . Bildet sich aus den Componenten wie auch durch Einwirkung von gasförmigem oder wässrigem JH auf Phosphor. Zu seiner Darstellung gibt man in eine Retorte mit Tubulus zu 10 Theilen gelbem Phosphor (in Schwefelkohlenstoff gelöst) langsam und unter Kühlung 17 Thle. Jod, verjagt den Schwefelkohlenstoff, indem man zuletzt Kohlendioxyd durchleitet, und lässt nun zu dem ganz schwach erwärmten Jodphosphor langsam aus einem Tropftrichter 6 Thle. Wasser zufließen, wobei ein Theil des Phosphoniumjodids in eine der Retorte vorgelegte weite Glasröhre nebst Vorlage hinübersublimirt. Gegen Ende der Operation wird stärker erhitzt.

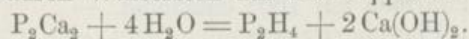


Ein Ueberschuss von Phosphor ist wegen theilweiser Umwandlung desselben in rothen Phosphor nöthig; entweichender JH wird durch vor-

gelegtes Wasser absorbiert. — Das Phosphoniumjodid bildet würfelförmige (quadratische), diamantglänzende Krystalle, die schon bei gewöhnlicher Temperatur sublimiren und bei etwa 80° siedend. Mit viel Wasser oder Alkalilösungen zersetzt es sich in PH_3 und JH . Energisches Reductionsmittel und Ausgangsmaterial für organische Phosphorverbindungen.

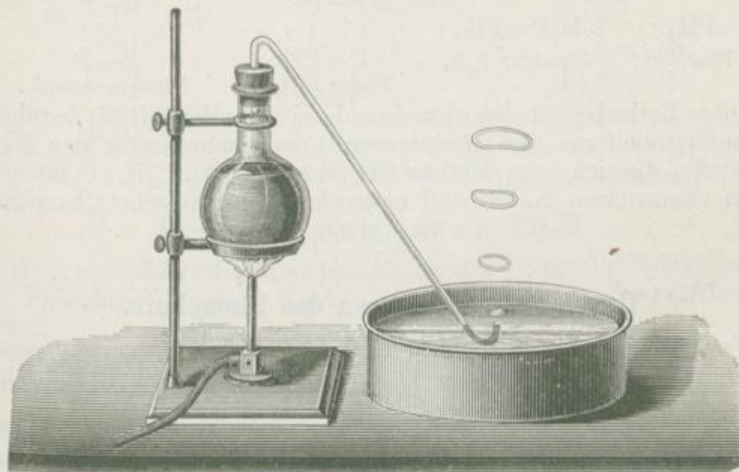
Flüssiger Phosphorwasserstoff, P_2H_4 .

Der flüssige Phosphorwasserstoff P_2H_4 (P. Thénard 1845) entsteht, wenn man Phosphorcalcium in Wasser von 60° einträgt, nachdem man vorher die Luft durch Wasserstoff aus dem Apparate verdrängt hat:



Schon bei der Bildung zersetzt sich der sehr unbeständige Körper

Fig. 102.



theilweise nach einer Gleichung, deren quantitative Verfolgung mit einer abgewogenen Flüssigkeitsmenge, die durch Belichtung zersetzt wurde, dem genannten Chemiker auch die Ermittlung seiner Zusammensetzung gestattete: $5\text{P}_2\text{H}_4 = \text{P}_4\text{H}_2 + 6\text{PH}_3$.

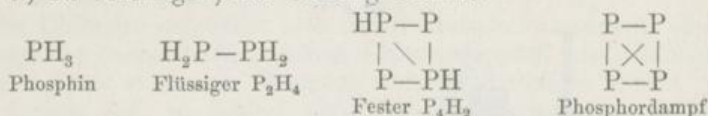
Der bei der Darstellung zugleich mit gasförmigem PH_3 unzersetzt entweichende Antheil condensirt sich in einer durch Eiswasser gekühlten und vor Luftzutritt geschützten Vorlage zu einer farblosen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, vom spec. Gew. 1.016 bei 16° und dem Siedepunkt $57-58^{\circ}$ unter 735 mm. Da die vorstehende Zersetzung auch in zugeschmolzenen Röhren durch Licht und Wärme bald erfolgt, lässt sich der Körper kaum länger aufbewahren. In Berührung mit Luft entzündet sich die Substanz sofort; da sie bei der Gewinnung des gasförmigen Phosphins aus Phosphorcalcium oder aus Phosphor und Kalilauge etc. diesem stets (wenn man sie nicht durch Belichtung, Hindurchleiten durch conc. Salzsäure zerstört) beigemengt ist, theilt sie demselben ihre Entzündlichkeit natürlich mit; leitet man zu Demonstrations-

zwecken solches entzündliche Phosphorwasserstoffgas in eine Schale mit Wasser, dann verbrennt jede aus dem letzteren austretende Gasblase und das Oxydationsproduct bildet bei ruhiger Luft sehr regelmässige, rotirend aufsteigende, weisse Nebelringe (Fig. 102).

Fester Phosphorwasserstoff, P_4H_2 .

Entsteht aus dem flüssigen, oder auch direct aus Phosphorealcium bei der Zersetzung mit concentrirter Salzsäure als gelbes oder gelbgrünes Pulver (Thénard, Rose), welches bei Luftabschluss gegen 175° in seine Bestandtheile zerfällt, und offenbar im Zusammenhang damit, sich an der Luft beim Erwärmen auf 160° entzündet. —

In den drei Phosphorwasserstoffen liegt eine Condensationsreihe vor, in der die Tendenz der Phosphoratome: sich zu Phosphormoleculen P_4 (s. o.) zu vereinigen, zur Geltung kommt.



Diese Reihe besitzt eine unverkennbare Aehnlichkeit mit der übrigen weit umfangreicheren und wichtigeren Condensationsreihe der Kohlenwasserstoffe, die sich vom Methan CH_4 durch C_2H_4 , C_2H_2 , C_6H_6 u. s. w. bis zum elementaren Kohlenstoff erstreckt (s. Organische Chemie).

Oxyde und Oxysäuren des Phosphors.

Von Oxyden des Phosphors sind bisher drei untersucht worden:

Phosphoroxxydhydrat oder Oxyphosphorwasserstoff $P_4H(OH)$, sog. Phosphortrioxyd P_4O_6 , Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 oder P_4O_{10} . Die Kenntniss des erstgenannten Oxyds lässt indessen noch zu wünschen übrig. Weit mehr weiss man über die Oxysäuren, und besonders deren zum Theil sehr wichtige Salze. Man hat namentlich folgende Oxysäuren:

Unterphosphorige Säure, $P^V OH_2(OH)$ oder $P^{III}H(OH)_2$

Phosphorige Säure, $P^V OH(OH)_2$ oder $P^{III}(OH)_3$

Unterphosphorsäure, $P_2O_5H_4 = \begin{array}{c} P^{III}(OH)_2 \\ >O \\ P^V O(OH)_2 \end{array}$

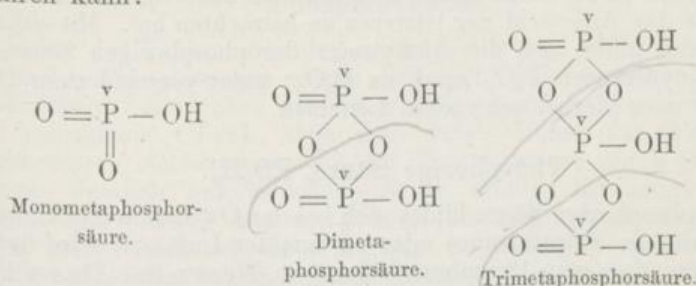
Orthophosphorsäure, $PO_4H_3 = P^V O(OH)_3$

Pyrophosphorsäure, $P_2O_7H_4 = \begin{array}{c} P^V O(OH)_2 \\ >O \\ P^V O(OH)_2 \end{array}$

Metaphosphorsäure, $[PO_3H]_n = [P^V O_2(OH)]_n$

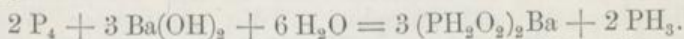
Wie man im Phosphin $P^{III}H_3$ und Phosphortrichlorid $P^{III}Cl_3$ ein „driwerthiges“ Phosphoratom anzunehmen hat, im Phosphorpentachlorid $P^V Cl_5$ und Phosphorpentafluorid $P^V Fl_5$ der Phosphor dagegen „fünf-

werthig“ auftritt, lassen die Beziehungen der phosphorigen Säure zum Phosphortrichlorid und ihre wenn auch nur ausnahmsweise hervortretende Eigenschaft als dreibasische Säure, sowie die Beziehungen der unterphosphorigen Säure zum Phosphin PH_3 , die Formeln mit dreiwertigem Phosphor nicht ganz ausgeschlossen scheinen; dagegen muss man in der Orthophosphorsäure und den mit ihr verwandten Hydraten auf Grund von deren Abstammung vom Phosphorpentoxyd $\text{P}^{\text{V}}_2\text{O}_5$ und Phosphorpentachlorid $\text{P}^{\text{V}}\text{Cl}_5$ bei einer rationellen Formulirung das „fünfwerthige“ Phosphoratom voraussetzen. Die verschiedenen Modificationen der metaphosphorsauren Salze sprechen für ein Auftreten dieser Säure in mehreren polymeren Modificationen, die man wohl am ehesten so formuliren kann:

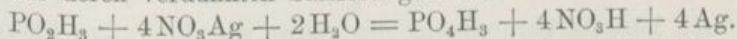


Unterphosphorige Säure, PO_2H_3 .

Hypophosphite oder unterphosphorigsaure Salze POH_2OM entstehen neben Phosphin PH_3 beim Kochen von Phosphor mit einem Alkali oder Erdalkali:



Die aus dem Baryumhypophosphit mit der nöthigen Menge Schwefelsäure entbundene einbasische unterphosphorige Säure erstarrt nach dem vorsichtigen Vertreiben des Wassers, bei schliesslich 130° , in einer Kältemischung zu einer blättrig krystallinischen Masse, welche bei $+17.4^\circ$ schmilzt. Ihr Anhydrid ist nicht bekannt. Sie zerfällt bei höherer Temperatur in Phosphorsäure und Phosphin (s. d.); durch nascirenden Wasserstoff geht sie in Phosphin über; an der Luft verwandelt sie sich in phosphorige Säure und mit Oxydationsmitteln in Phosphorsäure. Selbst ein starkes Reductionsmittel, führt sie Schwefelsäure in Schwefeldioxyd und in Schwefel über; scheidet ferner Metalle, wie Gold, Silber, Quecksilber aus deren verdünnten Salzlösungen ab:



Die unterphosphorigsauren Salze oder Hypophosphite ($\text{POH}_2\text{.OM}$) sind grösstentheils wasserlöslich und krystallisirbar; ihre Lösungen kann man bei Luftabschluss ohne Zersetzung kochen, bei Luftzutritt gehen sie aber in Phosphite über. Sie wirken wie die freie Säure reducirend.

Phosphortrioxyd, P_4O_6 .

Leitet man über gelinde erwärmten Phosphor, der sich in einer engen Glasröhre befindet, einen langsamen Luftstrom, so verbrennt der

Phosphor mit grünlicher Flamme und im kälteren Theile der Röhre setzt sich ein weisses Pulver ab, welches in Folge von mitgerissenem Phosphor selbstentzündlich ist, das man aber leicht durch Sublimation reinigen kann. Phosphortrioxyd schmilzt bei 22.5° , hat als Flüssigkeit bei 24.8° das spec. Gew. 1.9358 und siedet in einem indifferenten Gase bei 173° . Bei 400° zersetzt es sich: $5P_4O_6 = 6P_2O_5 + 2P_4$. Die Bestimmung der Dampfdichte führt für das Phosphortrioxyd zur Formel P_4O_6 . Frisch dargestellt bildet es eine schneeweisse Krystallmasse; beim Erstarren der geschmolzenen Verbindung entstehen zuweilen zolllange Säulen; im Licht färbt es sich bald gelb. Uebergiesst man die Substanz mit kaltem Wasser, dann wird dieselbe äusserst langsam gelöst, und die Lösung enthält phosphorige Säure, weshalb man das obige Verbrennungsproduct als das Anhydrid der letzteren zu betrachten hat. Mit eiskaltem Aethylalkohol bildet sich der Aethylester der phosphorigen Säure. An der Luft oxydirt sich P_4O_6 rasch zu P_2O_5 ; unter vermindertem Druck beobachtet man hierbei schwaches Leuchten.

Phosphorige Säure, PO_3H_3 .

Die phosphorige Säure bildet sich bei der Oxydation des Phosphors durch verdünnte Salpetersäure oder an feuchter Luft. Sie wird dadurch rein erhalten, dass man Phosphortrichlorid in Wasser löst (Davy 1812):



Wasser und Salzsäure verjagt man durch Eindampfen und schliessliches Erwärmen auf 180° , worauf die freie Säure als eine nach dem Erkalten erstarrende farblose, krystallinische, an der Luft zerfliessliche Substanz vom Schmelzpunkt 74° zurückbleibt. Bei höherer Temperatur zerfällt sie in Phosphorsäure und Phosphin (s. d.); nascirender Wasserstoff wandelt sie ganz in Phosphin um. Wie die unterphosphorige Säure, ist sie ein sehr energisches Reductionsmittel und oxydirt sich auch an der Luft, obwohl besonders in krystallisirtem Zustande nur langsam, zu Phosphorsäure.

In fast allen ihren Salzen erscheint die phosphorige Säure als zweibasische Säure: $POH(OH)_2$; solche Salze haben demnach die Zusammensetzung $POH(OM)_2$. Man kennt aber auch ein Natriumsalz und organische „Ester“ (wie Triäthylphosphit), entsprechend der Formel $P(OM)_3$. An der Luft gehen die Phosphite allmählich in Phosphate über.

Phosphorpentoxyd oder Phosphorsäureanhydrid, P_2O_5 oder P_4O_{10} .

Durch lebhafte Verbrennung des gelben wie des rothen Phosphors in trockenem Sauerstoff oder trockener Luft, bei kleineren Mengen unter einer Glasglocke, bei grösseren in einem Cylinder aus Eisenblech erhält man das Phosphorpentoxyd als lockeres, schneeartiges, weisses Pulver, welches aus einer krystallinischen (monoclinen) und amorphen Modification gemischt erscheint. Durch Destillation oder Sublimation bei 250° erhält man die krystallinische Modification für sich, während dieselbe umgekehrt beim Erhitzen auf etwa 400° in die amorphe oder glasige übergeht, welche bei noch höherer Temperatur sich wieder als

krystallinisches Oxyd verflüchtigt. Die Moleculargrösse ist noch unsicher, indessen wahrscheinlich P_4O_{10} . Aus feuchter Luft zieht das Phosphorsäureanhydrid Wasser mit grosser Energie an, indem es zu Metaphosphorsäure zerfliesst: $P_2O_5 + H_2O = 2PO_3H$; der Körper wird daher zum Trocknen von Gasen, sowie zur Wasserentziehung bei chemischen Reactionen benutzt. In Wasser löst er sich unter Zischen und starker Wärmeentwicklung zunächst gleichfalls zu Metaphosphorsäure auf, die beim Kochen in Orthophosphorsäure übergeht. Die Hygroscopicität des Phosphorsäureanhydrids macht sein Aufbewahren in luftdicht verschlossenen Gefässen nothwendig.

Phosphorsäuren.

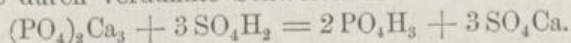
Ueber das Vorkommen der in der Natur stets in Form von Salzen auftretenden Phosphorsäure wurde beim Phosphor berichtet. Lösliche phosphorsaure Salze geben mit Silbernitrat einen eigelben Niederschlag; 1828 beobachtete Clark, dass man durch Glühen des gewöhnlichen phosphorsäuren Natrons eine von der Phosphorsäure durch ihr weisses Silbersalz deutlich unterschiedene Säure erhält. Er nannte dieselbe Pyrophosphorsäure und Gay-Lussac zeigte bald, dass die veränderte Säure auch bei Ueberführung in andere Verbindungen ihre Eigenthümlichkeiten behält. Durch Glühen der freien Phosphorsäure war eine dritte Modification derselben, die zum Unterschied von den beiden genannten wässrige Eiweisslösung coagulirte, durch Berzelius und Engelhart 1826 dargestellt worden: die spätere Metaphosphorsäure.

In einer für die theoretische Chemie bedeutsamen Arbeit zeigte Graham 1833, dass die Unterschiede zwischen diesen drei Säuren auf ihrer verschiedenen Zusammensetzung beruhen, indem dieselben einfach als verschiedene Hydrate des Phosphorsäureanhydrids aufgefasst werden können.

	Aeltere Anschauung	Neuere Formulirung
Gewöhnliche oder Orthophosphorsäure	$(P_2O_5 + 3 H_2O)$	$PO_4H_3 = \overset{v}{P}O(OH)_3$
Pyrophosphorsäure	$(P_2O_5 + 2 H_2O)$	$P_2O_7H_4 = \overset{v}{P}O(OH)_2 \overset{v}{P}O(OH)_2$
Metaphosphorsäure	$(P_2O_5 + H_2O)$	$PO_3H = \overset{v}{P}O_2(OH)$

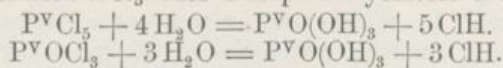
Orthophosphorsäure.

Aus ihrem Hauptvorkommen, dem Calciumphosphat, wird die Phosphorsäure durch verdünnte Schwefelsäure isolirt:



Die so im Grossen dargestellte Phosphorsäure ist freilich kalkhaltig, jedoch lassen sich salzartige Beimengungen durch Alkoholzusatz ausfällen; ein reines Präparat erhält man durch Oxydation von rothem Phosphor

(welcher dem heftig reagirenden gelben vorzuziehen ist) mit gewöhnlicher starker Salpetersäure. Aus dem Anhydrid (s. o.) beim Auflösen in heissem Wasser (hierbei intermediär zunächst Meta- aber nicht Pyrophosphorsäure). Phosphorsäure bildet sich auch beim Auflösen von Phosphorpentachlorid PCl_5 oder Phosphoroxychlorid POCl_3 in Wasser:



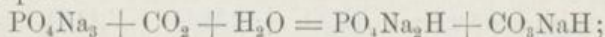
Aus Phosphorpentachlorid und Wasser könnte man die Hydroxylverbindung des fünfwerthigen Phosphors, $\text{P}^{\text{V}}(\text{OH})_5$, erwarten; dieselbe scheint jedoch ebenso unbeständig, wie z. B. die entsprechende Hydroxylverbindung des fünfwerthigen Stickstoffs, $\text{N}^{\text{V}}(\text{OH})_5$ oder diejenige des siebenwerthigen Chlors $\text{Cl}^{\text{VII}}(\text{OH})_7$ zu sein, welche man gleichfalls nur in Anhydridformen (Salpetersäure und Ueberchlorsäure) kennt.

Dampft man die erhaltenen wässrigen Lösungen der **Phosphorsäure** ein, bis der Rückstand der Formel PO_4H_3 entspricht (spec. Gew. 1.88), dann erstarrt dieselbe langsam, beim Einbringen einer schon krystallisirten Probe sofort, zu harten, vier- oder sechseckigen, zugespitzten rhombischen Prismen, welche bei 41.7° schmelzen. Die Phosphorsäure ist zerflüsslich und bildet in Wasser gelöst eine stark saure Lösung, deren Procentgehalt an PO_4H_3 sich aus ihrem specifischen Gewicht ergibt.

Gehalt wässriger Phosphorsäure bei 17.5° an Procenten PO_4H_3

Spec. Gew.	Procente	Spec. Gew.	Procente
1.765	90	1.260	40
1.646	80	1.186	30
1.535	70	1.118	20
1.429	60	1.056	10
1.340	50	1.026	5

Die Phosphorsäure ist „dreibasisch“ und bildet 3 Reihen von Salzen. Die neutralen Alkaliphosphate PO_4M_3 lösen sich in Wasser mit alkalischer Reaction; die anderen in Wasser schwerlöslichen oder unlöslichen Phosphate sind in verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure löslich, indem sie zugleich in saure Salze übergehen. Diese Umwandlung erfolgt schon bei Einwirkung des schwachen Kohlensäureanhydrids auf neutrales Natriumphosphat:



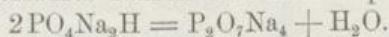
man kann daher das so entstehende gewöhnliche oder einfach saure Natriumphosphat auch durch Zusatz von Soda zu Phosphorsäurelösung, bis zur eben beginnenden alkalischen Reaction, erhalten. Das zweifach saure Natriumphosphat entsteht auf Zusatz von soviel Phosphorsäure zum vorigen Salz, dass Chlorbaryumlösung nicht mehr gefällt wird. Die sauren Phosphate erhält man auch beim Kochen von Pyro- oder Orthophosphaten mit Wasser.

Man erkennt die Phosphorsäure an ihrem eigelben Silbersalz PO_4Ag_3 , in ammoniakalischer Lösung durch den krystallinischen Niederschlag von Ammoniummagnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$, und bei ihrem Auftreten in unlöslichen Salzen in salpetersaurer Lösung vermittelst molybdänsauren Ammoniaks. Eiweisslösung coagulirt sie nicht.

Zu ihrer quantitativen Bestimmung dienen die beiden obigen Reactionen, oder die volumetrische Messung mit einer Uranacetatlösung von bekanntem Werthe. Auch die Pyro- und Metaphosphorsäure mit ihren Salzen, ferner phosphorige und unterphosphorige Säure, sowie den Phosphor, bestimmt man quantitativ, nachdem man sie zuvor in Phosphorsäure übergeführt hat.

Pyrophosphorsäure, $P_2O_5H_4$.

Erhitzt man freie Orthophosphorsäure auf 215^0 , so geht sie fast vollständig in Pyrophosphorsäure $P_2O_5H_4$ über; das gewöhnliche Natriumphosphat gibt gleichfalls beim gelinden Glühen rasch Wasser ab und geht in pyrophosphorsaures Natron oder Natriumphosphat über:



Aus diesem lässt sich das Bleipyrophosphat und durch dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff eine wässrige Lösung von Pyrophosphorsäure gewinnen. In der Kälte erhält sich dieselbe lange unverändert, beim Aufkochen dagegen geht sie rasch in eine solche von Orthophosphorsäure über; sie verhält sich mithin wie ein Anhydrid derselben (s. o. die Formel). Die aus reiner Orthophosphorsäure durch Erhitzen resultirende Pyrophosphorsäure bildet eine glasige Masse oder undeutliche Krystalle.

Die Pyrophosphorsäure ist „4basisch“ gibt jedoch nur 2 Reihen von Salzen, z. B. $P_2O_5Na_2H_2$; mit Ausnahme der Alkalisalze sind die Pyrophosphate in Wasser unlöslich, und werden nicht durch das Kochen damit, sondern erst mit Säuren, in Orthophosphate übergeführt. Während die letzteren, die Orthophosphate, vollkommen harmlos sind, erweisen sich die Pyrophosphate als äusserst giftig (auch die Metaphosphate sind von schwach giftiger Wirkung). — Silbernitrat gibt ein weisses Silber-salz $P_2O_5Ag_4$, mit Molybdänsäure erhält man keinen Niederschlag, wie bei Orthophosphorsäure. Eiweisslösung wird weder durch PO_4H_3 , noch durch $P_2O_5H_4$ coagulirt.

Metaphosphorsäure, $(PO_3H)_n$.

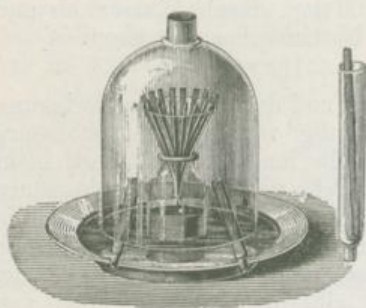
Bildet sich beim Auflösen von Phosphorsäureanhydrid in kaltem Wasser oder beim starken Erhitzen von Ortho- und Pyrophosphorsäure, bis kein Wasser mehr entweicht. Die glasartig erstarrte zerfliessliche Masse hat den Namen glasige oder eisartige Phosphorsäure (*Acidum phosphoricum glaciale*). Erst bei starker Rothglut verflüchtigt sich die Metaphosphorsäure, deren Molecularformel jedenfalls ein Vielfaches der empirischen Formel PO_3H ist, und treibt daher die starke Schwefelsäure in der Glühhitze aus ihren Salzen aus. Die wässrige Lösung der freien Säure coagulirt selbst in Spuren Eiweiss und erzeugt in den Lösungen von Chlorcalcium oder Chlorbaryum weisse Niederschläge, was Ortho- und Pyrophosphorsäure nicht thun. Beim Stehen wandelt sich die Lösung langsam, beim Aufkochen rasch in eine solche von Orthophosphorsäure um. — Die metaphosphorsauren Salze oder Metaphosphate erhält man leicht durch Glühen der zweifach sauren Phosphate z. B. $PO_4NaH_2 = PO_3Na + H_2O$.

Die Metaphosphate existiren in mehreren, nicht durch ihre procentische Zusammensetzung, aber durch ihre Moleculargrösse sich unterscheidenden und daher polymeren Modificationen; die löslichen geben keinen Niederschlag mit Magnesiumsulfat in ammoniakalischer Lösung und gehen beim Kochen mit Wasser in saure Orthophosphate über.

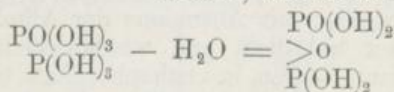
Unterphosphorsäure, $P_2O_6H_4$.

Bei der langsamen Oxydation einer Anzahl von Phosphorstangen, (Fig. 103), die man in beiderseits offene Glasröhren schiebt und auf

Fig. 103.



einem Trichter in einen feuchten, nur wenig mit der Luft communicirenden Raum bringt, tropft in eine untergestellte Flasche eine syrupöse Lösung, welche ausser der phosphorigen Säure und Phosphorsäure noch die sogenannte Unterphosphorsäure (Salzer 1877) enthält. Ihrem Verhalten und ihrer Zusammensetzung nach kann man diese Unterphosphorsäure als ein gemischtes Anhydrid der beiden ersteren Säuren (in die sie auch unter Wasseraufnahme zerfällt) betrachten:



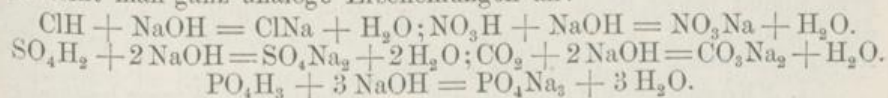
Zur Gewinnung der Unterphosphorsäure theilt man die Lösung in zwei gleiche Theile, neutralisirt den einen mit Natronhydrat und dampft nach dem Vermischen ein, worauf das schwerlösliche (in 45 Theilen Wasser) saure unterphosphorsaure Natron (Dinatriumsubphosphat) in feder- oder tafelförmigen monoclinen Formen auskrystallisirt: $P_2O_6Na_2Na_2 + 6H_2O$; durch directes Eintropfenlassen der obigen Oxydationsproducte in 25-procentige Natriumacetatlösung erhält man dasselbe Salz. Dessen Lösung versetzt man mit Bleiacetat, worauf das Bleisalz $P_2O_6Pb_2$ ausfällt, welches man in Wasser suspendirt, um es mittelst SH_2 in die freie Säure überzuführen. Diese Lösung ist luftbeständig und kann, wenn verdünnt, unzersetzt gekocht, sowie auch bei Zimmertemperatur unter der Luftpumpe über Chlorecalcium stark eingedunstet werden, worauf sich rectanguläre zerfliessliche Tafeln des Hydrats $P_2O_6H_4 + 2H_2O$ ausscheiden (Smp. 62°) und zuletzt das krystallinische Hydrat $P_2O_6H_4$ (Smp. 70°). Erhitzt man gelöste Unterphosphorsäure mit Schwefelsäure oder Salzsäure, sowie bei grösserer Concentration für sich, dann geht sie unter Wasseraufnahme in Phosphorsäure neben phosphoriger Säure über. Das trockene Hydrat $P_2O_6H_4$ zerfällt gegen 70° unter lebhafter Wärmeentwicklung in phosphorige und Metaphosphorsäure.]

Aequivalenz, Basicität, Säurigkeit.

Sobald man mehrere Säuren oder Basen in Bezug auf ihr chemisches Verhalten unter einander vergleicht, wird der Begriff der Aequivalenz (Gleichwerthigkeit), der auch bei den Elementaratomen selbst eine Rolle spielt, von besonderem Interesse. Ein Chloratom ist äquivalent einem Wasserstoffatom. Sauerstoff- oder Schwefelatome sind dagegen äquivalent zwei Wasserstoffatomen; ein Stickstoff- oder Phosphoratom

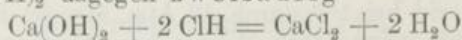
ist äquivalent drei Wasserstoffatomen u. s. w. (ClH , OH_2 , SH_2 , NH_3 , PH_3). Die Bindungsfähigkeit der Elementaratome ist mithin eine sehr wechselnde.

Vergleicht man das salzbildende Vermögen verschiedener Säuren, so trifft man ganz analoge Erscheinungen an:



Während ein Molecül Salzsäure (oder Salpetersäure) durch ein Molecül Natriumoxydhydrat „gesättigt“ oder „neutralisirt“ wird, bedarf es zur Bildung eines neutralen Salzes für jedes Molecül der Schwefelsäure oder Kohlensäure zweier, für die Phosphorsäure sogar dreier Molecüle NaOH . Entsprechend ihrer Fähigkeit, sich mit einem, zwei oder drei Molecülen einer Base, wie NaOH unter Salzbildung zu vereinigen, bezeichnet man die Salzsäure und Salpetersäure als „einbasische Säuren“, die Schwefelsäure und Kohlensäure als „zweibasische Säuren“, die Phosphorsäure als eine „dreibasische Säure“. Desgleichen ist die Pyrophosphorsäure $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$ eine vierbasische Säure, indem sie 4 durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome besitzt; die Ueberjodsäure JO_6H_5 ist fünfbasisch; die Mellithsäure $\text{C}_{12}\text{O}_{12}\text{H}_6$, eine organische Säure, ist sechsbasisch. Unter einander äquivalent sind alle einbasischen Säuren, ferner alle zweibasischen u. s. f. Ein Molecül einer zweibasischen Säure ist äquivalent zwei Molecülen einer einbasischen. Es leiten sich indessen von solchen mehrbasischen Säuren Salze auch in der Art ab, dass nicht alle überhaupt vertretbaren Wasserstoffatome durch Metalle wirklich ersetzt sind, sondern nur ein Theil derselben. Solche Salze werden als saure bezeichnet, da in ihnen die Säure nicht vollständig gesättigt, deren charakteristische Eigenschaften (Reaction, Geschmack, etc.) also noch theilweise vorhanden sind.

Bei den elektropositiven Oxydhydraten der Metalle, den Basen, stösst man auf völlig entsprechende Verhältnisse, wie bei den Säuren. Hiernach ist das Natronhydrat NaOH eine einsäurige Base, das Kalkhydrat Ca(OH)_2 dagegen zweisäurig



u. s. f. Wenn eine mehrsäurige Base in Folge unzureichenden Säurezusatzes nicht völlig neutralisirt wird, dann erhält man, im Gegensatz zu den sauren Salzen, die basischen Salze.

Werden die Wasserstoffatome eines mehrbasischen Säurehydrats durch verschiedenartige Metallatome ersetzt, so entstehen „Doppelsalze“; dasselbe ist der Fall bei einer solchen gemischten Vertretung der Wasserstoffatome eines Basenhydrats durch verschiedene Säurereste.

Alle diese Beziehungen sucht man mit Hilfe der rationellen oder Constitutions-Formeln, und somit durch die verschiedene Werthigkeit der Elementaratome zu erklären. Die Werthigkeitstheorie und die auf ihr beruhenden Constitutionsformeln sind sogar durch die obigen That-sachen erst mit ins Leben gerufen worden. Es war somit von grossem Einfluss auf die Entwicklung der theoretischen Anschauungen, dass Graham 1833 die wechselnde Basicität der Säuren beim Studium der Phosphorsäure entdeckte (vgl. oben S. 227).

Halogenverbindungen des Phosphors.

Dieselben entstehen mit grösster Leichtigkeit durch directe Vereinigung der beiden Elemente; mit steigendem Atomgewicht der Halogene nimmt jedoch deren Verwandtschaft zum Phosphor und damit auch die Beständigkeit der einzelnen Verbindungen stufenweise ab. Man kennt namentlich die folgenden Substanzen:

- I. Phosphortrifluorid, PFl_3 . Selbst gegen Wasser beständig.
Phosphorpentafluorid, PFl_5 . Im Gaszustande beständig.
- II. Phosphortrichlorid, PCl_3 . Unzersetzt flüchtig.
Phosphorpentachlorid, PCl_5 . Dissociirbar.
- III. Phosphortribromid, PBr_3 . Unzersetzt flüchtig.
Phosphorpentabromid, PBr_5 . Verliert Br_2 bei 100° .
- IV. Phosphordijodid, PJ_4 . Entspricht dem flüssigen P_2H_4 .
Phosphortrijodid, PJ_3 . Nicht unzersetzt flüchtig.

Phosphortrifluorid, PFl_3 .

Aus Kupferphosphür und Bleifluorid (Moissan), durch Zufließenlassen von Arsen-trifluorid AsFl_3 zu Phosphortrichlorid PCl_3 ($\text{AsFl}_3 + \text{PCl}_3 = \text{AsCl}_3 + \text{PFl}_3$) oder durch Erhitzen von Phosphortribromid mit Fluorzink (aus Zinkoxyd und Fluorwasserstoff). Farbloses Gas, welches bei -10° durch 40 Atm. Druck zu einer Flüssigkeit condensirt wird, die Glas bei niederer Temperatur nicht angreift. Es raucht nicht an der Luft und wird im Gegensatz zu den anderen, weit unbeständigeren Halogenverbindungen des Phosphors von Wasser nur sehr allmählich unter Bildung von phosphoriger Säure aufgenommen. Erhitzt man das Gas in einem Glasgefäss, so vermindert sich sein Volum um ein Viertel und es entsteht Fluorsilicium ($4\text{PFl}_3 + 3\text{SiO}_2 = 2\text{P}_2\text{O}_3 + 3\text{SiFl}_4$).

Phosphorpentafluorid, PFl_5 .

Entsteht nach Thorpe unter heftiger Wechselwirkung aus Arsen-trifluorid und Phosphorpentachlorid ($3\text{PCl}_5 + 5\text{AsFl}_3 = 5\text{AsCl}_3 + 3\text{PFl}_5$). Farbloses Gas, dessen Dichte (Gef. 4.49) der Molecularformel PFl_5 entspricht (Ber. 4.40). Im Cailletet'schen Apparat verflüssigt sich das Phosphorpentafluorid bei 16° durch 46 Atm. Druck. Es riecht stechend, raucht an der Luft, wird durch Wasser zu Phosphorsäure und Fluorwasserstoff zerlegt ($\text{PFl}_5 + 4\text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + 5\text{FlH}$) und greift Glas nur langsam an. Durch den Inductionsfunken wird das Glas in Phosphortrifluorid PFl_3 und Fluor Fl_2 zerlegt, welches letztere das Glas sofort angreift.

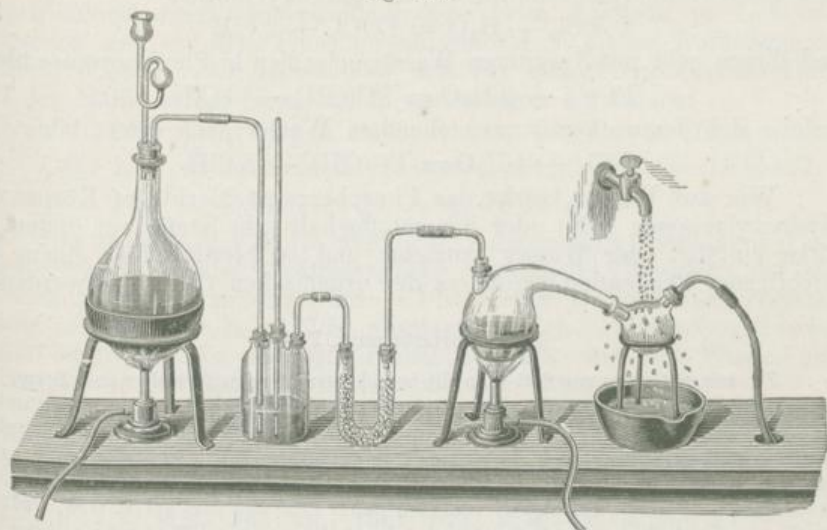
Phosphortrichlorid, PCl_3 .

Chlor vereinigt sich unter lebhafter Feuererscheinung mit gewöhnlichem Phosphor je nach den Mengenverhältnissen beider Körper zu Phosphortrichlorid oder Phosphorpentachlorid. Um das Trichlorid darzustellen, leitet man gut getrocknetes Chlorgas über amorphen Phosphor, den man in einer Retorte erwärmt (Fig. 104), lässt das Destillat zur Beseitigung von mitgebildetem Pentachlorid während einiger Tage mit gelbem Phosphor stehen und rectificirt sodann. Der Körper, welcher zuerst aus P und HgCl_2 von Gay-Lussac und Thénard 1808 er-

halten wurde, bildet eine leichtbewegliche, wasserhelle, an der feuchten Luft stark rauchende und zu Thränen reizende Flüssigkeit. Erstarrt bei -112° ; Siedepunkt 76° ; specif. Gewicht bei $0^{\circ} = 1.612$.

Das Phosphortrichlorid mischt sich mit Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol, Chloroform und ist seinerseits ein gutes Lösungsmittel für Phosphor, Jod etc. Mit Wasser zersetzt sich das Trichlorid zuerst langsam, schliesslich in Folge der freiwerdenden Wärme energisch, zu phospho-

Fig. 104.

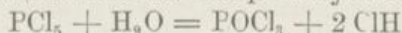


riger Säure PO_3H_3 und 3ClH . Es findet als Reagenz häufig Verwendung. Unter Sauerstoffaufnahme geht es langsam und theilweise in POCl_3 über.

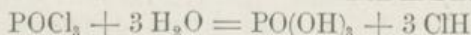
Phosphorpentachlorid, PCl_5 .

Zur Darstellung des 1810 von Davy entdeckten Phosphorpentachlorids leitet man durch ein genügend weites Glasrohr Chlor zu Phosphor, der zweckmässig in CS_2 gelöst ist, wobei zunächst das Trichlorid entsteht und sodann das Pentachlorid krystallinisch sich ausscheidet. Das Phosphorpentachlorid bildet eine weisse bis blassgelbe krystallinische Masse oder rhombische Tafeln. Es beginnt bei 100° zu sublimiren und schmilzt unter verstärktem Druck bei 148° . Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei annähernd gleicher Temperatur, dissociirt sich aber dabei theilweise nach der Gleichung: $\text{PCl}_5 = \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$, wie dieses die Dampfdichte anzeigt. Bei höherer Temperatur nimmt die Dissociation zu und ist bei etwa 300° vollständig, indem die Dampfdichte hier nur noch 3.6 beträgt, während die Formel PCl_5 die Dichte 7.2 verlangt. Durch Beimischen von Phosphortrichlorid lässt sich die Dissociation jedoch verhindern: man erhält dann ein Gas, welches bei 160 – 170° fast nur aus Moleculen von Pentachlorid und Trichlorid besteht. Das Charak-

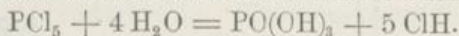
teristische einer jeden Dissociation ist, dass die durch das Erwärmen getrennten Bestandtheile sich bei der Abkühlung wieder vereinigen, indem die Erwärmung die einzige Ursache der Zerlegung ist und chemische Verwandtschaften bei derselben nicht fördernd mitwirken (vgl. S. 113): eine solche Wiedervereinigung findet stets auch nach der Verdampfung des PCl_5 statt, so dass man ohne das Hilfsmittel der Dampfdichtebestimmung glauben könnte, bei der Verflüchtigung nur mit einer einfachen Sublimation zu thun zu haben. Mit wenig Wasser vereinigt sich das Phosphorpentachlorid zu Phosphoroxychlorid:



und dieses geht mit 3 weiteren Wassermoleculen in Phosphorsäure über:



welche sich demnach mit ausreichendem Wasser auch direct bildet:



Wie auf Wasser, wirkt das Phosphorpentachlorid auf Körper mit Hydroxylgruppen (OH) oder Sauerstoffgehalt sehr häufig ein, indem es Chlor einführt oder Wasser entzieht, und ist hierdurch zu einem der wichtigsten Reagentien besonders der organischen Chemie geworden.

Phosphortribromid, PBr_3 .

Zu seiner Gewinnung löst man die berechneten Mengen Phosphor und Brom, jedes für sich in Schwefelkohlenstoff, mischt unter guter Kühlung, verjagt das Lösungsmittel und rectificirt. Man kann auch Brom vorsichtig aus einem Tropftrichter zu amorphem Phosphor zufließen lassen; nur die ersten Tropfen verursachen Feuererscheinung, während man später den Zufluss beschleunigen kann. Das Phosphortribromid bildet eine wasserhelle, bewegliche Flüssigkeit vom Siedepunkt 175° und dem specif. Gew. 2.925 bei 0° . Es raucht stark an der Luft und wird durch Wasser unter Erhitzung zersetzt.

Phosphorpentabromid, PBr_5 .

Es wird dargestellt, indem man zu dem abgekühlten Tribromid Brom zufügt und bildet einen krystallinischen, citronengelben Körper, der zu einer rothen Flüssigkeit schmilzt; raucht an der feuchten Luft sehr stark und zerfließt zu Phosphoroxybromid. Beim Erwärmen auf 100° gibt es Brom ab und flüssiges Tribromid bleibt zurück.

Phosphorchlorobromid, PCl_2Br_2 .

Phosphortrichlorid PCl_3 vereinigt sich mit Brom Br_2 wenn man das Gemisch der beiden Körper längere Zeit bei tiefer Temperatur zusammenstehen lässt, worauf sich dieselben zu einer gelbrothen Krystallmasse PCl_2Br_2 vereinigen, welche schon bei 35° unter Zersetzung in ihre Componenten schmilzt; es scheint sich mit noch mehr Brom zu unbeständigen höheren Chlorobromiden vereinigen zu können.

Phosphordijodid, P_2J_4 .

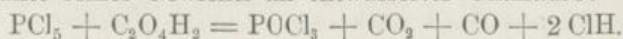
Diese dem flüssigen Phosphorwasserstoff P_2H_4 analog zusammengesetzte Verbindung wird dargestellt, indem man die berechneten Mengen gelben Phosphors und Jod in Schwefelkohlenstoff löst und mit einander mischt. Durch Verdunsten des Lösungsmittels oder Abkühlen desselben auf 0° erhält man das Phosphordijodid in hellorangerrothen langen Säulen; Schmp. ca. 110° . Durch Wasser wird das Jodid zu phosphoriger Säure, JH und Phosphor zersetzt.

Phosphortrijodid, PJ_3 .

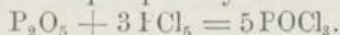
Das Trijodid wird ganz wie die vorige Verbindung erhalten und scheidet sich beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs und guter Abkühlung in rothen bei 55° schmelzenden Krystallen aus, welche nicht ohne Zersetzung destillirt werden können und auch mit Wasser sofort zerfallen.

Phosphoroxychlorid, POCl_3 .

Dieser 1847 von Wurtz entdeckte Körper bildet sich aus Phosphortrichlorid durch Sauerstoffaufnahme beim Erhitzen in Luft oder Sauerstoff und aus dem Phosphorpentachlorid (s. o.) bei Aufnahme von 1 Mol. Wasser. Zur Darstellung destillirt man Phosphorpentachlorid mit der Hälfte seines Gewichts an entwässerter Oxalsäure:



Oder man erhitzt Phosphorperoxyd mit Phosphorpentachlorid:



Das so oder mit Hilfe ähnlicher Zersetzungen gewonnene Phosphoroxychlorid ist eine leichtbewegliche wasserhelle Flüssigkeit, die beim starken Abkühlen zu einer bei -1.5° wieder schmelzenden Krystallmasse erstarrt und bei 107.5° unzersetzt siedet. Specifisches Gewicht bei $0^\circ = 1.712$. An der Luft raucht es stark und mit Wasser geht es unter lebhafter Reaction in Phosphorsäure über.

Wie das Phosphoroxychlorid als Chlorid der Phosphorsäure aufzufassen ist, hat man auch ein bei $210-215^\circ$ nicht unzersetzt siedendes Pyrophosphoryltrichlorid und ein dickflüssiges Metaphosphorylchlorid PO_2Cl erhalten. Das Phosphoroxybromid POBr_3 bildet eine grossblättrige Krystallmasse, Smp. 46° , Sdp. 195° . Phosphoroxybromochlorid POBrCl_2 schmilzt bei 11° und siedet bei 136° .

Phosphoroxyluorid, POFl_3 , durch Verpuffung von PFl_3 mit Sauerstoff; bei -50° flüssig; gibt mit Wasser sofort Phosphorsäure.

Phosphortricyanid $\text{P}(\text{CN})_3$ erhält man in farblosen Prismen aus Phosphortrichlorid und Cyansilber. Smp. 200° . In indifferentem Gas sublimirbar. Leicht oxydirbar. Gibt mit Wasser PO_3H_3 und 3CNH .

Stickstoffverbindungen des Phosphors.

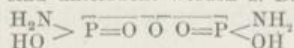
Phosphorstickstoffchlorid $\text{P}_3\text{N}_3(\text{Cl})_6$ bildet sich durch Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid (empirisch: $\text{PCl}_5 + \text{NH}_3 = \text{PNCl}_2 + 3\text{ClH}$) oder wenn man ein Gemisch von PCl_5 mit dem doppelten Gewichte Salmiak destillirt. Ausbeute gering. Durchsichtige, sechsseitige, rhombische Tafeln. Smp. 114° . Sdp. 250° . Raucht an der Luft.

Phospham $\text{P}_3\text{N}_3(\text{NH})_3$ wird bei erschöpfender Einwirkung von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid und Verflüchtigung des Salmiaks bei Luftabschluss aus zunächst-entstandenen Phosphorstickstoffchlorid erhalten. Weisses, lockeres, in Wasser unlösliches Pulver, welches noch nicht bei Rothglut schmilzt. Gibt mit Wasser und Alkalien bei höherer Temperatur Metaphosphorsäure und Ammoniak.

Bekannt sind auch Verbindungen, welche sich von der Phosphorsäure durch Ersatz der Hydroxyle (OH) durch Amid (NH_2) ableiten lassen z. B. Phosphaminsäure $\text{PO}(\text{OH})(\text{NH}_2)_2$. In diese Körperklasse gehört wahrscheinlich auch das Phosphorsäureimidoamid oder sogenannte Phosphamid, $\text{PO}(\text{NH}_2)(\text{NH})$, welches resultirt, wenn man

dem Einwirkungsproduct von Ammoniak auf Phosphorpentachlorid (s. o.) den Salmiak durch Wasser entzieht. Unlösliches weisses Pulver, gibt beim Kochen mit Wasser einfach saures Ammoniumphosphat.

Beim Erhitzen erhält man aus dem letztgenannten Amid unter Austritt von Ammoniak das Phosphorsäurenitril $(\text{PON})_n$ als weisses Pulver, welches bei Rothglut geschmolzen zu einer glasigen Masse erstarrt. — Auch Amide der Pyrophosphorsäure und anderer condensirter Phosphorsäuren sind untersucht worden z. B. Pyrophosphordiaminsäure:



Schwefelverbindungen des Phosphors.

Beim Zusammenschmelzen von Phosphor mit Schwefel unter Wasser in den Verhältnissen $\text{P}_4 : \text{S}$ und $\text{P}_4 : \text{S}_2$ erhält man ohne besondere Wärmeentwicklung helle ölige Flüssigkeiten, die man lange für chemische Verbindungen (P_4S „Halbschwefelphosphor“, P_4S_2 „Einfachschwefelphosphor“) gehalten hat, welche aber in Wirklichkeit nur Gemische der beiden Elemente sind, deren Erstarrungs- oder Schmelzpunkt, wie dieses bei Gemischen immer der Fall ist, noch unterhalb desjenigen des am tiefsten schmelzenden Elementes (hier des Phosphors Smp. 44.4°) liegt.

Chemische Verbindungen der beiden Elemente erhält man beim Erwärmen von Schwefel mit Phosphor auf etwas erhöhte Temperatur unter bedeutender Wärmeentwicklung, die sich bis zur Explosion steigern kann. Zweckmässig erwärmt man daher für die Darstellung dieser Substanzen rothen Phosphor mit grob gepulvertem Stängenschwefel, in den erforderlichen Verhältnissen gemengt, in einem Kolben mit langem Halse, den man in ein Sandbad eingebettet hat, nachdem um die Luft zu verdrängen, Kohlendioxyd eingeleitet und neuer Luftzutritt durch Aufsetzen eines gebogenen weiten in Quecksilber eintauchenden Glasrohrs oder eines nur locker schliessenden Korks möglichst verhindert worden ist.

Phosphortrisulfid, P_2S_3 . Bildet aus CS_2 krystallisirt gelbe rhombische Prismen, die bei 167° schmelzen und gegen 380° siedend. An der Luft kaum veränderlich. Kochendes Wasser zerlegt es langsam.

Phosphorpentasulfid, P_2S_5 . Durch Zusammenschmelzen von Schwefel und rothem Phosphor und Abdestilliren der tiefer siedenden Verunreinigungen wird dieser in seiner Zusammensetzung dem Phosphorsäureanhydrid entsprechende Körper erhalten. Hellgelbe, krystallinische, leicht zerreibliche Masse, die bei $274-276^\circ$ schmilzt und bei 518° ohne Zersetzung siedet. Durch Wasser wird das Pentasulfid zerlegt und riecht daher an feuchter Luft nach $\text{H}_2\text{S} : \text{P}_2\text{S}_5 + 8 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{PO}_4\text{H}_3 + 5 \text{H}_2\text{S}$. Es wird als Reagenz benutzt, um in organischen Verbindungen O durch S zu ersetzen. Mit Metallsulfiden scheint P_2S_5 Thiophosphate (Phosphate, deren O durch S ersetzt ist) zu bilden, wie z. B.: $\text{P}_2\text{S}_5 \cdot 2 \text{CuS}$; Wasser wirkt jedoch sofort zersetzend auf diese Perthiophosphate ein.

Ausserdem liegen Angaben vor über Sulfide P_4S_3 und P_3S_6 .

Thiophosphate, in welchen der Sauerstoff der Phosphorsäure theilweise durch Schwefel ersetzt ist, sind gleichfalls bekannt. Neutrales Natriummonothiophosphat, $\text{PSO}_3\text{Na}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$, wird durch Erwärmen von Phosphorsulfochlorid PSCl_3 mit Natronlauge in alkalisch reagirenden Blättchen erhalten; die in Freiheit gesetzte Monothiophosphorsäure zerfällt sofort ($\text{PSO}_3\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{PO}_4\text{H}_3 + \text{H}_2\text{S}$).

Natriumdithiophosphat, $\text{PS}_2\text{O}_2\text{Na}_3 + 12 \text{H}_2\text{O}$, aus P_2S_5 und Natronlauge. Sechseckige Prismen. Smp. 46° .

Phosphorsulfochlorid, PSCl_3 . Aus PCl_3 und S bei 130° im geschlossenen Rohr; am bequemsten bei 150° nach der Gleichung: $\text{P}_2\text{S}_5 + 3\text{PCl}_5 = 5\text{PSCl}_3$. Leicht bewegliches, farbloses, stark die Schleimhäute angreifendes Oel. Siedep. 125° . Specif. Gew. 1.168 bei 0° . Wird durch Wasser langsam zersetzt.

Phosphorsulfobromid, PSBr_3 . Man löst am besten gleiche Theile Schwefel und Phosphor für sich in CS_2 auf und lässt zu der Mischung 8 Theile Brom zufließen. Gelbe reguläre Octaeder, Schmp. 38° , die durch Wasser nur langsam zersetzt werden.

13. Arsen.

$\text{As} = 75.1$.

Das Arsen gehört zu den in der Natur sehr verbreiteten Elementen. Gediegen findet es sich als sogenannter Scherbenkobalt, gewöhnlich in feinkörnigen Massen mit nierenförmiger, durch Suboxyd geschwärzter Oberfläche, seltener in hexagonal rhomboedrischen Krystallen. Die natürlich vorkommenden Sulfide des Arsens, Realgar, AsS und Auripigment, As_2S_3 , waren schon im Alterthum bekannt und wurden von den Schriftstellern ohne besondere Unterscheidung als *ἀρσενικόν* bezeichnet. Häufiger noch trifft man Arsen in Verbindung mit Metallen, besonders als Arseneisen, FeAs_2 , Arsennickel, NiAs_2 , Speiskobalt, $(\text{Co}, \text{Ni}, \text{Fe})\text{As}_2$. Dabei können sich eigenthümlicherweise die sonst so verschiedenen Elemente Schwefel und Arsen in wechselnden Verhältnissen ohne Aenderung der Krystallform ersetzen, ganz so, wie dies etwa die untereinander sehr ähnlichen Metalle Co, Ni, und Fe im Speiskobalt (s. o.) thun, z. B. im Arsenkies, $\text{Fe}(\text{S}, \text{As})_2$, Kobaltglanz, $(\text{Co}, \text{Fe})(\text{S}, \text{As})_2$. Kleine Mengen von Arsen findet man in vielen Mineralien, namentlich auch in allen Schwefelkiesen, aus denen es in die Schwefelsäure und in die Präparate, für deren Darstellung letztere dient, übergeht. Arsen ist auch in den meisten Mineralquellen und im Meerwasser spurenweise aufgefunden worden.

Der weisse Arsenik, Arsentrionyd As_2O_3 , der als Mineral sowohl in regulären (Arsenikblüthe oder Arsenolith), wie monoclinen Krystallen (Claudetit) auftritt, wurde künstlich zuerst von Geber (8. Jahrhundert) durch Rosten von Schwefelarsen dargestellt. Die Reduction des Arseniks zu „metallischem Arsen“ lehrte zuerst Albertus Magnus (13. Jahrhundert). Auch Salze der Arsensäure AsO_4H_3 finden sich, obwohl seltener, in der Natur.

Das Arsen wurde früher aus Arsentrionyd durch Reduction mit Kohle gewonnen; jetzt stellt man es nur noch durch Erhitzen in thönernen Röhren aus Arsenkies dar, welcher in zurückbleibendes Schwefeleisen und übersublimirendes Arsen zerfällt. Zur Reinigung sublimirt man das Arsen nochmals, nachdem man etwas pulverisirte Kohle zugegeben hat. Man erhält es so in stahlgrauen, glänzenden, spitzen Rhomboëdern, die mit Antimon und Tellur gleiche Krystallform aufweisen (isomorph sind) und unter dem Namen Scherbenkobalt (s. o.) auch als Mineral auftreten. Sein spec. Gew. bei 14° ist 5.727. Es ist spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Arsen verflüchtigt sich unter gewöhnlichem Druck (sublimirt), ohne sich vorher zu verflüssigen; erhitzt man es aber etwa in

einem zugeschmolzenen Glasrohr, dann schmilzt es unter dem stärkeren Druck seiner eigenen Dämpfe bei ca. 450° . Verflüchtigt man Arsen in einer Glasröhre in einem raschen Wasserstoffstrom, so setzt es sich theilweise krystallinisch, theilweise amorph (oder mikrokrySTALLINISCH) als schwarze glasglänzende Masse oder graues Pulver wieder ab und hat dann das spec. Gew. 4.71; bei 360° geht das amorphe Arsen wieder in krystallisirtes über. Der Dampf des Arsens ist citronengelb und hat bei 560° bis 860° das spec. Gew. 10.6 bis 10.2, woraus folgt, dass das Arsenmolekül, wie dasjenige des Phosphors, aus 4 Atomen besteht: As_4 , wofür sich 10.4 berechnet; bei 1700° nähert sich die Dichte dem Werth für As_2 .

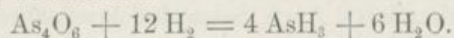
In seinem chemischen Verhalten schliesst sich das Arsen ganz an den Phosphor an, zeigt indessen schon in mehrfacher Hinsicht Annäherung an die Metalle. An der feuchten Luft überzieht sich das Arsen oberflächlich rasch mit einer schwarzen Oxydationsschichte, die man indessen leicht z. B. durch Erwärmen in einem Probirrohr verjagen kann. Beim Erhitzen an der Luft oxydirt es sich zu weissem Arsen trioxyd, und in Sauerstoffgas verbrennt es zu demselben mit glänzendem Licht. Mit Chlor verbindet es sich gleichfalls unter Feuererscheinung. Salpetersäure und Königswasser oxydiren es höchst energisch zu arseniger Säure und Arsensäure. Mit Metallen wie K, Na, Mg, Cu, Ni lässt sich das Arsen zu Arsenmetallen zusammenschmelzen.

Das Arsen und die meisten seiner Verbindungen sind sehr giftig; weshalb im Hinblick auf seine weite Verbreitung sein scharfer Nachweis für den Chemiker von grossem Interesse ist. Derselbe wird namentlich auch mit Hilfe des gasförmigen Arsenwasserstoffs ausgeführt.

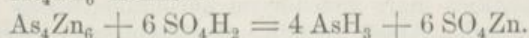
Arsenwasserstoffgas (Arsin), AsH_3 .

Dem gasförmigen Ammoniak NH_3 und dem Phosphin PH_3 entspricht in mehrfacher Hinsicht der Arsenwasserstoff AsH_3 .

Zuerst beobachtete Scheele 1775, dass ein Gemisch von Wasserstoff mit Arsenwasserstoff, wie man es bei der reducirenden Einwirkung von Zink auf Arsensäure erhält, beim Verbrennen Arsenik As_2O_3 absetzt; desgleichen wurde darauf die Bildung des arsenhaltigen Gases beim Zusammenbringen von Zink und verdünnter Schwefelsäure mit weissem Arsenik beobachtet:

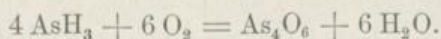


Soubeiran lehrte später die Reindarstellung dieses furchtbaren Gifts aus Arsenzink (aus den Elementen durch Zusammenschmelzen bei Luftabschluss) As_4Zn_6 kennen:



Der Arsenwasserstoff, AsH_3 , ist ein farbloses, selbst bei starker Verdünnung sehr widerlich riechendes Gas, dessen Einathmen Icterus (bösaRTIGE Gelbsucht) und Tod zur Folge hat. Durch sehr starke Abkühlung condensirt er sich zu einer Flüssigkeit, die bei -55° siedet; bei -120° erstarrt er krystallinisch und schmilzt wieder bei -113.5° . In Wasser löst sich etwa das fünffache Volum des Gases; in Lösung wird es durch den Sauerstoff der Luft zersetzt.

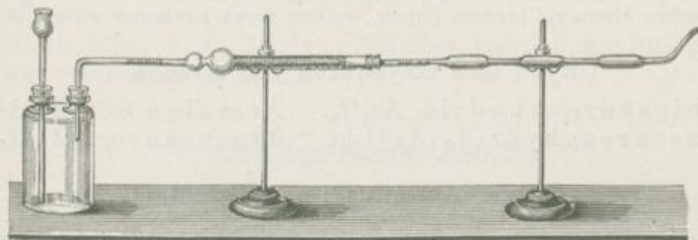
Entzündet, verbrennt der Arsenwasserstoff mit bläulicher Flamme zu Arsentrionoxyd:



Auf höhere Temperatur erhitzt, zerfällt er oberhalb 230° in die Elemente: $4 \text{AsH}_3 = \text{As}_4 + 6 \text{H}_2$.

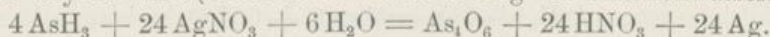
Der Nachweis des Arsenwasserstoffs und dadurch in vielen Fällen auch derjenige des Arsens, lässt sich mit grösster Empfindlichkeit mittelst des Marsh'schen Verfahrens geben. In einer Gasentwickelflasche (Fig. 105) übergiesst man reines gekörntes Zink mit etwas Wasser, setzt die auf Arsen zu prüfende Substanz zu, nachdem man sie vorher

Fig. 105.



nöthigenfalls (z. B. aus Arsensulfid) durch Eindampfen mit reiner Salpetersäure auf dem Wasserbad in Arsensäure übergeführt hat (organische Substanzen sind gleichfalls ganz zu zerstören). Sodann giesst man durch die Trichterröhre etwas verdünnte reine Schwefelsäure (1:3 Wasser) zu dem Zink, worauf die alsbald beginnende Wasserstoffentwicklung alle Luft aus dem Apparat verdrängt, während der nascirende Wasserstoff allmählich die Arsensäure oder arsenige Säure in Arsenwasserstoffgas überführt. Zum Trocknen leitet man das Gemisch der entweichenden Gase zunächst durch eine Röhre mit Chlorcalcium und lässt dasselbe hierauf in eine Röhre von schwer schmelzbarem Glase treten, welche in eine feine Spitze ausgezogen ist. Wird die letztere Röhre an einer Stelle durch die Flamme eines Gasbrenners zum Glühen erhitzt, so zersetzt sich der Arsenwasserstoff und das Arsen scheidet sich als braunschwarzer, stark glänzender Anflug vor der Flamme ab (Arsenspiegel). Entzündet man das dem Apparat entströmende Gas, dann verbrennt der Wasserstoff zu Wasser und der Arsenwasserstoff mit graublauer Flamme zu Arsentrionoxyd und Wasser; beschränkt man jedoch den Zutritt des Luftsauerstoffs zur Flamme, indem man eine kalte Porzellanschale schräg geneigt in letztere hineinhält, so verbrennt in Folge seiner grösseren Verwandtschaft zum Sauerstoff nur der Wasserstoff, der Arsenwasserstoff wird durch die Hitze dissociirt und das Arsen scheidet sich auf der kalten Porzellanfläche ab (Arsenflecken). In Natriumhypochlorit lösen sich diese braunschwarzen Flecken in Folge von Oxydation auf (Unterscheidung von den ähnlichen Antimonflecken). Zum Nachweis kann man den Arsenwasserstoff auch in eine mässig concentrirte Lösung von Silbernitrat leiten, wodurch er unter Aus-

scheidung von metallischem Silber vollständig zu gelöster arseniger Säure oxydirt wird (Unterschied und Trennung von Antimonwasserstoff).



Die basischen Eigenschaften des Arsins AsH_3 treten noch mehr zurück, wie bei der entsprechenden Phosphorverbindung, so dass man z. B. Salze der Halogenwasserstoffsäuren mit dem Arsin nicht mehr kennt.

Fester Arsenwasserstoff, As_4H_2 .

Ein dem flüssigen P_2H_4 entsprechender As_2H_4 ist nicht bekannt, wohl aber Derivate desselben, die sog. Kakodylverbindungen, z. B. $\text{As}_2(\text{CH}_3)_4$. Dagegen hat man als Analogon des festen P_4H_2 einen festen Arsenwasserstoff As_4H_2 . Derselbe entsteht aus Arsenmetallen, besonders Arsenkalium oder -natrium mit Wasser neben dem gasförmigen AsH_3 , und aus diesem letzteren durch manche oxydirende Substanzen und auch durch den elektrischen Strom als braunes Pulver, welches durch Erwärmen zerlegt wird.

Oxyde und Oxysäuren des Arsens.

Arsenigsäureanhydrid, As_4O_6 . Arsenige Säure, AsO_3H_3 .
Arsensäureanhydrid, $(\text{As}_4\text{O}_5)_n$. Arsensäure, AsO_4H_3 .

Arsentrioxyd, Arsenigsäureanhydrid, As_4O_6 .

Diesen Körper, das Verbrennungsproduct des Arsens an der Luft oder in Sauerstoff, dessen Moleculargrösse, vermittelt der Dampfdichte, bei ca. 500° zu As_4O_6 bestimmt wurde (Mitscherlich), kennt man schon seit langer Zeit als „weissen Arsenik“. Er wurde auch als „Hüttenrauch“ bezeichnet, weil er beim Rösten von Arsenmetallen als weisser Rauch entweicht, der sich zu einem weissen Pulver verdichtet.

Auf diesem letzteren Wege wird das Arsenigsäureanhydrid im Grossen gewonnen, indem man die Arsenerze (Arsenkies u. s. w.) in Flammöfen röstet und das Product in langen gemauerten Canälen oder Kammern sich absetzen lässt. Der so erhaltene pulverförmige weisse Arsenik („Giftmehl“) wird häufig nochmals in cylindrischen gusseisernen Kesseln sublimirt, wobei man es durch rasche Abkühlung regulär krystallinisch (s. u.), durch langsame Abkühlung aber als durchsichtiges amorphes „Arsenglas“ erhält, welches das spec. Gew. 3.74 hat, und beim Erhitzen schmilzt, bevor es sich verflüchtigt.

Durch längeres Aufbewahren wird dieses Arsenglas undurchsichtig und porzellanartig, indem es in die krystallinische Modification übergeht; die Umwandlung schreitet von der Aussenfläche allmählich nach dem Innern fort, wovon man sich durch Zerschlagen eines Stücks leicht überzeugen kann. Nach dem Auflösen in heissem Wasser, von dem es freilich nur wenig aufgenommen wird, oder besser in heisser Salzsäure scheidet das Arsenigsäureanhydrid sich, ohne in ein Hydrat AsO_3H_3 überzugehen, in farblosen durchsichtigen regulären Oktaedern wieder aus. Interessant ist die im Dunkeln wahrnehmbare starke Lichtentwicklung beim Auskrystallisiren des in Salzsäure gelösten amorphen Arsenglases, die vermuthlich vom Uebergang der amorphen in die krystallisirte Modification herrührt. Die regulär oktaedrische Form ist auch diejenige des natürlich vorkommenden Arsenoliths (Arsenikblüthe).

Das spec. Gew. dieser Krystalle ist 3.69. Zu seiner Lösung braucht das krystallinische Arsenigsäureanhydrid 80 Theile kalten Wassers, während das amorphe sich schon in 25 Theilen löst; Alkohol löst es noch weit weniger. Das krystallisirte Arsenigsäureanhydrid verflüchtigt sich ohne zu schmelzen.

Das Arsenigsäureanhydrid findet sich krystallisirt auch in monoklinen Prismen, welche Wöhler zuerst in einem Röstofen für Kobalterze beobachtete. Als Mineral wurde diese Form (Claudetit) in Portugal entdeckt. Man erhält sie durch Auflösen von viel amorphem As_4O_6 in kochender Kalilauge, beim Erkalten.

Schmilzt man Arsenigsäureanhydrid in eine Glasröhre ein und taucht dieselbe in Sand, den man auf 400° erhitzt, so findet man nach dem Erkalten unten Arsenglas, in der Mitte monocline und oben oktaedrische Krystalle.

Kohle führt As_4O_6 leicht in As_4 über, Oxydationsmittel in AsO_4H_3 , Chlorwasserstoffsäure in AsCl_3 .

Arsenige Säure, AsO_3H_3 .

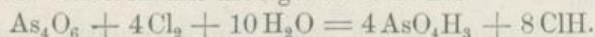
Aus der sauer reagirenden wässrigen Lösung des Arsenigsäureanhydrids lässt sich arsenige Säure AsO_3H_3 , als Hydrat nicht isoliren, sondern nur das Anhydrid. Dagegen kennt man sehr gut charakterisirte arsenigsaure Salze oder Arsenite von der Formel AsO_3M , so das gelbe in Wasser unlösliche Silbersalz AsO_3Ag ; ausserdem gibt es „Metallsalze“, welche einer Hydratform AsO_3H entsprechen, wie AsO_3K , und andere Salze von noch complicirterer Form. Wie die freie arsenige Säure gehen auch die Arsenite, speciell die wasserlöslichen der Alkalien, unter Sauerstoffaufnahme leicht in Arseniate über und werden daher als Reductionsmittel benutzt. Arsenigsäureanhydrid und Arsenite sind sehr giftig; schon wenige Milligramme bewirken Vergiftungssymptome und 0.1 g wirkt meistens tödtlich; als Gegengift benutzt man frisch gefälltes Eisenoxydhydrat (zu 6 Theilen einer Lösung von normalem Ferrisulfat setzt man 12 Theile Wasser und hierauf eine Mischung von 0.7 Theilen schwach gebrannter Magnesia mit 12 Wasser), welches den Arsenik in unlösliche und unschädliche Form umwandelt; merkwürdigerweise kann der Organismus sich durch Gewöhnung gegen die Wirkung des Gifts bis zu einem gewissen Grade abstumpfen. Tapeten sind mitunter in Folge grüner arsenhaltiger Farben giftig und schaden hauptsächlich durch ihren Staub.

Arsensäureanhydrid, $(\text{As}_2\text{O}_5)_n$.

Arsensäure (s. u.) gibt bei starkem Erhitzen alles Wasser ab und es bleibt das Anhydrid von der empirischen Formel As_2O_5 zurück. Dasselbe bildet eine weisse Masse (spec. Gew. 3.734), die in Wasser schwer, aber schliesslich sehr reichlich löslich ist, und an feuchter Luft nach einiger Zeit unter Rückbildung von Arsensäure zerfliesst. $2 \text{As}_2\text{O}_5$ zerfällt bei hoher Temperatur in As_4O_6 und 2O_2 .

Arsensäure, AsO_3H_3 .

Scheele erhielt 1775 die Arsensäure durch Einleiten von Chlor in ein Gemenge von Wasser mit weissem Arsenik As_4O_6 , ferner durch Behandeln des letzteren mit Königswasser z. B.:



In grösserem Maassstabe wird Arsensäure durch Erwärmen von Arsenik mit starker Salpetersäure dargestellt. Sie bildet durchsichtige, krystallwasserhaltige rhombische Prismen oder Tafeln $2\text{AsO}_3\text{H}_3 + \text{H}_2\text{O}$, die an feuchter Luft zerfliessen.

Die Arsensäure schmeckt sauer und metallisch; als Gift wirkt sie etwas weniger heftig wie die arsenige Säure, in concentrirter Lösung auf die Haut gebracht, zieht sie Blasen. Sie findet Verwendung in der Farbenindustrie (ältere Fuchsindarstellung). Die arsensauren Salze oder Arseniate sind isomorph mit den analog zusammengesetzten Phosphaten. Wie letztere geben auch die löslichen Arseniate der Alkalien mit Ammoniak, Salmiak und Magnesiumsulfat (Magnesiainmixtur) einen krystallinischen Niederschlag $\text{AsO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$ und mit einer Lösung von Ammoniummolybdat eine gelbe Fällung; dagegen ist das Silberarseniat, AsO_4Ag_3 , dunkelrothbraun. Den sichersten Unterschied für Phosphor und Arsen bietet aber die Fällbarkeit des letzteren durch Schwefelwasserstoff (s. u. Arsensulfide). Um Arsensäure und Arseniate auf trockenem Wege zu Arsen zu reduciren, erhitzt man sie mit Soda und Cyankalium (wobei das Cyanid, CNK, in Cyanat, CNOK, übergeht).

Bei 100° entweicht das Krystallwasser der Arsensäure und es bleibt Orthoarsensäure, $\text{AsO}(\text{OH})_2$, als krystallinisches Pulver zurück; dieses gibt bei $140\text{--}180^\circ$ unter Wasserabspaltung ein inneres Anhydrid, Pyroarsensäure, $\text{As}_2\text{O}_7\text{H}_4 = \text{AsO}(\text{OH})_2 \cdot \text{O} \cdot \text{AsO}(\text{OH})_2$, harte glänzende Krystalle, die bei 200° unter plötzlicher Entwicklung von Wasserdampf erweichen und alsdann zu einer farblosen, perlmutterglänzenden Masse von Metaarsensäure, AsO_3H , erstarren; in diesen Beziehungen verhält sich mithin die Arsensäure der Phosphorsäure vollkommen ähnlich. Ein Unterschied von der letzteren, deren anhydrische Formen auch in wässriger Lösung existiren können, ist jedoch der, dass die Hydratformen der Arsensäure sich in Wasser unter Erhitzung zu gewöhnlicher (Ortho-) Arsensäure lösen.

Als dreibasische Säure bildet die Arsensäure drei Reihen von Salzen; von den normalen sind nur diejenigen der Alkalien in Wasser löslich. Bei vorsichtigem Erhitzen geht das einfach saure Natriumarseniat, $\text{AsO}_4\text{Na}_2\text{H}$, in Natriumpyrarseniat, $\text{As}_2\text{O}_7\text{Na}_4$, über, und das zweifach saure Natriumarseniat AsO_4NaH_2 liefert Natriummetarseniat, AsO_3Na ; wie die Hydrate existiren diese Salze nur im festen Zustande und gehen mit Wasser sofort wieder in die betreffenden Orthoarseniate über.

Halogenverbindungen des Arsens.

Arsentrifluorid, AsF_3 . Aus CaF_2 , SO_4H_2 und As_4O_6 . Farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, von sehr giftigen Eigenschaften. Erstarrt bei -8.5° zu einer Krystallmasse. Sdp. 63° . Specif. Gew. 2.73.

Arsenpentafluorid, AsF_5 . Nur in Form von Doppelverbindungen bekannt, die sich beim Auflösen von Kaliumarseniat in Fluorwasserstoff bilden, z. B. $\text{AsF}_5 + 2\text{FK} + \text{H}_2\text{O}$.

Arsenrichlorid, AsCl_3 . Arsen verbindet sich selbst bei einem Chlorüberschuss nur mit 3 Cl zu AsCl_3 , welches so dargestellt und durch Rectificiren über Arsen gereinigt wird. Der mehr metallische Charakter des Arsens gegenüber dem Phosphor zeigt sich jedoch auch darin, dass man Arsenrichlorid schon beim Kochen von Arsenigsäureanhydrid mit starker wässriger Salzsäure erhält ($\text{As}_2\text{O}_3 + 12 \text{ClH} = 4 \text{AsCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$); am bequemsten gewinnt man es, indem man zu einer Mischung von 4 Theilen weissem Arsenik mit 10 Theilen Schwefelsäure, in einer tubulirten, mit gut gekühlter Vorlage verbundenen Retorte, nach und nach durch vorherige Schmelzung entwässertes Chlornatrium zufügt. Arsenrichlorid bildet eine farblose, ölige, an feuchter Luft rauchende, sehr giftige Flüssigkeit. Von überschüssigem Chlor frei, erstarrt es bereits bei -18° zu weissen glänzenden Nadeln; es siedet bei 134° . Spec. Gew. 2.205 bei 0° . — Mit wenig Wasser geht es in Arsenhydroxychlorid $\text{As}(\text{OH})_2\text{Cl}$ (kleine Krystallnadeln) über, durch mehr Wasser wird es in Salzsäure und schwer lösliche Arsenigsäureanhydrid zerlegt, welches letzteres sich theilweise als krystallinisches Pulver am Boden absetzt:



trotzdem verflüchtigt sich Arsenrichlorid als solches beim Kochen mit einer selbst sehr verdünnten Salzsäure.

Arsentribromid, AsBr_3 . Direct aus den Componenten. Farblose, zerfliessliche und durch Wasser zersetzliche Krystalle. Smp. ca. 20° ; Sdp. 220° ; specif. Gew. 3.66.

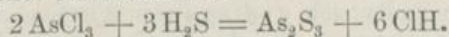
Arsendijodid, As_2J_4 . Entsteht am leichtesten beim 8stündigen Erhitzen von 1 Theil Arsen mit 2 Theilen Jod auf 230° . Dunkelrothe krystallinische Masse. Beim Erhitzen gibt $3 \text{AsJ}_3 = \text{As} + 2 \text{AsJ}_3$.

Arsentriiodid, AsJ_3 . Aus berechneten Mengen der Bestandtheile in CS_2 -Lösung. Rothe, glänzende hexagonale Tafeln. Sublimirbar.

Schwefelverbindungen des Arsens.

Arsendisulfid, As_2S_2 . Kommt natürlich unter der Benennung Realgar in rubinrothen, monoclinen Prismen von spec. Gew. 3.6 vor. Künstlich erhält man es durch Zusammenschmelzen von Arsen und Schwefel in Röhrenöfen als „Arsenrubin“ oder „Rothglas“ (ältere Malerfarbe; es wird mit 12 Theilen NO_3K und 3.5 Theilen Schwefel zum indischen Weissfeuer benutzt).

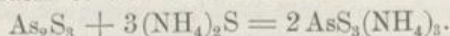
Arsentrisulfid, As_2S_3 . Das in kurzen rhombischen Säulen auftretende gelbe Auripigment, vom spec. Gew. 3.5 ist ein mineralisches Vorkommen des Arsentrisulfids. Man kann dieses auf trockenem Wege wie in wässriger Lösung darstellen. Aus den mit etwas Salzsäure angesäuerten Lösungen des Arsenigsäureanhydrids fällt beim Einleiten von Schwefelwasserstoff citronengelbes, in Wasser und Salzsäure unlösliches amorphes Arsentrisulfid:



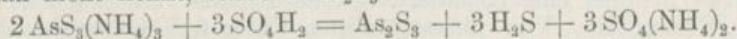
Man erhält das Trisulfid aus den Lösungen der Arsensäure erst, nachdem man durch schweflige Säure die Reduction derselben zu arseniger Säure bewirkt hat. H_2S reducirt in der Kälte nur äusserst langsam, etwas besser bei $60-70^\circ$, ohne Ueberschuss und bei möglicher Abwesenheit von Salzsäure angewendet. Jedoch gelingt es nicht,

die Arsensäure vollständig zu reduciren, so dass der aus Arsensäure mit H_2S erhaltene Niederschlag ein Gemisch von As_2S_3 , S_2 und As_2S_5 ist. Unter Umständen erhält man so wohl reines As_2S_3 (s. d.), dagegen niemals von diesem freies As_2S_5 . — Das Arsentrisulfid schmilzt zu einer rothgelben Flüssigkeit, die bei etwa 700° sich unzersetzt verflüchtigt.

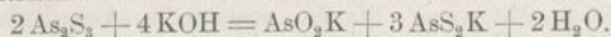
Gegenüber Schwefelalkalien verhält sich das Arsentrisulfid wie ein Säureanhydrid, indem es sich zu Sulfarseniten auflöst:



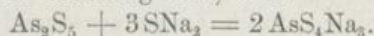
Auf Säurezusatz fällt aus solchen Lösungen nicht sulfarsenige Säure, die man nicht kennt, sondern As_2S_3 :



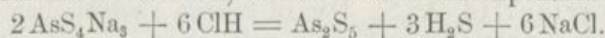
Arsentrisulfid löst sich in Alkalien zu Arsenit neben Sulfarsenit:



Arsenpentasulfid, As_2S_5 . Sättigt man eine mit Salzsäure stark angesäuerte Lösung von Arsensäure oder arsensaurem Alkali in luftfreiem Wasser mit Schwefelwasserstoff und erwärmt bei Luftabschluss (in verstopfter Flasche) 1 Stunde im Wasserbad, so erhält man Arsenpentasulfid. Zunächst gibt der Schwefelwasserstoff mit Arsensäure Sulfoxyarsensäure: $\text{AsO}_4\text{H}_3 + \text{H}_2\text{S} = \text{AsO}_3\text{SH}_3 + \text{H}_2\text{O}$, welche in's Pentasulfid übergeht, wenn die Lösung mit H_2S gesättigt gehalten wird: $2\text{AsO}_3\text{SH}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{As}_2\text{S}_5 + 6\text{H}_2\text{O}$. Findet dagegen ein Theil der Sulfoxyarsensäure Gelegenheit, sich zu zerlegen: $2\text{AsO}_3\text{SH}_3 = \text{As}_2\text{O}_3 + \text{S}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, dann ist dem Niederschlag Schwefel und As_2S_3 beigemengt (s. o). Durch Zusammenschmelzen seiner Bestandtheile gewinnt man auch As_2S_5 . Es ist hellgelb, leicht schmelzbar und sublimirt bei Luftabschluss ohne Zersetzung. In Alkalien und Schwefelalkalien ist Arsenpentasulfid leicht löslich; mit den letzteren ebenso beim Sättigen von Alkaliarseniat mit Schwefelwasserstoff bilden sich Thioarseniate, von welchen besonders diejenigen mit Alkalimetallen gut krystallisirbar und beständig sind, z. B.



Thioarseniate entstehen auch aus As_2S_3 und Polysulfiden, wie z. B. Mehrfachschwefelammonium. Setzt man zu der verdünnten Lösung von Natriumthioarseniat Salzsäure, so fällt wieder Arsenpentasulfid aus:



14. Antimon.

Sb = 119.9.

In der Natur findet sich gediegenes Antimon (lat. Stibium) nur an vereinzelten Orten in rhomboedrischen Krystallen; sein Hauptvorkommen ist das Grauspiessglanzerz (auch Antimonglanz oder Stibnit) = Schwefelantimon, Sb_2S_3 , welches bereits im Alterthum bekannt war und schon damals das Ausgangsmaterial für reines Antimon wie für die Darstellung und Untersuchung der Antimonverbindungen gebildet hat. Ausserdem aber finden sich schwefelhaltige Anti-

monerze in grosser Zahl und von sehr mannigfaltiger Zusammensetzung. Antimonoxyd, (Sb_2O_3) trifft man als rhombische Antimonblüthe und als regulär oktaedrischen Senarmonit.

Das Antimon weist zwar noch eine vollständige Analogie mit Phosphor und Arsen auf, doch tritt der metallische Charakter deutlicher wie beim Arsen zu Tage, so dass beispielsweise das Antimonoxyd, Sb_2O_3 , mehr das chemische Verhalten eines basischen, als eines sauren Oxyds zeigt. Sieht man von der Sprödigkeit des Antimons ab, welche es zu pulverisiren gestattet, so hat dasselbe in seinen auffälligsten physikalischen Eigenschaften eine durchaus metallische Beschaffenheit.

Zur Gewinnung des Antimons aus Grauspiessglanz wird das leichtflüssige Schwefelantimon, wenn nöthig zunächst durch Ausschmelzen in durchlöchernten Thontöpfen von beigemengter Gangart getrennt und hierauf entschwefelt durch Erhitzen mit metallischem Eisen (dem man zur späteren leichteren Trennung des Schwefeleisens von dem gebildeten „Antimonkönig“ oder „Regulus“ Natriumsulfat und Kohle beifügt): $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{Fe} = \text{Sb}_4 + 6 \text{FeS}$. Man kann auch das Antimonerz im Flammofen bei dunkler Rothglut rösten, wobei fast aller Schwefel entweicht: $2 \text{Sb}_2\text{S}_3 + 9 \text{O}_2 = 2 \text{Sb}_2\text{O}_3 + 5 \text{SO}_2$, und hierauf die gebildeten Antimonoxyde durch Kohle reduciren. Um das rohe Antimon von fremden Metallen wie Eisen, Kupfer, Blei zu befreien, schmilzt man es mit wenig Schwefelantimon, so dass die Beimengungen geschwefelt werden und in die aufschwimmende Schlacke gehen. Ein Kennzeichen für die Reinheit des Antimons ist dessen strahlig-krystallinische Oberfläche, deren Auftreten durch einen Bleigehalt verhindert wird. Reines, vollkommen arsenfreies Antimon erhält man durch Reduction von Natriummetantimoniat SbO_3Na .

Das Antimon ist weiss und silberglänzend; es krystallisirt in stumpfen, würfelförmlichen Rhomboedern (mit Winkeln von $87^\circ 35'$), und besitzt, wenn es langsam aus dem geschmolzenen Zustande in den festen überging, ein grosskrystallinisches Gefüge. Es ist sehr spröde und lässt sich leicht pulverisiren. Sein specif. Gewicht ist 6.7—6.8. Bei 430° schmilzt es und destillirt in einer Wasserstoffatmosphäre (oberhalb 1300°). Reines Antimon ändert sich an der Luft kaum; bei starkem Erhitzen wird es jedoch oxydirt und verbrennt mit blauweisser Flamme zu Antimonoxyd. Erst in der Glühhitze zerlegt es den Wasserdampf unter Entwicklung von Wasserstoff. Wie Phosphor und Arsen verbindet es sich direct mit Chlor, in feingepulvertem Zustande unter Feuererscheinung. In Königswasser löst es sich unter Bildung von Chlorid, während Salpetersäure je nach der Concentration und Temperatur in Antimonoxyd oder Antimonsäure überführt. Wegen seiner Härte findet es Verwendung zu Legirungen (mit Zinn als Britanniametall, mit Blei als Letternmetall).

Antimonwasserstoffgas (Stibin), SbH_3 .

Dieses Gas ist bisher nicht rein, sondern nur gemischt mit einer überwiegenden Menge Wasserstoff erhalten worden. Es bildet sich bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf eine lösliche Antimonver-

bindung und zeigt nicht nur hierin, sondern auch in seinen Reactionen ein demjenigen des Arsenwasserstoffs ganz ähnliches Verhalten. Ein an Stibin verhältnissmässig reiches Gas erhält man durch Zutropfenlassen einer concentrirten salzsauren Antimonlösung zu granulirtem Zink; das leicht zersetzliche Stibin, dessen Dissociation $(4 \text{ SbH}_3 = \text{Sb}_4 + 6 \text{ H}_2)$ bereits bei 150° beginnt, zerfällt hierbei theilweise jedoch schon gleich nach der Bildung und überzieht die inneren Wandungen der Entwicklungsflasche mit einem schwarzen glänzenden Ueberzug von Antimon, während das entweichende Gas nicht über 4 Proc. SbH_3 enthält. Der Antimonwasserstoff ist ein farb- und geruchloses Gas und verbrennt, wenn man sein Gemenge mit Wasserstoff entzündet, mit weissgrüner Flamme zu Wasser und einem weissen Rauch von Antimonoxysäure. Im Marsh'schen Apparat erhält man, bei wesentlich tieferen Temperaturen wie für Arsen, einen schwarzen Antimonspiegel und schwarze Antimonflecken, welche in Natriumhypochlorit unlöslich sind, wodurch sie sich von den leicht löslichen, weit flüchtigeren und mehr braunen Arsenflecken unterscheiden. Beim Einleiten in eine Silberlösung scheidet der Antimonwasserstoff Antimonsilber SbAg_3 ab, wogegen Arsenwasserstoff unter Abscheidung von Silber ganz als arsenige Säure AsO_3H_3 in Lösung geht. Wasser löst bei Zimmertemperatur etwa sein vierfaches Volum des nur mässig giftigen Gases auf.

Oxyde und Oxysäuren des Antimons.

Die sämtlichen Oxyde des Antimons sind säurebildend, jedoch besitzt das niedrigste derselben, das Antimontrioxyd Sb_2O_3 , diesen Charakter in nur geringem Grade und daneben bereits deutlich ausgeprägte basische Eigenschaften, wodurch die Uebergangsstellung zu Tage tritt, welche das Antimon zwischen Metallen und Metalloiden einnimmt, wie dies schon in schwächerem Maasse für das Arsen, in noch höherem aber für das Wismuth (s. u.) der Fall ist.

Antimonoxysäure, Sb_4O_6 ,	Metantimonige Säure oder
	Antimonyloxydhydrat $\text{SbO} \cdot \text{OH}$.
Antimontetroxyd, Sb_4O_8 ,	
Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5 .	Antimonsäure, SbO_4H_3 .

Antimonoxysäure, Sb_2O_3 oder Sb_4O_6 .

Das Antimonoxysäure findet sich in zwei verschiedenen Krystallformen, als regulär oktaedrischer Senarmontit (sp. G. = 5.3) und als rhombische Antimonblüthe (sp. Gew. = 5.57), in der Natur. Wie für das Arsenigsäureanhydrid die Formel As_2O_3 , hat man aus der Dampfdichte eine ganz analoge Schreibweise Sb_2O_3 auch für das Antimonoxysäure feststellen können; und wie das Arsen die Molecularformel As_4 hat, wird dem Antimon bei tiefen und mittleren Wärmegraden diejenige Sb_4 zukommen. Der Nachweis für diese letztere Annahme liess sich jedoch beim Antimon wegen dessen Schwerflüchtigkeit nicht mit Hilfe der Dampfdichte führen: da bei den zur Verflüchtigung des Antimons erforderlichen sehr hohen Temperaturen (über 1300°) bereits weiterge-

hende Dissociation solcher für gewöhnlich wahrscheinlich vorhandenen Molecüle erfolgt. Bei diesen hohen Temperaturgraden tritt übrigens auch für das bei 1000° noch beständige Arsenmolecül As_2 und ebenso für den Phosphor P_4 bereits weiterer Zerfall ein.

Beim Verbrennen von Antimon an der Luft, durch Glühen in einem grossen, behufs besseren Luftzutritts schief gelegten Tiegel, verdichtet sich das gebildete Oxyd an den kälteren Tiegelstellen zu weissen, rhombischen Krystallnadeln, während beim Sublimiren des Antimonoxyds in dunkler Rothglut sich Oktaeder bilden. Unreines Oxyd bildet sich beim Oxydiren von Antimon mit verdünnter, nicht überschüssiger Salpetersäure. Es wird beim Erhitzen gelb, schmilzt und verflüchtigt sich bei noch höherer Temperatur. Aus seinen Salzen, wie $SbCl_3$, erhält man es durch Erhitzen mit Wasser auf 150°, oder durch Einwirkung von verdünnter siedender Sodalösung: $4SbCl_3 + 6CO_3Na_2 = Sb_4O_6 + 12NaCl + 6CO_2$.

Setzt man zu einer Lösung von Antimonchlorid, $SbCl_3$, in der Kälte Sodalösung, so bekommt man einen weissen, amorphen Niederschlag von wasserhaltigem Antimonoxydhydrat, $SbO.OH$ (welches beim Aufkochen der Lösung wie vorstehend Oxyd gibt); dieses Hydroxyd ist eine nur sehr schwache Säure, die metantimonige Säure, von deren Salzen nur dasjenige des Natrons, $SbO_2Na + 3H_2O$, Natriummetantimonit, in glänzenden, in Wasser schwer löslichen rhombischen Oktaedern krystallisirt erhalten worden ist.

Mit Säuren bildet das Antimonoxyd Salze, die man entweder von dem Antimonylhydroxyd $SbO.OH$ oder von dem normalen Hydrat $Sb(OH)_3$ ableiten kann. Von dem normalen Hydrat deriviren die Halogenverbindungen, wie Antimontrichlorid, $SbCl_3$ (s. d.); ferner Salze von Oxyssäuren, wie z. B. $Sb(NO_3)_3$ oder: $Sb_2(SO_4)_3$ Antimontrisulfat, das sich beim Abdampfen der Lösung von Antimonoxyd in mässig concentrirter Schwefelsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln ausscheidet; an trockener Luft nicht veränderlich, wird es durch Wasser zersetzt und gibt beim Glühen $3SO_3$ ab.

Antimonsäureanhydrid, Sb_2O_5 .

Dieses Anhydrid wird durch Oxydation des Antimons mit rauchender Salpetersäure und vorsichtiges Verjagen der letzteren erhalten. Hellgelbes Pulver vom spec. Gewichte 5.6, fast unlöslich in Wasser, röthet aber Lakmuspapier. In concentrirter Salzsäure nur langsam auflöslich; verflüchtigt sich beim Erhitzen mit Salmiak; geht beim Glühen in Tetroxyd über.

Antimonsäure, SbO_4H_3 .

Das Kalisalz SbO_3K (metantimonsaures Kali) bildet sich beim Schmelzen von 1 Theil Antimon und 4 Theilen salpetersaurem Kali als ein in Wasser fast unlösliches, weisses Pulver; beim Kochen mit Wasser wird es jedoch allmählich aufgenommen, indem sich Wasser H_2O hinzuaddirt. Aus dieser Lösung von SbO_4KH_2 wird durch Salpetersäure die Antimonsäure SbO_4H_3 abgeschieden. Nach neueren Angaben kommt

der über Schwefelsäure getrockneten Antimonsäure stets die Formel SbO_4H_3 zu. Beim Erhitzen auf 180° geht dieselbe in SbO_3H , bei 280° in Antimonsäureanhydrid und beim Glühen in Tetroxyd über. — Aus obigem Kalisalz erhält man durch Schmelzen mit KOH, Auflösen der Schmelze und Eindunsten des Salzes $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_4$; in Wasser löst sich dasselbe unter Abspaltung von 2KOH zu $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{K}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; aus dessen Lösung fällt mit Natronsalzen ein in kaltem Wasser fast ganz unlösliches körnig krystallinisches Natronsalz, saures Pyroantimoniat $\text{Sb}_2\text{O}_7\text{Na}_2\text{H}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Reaction auf Natron). Die meisten antimonsauren Salze, mit Ausnahme besonders der obigen Kaliumsalze und einer in der Kälte bereiteten frischen Lösung des Kaliumpyrantimoniats (welche allmählich in SbO_4KH_2 übergeht) lassen sich am einfachsten als Salze der Orthoantimonsäure SbO_4H_3 betrachten, in welcher nur ein Wasserstoffatom leicht durch Metalle ersetzbar ist.

Sogenanntes Antimontetroxyd, Sb_4O_6 .

Dieser Körper bildet sich sowohl beim Glühen der Antimonsäure wie des Antimonsäureanhydrids unter Sauerstoffaustritt und umgekehrt aus dem Antimonoxyd beim Glühen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme. Am leichtesten erhält man ihn durch Oxydiren von Antimon oder Schwefelantimon mit rauchender Salpetersäure und starkes Glühen des Abdampfrückstandes. Das Antimontetroxyd wird gewöhnlich Sb_2O_4 formulirt; da es sich aber in vielen Stücken wie eine Verbindung der beiden anderen Oxyde verhält, weshalb es auch antimonsaures Antimonoxyd genannt wird, ist diese Molecularformel jedenfalls zu klein und schreibt man es bis auf Weiteres richtiger mindestens $\text{Sb}_4\text{O}_8 = \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$. Antimontetroxyd färbt sich beim Erhitzen vorübergehend gelb und geht erst oberhalb 1000° in Sb_4O_6 und O_2 über; es löst sich in Säuren nur schwierig auf. Beim Auflösen in jodkaliumhaltiger Salzsäure scheidet es Jod ab, das durch CS_2 aufgenommen wird, durch welche Reaction es sich von dem Antimonoxyd unterscheidet, während das Antimonsäureanhydrid sich ebenso verhält. Schmilzt man mit Kalihydrat und laugt die Schmelze nach dem Erkalten mit kaltem Wasser aus, so erhält man sogenanntes Kaliumhypoantimoniat, $\text{Sb}_4\text{O}_{10}\text{K}_4$, das nur in heissem Wasser löslich ist.

Halogenverbindungen des Antimons.

Antimontrifluorid, SbF_3 . Beim Einengen einer Lösung von Antimonoxyd in überschüssiger Fluorwasserstoffsäure, in rhombischen Krystallen. Zerfliesslich; wird durch Eindampfen mit Wasser zersetzt. Gibt mit Alkalifluoriden Doppelsalze.

Antimonpentafluorid, SbF_5 . Aus Antimonsäure und conc. FII als gummiartige Masse. Wird durch Erhitzen zersetzt.

Antimontrichlorid, SbCl_3 . Durch Erhitzen von Antimon in einer Retorte im langsamen Chlorstrom und Rectificiren des Destillats über gepulvertem Antimon. Noch bequemer durch Destilliren einer Lösung von Schwefelantimon in conc. Salzsäure. Farblose, blättrige Krystallmasse von butterartiger Consistenz und daher auch Antimonbutter genannt. Aus Schwefelkohlenstoff in glänzenden rhombischen Krystallen

Smp. 73° ; Siedep. 223.5° ; specif. Gew. bei $26^{\circ} = 3.064$. Zerfliesslich. In starker Salzsäure und in kaltem Alkohol unzersetzt löslich. — Durch die dreifache Menge heissen Wassers wird es sofort unter Abscheidung von „Algarotpulver“ $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SbOCl}$ zerlegt; die andert-halbfache Wassermenge führt das Trichlorid nur in monoclin krystallisirendes Antimonoxychlorid, SbOCl , über; Kochen mit wiederholt erneutem Wasser verwandelt dagegen das Algarotpulver zuletzt in Antimonoxyd Sb_4O_6 . — Mit vielen Metallchloriden vereinigt sich SbCl_3 zu schön krystallisirenden Verbindungen, wie $\text{SbCl}_3 \cdot 3\text{KCl}$.

Antimonpentachlorid, SbCl_5 . Entsteht durch Vereinigung von gepulvertem Antimon mit Chlor unter Feuererscheinung, sowie beim Sättigen des geschmolzenen Trichlorids mit Chlor. Gelbliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung nadelförmig krystallinisch erstarrt und dann bei -6° wieder schmilzt. Sie ist nur im stark luftverdünnten Raume unzersetzt flüchtig und siedet unter 22 mm Druck bei 79° (das Trichlorid siedet unter 22 mm erst bei 113.5° , womit auch dessen höherer Schmelzpunkt im Einklang steht). In Folge seines leichten Zerfalls in Trichlorid und Chlor wirkt es auf manche Substanzen wie freies Chlor ein, wovon man häufig Anwendung macht. Zieht aus der Luft Feuchtigkeit an und geht in eine weisse Krystallmasse über; mit der berechneten Menge Wasser bei 0° gemischt, bildet es ein krystallinisches Hydrat $\text{SbCl}_5 + \text{H}_2\text{O}$, Smp. ca. 90° . — Auch das Antimonpentachlorid gibt gut krystallisirende Doppelverbindungen mit vielen Substanzen z. B. $\text{SbCl}_5 + 6\text{CNH}$, $\text{SbCl}_5 + 6\text{NH}_3$, $\text{SbCl}_5 + \text{SbCl}_4$ u. s. w.

Antimontribromid, SbBr_3 . Farblose, rhombische Oktaeder; Smp. ca. 94° ; Sdp. 275.4° . Wird durch Wasser sofort zerlegt.

Antimontrijodid, SbJ_3 . Unter Erwärmung aus den Bestandtheilen. Trimorph. Aus CS_2 in rothen, hexagonalen Krystallen, die bei 171° schmelzen und bei etwa 430° siedend; durch langsame Sublimation bei 100° erhält man gelbgrüne rhombische Krystalle, welche bei 110° wieder in die rothe Modification übergehen. Eine dritte monocline rothe Modification scheidet sich aus einer belichteten Lösung in CS_2 ab.

Antimonpentajodid, SbJ_5 . Dunkelbraune Krystallmasse. Smp. 79° . Leicht dissociirbar. Die Brom- und Jodverbindungen des Antimons erleiden durch Wasser ähnliche Zersetzungen wie die Chloride.

Schwefelverbindungen des Antimons.

Antimontrisulfid, Sb_2S_3 . Das wichtigste der Antimonerze, das schon genannte Grauspiessglanzerz (Antimonglanz, Stibnit) hat diese Zusammensetzung; es kommt sehr verbreitet und mitunter auch in grossen Massen vor, welche aus dunkelgrauen, weichen, faserig krystallinischen Aggregaten oder aus langsäulenförmigen, vertical gestreiften Krystallen vom spec. Gew. 4.7 bestehen. Es dient dieses leicht schmelzbare Mineral zur Darstellung des Antimons (s. o.), für Weissfeuer in der Feuerwerkerei, für Sicherheitszündhölzer u. a.

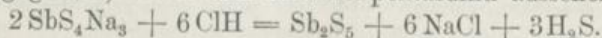
Antimontrisulfid geht in eine rothe Modification über, wenn man es bei Luftabschluss in Kalilauge löst, die filtrirte heisse Lösung mit Schwefelsäure wieder fällt, den Niederschlag mit Wasser wäscht und zur Beseitigung von entstandenen Antimonoxyd mit Weinsäure auszieht. das so erhaltene Präparat („Kermes“) hat bei 100° getrocknet

die Zusammensetzung Sb_2S_3 und bildet ein rothbraunes, lockeres und weiches Pulver, welches sich in Salzsäure und Alkalien weit leichter löst, als die krystallisirte Form. Aus letzterer erhält man die rothbraune Modification auch beim Schmelzen und Eingiessen der Schmelze in Wasser. Sie hat das spec. Gew. 4.15. Durch Schmelzen für sich und langsames Erstarrenlassen geht sie wieder in die krystallinische Form über.

Bei Fällung einer SbCl_3 -Lösung in nicht allzu starker Salzsäure erhält man einen orangeröthen Niederschlag von Sb_2S_3 . Umgekehrt wird Sb_2S_3 durch starke Salzsäure unter Entwicklung von H_2S (der gar keinen freien Wasserstoff enthält) wieder aufgelöst.

Sb_2S_3 verhält sich wie ein Säureanhydrid, indem es sich mit Metallsulfiden zu Thioantimoniten verbindet (ganz wie das Schwefelarsen). Die Salze der Alkalien z. B. SbS_3Na_3 , sind in Wasser löslich, und fällt auf Säurezusatz das Sulfid wieder aus ihrer Lösung aus; die Thioantimonite vieler Schwermetalle finden sich als Antimonerze vor. Das Rothspiessglanzerz hat die Zusammensetzung eines Antimonoxysulfids $\text{Sb}_2\text{S}_2\text{O}$; die Verbindung entsteht beim Ueberleiten von Wasserdampf über glühendes Sb_2S_3 und dient als rothe Farbe.

Antimonpentasulfid, Sb_2S_5 . Kocht man Sb_2S_3 , S_2 , 3 NaOH. zusammen mit Wasser, so krystallisirt aus der filtrirten Lösung das sog. Schlipp e'sche Salz oder Natriumthioantimoniat, $\text{SbS}_4\text{Na}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$ in grossen, schwach gelb gefärbten Tetraedern, die bei 15° in 3 Theilen Wasser löslich sind, aber durch Alkohol aus der Lösung gefällt werden; an der Luft zersetzen sie sich langsam. Die Lösung dieses Thioantimoniat (1 Theil) im sechsfachen Gewichte Wasser wird unter Umrühren langsam in eine gut gekühlte Mischung von 0.33 Schwefelsäure in 10 Wasser eingegossen, wobei sich Antimonpentasulfid ausscheidet:



Oder: man fällt eine weinsaure Lösung von SbCl_5 mit H_2S . Der „Goldschwefel“, wie man das Pentasulfid auch nennt, bildet ein orangeröthes Pulver, das sich leicht in wässrigen Alkalien und deren Sulfiden auflöst. Bei Luftabschluss erhitzt, zerfällt das Antimonpentasulfid ($\text{Sb}_2\text{S}_5 = \text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}_2$); ebenso löst es sich in Salzsäure zu Trichlorid auf ($\text{Sb}_2\text{S}_5 + 6\text{ClH} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{H}_2\text{S} + 2\text{S}$).

Der früher zu Heilzwecken sehr viel benutzte Goldschwefel dient jetzt hauptsächlich noch zum Rothfärben des vulcanisirten Kautschuks.

15. Wismuth.

Bi = 208.9.

Das Wismuth (Bismuthum) ist seit dem 15. Jahrhundert bekannt, wo es wegen seiner Eigenschaften neben Zinn und Blei gestellt wurde. Seiner ganzen Beschaffenheit und seinem chemischen Verhalten nach gehört das spröde, die Wärme nur sehr mässig leitende Element noch in die Gruppe des P_4 , As_4 und Sb_4 , der es auch durch seine Stellung im periodischen System zugewiesen wird. Jedoch tritt für das

stark glänzende, sich leicht mit anderen Metallen legirende Wismuth das metallische Verhalten noch mehr in den Vordergrund, wie für Arsen und Antimon. Das Wismuthoxyd Bi_2O_3 besitzt ausgesprochen basischen Charakter, obwohl in den Salzen die metalloide Seite des Elements mitunter zur Geltung kommt, so in der Zerlegbarkeit des Chlorids BiCl_3 durch Wasser; das Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 ist ein nur sehr schwach säurebildendes Oxyd und gibt mit den Alkalien recht unbeständige Salze, nähert sich in seinen Eigenschaften dagegen schon den Metallperoxyden, namentlich dem Bleiperoxyd.

Das Wismuth ist ein in der Natur nicht reichlich vorhandenes Element; das gediegene rhomboedrische Wismuth mit 90—99.9 Proc. Metall ist das einzige Mineral, aus welchem das metallische Wismuth in grösserem, freilich begrenztem Maasse gewonnen wird, hauptsächlich in Sachsen. Von geringerer Bedeutung sind Wismuthoker Bi_2O_3 , Wismuthglanz Bi_2S_3 u. s. f.; ferner Hüttenproducte.

Früher wurde das Wismuth durch „Absaigerung“ gereinigt, indem man es durch Schmelzen in geneigten Röhren von seinen Beimengungen trennte. Neuerdings pflegt man vortheilhafter auf den sächsischen Blaufarbenwerken die Wismutherze zu rösten und sie dann unter Zusatz von Kohle (zur Reduction), Eisen (zur Entschwefelung) und Schlacke (zur Aufnahme der Gangart) zu schmelzen. Man erhält hierbei eine obere Schicht von wenig Eisen, Kobalt, Nickel, Blei, Silber, mit Schwefel und mit Arsen, welche zugleich mit der aufschwimmenden Schlacke erstarrt, während die untere Schicht von specifisch schwerem, leicht schmelzbarem metallischen Wismuth noch flüssig bleibt und abgelassen werden kann. Durch nochmaliges vorsichtiges Umschmelzen auf einer geneigten Eisenplatte wird das rohe Wismuth von dem Rest der obigen Verunreinigungen befreit und fliesst fast rein in vorgestellte eiserne Formen, wo es erstarrt. Die vollständige Reinigung geschieht entweder durch Oxydation der Beimengungen vermittelst Schmelzen mit Salpeter, mit Soda und Kaliumchlorat und dgl., oder auf nassem Wege, indem man die salpetersaure Lösung des Wismuths mit Wasser fällt, und das $\text{BiO}(\text{NO}_3)$ durch Kohle reducirt. Jahresproduction ca. 25—30000 kg.

Das reine Wismuth ist ein stark glänzendes, röthlich weisses und in der Kälte sehr sprödes Metall, von Antimon sich namentlich durch seinen röthlichen Schein auszeichnend. Das spec. Gew. des rhomboedrischen Wismuths ist 9.8; der Schmelzpunkt liegt bei 268° ; Verflüchtigung findet erst gegen 1600° statt und kann man das Wismuth in einer Wasserstoffatmosphäre destilliren. Lässt man eine grössere Menge geschmolzenen Wismuths (spec. Gew. 10.05 bei 270°) theilweise erstarren, was wie beim Wasser unter beträchtlicher Volumvergrösserung erfolgt, und durchsticht die festgewordene Decke, so dass der flüssige Kern ausfliesst, dann erhält man grosse würfelförmliche stumpfe Rhomboëder, die sich mit einer äusserst dünnen bunten Oxydationsschichte überziehen. Wismuth leitet die Wärme schlechter als alle eigentlichen „Metalle“.

Von Salzsäure wird es nicht gelöst, von Schwefelsäure erst beim Erwärmen in Wismuthsulfat, von Salpetersäure schon in der Kälte mit Leichtigkeit in Wismuthnitrat umgewandelt.

Wismuth dient zur Darstellung leichtflüssiger Legirungen (sog. Rose'sches Metall, Wood'sches Metall), pharmaceutischer Präparate (des Magisterium Bismuthi); auch reine Wismuthsalze wirken mitunter giftig.

Eine Verbindung des Wismuths mit Wasserstoff hat nicht erhalten werden können, wie überhaupt Elemente mit vorwiegend metallischem Charakter keine flüchtigen Wasserstoffverbindungen zu liefern vermögen.

Sauerstoffverbindungen des Wismuths.

Eingehender untersucht sind das basische Wismuthoxyd Bi_2O_3 und das säureanhydridartige Wismuthpentoxyd Bi_2O_5 ; auch über ein Wismuthtetraoxyd Bi_2O_4 oder Bi_4O_8 (s. u.) liegen Angaben vor.

Wismuthtrioxyd, Bi_2O_3 oder Bi_4O_6 .

Wird in der Natur als gelbgraues Pulver oder in derben Massen (Wismuthocker) vorgefunden und künstlich durch Erhitzen des Carbonats, Nitrats oder Hydroxyds erhalten. Auch das Metall lässt sich durch Erhitzen an der Luft in Oxyd überführen, welches bei Rothglut zu einer braunen Flüssigkeit geschmolzen ist. Es zeigt Dimorphismus und erscheint somit dem As_4O_6 und Sb_4O_6 vollkommen analog: durch Fällen einer Wismuthlösung mit Kalihydrat in der Wärme erhält man es in mikroskopischen Nadeln, durch Schmelzen mit Kalihydrat in rhombischen Prismen vom spec. Gew. 8.30 bei 25° ; aus einer salpetersauren Wismuthnitratlösung wurde Wismuthoxyd jedoch auch nach successiver Einwirkung von Cyankalium und von Kalilauge in regulären Formen, dunkelgrauen Tetraedern, vom spec. Gew. 8.82 bei 25° beobachtet, die sich beim Erhitzen in die rhombische Form umwandeln.

Wismuthoxydhydrat scheidet sich beim Zusatz einer Wismuthnitratlösung zu Kali- oder Natronlauge als weisser Niederschlag aus, der bei 100° getrocknet die Formel $\text{BiO} \cdot \text{OH}$ hat. Erhitzt man die alkalische Lösung, in welcher das Hydrat ausgefällt wurde, bis zum Sieden, so geht es in glänzende Nadelchen von Bi_2O_3 über. Weder das Wismuthoxyd noch das Oxydhydrat vermögen mit Basen Salze zu bilden, da sie selbst bereits ausschliesslich basische Eigenschaften besitzen: mit Säuren geben sie dagegen Salze, zu welchen auch die Halogenverbindungen (s. u.) zu rechnen sind.

Wismuthpentoxyd, Bi_2O_5 .

Durch fortgesetzte Oxydation von Wismuthoxydhydrat, welches man in nicht allzu concentrirter Kalilauge suspendirt hat, vermitteltst Chlorgas lässt sich sämtliches Wismuth in die Oxydationsstufe der Wismuthsäure überführen; man erhält ein rothbraunes Product, welches aus einem Gemenge von BiO_3K mit Bi_2O_5 besteht, dem sich jedoch das Kali nur schwierig entziehen lässt. Durch wiederholtes Auswaschen mit kalter verdünnter Salpetersäure (1 : 9 Wasser), sodann mit Wasser, und schliessliches Trocknen erhält man als nahezu kalifreies (mit 1 Procent Kali), leberbraunes, wasserfreies Pulver das Pentoxyd oder Wis-

muthsäureanhydrid, Bi_2O_5 . Zu demselben gelangt man auch bei der Oxydation des Oxyds mit Wasserstoffsperoxyd in Gegenwart von Alkalien. Ein normales Hydrat scheint nicht zu existiren. Beim Kochen mit Kalilauge wird Bi_2O_5 fast ganz in ein unlösliches Kalisalz von der Formel $\text{BiO}_3\text{K} \cdot \text{BiO}_3\text{H}$ umgewandelt. Wie sich hier aus alledem ergibt, hat selbst das Pentoxyd des Wismuths die Eigenschaften eines Säureanhydrids nur noch in sehr geringem Grade. Gelbbraunes Bi_2O_4 oder Bi_4O_8 , das sogenannte Wismuthtetraoxyd, entsteht aus dem Pentoxyd, wenn man dasselbe auf $150-200^\circ$ erhitzt, während die Sauerstoffabspaltung bei 300° bis zum Trioxyd fortschreitet.

Halogenverbindungen des Wismuths.

Diese Substanzen, vom Typus BiR_3 , lassen sich als Salze des Wismuthoxyds Bi_2O_3 mit den Halogenwasserstoffsäuren auffassen; sie entstehen aus demselben durch Säuren, oder werden durch directe Vereinigung ihrer Bestandtheile dargestellt.

Wismuthtrifluorid, BiF_3 . Beim Eindampfen von Bi_2O_3 mit wässriger FH und Erhitzen des zerfliesslichen Rückstandes ($\text{BiF}_3 \cdot 3\text{FH}$) bis kein FH mehr entweicht, bleibt ein krystallinisches graues Pulver BiF_3 , welches auch gegen kochendes Wasser beständig ist. Mit viel Wasser gibt das zerfliessliche Salz ein Oxyfluorid, BiOF .

Wismuthtrichlorid, BiCl_3 , wird durch Destillation einer concentrirten salzsauren Lösung des Oxyds ($\text{Bi}_2\text{O}_3 + 6\text{ClH} = 2\text{BiCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$) oder durch Erwärmen von Wismuth in einem Chlorstrom gewonnen. Krystallinisch. Schmp. 227° ; Siedep. 447° . Versetzt man seine syrupartige Lösung in sehr wenig Wasser mit einer grösseren Wassermenge, so erhält man einen blendend weissen, krystallinischen Niederschlag von Wismuthoxychlorid BiOCl , welches sich nicht in Wasser, wohl aber in Säuren wieder auflöst.

Wismuthtribromid, BiBr_3 . Schmp. ca. 215° . Siedep. 453° . Sublimirt zu flachen goldgelben Krystallen. Durch Wasser entsteht weisses BiOBr .

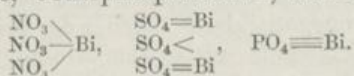
Wismuthtrijodid, BiI_3 . Schwarze metallglänzende Tafeln. Smp. 439° . Siedendes Wasser gibt rothes BiOI .

Salze des Wismuthoxyds mit Oxysäuren.

Wie man das Wismuthtrichlorid als chlorwasserstoffsäures Salz des Wismuthoxyds auffassen und demnach theoretisch von drei Chlorwasserstoffmoleculen vermittelt Ersatz des Wasserstoffs durch ein Wismuth-

atom Bi ableiten kann: $\begin{array}{c} \text{Cl}-\text{H} \\ \text{Cl}-\text{H} \dots \dots \text{Cl} \\ \text{Cl}-\text{H} \end{array} \text{Bi}$, lassen sich in ganz der-

selben Weise Wismuthsalze auch von den Oxysäuren, z. B. der Salpetersäure, Schwefelsäure, Orthophosphorsäure, ableiten:



Man kann sogar, wenn man von der noch unbekannten Moleculargrösse absieht, das sogenannte Wismuthtetraoxyd $(\text{Bi}_2\text{O}_4)_n$ als ein dem

phosphorsauren Salze analoges Salz auffassen, $(\text{BiO}_4 \equiv \text{Bi})_n$, indem man dasselbe theoretisch von einer freilich nicht bekannten Orthowismuthsäure $(\text{BiO}_4\text{H}_3)_n$ ableitet.

Wie die neutralen Wismuthsalze von einem normalen Trihydroxyd $\text{Bi}(\text{OH})_3$ beim Ersatz der drei Hydroxylgruppen durch Säureradiale sich ableiten, erhält man basische Salze durch Ersatz von weniger (OH) .

Wismuthtrinitrat, $(\text{NO}_3)_3\text{Bi} + 5\text{H}_2\text{O}$. Beim Auflösen des Oxyds oder des Metalls in Salpetersäure und Eindampfen der Lösung in grossen, durchsichtigen Prismen. Wie das Chlorid BiCl_3 , durch viel Wasser in Oxychlorid, BiOCl , umgewandelt wird, erhält man aus dem Trinitrat mit sehr viel Wasser einen anfänglich amorphen, dann schuppigkrystallinischen Niederschlag von basischem Wismuthnitrat, $(\text{NO}_3)\text{BiO}$, das bei fortgesetzter Behandlung mit Wasser in ein noch säureärmeres Salz $\text{NO}_3 \cdot \text{BiO} + \text{BiO} \cdot \text{OH}$ (Magisterium Bismuthi) übergeht; letzteres dient als Heilmittel gegen Dysenterie, aber auch als Schminke.

Wismuthtrisulfat, $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2$. Aus Wismuthoxyd und mässig concentrirter Schwefelsäure in langen, seidenglänzenden Nadeln, die hygroscopisch sind und von sehr viel Wasser in basisches Salz und Schwefelsäure zerlegt werden: $(\text{SO}_4)_3\text{Bi}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = (\text{SO}_4)\text{Bi}_2\text{O}_2 + 2\text{SO}_4\text{H}_2$.

Wismuthorthophosphat, PO_4Bi und Wismutharseniat, AsO_4Bi , weisse in Wasser nicht lösliche Niederschläge. Ein basisches Wismuthcarbonat $2\text{CO}_3(\text{BiO})_2 + \text{H}_2\text{O}$, mit Ammoniumcarbonat erhalten, gibt beim Glühen Bi_2O_3 .

Wismuthsulfid, Bi_2S_3 .

Findet sich in rhombischen Krystallen als grauweisser Wismuthglanz, specif. Gew. 6.4 und lässt sich aus seinen Componenten durch Zusammenschmelzen oder starkes Zusammendrücken darstellen; dieselbe Substanz entsteht beim Fällen einer Wismuthlösung mit H_2S als schwarzbrauner Niederschlag, welcher als basisches Sulfid sich im Gegensatz zu As_2S_3 und Sb_2S_3 weder in Schwefelammonium, noch in Alkalien auflöst; hiervon wird in der analytischen Chemie Gebrauch gemacht. Erhitzt man das auf nassem Wege erhaltene Bi_2S_3 mit einer Lösung von Alkalisulfid auf 200° , so geht es in die krystallisirte Form über.

Allgemeines über die Elemente der Stickstoffgruppe.

Für die Elemente der Stickstoffgruppe beobachtet man mit aufsteigendem Atomgewicht dieselben schrittweisen Aenderungen der physikalischen und chemischen Eigenschaften, wie in den Gruppen der Halogene und des Sauerstoffs. Im allgemeinen sind der Stickstoff und seine Analogen weniger elektronegativer als die Glieder der beiden ersten Gruppen, und besonders für die Elemente mit hohem Atomgewicht, Antimon und Wismuth, tritt basenbildender, metallischer Charakter bereits ganz deutlich zu Tage.

	Atomge- wichte	Spec. Gewicht	Schmelz- punkt	Siedepunkt unter gew. Druck	Färbung
Stickstoff	14.04	0.885 (flüssig, 194°)	—	— 194.4°	farblos
Phosphor	31.03	gew. 1.83; rhomboedr. 2.34	+ 44.4°	+ 278°	gelb
Arsen	75.1	rhomboedr. 5.727	nur unter Druck	ca. 450°	stahlgrau, glänzend
Antimon	119.9	rhomboedr. 6.8	+ 430°	gegen 1300°	weiss, silberglänz.
Wismuth	208.9	rhomboedr. 9.83	+ 268°	gegen 1600°	röthlich weiss

Von den fünf Gliedern der Gruppe zeigen namentlich Phosphor, Arsen und Antimon unter einander die grösste Aehnlichkeit. Ihnen gegenüber nimmt wiederum das erste Glied, der Stickstoff, durch sein weit stärkeres elektronegatives Verhalten eine Sonderstellung ein. Andererseits gehört das Wismuth schon nahezu ganz zu den metallischen, basenbildenden Grundstoffen und besitzt auch völlig das Aussehen eines Metalles, obwohl es von diesen durch einzelne seiner Eigenschaften, z. B. seine Sprödigkeit, noch abweicht.

Das Wismuth ausgenommen vereinigen sich diese Elemente mit Wasserstoff zu Hydriden vom Typus RH_3 : NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 ; die erste dieser Substanzen, das Ammoniak NH_3 , ist die beständigste, während sich SbH_3 äusserst zersetzlich zeigt. NH_3 vereinigt sich mit Säurehydraten zu den ziemlich beständigen Ammoniumsalzen, die Salze des PH_3 sind leicht zerlegbar, AsH_3 sowie SbH_3 bilden keine Salze.

Für den Stickstoff erhält man mit den Halogenen nur auf indirectem Wege sehr explosive Verbindungen; leicht treten dagegen die anderen Glieder der Gruppe mit Fluor, Chlor, Brom und Jod zu beständigeren Producten zusammen. In diesen letzteren erscheinen die Elementaratome je nach Umständen drei- oder fünfwerthig; so kennt man PFl_3 und PFl_5 , PCl_3 und PCl_5 etc. Wasser zersetzt die meisten dieser Substanzen.

Mit Sauerstoff bilden der Stickstoff und die übrigen Elemente Oxydreihe, die von R_2O (wie Stickoxydul, N_2O) bis zu R_2O_5 (wie Salpetersäureanhydrid N_2O_5) aufsteigen, aber nicht durchweg vollständig sind. Salzbildende Eigenschaften haben namentlich die Oxyde R_2O_3 und R_2O_5 , sowie deren Hydrate. Diese letzteren spalten leicht Wasser ab: statt des normalen Hydrats NO_5H_5 kennt man nur die Salpetersäure NO_3H , statt desjenigen PO_5H_5 nur die sogenannte normale Phosphorsäure PO_4H_3 — und auch diese liefert unschwer unter weiterem Wasseraustritt Pyrophosphorsäure $P_2O_7H_4$ und Metaphosphorsäure PO_3H . Von dem Hydrat $N(OH)_3$ leitet sich durch Wasseraustritt salpetrige Säure, resp. deren Salze ab. Das Oxyd Bi_2O_3 des Wismuths und sein Hydrat zeigen bereits ausschliesslich basisches Verhalten.

Gegen Wasserstoff scheinen die Elemente constant „dreiwerthig“ zu sein, in ihren anderen Verbindungen zeigen sie dagegen einen schon bei den einfachsten chemischen Processen hervortretenden Wechsel der Werthigkeit, wobei indessen die Tendenz zur Aeusserung der Fünfwerthigkeit, entsprechend der Stellung in Gruppe V des periodischen Systems, in der Regel hervortritt.

Gruppe IV b. Kohlenstoffgruppe.

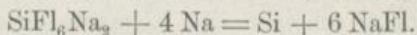
Das Anfangsglied dieser Gruppe, der Kohlenstoff, und dessen einfachere Verbindungen wurden bereits S. 92 ff. behandelt.

16. Silicium.

Si = 28.38.

Nächst dem Sauerstoff hat das Silicium den hervorragendsten Antheil an der Zusammensetzung der oberen Erdschichten. Es findet sich jedoch nie in freiem Zustande vor, sondern stets in Verbindung mit Sauerstoff zu Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid SiO_2 (krystallinisch als Quarz und Tridymit, amorph als Opal), sowie zu Silicaten oder kiesel-sauren Salzen. Die letzteren erscheinen namentlich als mineralische Bestandtheile (Feldspathe, Augit, Hornblende, Glimmer u. s. f.) der Urgesteine und der damit verwandten Schichten des Erdkörpers. Aus den Gebirgsarten gelangt das Silicium in die Ackererde, ist im Pflanzenreich sehr verbreitet und findet sich deshalb auch in der Pflanzenasche. Während die kohlensauren Salze, welche als Kalkstein CO_3Ca und Dolomit $\text{CO}_3\text{Ca} \cdot \text{CO}_3\text{Mg}$ die zunächst den Urgesteinen mächtigsten Gebirgsablagerungen bilden — ihren Säuregehalt, das Kohlendioxyd CO_2 , als gasförmigen Körper beim Glühen in die Luft entweichen lassen oder beim Uebergiessen mit Säuren unter Aufbrausen abgeben: wusste man von den Silicaten schon im 17. Jahrhundert, dass sie beim Glühen für sich nicht verändert werden und auch mit Säuren nicht aufbrausen, dass vielmehr die zersetzlicheren unter ihnen mit Mineralsäuren eine sandige Substanz, die Kieselerde abscheiden. Ausserdem nahm man wahr, dass die durch ihre Härte ausgezeichneten kiesel-säure- oder kiesel-erdereichen Mineralien mit passenden Zusätzen zu Glas verschmolzen werden können. Eine bestimmte Vermuthung über die chemische Natur der Kieselerde konnte zwar Lavoisier noch nicht aussprechen; auch Davy (1808) bemühte sich vergeblich, aus derselben mit Hilfe des von ihm entdeckten Kaliums den Sauerstoff wegzunehmen, den man damals schon in der Kieselerde mit Sicherheit glaubte annehmen zu dürfen.

Erst 1810 erhielt Berzelius durch Glühen von Kieselerde mit Kohle und Eisen unreines Silicium, und 1823 lehrte derselbe, dieses Element aus Kieselfluorkalium rein darzustellen. Man bekommt das Silicium, indem man ein Gemenge von Kieselfluornatrium und Natrium glüht und die erkaltete Masse mit heisser verdünnter Salzsäure und zur Entfernung von Kieselerde mit Fluorwasserstoffsäure auszieht:



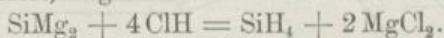
Sehr geeignet zur Darstellung von amorphem Silicium ist die Reduction von staubförmiger Kieselsäure durch Magnesiumpulver: $\text{SiO}_2 + 2 \text{Mg} = \text{Si} + \text{MgO}$. Erhitzt man zuletzt genügend stark, dann sind amorphes Silicium und Magnesiumoxyd ausschliessliche Endproducte, da intermediär gebildetes SiMg_2 sich dann ebenfalls mit SiO_2 umsetzt.

Das beim Ausziehen mit Säuren zurückbleibende Silicium ist ein lockeres, amorphes, dunkelbraunes Pulver, welches sich an der Luft entzünden lässt und dann unter Zusammenschmelzen mit glänzendem Lichte theilweise zu SiO_2 verbrennt. Unter Luftabschluss stark ge-
glüht, wird es dichter und weniger entzündlich, indem es wahrschein-
lich in den krystallinischen Zustand übergeht.

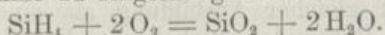
Krystallisirtes oder diamantförmiges Silicium (Deville) erhält man durch Erhitzen von Kieselfluorkalium mit Aluminium oder durch Eintragen einer Mischung von 3 Thln. SiF_6Na_2 mit 4 Th. granulirtem Zink und 0.8 Th. Natrium in einen zum Glühen (nicht bis zum Sieden des Zinks) erhitzten hessischen Tiegel. Auch durch Reduction von Quarz vermittelt Holzkohle unter Zusatz von Kalk und Manganoxydul-
oxyd lässt sich im elektrischen Ofen krystallinisches Silicium gewinnen. Nach dem Ausziehen des Rückstandes mit ClH und mit F_2H bleibt das Silicium, welches sich in dem geschmolzenen Aluminium oder Zink gelöst hatte und beim Erkalten auskrystallisirt war, in schwarzen glän-
zenden Krystallblättern oder harten, aber spröden, regulären Octaedern, resp. Zwillingen derselben vom spec. Gew. 2.49 zurück. Beim Glühen an der Luft oder im Sauerstoff bleiben diese Krystalle unverändert, gehen dagegen in Kohlendioxydgas in SiO_2 über; sie lösen sich zwar nicht in Säuren, wohl aber in heisser conc. Natron- oder Kalilauge unter Wasserstoffentwicklung auf. Beim Erhitzen in Chlorgas gehen sie in SiCl_4 , in Fluor schon in der Kalte in SiF_4 über.

Siliciumwasserstoff, SiH_4 .

Dieses dem Methan analog zusammengesetzte Gas wird gewonnen durch Auflösen einer Legirung von Silicium und Magnesium in verdünnter Salzsäure, indem man das Entwicklungsgefäss, um Explosionen zu vermeiden, ganz mit ausgekochtem Wasser füllt und hierauf Salz-
säure vom spec. Gew. 1.124 (welche in der Regel ein nicht selbstent-
zündliches Gas liefert) zugibt:

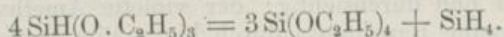


Wie dem in ähnlicher Weise dargestellten Arsen- oder Antimon-
wasserstoff, ist dem SiH_4 unter diesen Umständen freier Wasserstoff bei-
gemengt. Hat man Salzsäure von grösserer Concentration als der ange-
gebenen verwendet, so verbrennt das entweichende Gasgemenge sofort
an der Luft, ganz wie selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff, mit glän-
zender weisser Flamme zu ringförmigen Nebeln von SiO_2 :



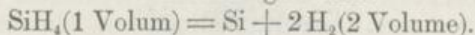
Wie mit Luft explodirt der Siliciumwasserstoff auch mit Chlorgas.

Reiner Siliciumwasserstoff lässt sich durch Erwärmen von Natrium mit einer complicirten organischen Verbindung, dem Siliciumtriaethylat, bereiten:

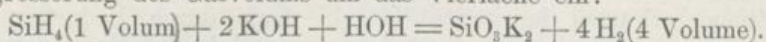


Das reine Gas ist an der Luft unter gewöhnlichem Druck nicht mehr selbstentzündlich, sondern verbrennt erst beim Erwärmen, oder beim Vermindern des Drucks (vgl. Phosphor und Sauerstoff), oder nach

dem Mischen mit Wasserstoffgas. Der farblose Siliciumwasserstoff ist in Wasser so gut wie nicht löslich, und kann daher über Wasser aufgefangen werden. Bei -11° wird das Gas durch einen Druck von 50 Atmosphären, bei -1° durch 100 Atm. zu einer Flüssigkeit verdichtet, ist somit bedeutend leichter condensirbar wie das Methan CH_4 . Beim Erhitzen über 400° oder durch den elektrischen Funken findet Zerlegung in amorphes Silicium und Wasserstoffgas statt:



Bei der Zersetzung durch concentrirte Kalilauge tritt sogar eine Vergrößerung des Gasvolums um das Vierfache ein:



Chlor, Brom und Jod wirken „substituierend“ ein, unter theilweisem oder ganzem Ersatz des Wasserstoffs und Austritt desselben als CH , BrH und JH . Beim Einleiten des Gases in verschiedene Metallsalzlösungen werden Siliciummetalle oder Metalle in freiem Zustande ausgefällt.

Siliciumdioxyd, Kieselsäureanhydrid, SiO_2 .

Von den schon oben erwähnten drei natürlich vorkommenden Formen dieser Verbindung ist der Quarz (Fig. 106) weitaus die bedeutendste.

Fig. 106.

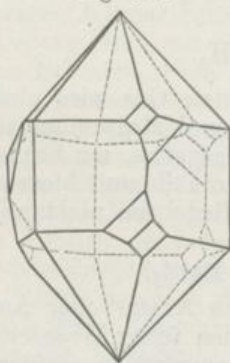
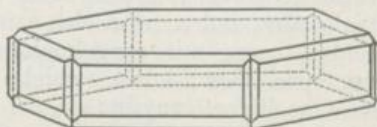


Fig. 107.



Er krystallisirt hexagonal, mit dem Axenverhältniss $1 : 1.0999$, in Combinationen des hexagonalen Prismas mit zwei Rhomboedern, welche letzteren bei gleicher Ausbildung als eine dem Prisma aufgesetzte hexagonale Pyramide erscheinen; die Hälfte der Combinationsecken ist oft durch rhombische und Trapezflächen abgestumpft. Der Quarz hat das spec. Gew. 2.6 und nimmt in der Härtescala die siebente Stufe ein. Die reinste Varietät des Quarzes ist der Bergkrystall, farblos und durchsichtig; der violette Amethyst wird durch Mangan, der braune Rauchtöps durch bituminöse Stoffe gefärbt. Der gemeine Quarz ist äusserst verbreitet und jedenfalls das häufigste Mineral; er tritt in grossen Massen als Quarzfels (Quarzit, ferner als Sand und Sandstein) auf und bildet einen Hauptbestandtheil von Granit,

Gneis, Porphyr u. s. w.; in körnigen Aggregaten trifft man ihn als Gerölle, Sand und Sandstein. Der Quarz (Bergkrystall), von dem man Exemplare im Gewicht von mehr als 100 *kg* besitzt, wurde schon im Alterthum einfach Krystall genannt, da man glaubte, ihn als condensirtes Wasser ($\kappa\rho\rho\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$ = Eis) betrachten zu dürfen.

Neuerdings ist das Siliciumdioxyd durch vom Rath noch in einer zweiten Form, zuerst in einem mexikanischen Trachytporphyr, aufgefunden worden: dem Tridymit (Fig. 107), welcher gleichfalls im hexagonalen System krystallisirt, und durch Combination von Prisma und Endfläche hexagonale Tafeln bildet, deren Kanten durch eine Pyramide und ein Doppelprisma schwach abgestumpft sind (Axenverhältniss 1:1.631). Eigenthümlicher Weise treten diese Tafeln, wie eben der Name andeutet, fast immer zu Drillingskrystallen zusammen, von welchen mitunter wieder zwei zu einem Zwilling verwachsen sind. Spec. Gew. 2.31.

Ausser in diesen krystallisirten Formen trifft man das Siliciumdioxyd noch amorph als mehr oder weniger wasserhaltigen Opal an; derselbe hat das spec. Gew. 1.9 bis 2.2, ist an und für sich farblos, jedoch gewöhnlich gefärbt und besitzt oft undurchsichtige krystallinische Parthien, die bei seiner Auflösung in Kalilauge als pulverförmiger Tridymit zurückbleiben. Derartige Gemische von amorpher, wasserhaltiger Kieselerde mit Tridymit oder Quarz sind namentlich der Chalcedon (Onyx, Karneol, Heliotrop), Feuerstein und Achat.

Zersetzt man Glas oder Silicate durch Wasser bei 3–400° unter Druck, so bekommt man bis zu zwei Millimeter lange Krystalle in der Form des Quarzes. Künstlich erhält man das amorphe Siliciumdioxyd auch durch Verbrennen des Siliciums oder durch starkes Glühen der aus ihren Salzen, den Silicaten, abgeschiedenen Kieselsäuren, im letzteren Falle als leichtes, weisses, sandiges Pulver vom spec. Gew. 2.2. Beim Einleiten von Siliciumtetrafluorid in Wasser scheidet sich amorphe, gallertartige Kieselsäure ab, welche gewaschen, getrocknet und geglüht reines amorphes Siliciumdioxyd zurücklässt. Setzt man pulverförmige amorphe Kieselsäure im Biscuitiegel dem Feuer eines Porzellanofens aus, so erhält man mikroskopische sechseckige Tafeln vom spec. Gew. 2.31 des Tridymits und identisch mit diesem. Ebenso sintert fein gepulverter Bergkrystall vom spec. Gew. 2.65 bei der hohen Temperatur des Porzellanofens zu einem leicht zerreiblichen Aggregat von Tridymitkryställchen (spec. Gew. 2.31) zusammen. Grössere Bergkrystalle sind weit widerstandsfähiger. In seiner Feuerbeständigkeit erinnert der Tridymit sonach an die als Graphit bezeichnete Kohlenstoffmodification.

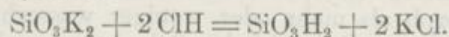
Bei noch höherer Temperatur, im Knallgasgebläse, schmilzt das Siliciumdioxyd und erstarrt zu einem amorphen, durchsichtigen Glase vom spec. Gew. 2.2. Bei der höchsten Temperatur, derjenigen des elektrischen Ofens, verflüchtigt sich SiO_2 als bläulicher Rauch.

Das Siliciumdioxyd ist unlöslich in Säuren, mit Ausnahme der Fluorwasserstoffsäure, welche es mit Leichtigkeit in Fluorsilicium überführt: $\text{SiO}_2 + 4\text{FH} = \text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Die amorphe Form löst sich, wenn sie nicht zu lange geglüht wurde, in Alkalien beim Erhitzen langsam auf,

die krystallisirte dagegen ist selbst bei feinsten Zertheilung nur äusserst schwierig löslich; am leichtesten werden die noch wasserhaltigen Kieselsäuren, welche man als Hydrate betrachten muss, von Alkalien aufgenommen.

Kieselsäure (Metakieselsäure), SiO_3H_2 .

Die in der Natur auftretenden Silicate oder kieselsauren Salze leiten sich von einer ganzen Reihe von Hydraten ab, deren einfachste zusammengesetzte die Orthokieselsäure SiO_4H_4 und Metakieselsäure SiO_3H_2 sind. Gibt man zu einer Lösung von Natrium- oder Kaliumsilicat Salzsäure hinzu, so ist die Kieselsäure anfangs löslich. Erst in Folge einer Umwandlung, der Coagulation, welche durch Concentration und höhere Temperaturen begünstigt wird, scheidet sich gallertartige Kieselsäure aus, die, wenn ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet, die Zusammensetzung SiO_3H_2 hat, z. B.



Da indessen das gebildete Kieselsäurehydrat nicht nur in Alkalien und Ammoniak, sondern auch in Wasser und verdünnten Säuren löslich ist,



Fig. 108.

bleibt stets ein Theil desselben gelöst; die Kieselsäure lässt sich jedoch vollständig in den unlöslichen Zustand überführen, indem man nach dem Salzsäurezusatz eindampft, andauernd auf dem Wasserbade trocknet und den Rückstand mit salzsäurehaltigem Wasser übergiesst, wodurch anwesende Metallsalze wieder gelöst werden, von der Kieselsäure dagegen keine Spur. Zur quantitativen Bestimmung wird diese Kieselsäure, deren

Wassergehalt je nach den Umständen ein wechselnder ist, zunächst gegläht und hierauf als amorphes Siliciumdioxid SiO_2 gewogen.

In höchst verdünnten Lösungen von Alkalisilicat entsteht durch Salzsäure nach Obigem kein Niederschlag; allein dieses ist auch bei etwas concentrirteren, z. B. 3procentigen Lösungen nicht der Fall, wenn man unter Umrühren möglichst rasch Salzsäure von 1.1 bis 1.3 specif. Gew. zufügt. Die Lösung bleibt dann vollkommen klar, vermuthlich weil die Coagulation von keinem Punkte der rasch homogen gewordenen Flüssigkeit beginnen konnte. Indessen coagulirt eine Kieselsäurelösung von 10 bis 12 Procent bei gewöhnlicher Temperatur in wenigen Stunden (beim Erhitzen sofort); eine 5procentige Lösung kann mehrere Tage, eine 1procentige mehrere Jahre aufbewahrt werden, ohne gallertartige Kieselsäure abzuscheiden; eine solche mit 0.1 Procent wird durch die Zeit überhaupt nicht mehr verändert. Feste pulverförmige Substanzen, wie Graphit beschleunigen die Ausscheidung, Alkalisalze führen sie gleichfalls rasch herbei. Um aus einer genügend verdünnten klaren Lösung, welche neben Kieselsäure noch Chlornatrium und Salzsäure enthält, die Kieselsäure rein zu erhalten, gibt man die Flüssigkeit in eine flache Schale, deren Boden aus reiner Thierblase oder aus Pergamentpapier

besteht (Fig. 108). Diese Schaaale senkt man in ein weiteres Gefäss, welches mit reinem Wasser gefüllt ist. Die Chlornatrium- und Salzsäuremoleculc wandern nun aus der inneren Schaaale in das Wasser des äusseren Gefässes durch die Membran hindurch, während letztere für die kleinsten Kieselsäuretheilchen undurchdringlich ist. Erneuert man, nachdem der Salz- und Säuregehalt beider Abtheilungen annähernd derselbe geworden ist, das Wasser in dem äusseren Gefässe einige Male, so gibt nach einer gewissen Zeit die wässrige Lösung keine Reaction auf Chlor mehr: man hat dann in der inneren Schaaale eine vollkommen reine Lösung von Kieselsäure, SiO_2H_2 . Verdunstet man diese Kieselsäurelösung im stark luftverdünnten Raume, bis sie zu einer Gallerte gestanden ist, und lässt sie dann an der Luft bis zum constanten Gewicht eintrocknen, dann hat der glasige Rückstand die Formel SiO_2H_2 und ist Orthokieselsäure; im Exsiccator geht dieselbe in Metakieselsäure SiO_2H über, welche schon Graham auf diesem Wege erhielt. Die beschriebene, von dem Genannten entdeckte Trennungsmethode wird Dialyse genannt. Für die Ausführung derselben kann man auch weite Schläuche aus Pergamentpapier benutzen, die man mit der Lösung füllt und in Cylinder mit reinem Wasser eintaucht.

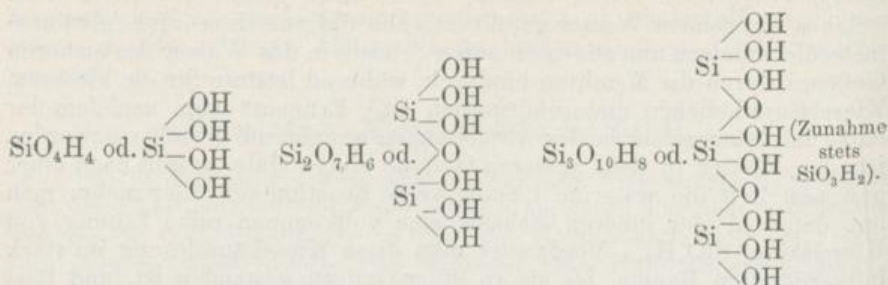
Die Diffusion von gelösten Körpern durch Membranen nennt man allgemein Osmose; als Krystalloide bezeichnet man die leicht durch Membranen hindurchgehenden Substanzen (Salze, viele Säuren, Alkohole etc.); als Colloide dagegen die nicht oder nur schwer diffundirenden Körper (ausser der Kieselsäure: Eisen- und Thonerdehydrat, Leim, Stärke, Gummi, Eiweiss etc.).

Man erkennt die Kieselsäure leicht an ihrer Unlöslichkeit in Säuren und an ihrem Verhalten zu schmelzendem Phosphorsalz. In letzterem löst sie sich nur äusserst wenig und zeigt sich daher in einer glühenden „Phosphorsalzperle“ als schwammige Masse (Kieselskelett); Silicate geben dabei ihren Basengehalt an die Phosphorsäure ab, unter Freiwerden der Kieselsäure. Dampft man Kieselsäure mit einem Ueberschuss von Fluorwasserstoffsäure ein, so verflüchtigt sie sich vollständig in Form von Fluorsilicium ($\text{SiO}_2 + 4 \text{FH} = \text{SiF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$); hierauf beruht eine Aufschliessungsmethode (s. u.) der Silicate. Mit Natriumcarbonat schmilzt die Kieselsäure zu einem hellen Glase zusammen ebenso werden hierdurch auch die gegen Salzsäure beständigen Silicate aufgeschlossen (durch Salzsäure zersetzbar gemacht). Für die Gewichtsbestimmung führt man fast immer die lösliche Modification der Kieselsäure durch Abdampfen und scharfes Trocknen in die unlösliche über, welche man nach der Beseitigung etwaiger Beimengungen vor dem Gebläse glüht und wägt.

Gerade so, wie Schwefelsäure SO_3H_2 und Phosphorsäure PO_3H_3 unter Wasseraustritt Anhydrosäuren bilden, z. B. $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, $\text{P}_2\text{O}_7\text{H}_4$, $(\text{PO}_3\text{H})_n$, kennt man auch, obwohl in den einzelnen Fällen mit nicht sehr grosser Sicherheit, condensirte Kieselsäurehydrate, welche sich von der Ortho- und Metakieselsäure durch Wasseraustritt ableiten und in denen nach der heutigen Anschauungsweise der Zusammenhang zwischen den vereinigten Resten nicht durch directe Bindung der Siliciumatome, sondern durch Sauerstoffatome vermittelt wird.

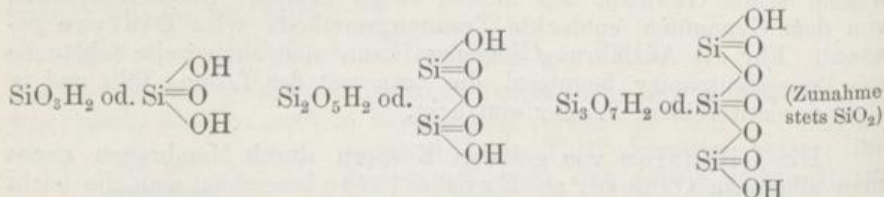
Von der Orthokieselsäure leiten sich auf diese Weise Polykieselsäuren ab:

Orthokieselsäure Diorthokieselsäure Triorthokieselsäure u. s. f.



Als Beispiel derartiger Condensationen der Metakieselsäure seien die Formeln für Di- und Triokieselsäure angeführt:

Metakieselsäure Dikieselsäure Triokieselsäure u. s. f.



Wenn auch diese Polykieselsäuren durchweg nicht vollkommen rein dargestellt, ja vielleicht nicht einmal alle in freiem Zustande unter gewöhnlichen Bedingungen existenzfähig sind, so erhalten derartige Formeln doch ein ganz besonderes Interesse dadurch, dass die unter der Gesamtbezeichnung „Silicate“ zusammengefassten, gesteinsbildenden Mineralien sich von denselben ableiten, indem der Wasserstoff durch Metalle ersetzt wird. Die Silicate sind also die Salze einer grossen Anzahl von Kieselsäurehydraten. Was die in der Natur vorkommenden amorphen Kieselsäuren anbetrifft, so sind dieselben (mit 3–15 Procent Wasser) freie Hydrate oder Gemische derselben.

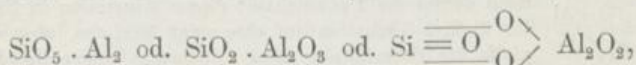
Die einfachst zusammengesetzten Silicate, welche aber keineswegs die grösste Verbreitung in der Natur besitzen, leiten sich von der Meta- oder Orthokieselsäure bei Ersatz des Wasserstoffs durch eine äquivalente Metallmenge ab; so z. B. der monokline Wollastonit SiO_3Ca , der rhombische Olivin $\text{SiO}_4(\text{Mg}, \text{Fe})_2$; die Schreibung (Mg, Fe) bedeutet in diesem wie in zahlreichen ähnlichen Fällen, dass sich in dem Molecül zweiwerthige Magnesium- und Eisen-(Ferro-)atome ohne Aenderung der Krystallgestalt etc. in wechselnden Verhältnissen vertreten können, wobei der Hauptbestandtheil immer zuerst geschrieben wird.

Um die Uebersicht über diese Formeln zu erleichtern, schreibt man dieselben gewöhnlich dualistisch, d. h. unter Trennung in die sog. näheren Bestandtheile, Säureanhydrid und wasserfreies basisches Oxyd; also z. B. den Wollastonit $= \text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}$, den Olivin $\text{SiO}_2 \cdot 2 (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$. Man darf jedoch nach den jetzt herrschenden Ansichten mit dieser in den complicirteren Fällen für eine Uebersicht bequemen Schreibweise nicht mehr die ältere Meinung verbinden, dass Säure und Base im Molecül des Silicats noch von einander getrennt, d. h. nur durch molecu-

lare Anziehungskräfte, nicht aber durch solche der einzelnen Atome verbunden fortexistiren; es würde dieses einer rationellen Ableitung der Silicate von den Kieselsäurehydraten, wie sie den Zusammenhang des ganzen Molecüls aus atomistischen Anziehungskräften erklärt, durchaus widersprechen. Die ältere, dualistische Schreibweise ist die empirischere, leicht aus der einfachsten Molecularformel und der quantitativen Analyse des Silicats abzuleitende; während für eine moderne Formulirung der Silicate durch Structur- oder Constitutionsformeln, welche sich auf Kieselsäurehydrate beziehen, oft in den einzelnen Fällen die zahlreichen theoretisch möglichen Isomerieen oder Polymerieen einen sicheren Entscheid noch nicht treffen lassen.

In einzelnen Fällen ist der Wasserstoff der Polykieselsäuren nicht vollständig durch Metalle ersetzt; man hat dann mit einem sauren Salz des betreffenden Kieselsäurehydrats zu thun, wie z. B. beim Talk $4(\text{SiO}_3) \cdot \text{Mg}_3\text{H}_2$.

Mit schwachen mehrsaurigen Basen, wie Thonerde Al_2O_3 oder Eisenoxyd Fe_2O_3 , verbindet sich die Kieselsäure oft, ohne deren Sättigungscapazität vollständig zu befriedigen; in Folge davon bilden sich dann die den sauren gegenüberstehenden basischen Silicate. Man hat z. B. basisch kieselsaure Thonerde (Aluminiumsilicat).



welche in zwei dimorphen Mineralformen dem rhombischen Andalusit und dem triklinen Disthen, auftritt. Bildet die mehrsaurige Base ein normales Salz, so werden, wie bei anderen Salzen auch bei den Silicaten mehrere Säurereste durch das mehrwerthige Metallatom dieser mehrsaurigen Base zusammengehalten; die Formel einer neutralen metakieselsauren Thonerde wäre z. B. $3(\text{SiO}_2) + \text{Al}_2\text{O}_3$ oder $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$. Doppelsilicate sowohl des basischen wie des neutralen Aluminiumsilicats mit den Silicaten anderer Metalle, besonders des Na, K, Ca, Mg, finden sich in den Urgesteinen und daher auch in der Natur in grosser Verbreitung: die meisten derselben sind Salze von Polykieselsäuren, deren Wasserstoffatome durch verschiedene Metalle ersetzt werden, oder es hält auch in diesen das mehrwerthige Aluminiumatom mehrere Kieselsäuremolecüle zusammen.

Während der durch Metalle etwa nicht ersetzte Wasserstoff der Polykieselsäuren mit Sauerstoff in Form von Wasser erst in der Glühhitze austritt (sog. basisches oder Constitutionswasser), gibt es auch Silicate, welche das Wasser nach Art des Krystallwassers der übrigen Metallsalze locker gebunden enthalten und daher beim Erwärmen leicht abgeben (Zeolith). Manchmal sieht man sich veranlasst, in einem Silicate sowohl Constitutionswasser, als auch Krystallwasser anzunehmen; es ist das der Fall bei einem sehr verbreiteten Aluminiumsilicat, welches durch Zersetzung des Feldspaths und anderer Mineralien entstanden ist, dem Kaolin (Porzellanerde) $(\text{SiO}_4)_2\text{Al}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, welcher in unreinem Zustande den Thon (Kaolin mit mehr oder weniger Feldspath, Quarz, Calciumcarbonat) bildet.

[Nach dem Gesagten ist es nicht schwierig, sich einen Ueberblick über die Zusammensetzung einiger der wichtigsten gesteinsbildenden Silicate aus den nachstehenden Formeln zu verschaffen. Voran stehen solche mit basischem Aluminiumsilicat; während die kieselsäurereichsten nachgestellt sind:

Rhombischer Kaliglimmer $[\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3, \text{Fe}_2\text{O}_3)] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{K}, \text{H}, \text{Na})_2\text{O}]$
 Natronglimmer $[\text{SiO}_2 \cdot (\text{Al}_2\text{O}_3)] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{Na}, \text{H}, \text{K})_2\text{O}]$
 Monocliner Augit $[\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}] + [\text{SiO}_2 \cdot \text{MgO}]$
 Monocline Hornblende $[\text{SiO}_2 \cdot \text{CaO}, \text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}]$
 Tetragonaler Leucit $[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [\text{SiO}_2 \cdot (\text{K}, \text{Na})_2\text{O}]$
 Monocliner Kalifeldspath $[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [3 \text{SiO}_2 \cdot \text{K}_2\text{O}]$
 Trikliner Natronfeldspath $[3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3] + [3 \text{SiO}_2 \cdot \text{Na}_2\text{O}]$.

Wie man sieht, ist der Glimmer ein Doppelsilicat von basisch metakieselsaurer Thonerde mit metakieselsaurem Kali, oder Natron; Augit und Hornblende stehen sich in ihrer, in der Natur übrigens in Folge Variirens der Metalle recht wechselnden Zusammensetzung, sehr nahe; Leucit und Feldspath sind Aluminium-Kalium- (od. Natrium-) Silicate.

Die einfachste rationelle Schreibung des Leucits wäre: $\begin{array}{c} \text{SiO} \diagup \text{O} \diagdown \text{Al} \\ \text{O} \\ \text{SiO} \diagdown \text{O} \diagup \text{K} \end{array}$, die des Kali-

feldspaths $\begin{array}{c} \text{SiO} \diagup \text{O} \diagdown \text{Al} \\ \text{O} \\ \text{SiO} \diagdown \text{O} \diagup \text{K} \end{array}$; doch deutet die Unlöslichkeit dieser Mineralien in Säuren und ihr übriges Verhalten auf eine zwar ähnliche, aber doch vielfachte Formulierung hin, mindestens entsprechend der obigen, dualistischen Schreibweise. Das Fehlen einer Methode zur Bestimmung der Moleculargrösse für den festen Aggregatzustand macht sich auf dem Gebiete der Chemie der Silicate in unangenehmster Weise fühlbar, um so mehr, wenn man erwägt, wie die Fortschritte der benachbarten Kohlenstoffchemie mit in erster Linie den dort mit meist flüchtigen Substanzen so leicht ausführbaren Moleculargewichtsbestimmungen zuzuschreiben sind.

Unter den Gebirgsarten sind nur wenige einfache Gesteine, deren ganze Masse wesentlich aus einer und derselben Mineralspecies aufgebaut wird, wie dies schon beim Gletschereis, den Steinsalzlagern, dem Kalkstein, Dolomit oder Quarzit der Fall ist. Aus einem einzigen Silicat bestehen das Augit- oder Hornblendegestein, ferner der Serpentin $[2 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}] + \text{H}_2\text{O}$, der Talkschiefer $[4 \text{SiO}_2 \cdot 3 \text{MgO} \cdot \text{H}_2\text{O}]$ u. a.

Ausser diesen einfachen Gesteinen trifft man in grösster Verbreitung noch die gemengten Gesteine, an deren Zusammensetzung sich mehrere Mineralspecies betheiligen. Von diesen für die Erdkruste wichtigsten Gebirgsarten seien hier nur einige andeutungsweise genannt. Der Granit ist ein grob- bis feinkörniges krystallinisches Aggregat von Kalifeldspath (von seiner Spaltbarkeit auch Orthoklas genannt) oder Natronfeldspath (Oligoklas) — mit Quarz und Glimmer. Beim Felsitporphyr sind in eine äusserst feinkörnige Grundmasse von Quarz und Kalifeldspath grössere Krystalle derselben Species eingesprenkt, daneben auch solche von Oligoklas oder Glimmer. Der Syenit bildet ein krystallinischkörniges Gemenge von Kalifeldspath und Hornblende. Aus denselben mineralischen Elementen wie der Granit, besteht auch der Gneiss; nur erhält bei dem letzteren das körnige Gemenge von Feldspath und Quarz durch parallel vertheilte Glimmerblätter ein schieferiges Gefüge. Der Glimmerschiefer ist ein schieferiges Gemenge von Glimmer und Quarz, deren relative Verhältnisse zwischen den äussersten Grenzen schwanken. — Zahlreiche Gesteine gibt es, deren Material die wieder zusammengefügt Trümmer (Conglomerate, Breccien, Tuffe) obiger und anderer Gesteine sind. Hierher gehören auch die Sandsteine und sedimentären Schiefer.

Der oben bereits genannte Kaolin entsteht durch Verwitterung aus den Thonerdesilicaten der Gebirgsarten, besonders aus dem Feldspath, dessen Alkalisilicate unter

der Einwirkung von Luft und Wasser langsam weggeführt werden, während Aluminiumsilicat zurückbleibt; dieser Rückstand, welcher mehr oder weniger verunreinigt die Thone bildet, findet sich theils noch an der ursprünglichen Bildungsstätte, theils ist er von dort durch Wasser weggeschwemmt und an anderen Orten abgesetzt worden (Ursprung der Ackерerde).

Aus zahlreichen Analysen vulcanischer und krystallinischer Gesteine hat man Durchschnittszahlen für die Zusammensetzung der festen Erdrinde berechnet; diesen Zahlen seien weitere für den an Salzen reichen Ocean beigelegt, wie dieselben auf der Challenger-Expedition gesammelt wurden:

Zusammensetzung	O	Si	Al	Fe	Ca	Mg	Na	K	H	Ti	C	Cl	Br	P	Mn	S	Ba	N	Cr
Der festen Erdrinde	47.29	27.21	7.81	5.48	3.77	2.08	2.36	2.40	0.21	0.33	0.22	0.01	—	0.10	0.08	0.03	0.03	—	0.01
Des Meeres	85.79	—	—	—	0.05	0.14	1.14	0.04	10.67	—	0.002	2.07	0.008	—	—	0.09	—	—	—
Mittel einschlies. der Luft	49.98	25.30	7.26	5.08	3.51	2.50	2.28	2.23	0.94	0.30	0.21	—	0.15	0.09	0.07	0.04	0.03	0.02	0.01

Gewichtsbestimmung anorganischer Körper.

Die für den qualitativen Nachweis der Metalle und ihrer Verbindungen mit Nichtmetallen (Oxyde, Chloride etc.), sowie von anorganischen Säuren und Salzen benutzten Methoden (S. 173) dienen sehr oft auch zu deren vollständiger Trennung. Sie werden jedoch bisweilen auch durch ähnliche ersetzt, sobald es sich um die Quantitätsbestimmung der Körper handelt. Während diese letztere bei Gasen und Flüssigkeiten gewöhnlich durch Messung geschieht, bedient man sich für die Bestimmung fester Körper meistens der Wägung. Der Analytiker benutzt empfindliche zweiarmlige Wagen von vorzüglicher Construction, welche für die Analyse von Mineralien und Präparaten bei einer Belastung von 1—200 Gramm noch 0.1—0.2 Milligramm mit Sicherheit angeben sollen. Wegen der Kostspieligkeit des Platins pflegt man nur die Gewichte von 0.5 g abwärts aus Platinblech anzufertigen; die grösseren sind aus Messing und galvanisch vergoldet. Für die Wägung setzt man die Substanz in einem passenden offenen oder geschlossenen Gefäss gewöhnlich auf die linke, die Gewichte auf die rechte Wagschaale.

Zum Zwecke der quantitativen Analyse bringt man die, wenn nöthig im Achat- oder Stahlmörser fein gepulverte Substanz, nachdem man sie sorgfältig getrocknet und abgewogen hat, auf geeignete Weise in Lösung. — Das Trocknen geschieht je nach der Natur des Körpers an der Luft, oder in einem geschlossenen Raume (Exsiccator) in Anwesenheit hygroskopischer Substanzen (Schwefelsäure, Chlorcalcium, Kalihydrat etc.), oder bei erhöhter Temperatur in Trockenschränken, bisweilen auch im luftverdünnten Raume. Oft ist ein Wassergehalt (Krystallwasser etc.) wesentlich für die zu analysirende Substanz, in welchem Falle man mit dem Trocknen die quantitative Wasserbestimmung verbindet. — Die Ueberführung der vorbereiteten Substanz in Lösung gelingt in den einfachsten Fällen mit Hilfe von Wasser, wenn dieses nicht ausreicht, verwendet man successive verdünnte oder concentrirte Salzsäure, Salpetersäure und zuletzt Königswasser. Manche Substanzen von saurer Beschaffenheit sind umgekehrt nur in Alkalien löslich. Die Körper, welche sich gegen die vorgenannten Lösungsmittel ganz indifferent verhalten, müssen zum Zweck der Analyse „aufgeschlossen“ werden. Hierzu gehören die meisten Silicate, die Erdalkalisulfate, der Chromeisenstein u. a. Das Aufschliessen besteht im Zusammenschmelzen mit Soda, Kaliumbisulfat, Barythydrat u. s. w.; zuweilen auch in der Einwirkung von Flussäure; die behandelte Substanz geht dann unter Aenderung ihrer chemischen Beschaffenheit ganz oder theilweise in lösliche Form über. Das Nähere findet man in den Lehr- und Handbüchern der analytischen Chemie. Beispielsweise sei nur erwähnt, dass Baryumsulfat beim Zusammenschmelzen mit Soda in ein Gemenge von Baryumcarbonat und Natriumsulfat übergeht ($\text{SO}_4\text{Ba} + \text{CO}_3\text{Na}_2 = \text{CO}_3\text{Ba} + \text{SO}_4\text{Na}_2$); zieht man die Schmelze mit Wasser aus, so bleibt das unlösliche Baryumcarbonat zurück.

und in Lösung geht das Natriumsulfat, so dass man nun den Schwefelsäuregehalt des ursprünglichen Präparats leicht bestimmen kann.

Aus einer derartigen Lösung führt man die Substanz in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form über. Dieses geschieht mitunter durch einfaches Abdampfen, falls der Körper durch den Lösungsprocess schon in die passende Form gebracht wurde, und störende Beimengungen nicht mit gelöst sind. Häufiger bedient man sich der Fällung, indem man die Substanz durch Hinzufügen eines Fällungsmittels als unlöslichen Niederschlag abscheidet. Von der nunmehr überstehenden Flüssigkeit trennt man den Niederschlag in der Regel durch Filtration, unter Beobachtung wechselnder Vorsichtsmaassregeln. Von allen spurenweisen Beimengungen befreit man die Substanz durch sorgfältiges Auswaschen, trocknet sie mit sammt dem Filter und glüht sie, falls sie dies verträgt, wobei man das Filter zugleich, oder nach sorgfältiger Abtrennung der Fällung verbrennt. Schliesslich lässt man in einem Exsiccator erkalten und wägt nun das homogene, völlig constant zusammengesetzte Endproduct, aus dessen Gewicht sich die vorhandene Menge des betreffenden Elements unschwer berechnen lässt.

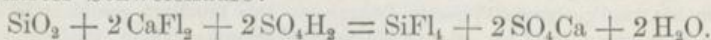
Halogenverbindungen des Siliciums.

Alle diese Verbindungen zeigen die weitgehende Analogie des Siliciums mit dem Kohlenstoff, welcher eine der vorstehenden vollkommen parallele Reihe von Derivaten liefert, die sich indessen vor den Siliciumverbindungen durch ihre grössere Beständigkeit und in Folge davon durch schärfer präcisirte Eigenschaften auszeichnen.

Siliciumfluorid, Fluorsilicium SiFl_4 .

Wurde zuerst von Scheele 1771 dargestellt, jedoch erst von Berzelius, welcher 1823 das Aufschliessen der Silicate mit Fluorwasserstoff einführt, genauer untersucht.

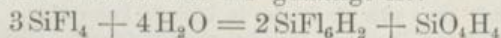
Zu seiner Darstellung erwärmt man Quarzsand (SiO_2) oder gepulvertes Glas mit Flussspath (CaFl_2) oder Kryolith und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure:



Da Fluorsilicium durch Wasser sofort zersetzt wird, muss man das entweichende Gas über Quecksilber auffangen. Es ist farblos, raucht in Folge seiner Zersetzlichkeit zu Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoff stark an der feuchten Luft und riecht erstickend. Bei -102° erstarrt es zu einer amorphen Masse, welche bei steigender Temperatur ohne vorherige Schmelzung sublimirt.

Siliciumfluorwasserstoff oder Kieselfluorwasserstoff, SiFl_6H_2 .

Leitet man gasförmiges Fluorsilicium in Wasser, so wird es zerlegt in löslichen Kieselfluorwasserstoff und Kieselsäure, welche sich ausscheidet, sobald das Wasser mit ihr gesättigt ist:

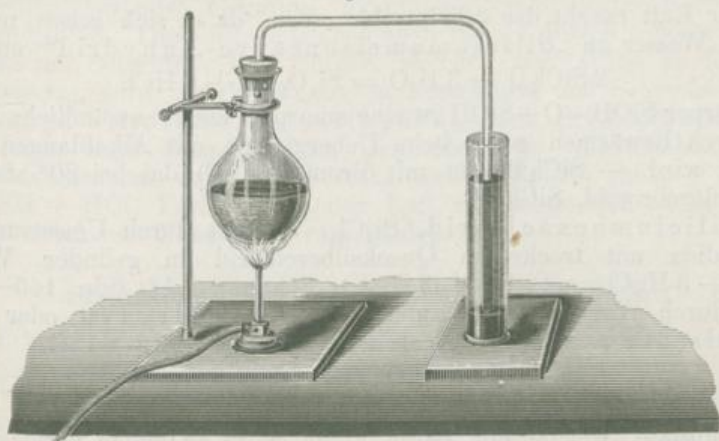


Damit die Gaszuleitungsröhre nicht durch die ausgeschiedene Kiesalgallerte verstopft wird, lässt man dieselbe in eine Quecksilberschicht eintauchen, die man auf den Boden der noch trockenen Vorlage gegeben

hat und giesst erst dann das Wasser hinzu (Fig. 109). Die wässrige Lösung des Kieselfluorwasserstoffs reagirt stark sauer und gibt mit Kali- und Barytsalzen Niederschläge von fast unlöslichem durchscheinendem Kieselfluorkalium SiF_6K_2 und Kieselfluorbaryum SiF_6Ba . Durch einen Ueberschuss löslicher Basen wird die Kieselfluorwasserstoffsäure in Fluoride und Silicate zerlegt. Beim starken Eindampfen ihrer Lösung zerfällt sie in SiF_4 und 2FH , weshalb der freie SiF_6H_2 noch unbekannt ist.

Ein Hydrat des Kieselfluorwasserstoffs, wahrscheinlich $\text{SiF}_6\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man durch Einleiten von SiF_4 in abgekühlte concentrirte

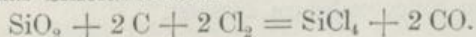
Fig. 109.



Fluorwasserstoffsäure FH als zerfliessliche, bei 19° schmelzende und bei wenig erhöhter Temperatur in ihre Componenten zerfallende harte Krystalle. Siliciumhexafluorid, Si_2F_6 . Beim Ueberleiten von Fluorsilicium über geschmolzenes Silicium; lockere, weisse feinpulverige Masse.

Siliciumchlorid, SiCl_4 .

Entsteht durch Verbrennen des Siliciums in Chlorgas. Auf Siliciumdioxyd wirken Kohle oder Chlor einzeln nicht ein; lässt man aber trockenes Chlorgas auf ein Gemenge von Siliciumdioxyd und Kohle einwirken, das man in einer Porzellanröhre zum Glühen erhitzt, so bildet sich in Folge der gleichzeitigen Einwirkung der beiden Agentien auf Siliciumdioxyd das Siliciumchlorid:

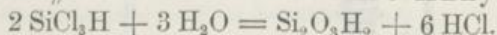


Zur Darstellung grösserer Mengen erhitzt man vorthailhaft das aus SiO_2 und Mg gewonnene Reductionsproduct (s. o.) im Chlorstrom.

Das Rohproduct wird in einer Kältemischung condensirt, durch Schütteln mit Quecksilber von Chlor gereinigt und rectificirt. Reines Siliciumchlorid ist eine farblose, an der feuchten Luft stark rauchende und stechend riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt 59° und dem specif. Gew. 1.522 bei 0° . Beim Zusammentreffen mit Wasser wird es rasch in Kieselsäurehydrat und Salzsäure zerlegt.

Siliciumchloroform, SiCl_3H .

Leitet man einen Strom von getrocknetem Chlorwasserstoffgas über nicht ganz bis zum Glühen erhitztes krystallisirtes Silicium, so erhält man ein Gemenge von SiCl_4 und SiCl_3H , aus welchem man durch fractionirte Destillation das Siliciumchloroform, vom Siedepunkt $35-37^\circ$, isolirt. Erhitzt man Kupfersilicid (im electr. Ofen dargestellt) in ClH auf 300° , so bekommt man ein Gemenge von 80 proc. SiCl_3H und 20 proc. SiCl_4 . SiCl_3H bildet eine farblose, leicht bewegliche und stechend riechende Flüssigkeit von spec. Gew. 1.6. Sie ist sehr leicht entzündlich und explodirt mit Luft gemischt schon bei geringer Erwärmung. An feuchter Luft raucht das Siliciumchloroform, da es sich schon mit eiskaltem Wasser zu „Siliciumameisensäure-Anhydrid“ umsetzt:



Der Körper $\text{SiOH}-\text{O}-\text{SiOH}$ ist eine amorphe, leicht entzündliche Masse, die durch Erwärmen sowie beim Uebergiessen mit Alkalilaugen rasch zersetzt wird. — SiCl_3H gibt mit Brom (bei 0°) das bei 80° siedende Silicochlorobromid, SiCl_3Br .

Siliciumhexachlorid, Si_2Cl_6 , entsteht durch Umsetzung des Hexajodids mit trockenem Quecksilberchlorid in gelinder Wärme ($\text{Si}_2\text{J}_6 + 3 \text{HgCl}_2 = \text{Si}_2\text{Cl}_6 + 3 \text{HgJ}_2$); Schmp. -1° ; Sdp. $146-148^\circ$. Wird durch Wasser von 0° zu Disiliciumhydroxyd oder Silicooxalsäure zersetzt: $\text{Si}_2\text{Cl}_6 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{Si}_2\text{O}_4\text{H}_2 + 6 \text{ClH}$.

Die Silicooxalsäure $\begin{matrix} \text{SiO} \cdot \text{OH} \\ \text{SiO} \cdot \text{OH} \end{matrix}$ ist eine weisse, in Wasser unlösliche Substanz, welche mit Basen keine Salze zu bilden vermag, sondern unter Wasserstoffentwicklung in Kieselsäure übergeht. Auch beim Erhitzen zersetzt sie sich in SiO_2 und H_2 .

Siliciumbromid, SiBr_4 .

Aus Siliciumdioxyd, Kohle und Brom. Farblose, an der feuchten Luft rauchende Flüssigkeit, welche bei -13° krystallinisch erstarrt und bei 154° siedet. Specif. Gew. 2.81 bei 0° . Wasser zerlegt es zu Kieselsäure und Bromwasserstoff.

Siliciumbromoform, SiBr_3H . Farbloses, an der Luft rauchendes Liquidum. Specif. Gew. 2.7, Siedep. 115° .

Siliciumhexabromid, Si_2Br_6 . Aus dem Hexajodid mit Brom. Rhombische Tafeln. Sdp. 240° . Wird durch Wasser wie Hexachlorid unter Bildung von Silicooxalsäure zersetzt.

Siliciumjodid, SiJ_4 .

Bildet sich beim Ueberleiten von Joddampf in einem Strome von Kohlendioxyd über rothglühendes Silicium. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff in farblosen, durchsichtigen Reguläroctaedern. Schmp. 120° . Siedep. 290° . Nicht haltbar. Wasser gibt Kieselsäure u. Jodwasserstoff.

Siliciumjodoform, SiJ_3H . Farblose Flüssigkeit. Sdp. 220° . Sp. G. 3.36. Durch Wasser zersetzlich.

Siliciumhexajodid, Si_2J_6 . Durch mehrstündiges Erhitzen des Tetrajodids mit fein vertheiltem Silberpulver. Krystallisirt aus Schwefelkohlenstoff, der es bedeutend schwerer wie das Tetrajodid löst, in farblosen, kurzen, hexagonalen Prismen, die sich bei hoher Temperatur, sowie an der feuchten Luft und mit Wasser (zu Silicooxalsäure) zersetzen.

Schwefelsilicium oder Siliciumdisulfid, SiS_2 .

Leitet man über ein weissglühendes Gemisch von Siliciumdioxyd und Kohle in einer Porzellanröhre Schwefelkohlenstoffdämpfe, so erhält man seidenglänzende, biegsame, unverändert sublimirbare Nadeln von Siliciumdisulfid. Dieselben entstehen auch beim Erhitzen von amorphem Silicium mit Schwefel. Der Körper, welcher sich schon an feuchter Luft zersetzt, wird durch Wasser in Kieselsäure und Schwefelwasserstoff zerlegt. Siliciumchlorsulfhydrat, $\text{SiCl}_3\cdot\text{SH}$ bildet sich beim Durchleiten eines dampfförmigen Gemisches von Siliciumchlorid und Schwefelwasserstoff durch eine rothglühende Röhre: $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{SiCl}_3\cdot\text{SH} + \text{HCl}$. Farblose, an der Luft rauchende und höchst unangenehm riechende Flüssigkeit vom Siedep. 96° .

Stickstoffsilicium oder Siliciumnitrid, Si_3N_4 .

Erhitzt man krystallisirtes Silicium in einem Stickstoffstrome zur Weissglut, so treten die Elemente zu einem weissen, amorphen Pulver $(\text{Si}_3\text{N}_4)_n$ zusammen, welches nicht schmelzbar und durchaus glutbeständig ist. An feuchter Luft zersetzt es sich jedoch allmählich unter Entweichen von Ammoniak; schmelzendes Kali zerlegt es in Kaliumsilicat und Ammoniak.

Kohlenstoffsilicium oder Siliciumcarbid, $(\text{SiC})_n$.

Diese gewöhnlich „Carborundum“ genannte Substanz wurde von dem Amerikaner Acheson entdeckt und von Mühlhäuser 1892 genauer untersucht. Siliciumcarbid entsteht beim Auflösen von Kohlenstoff in geschmolzenem Siliciumdioxyd (Quarz); der Ueberschuss des letzteren wird durch ein Gemisch von kochender Salpeter- und Flusssäure ausgezogen. Um die zu einer Darstellung erforderliche hohe Temperatur (ca. 3500°) zu erzielen, bedient man sich des elektrischen Ofens von Cowles, indem man etwa sechs Stunden den elektrischen Strom vermittelt armdicker Kohlenelektroden und eines Kerns von nussgrossen Cokesstücken durch ein Gemisch von Glassand und Cokespulver hindurchleitet, welches sich in 2 Meter langen und 1 Meter breiten Ofentrögen aus feuerfesten Ziegeln befindet. Die Reaction vollzieht sich gemäss der Gleichung: $\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$; nach dem Erkalten des Ofens findet man, um den zur Stromleitung benutzten Kern von Cokeselektroden herum concentrische Schichten von Graphit (entstanden aus SiC, dessen Silicium verdampfte), krystallisirtes und amorphes Carborundum. Dasselbe bildet in ganz reinem Zustande durchsichtige farblose rhombische Krystalltafeln mit glasglänzendem Bruch, vom spec.

Gew. 3.22; es ritzt den Rubin mit Leichtigkeit. Aeusserst beständig, unlöslich in Säuren, wird es von Luft oder Schwefeldampf bei 1000° nicht angegriffen; Chlor wirkt bei 600° nur langsam, rascher bei 1000° ein. Kalihydrat verwandelt das Carborundum bei Rothglut allmählich in Kaliumcarbonat und -silicat.

In Folge seiner Härte, die nur derjenigen des Diamants und des Borcarbids (s. d.) nach steht, ist Carborundum das vorzüglichste Schleifmittel geworden, wirksamer als Schmirgel; man verwendet es theils in Pulverform, theils nachdem man es durch Zusammenbrennen mit etwas feuerfestem Thon in Form von Schleifstein oder Rädern gebracht hat. 1896 wurden bereits 600 Tonnen Carborundum hergestellt.

Auch Siliciumverbindungen der Metalle, Silicide, bilden sich in manchen Fällen durch directe Vereinigung der Componenten. So entstehen Eisensilicid SiFe_2 und Chromsilicid SiCr_2 als weisse, spröde, krystallinische Legirungen.

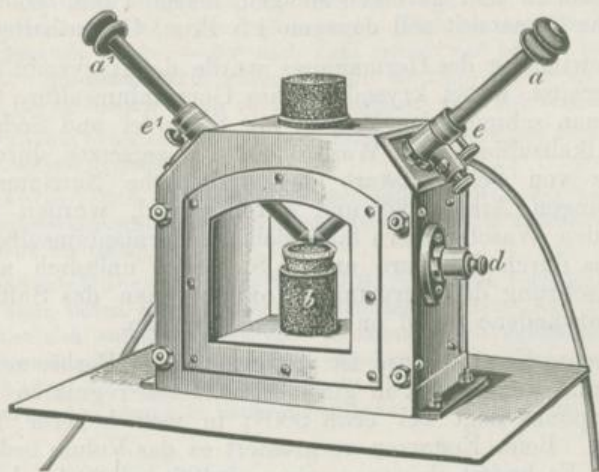
Elektrische Schmelzöfen.

Wie man einerseits im raschen Verdunsten der Gase unter vermindertem Druck ein werthvolles Hilfsmittel gefunden hat, das seit 1877 gestattete, fast sämtliche Gase zu condensiren (vgl. S. 59), und wie man sich so dem „absoluten Nullpunkt“ bis auf ein Geringes genähert hat — so ist andererseits in dem elektrischen Schmelzofen ein Heizapparat construirt worden, der die höchsten bisher zugänglichen Temperaturen noch um ein Bedeutendes zu überschreiten gestattet und leicht eine Temperatur von ca. 3000° liefert. In diesem Ofen schmilzt und verflüchtigt sich nahezu Alles. Eine höchst einfache Form wurde von Moissan benutzt, und besteht aus zwei übereinander gelegten Kalkplatten, deren untere eine Längsrinne hat, welche die Elektroden aufnimmt; in der Mitte der unteren Kalkplatte befindet sich eine Höhlung von beliebiger Grösse, welche die Substanz aufnimmt. In einem solchen Ofen erzielt man mit einem Flammenbogen von 450 Ampères und 70 Volts eine Temperatur von ca. 3000° . Bei Benützung des Ofens sind die Leitungsdrähte aufs sorgfältigste zu isoliren und die Augen durch dunkle Gläser gut zu schützen. Im Ofen schmelzen Kalk, Strontian und Magnesia bei 2500° in kürzester Zeit und scheiden sich beim Erkalten in Krystallen aus. Bei 3000° fliesst der Kalk des Ofens selbst wie Wasser, und wird zugleich theilweise durch die Kohle zu Calcium reducirt. Chromoxyd und magnetisches Eisenoxyd schmelzen bei 2250° . Bei Anwendung starker Ströme verflüchtigen sich auch Platin, Gold, Mangan, Uran, Silicium und Kohlenstoff. Anscheinend leisten nur einige Verbindungen von Metallen mit Bor, Silicium oder Kohlenstoff der Verflüchtigung bei diesen Hitzegraden Widerstand.

Ausser zur Darstellung von Carbiden, wie Calciumcarbid und Siliciden, wie Carborundum, dürfte der elektrische Ofen auch zur Reindarstellung schwer schmelzbarer Metalle, wie Chrom, Wolfram u. a. technische Verwendung finden.

Fig. 110 zeigt einen elektrischen Versuchsschmelzofen (für ca. 100 Ampère), der sich zur Ausführung kleinerer Schmelzoperationen, die man durch dunkle Gläser verfolgen kann, sehr gut eignet. Der Ofen besteht aus einem in Eisen gefassten Mantel von feuerfestem Thon und hat beiderseits Thüren von Glimmerplatten. Durch eine Oeffnung im Boden lässt sich der feuerfeste Block *b*, welcher den Versuchstiegel trägt, vermittelst einer Stellschraube auf und ab bewegen. In den Tiegel (aus Kohle, Kalk, Magnesit) sind die beiden Kohleelektroden *a* und *a*¹

Fig. 110.



gerichtet, in welche der Strom durch die Klemmschrauben *e* und *e*¹ eintritt; an den Enden der Elektroden sind hölzerne Knöpfe zur Regulirung angebracht; dem Lichtbogen kann man mit Hilfe eines starken Magneten jeden Weg geben.

17. Germanium.

Ge = 72.5.

Auf das periodische System der Elemente gestützt, hatte Mendelejeff bereits 1871 die Existenz eines Elementes mit dem Atomgewicht 73 vorausgesagt, welches eine zwischen Sicilium und Zinn vorhandene Lücke auszufüllen habe. Dem hypothetischen Elemente legte er den Namen „Eksasilicium“ bei und gab die Zusammensetzung sowie Eigenschaften seiner Verbindungen durch Interpolation aus denjenigen der im System benachbarten Elemente zum voraus an.

Im Sommer 1885 zeigte sich auf der „Himmelfürst-Fundgrube“ bei Freiberg ein noch nicht beobachtetes Silbererz, der Argyrodit, dessen nach dem üblichen Gang vorgenommene Analyse bei sorgfältigster Ausführung mit einem Fehlbetrag von 6 bis 7 Procent abschloss. Cl. Winkler,

welcher diese Untersuchung ausführte, stellte nach einigem Bemühen fest, dass der Verlust von einem noch unbekannten Elemente herrühre, welches er „Germanium Ge“ nannte und das nach der Bestimmung seines Atomgewichts zu 72.5 und dem Studium seiner Verbindungen genau an die Stelle des hypothetischen „Ekasiliciums“ trat.

Der Argyrodit, dessen Vorkommen leider bald erschöpft war, erwies sich als ein Sulfosalz des Germaniums von der Zusammensetzung $\text{GeS}_2 \cdot 3\text{Ag}_2\text{S}$. Eine nahezu gleiche Formel hat auch der Confidit $\text{GeS}_2 \cdot 4\text{Ag}_2\text{S}$. In einem anderen seltenen Mineral, dem Euxenit, wurde das Germanium in sehr geringen Mengen, neben Titan, beobachtet. Der amerikanische Samarskit soll dagegen 1.5 Proc. Ge enthalten.

Zur Gewinnung des Germaniums wurde der Argyrodit im Wasserstoffstrome erhitzt, wobei krystallinisches Germaniumsulfür, GeS , sublimirt; oder man schmolz das Mineral mit Schwefel und Soda, löste die gebildeten Alkalisulfosalze in Wasser auf, und zersetzte durch vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure das sämmtliche Natriumsulfid. Die Verunreinigungen, Arsensulfid und Antimonsulfid, wurden gefällt, im Filtrat und den Waschwässern fand sich das Germaniumsulfid GeS_2 , und wurde daraus durch Salzsäure und H_2S , die es unlöslich machen, gefällt. Zur Isolirung des Germaniums oxydirt man das Sulfid, und reducirt das entstandene Oxyd im Wasserstoffstrome.

Metallisches Germanium ist von grauweisser Farbe, zeigt schönen Metallglanz und krystallisirt in gut ausgebildeten regulären Oktaedern. Sein Schmelzpunkt liegt bei etwa 900° ; in weit höherer Temperatur verdampft es. Beim Erstarren vergrössert es das Volum bedeutend und krystallisirt. Es besitzt das spec. Gew. 5.496 bei 20.4° , hat bei 210° die spec. Wärme 0.0772, welche der Atomwärme 5.58 entspricht. — Vor dem Löthrohr schmilzt es zu einer Kugel, die weisse Dämpfe von Dioxyd GeO_2 ausstösst. Es ist unlöslich in Salzsäure, löst sich aber in Königswasser. Von Salpetersäure wird es in weisses Oxyd übergeführt. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt es in ein wasserlösliches Sulfat. Durch concentrirte Kalilauge wird es nicht angegriffen.

Sauerstoffverbindungen des Germaniums.

Wie der Kohlenstoff und das Zinn, bildet auch das Germanium Oxydul- und Oxydverbindungen: die ersteren gehen unter Sauerstoffaufnahme leicht in die letzteren über.

Germaniumoxydul, GeO . Durch Zersetzung des Chlorürs GeCl_2 mit Alkalilauge und Erhitzen des gelben Niederschlags von Oxydulhydrat im Kohlendioxydstrom als grauschwarzes Pulver. Salzsäure gibt eine energisch reducirende und bleichende Lösung.

Germaniumdioxyd, GeO_2 . Beim Verbrennen des Metalls, dem Rösten des Sulfids oder der Oxydation derselben mit concentrirter Salpetersäure. Am reinsten durch Zersetzen des Chlorids GeCl_4 mit Wasser in der Kälte als dichtes, sandiges weisses Pulver; das feuerbeständige Oxyd hat nach dem Glühen bei 18° das spec. Gew. 4.703. Auch das geglühte Oxyd löst sich noch in Wasser, bei 20° in 247 Theilen, bei 100° in 95 Theilen; durch Verdunsten der Lösung erhält man das Oxyd in kleinen, doppelbrechenden Krystallen. Kalilauge nimmt das Oxyd leicht unter Bildung eines Alkalisalzes auf. Salze des Germaniumdioxyds mit Sauerstoffsäuren konnten bisher ebenso wenig wie Hydrate in reinem Zustand erhalten werden.

Halogenverbindungen des Germaniums.

Germaniumfluorid, GeF_4 . Beim Auflösen von Germaniumdioxid in wässrigem HF erhält man in weissen, warzigen Krystallen ein Hydrat $\text{GeF}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, welches beim Eindampfen seiner Lösung in Oxyd übergeht. Beim Erhitzen des Oxyds mit Flussspath und Schwefelsäure entweicht GeF_4 als stechend riechendes, mit Feuchtigkeit Nebel bildendes Gas.

Germaniumchloroform, GeCl_3H . Wird durch Ueberleiten von Chlorwasserstoff über erhitztes Metallpulver oder Sulfür als farblose, dünne Flüssigkeit erhalten, welche bei etwa 72° siedet. Mit Wasser zersetzlich.

Germaniumchlorid, GeCl_4 . Aus Germanium mit Chlor, in welchem fein gepulvertes Metall sich schon bei gewöhnlicher Temperatur entzündet, oder durch Destillation mit dem achtfachen Gewichte Quecksilberchlorid. Farblose, bewegliche an der Luft rauchende Flüssigkeit, die bei -20° noch nicht erstarrt und bei 87° siedet; spec. Gew. 1.887 bei 18° . Die Dampfdichte wurde bei $301^\circ = 7.43$, bis $739^\circ = 7.44$ gefunden, während sich für die Formel $\text{GeCl}_4 = 7.40$ berechnet. Gibt mit Wasser GeO_2 .

Germaniumbromid, GeBr_4 . Bewegliche, stark rauchende Flüssigkeit. Erstarrt bei ca. 0° zu weissen Krystallen.

Germaniumjodid, GeJ_4 . Zerfliessliches gelbes Pulver, das bei 144° schmilzt und zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Dampfdichte in siedendem Schwefel gef. 20.43 (ber. 20.02 für GeJ_4).

Germaniumfluorwasserstoff, GeF_4H_2 , bildet sich beim Einleiten des Tetrafluorids in Wasser, neben gelöst bleibendem Germaniumdioxid. Aus der stark sauren Lösung scheidet sich auf den Zusatz eines Kaliumsalzes als durchscheinende Gallerte Kaliumgermaniumfluorid GeF_6K_2 aus, welches wasserfrei ist und getrocknet ein zartes weisses Krystallmehl bildet. Es ist bei 100° schon in 34 Theilen Wasser löslich und krystallisiert beim Erkalten der Lösung in hexagonalen Tafeln, beim Verdunsten in zugespitzten Prismen.

Schwefelverbindungen des Germaniums.

Germaniumsulfür, GeS , entsteht beim starken Erhitzen des Sulfids in einem Wasserstoffstrom und konnte daher direct aus dem Argyrodit gewonnen werden. Sublimirt zu dünnen Tafeln oder gefiederten Krystallgebilden, im auffallenden Lichte grauschwarz und metallglänzend, im durchscheinenden gelbroth und vollkommen durchsichtig. Zerfällt durch sehr heftiges Glühen in Wasserstoff zu Schwefel und schönen Octaedern von Germanium. Dampfdichte des GeS gef. 3.54 bei 1100° , ber. 3.60.

Germaniumsulfid, GeS_2 . Aus stark salzsaurer Lösung des Dioxids mit H_2S als voluminöser, weisser Niederschlag. Ebenso bei Zersetzung eines Sulfosalzes mit einer Mineralsäure. Das Sulfid ist in Wasser nicht ganz unlöslich (in 222 Theilen löslich) und kann daher ohne Verlust nur durch mit H_2S gesättigte verdünnte Säuren ausgewaschen werden, die man durch gleicherweise gesättigten Alkohol verdrängt. Getrocknet bildet das Sulfid ein weisses Pulver. — Seine schwach saure Lösung enthält das Sulfid in colloidalen Zustände und gibt mit Metallsalzen eigenartige Reactionen. Das Germaniumdisulfid zersetzt sich, sowohl gelöst, wie an feuchter Luft unter Schwefelwasserstoffentwicklung. In Alkalien und alkalischen Sulfiden ist es (unter Bildung von Sulfosalzen) leicht löslich. Wie schon bemerkt, ist auch der monoclin krystallisirende Argyrodit (specif. Gew. 6.1) ein solches Sulfosalz. — Da empfindliche und scharfe Reactionen auf Germanium einstweilen nicht bekannt sind, benutzt man zu seiner Erkennung das Sulfid in der bereits oben angegebenen Weise. Zur quantitativen Bestimmung dieses seltenen Elements führt man das Sulfid ins Dioxid über.

18. Zinn.

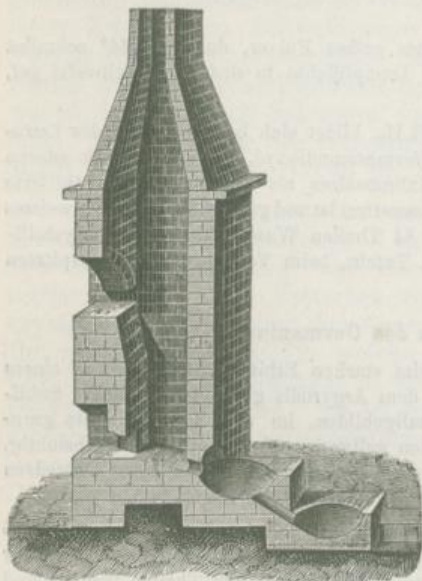
Sn = 119.1.

Das Zinn (stannum) findet sich in der Natur kaum jemals gediegen vor, sondern fast stets als Zinndioxyd oder Zinnstein, SnO_2 , dessen quadratische, gewöhnlich durch Mangan oder Eisen braun bis schwarz gefärbte Zwillingskrystalle oder faserige Massen an verschiedenen Orten in den älteren krystallinischen Gesteinen und deren Zersetzungsproducten auftreten.

Obwohl nicht gediegen vorkommend, gehört das Zinn doch zu den Metallen, die schon den Alten bekannt waren, welche seine Verwendung zu Bronze sehr wohl kannten. Sie holten das Zinn, das im Gegensatz

zu dem Blei oder „plumbum nigrum“, als „plumbum candidum“ bezeichnet wurde, aus seinen Gruben in Cornwallis. Andere Fundstätten des Zinnsteins sind das Erzgebirge, die Inseln Banca und Biliton, sowie Peru und Australien.

Fig. 111.



Zunächst wird das Zinnerz durch Pochen und Schlämmen von der anhängenden Gangart, und hierauf durch Rösten von Schwefel und Arsen möglichst befreit. Letztere Operation nimmt man in Oefen mit rotirendem Heerd vor, wodurch das Umrühren der Masse bewerkstelligt wird und fängt die arsenige Säure in besonderen Kammern auf. Dem Rösten folgt ein nochmaliges Schlämmen mit Wasser, zuweilen auch eine Behandlung mit roher Salzsäure zur Entfernung von Kupfer, Eisen und Wismuth. Hierauf verschmilzt man das vorbereitete Erz unter Zusatz von Holzkohle, welche die Reduction bei hoher Temperatur bewirkt in Schacht- oder Flammöfen ($\text{SnO}_2 + 2\text{C} = \text{Sn} + 2\text{CO}$). (Fig. 111.) Das erhaltene

Rohzinn wird zur Reinigung nochmals bei möglichst niedriger Temperatur umgeschmolzen, wobei das reine Metall in ein vor dem Ofen befindliches Reservoir abfließt, während die weniger leichtflüssigen Metalle mit etwas Zinn zurückbleiben. Schliesslich rührt man das geschmolzene Zinn während einer gewissen Zeit mit frischen Holzstangen um: alle leichter oxydirbaren Metalle, deren Anwesenheit Glanz und Festigkeit des Zinns beeinträchtigt, gehen hierbei als Schaum an die Oberfläche, während reines Zinn zurückbleibt. Das Banca-Zinn ist fast chemisch rein, allein auch das deutsche und englische Zinn enthält nach mehr oder weniger sorgfältiger Reinigung 98–99.9 Procent. Weltproduction: Jährlich etwa 70.000 Tonnen.

Das Zinn ist ein lebhaft glänzendes, fast silberweisses Metall, welches bei 233° schmilzt und sich bei etwa 1500° verflüchtigt. Specif. Gew. des geschmolzenen und wieder erstarrten Zinns 7.29 bei 13° . Es

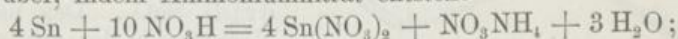
erstarrt krystallinisch und gibt beim Biegen seiner Barren durch Reiben der Krystalltheilchen ein eigenthümliches Geräusch, das „Zinngeschrei.“

Krystalle, vom spec. Gew. 7 durch den galvanischen Strom aus Zinnchlorür abgeschieden, gehören dem quadratischen System an. Bei gewöhnlicher Temperatur ist es weich und dehnbar, sodass man es in Blattform (Stanniol) auswalzen kann; bei 100° lässt es sich noch zu Draht ausziehen, bei 200° dagegen wird es spröde und brüchig. In eine eigenthümliche Modification, das pulverförmige sogenannte graue Zinn, mit dem niedrigeren spec. Gew. 5.8 geht das Zinn vom spec. Gew. 7.29 über, wenn man es einer anhaltenden starken Winterkälte aussetzt oder auch nur seine Temperatur vorübergehend auf — 40° erniedrigt; durch Erwärmen wandelt sich das graue Zinn wieder in solches vom specif. Gew. 7 oder 7.29 um.

Bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt sich das Zinn weder in der Luft noch im Wasser, erst nach dem Schmelzen überzieht es sich mit einer dünnen Oxydschicht und bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt es mit weissem, intensiven Licht zu Zinndioxyd SnO_2 . Heisse Salzsäure löst es unter Wasserstoffentwicklung zu Zinnchlorür



verdünnte kalte Salpetersäure führt es langsam in salpetersaures Zinnoxydul über, indem Ammoniumnitrat entsteht



concentrirte Salpetersäure oxydirt es, ohne es zu lösen, zu weisser, pulveriger Metazinnsäure. Auch Kalilauge bildet beim Erwärmen mit Zinn das lösliche Kaliumstannat.

Zinn dient zu Gefässen für häuslichen und technischen Gebrauch, in Blattform benutzt man es als Stanniol; ferner zum Verzinnen von Kupfer und Messing (die man in das geschmolzene Metall eintaucht), oder von Eisen (Weissblech); endlich zu Legirungen (Bronze).

Sauerstoffverbindungen des Zinns.

Das Zinn bildet zwei wichtige Verbindungsreihen: diejenige des basischen Zinnmonoxyds oder Zinnoxyduls, auch als Stannoverbindungen bezeichnet, und diejenige des Zinnoxyds, welches je nach Umständen als basisches oder saures Oxyd auftritt und die Stanniverbindungen liefert.

Zinnoxydul, SnO . Stannosalze, wie Zinnchlorür SnCl_2 , geben auf Zusatz eines Alkalicarbonats in wässriger Lösung einen schon an der Luft sich rasch oxydirenden weissen Niederschlag von Zinnoxydulhydrat SnO_2H_2 , der in Ammoniak nicht, aber in Kalilauge leicht als Zinnoxydulkali löslich ist. Aus der verdünnten alkalischen Lösung scheidet sich wasserfreies Zinnoxydul SnO schon bei gewöhnlicher Temperatur bald in dunkeln glänzenden, luftbeständigen Krystallen, Würfeln mit Dodekaederflächen, wieder aus. Ein Theil des gelösten Zinnoxydulhydrats wird jedoch durch den Luftsauerstoff zu zinnsaurem Kali oxydirt. Ueberschreitet aber die Concentration der Kalilauge eine gewisse Grenze (bei 15° ca. 30 Proc., bei höherer Temperatur schon mit

geringerem Kaligehalt), so wird das Zinnoxidul durch das Kali in metallisches Zinn und auskrystallisirendes zinnsaures Kali zerlegt. Aehnlich wie Kali wirken Basen, die wie Natron und Barythydrat das Zinnoxidulhydrat zu lösen vermögen, während Ammoniak die Umwandlung des Oxydulhydrats in wasserfreies Oxyd bewirkt. Das Oxydulhydrat verliert seinen Wassergehalt schon beim Auswaschen mit Wasser unter Luftabschluss, indem es sich bräunt. Beim Erhitzen entzündet sich das Zinnoxidul und verbrennt zu Zinndioxyd.

Die beim Auflösen des Zinnoxiduls oder des Hydrats in Säuren sich bildenden Salze werden theilweise auch durch directes Auflösen

Fig. 112.

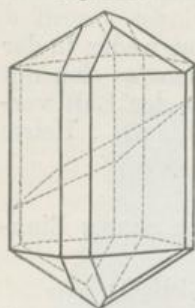
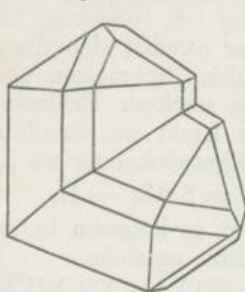


Fig. 113.



von Zinn erhalten, z. B. Zinnchlorür (Stannochlorid) beim Erwärmen von Zinn mit concentrirter Salzsäure: $\text{Sn} + 2\text{ClH} = \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$; die Stannosalze gehen unter Sauerstoffaufnahme leicht in Stannisalze über und sind daher energisch wirkende Reductionsmittel.

Zinndioxyd (Stannioxyd, Zinnsäureanhydrid), SnO_2 . Das natürliche Vorkommen des quadratischen Zinnsteins (Fig. 112, 113) wurde

oben besprochen. Zweckmässig wird Zinndioxyd dadurch gewonnen, dass man erhitzte Gebläseluft über geschmolzenes Zinn leitet, und das mitgeführte Verbrennungsproduct, SnO_2 , in einer Kammer sammelt. Ebenso erhält man Zinndioxyd, wenn man das Oxydationsproduct des Zinns durch Salpetersäure glüht (quantitative Bestimmung des Zinns). Es bildet ein amorphes, weisses Pulver, specif. Gew. 6.71, nicht schmelzbar, unlöslich in Wasser, sowie in wässrigen Säuren und Alkalien. Das Zinndioxyd lässt sich in 3 verschiedenen Krystallformen erhalten; es ist „isotrimorph“ mit Titandioxyd. Beim Glühen in einem Chlorwasserstoffstrome nimmt es die Krystallform des quadratischen Zinnsteins an, der isomorph mit dem Rutil ist; durch sehr starkes Erhitzen mit geschmolzenem Phosphorsalz erhält man es in der Form, welche der Anatas hat; die Zersetzung endlich des SnCl_4 mit Wasserdampf liefert Krystalle von der Form des Brookits. Schmelzen mit Kali- oder Natronhydrat führt es in lösliche zinnsaure Salze, SnO_3K_2 und SnO_3Na_2 , über.

Zinnsäure (Zinnoxidhydrat), SnO_2H_4 oder SnO_3H_2 . Setzt man zu der wässrigen Lösung des Zinntetrachlorids Natriumcarbonat oder Ammoniak, so erhält man einen weissen, in Wasser nicht ganz unlöslichen und gegen Lakmus sauer reagirenden Niederschlag von Zinnoxidhydrat. Die Zinnsäure löst sich leicht in concentrirter Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure und in verdünnten Alkalien. Im letzteren Falle entstehen die wasserlöslichen Alkalistannate (zinnsauren Alkalisalze), welche mit anderen Metallsalzen unlösliche Stannate geben. Kaliumstannat, $\text{SnO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt beim Verdunsten der wässrigen Lösung über Schwefelsäure in farblosen monoclinen Prismen.

Natriumstannat (Praeparirsalz), $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, wird entweder aus Zinnstein direct durch Schmelzen mit Natronhydrat, oder aus Zinn ebenso mit Soda und Natronsalpeter dargestellt. Beim Verdampfen der wässrigen Lösung erhält man es in grossen hexagonalen Krystallen, die sich in heissem Wasser schwerer lösen, wie in kaltem (welches ein gleichfalls krystallisirbares, an der Luft verwitterndes Hydrat $\text{SnO}_3\text{Na}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$ enthält). Dieses Salz wird in der Kattundruckerei benutzt.

Während sich Zinn in verdünnter Salpetersäure zu Stannitrat löst (s. o.), wird es durch concentrirte Salpetersäure in ein unlösliches Pulver, die „Metazinnsäure“, übergeführt, welche wie die gewöhnliche in Salpetersäure lösliche Zinnsäure je nach Umständen ebenfalls den Hydratformeln SnO_4H_4 oder SnO_3H_2 entsprechen kann, sich aber sonst von der anderen Modification durchaus unterscheidet und mit Alkalien Salze von geringer Krystallisationsfähigkeit bildet. Das Natronsalz wird durch überschüssige Natronlauge wieder abgeschieden, während das Praeparirsalz (s. o.) in Natronlauge löslich ist.

Die Zinnsäure wandelt sich in salzsaurer Lösung langsam in die Metazinnsäure um. Beide Zinnoxidhydrate geben beim Erhitzen Zinndioxyd.

Halogenverbindungen des Zinns.

Man kennt zwei Reihen von Zinnsalzen, welche sich entweder vom Zinnoxidul oder Zinnoxid ableiten.

Zinnfluorür, SnF_2 . Durch Eindampfen von Oxydulhydrat mit wässrigem Fluorwasserstoff, oder direct aus Zinn; bei Luftabschluss kleine, glänzende, monocline Tafeln. Mit anderen Metallfluoriden gibt das Zinnfluorür gut krystallisirende Doppelsalze ($\text{SnF}_4(\text{NH}_4)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

Zinntetrafluorid, SnF_4 . Für sich unbekannt; eine Lösung von Zinnsäure in wässrigem FIH coagulirt beim Erhitzen und gibt FIH ab. Dagegen kennt man als gut krystallisirende Doppelsalze die Fluostannate (Zinnfluoride) SnF_6M_2 , welche mit den Silicium- und Titanfluoriden isomorph sind: Kaliumzinnfluorid $\text{SnF}_6\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$ aus Kaliumstannat SnO_3K_2 und FIH ; Blättchen oder rhombische Pyramiden, in heissem Wasser leicht löslich. Natriumzinnfluorid, SnF_6Na_2 , glänzende Krystallaggregate. Ammoniumzinnfluorid, $\text{SnF}_6(\text{NH}_4)_2$, rhomboëdrische Krystalle. Das Baryumdoppelsalz ist schwer löslich, Strontium- und Calciumsalz krystallisiren monoclin.

Zinnchlorür, SnCl_2 . Nach dem Auflösen von Zinn in heisser conc. Salzsäure, Eindampfen und Erkalten scheidet sich wasserhelles monoclines Zinnsalz, $\text{SnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ab, in reinem Wasser äusserst löslich und im eigenen Krystallwasser schon bei 40° schmelzend. Es gibt das Wasser im Vacuum über Schwefelsäure ab, indem SnCl_2 zurück bleibt, das man auch direct durch Erhitzen von Zinn in ClH oder mit Quecksilberchlorid erhält. SnCl_2 ist eine weisse, durchscheinende Masse, die bei 249° schmilzt und bei 606° unzersetzt siedet. Der Dampf scheint bei tieferen Temperaturen Molecüle Se_2Cl_4 zu enthalten, ist aber theilweise schon in solche SnCl_2 zerfallen, aus denen er bei höherer Temperatur ausschliesslich besteht. — Die Lösung wirkt energisch reducirend, und nimmt auch aus der Luft Sauerstoff auf, indem sich basisches, in Säuren lösliches Zinnchlorür $2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$ ausscheidet: $3\text{SnCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{O} = \text{SnCl}_4 + 2\text{Sn}(\text{OH})\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$; ist

überschüssige Salzsäure zugegen, so entsteht nur Zinnchlorid. — Aus Quecksilberchloridlösung wird durch angesäuertes Zinnchlorür zuerst Quecksilberchlorür gefällt, welches in metallisches Quecksilber übergeht: $2 \text{HgCl}_2 + \text{SnCl}_2 = \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_4$; $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{SnCl}_2 = 2 \text{Hg} + \text{SnCl}_4$. (Qualitative Reaction auf Zinn, wie auf Quecksilber). Mit anderen Chloriden gibt Zinnchlorür gut krystallisierende Doppelchloride ($\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2 + (\text{H}_2\text{O})$).

Zinntetrachlorid, SnCl_4 . Aus Zinn oder Zinnchlorür und Chlorgas. Auch aus Zinnoxid oder -oxydhydrat und Salzsäure. Farblose, leicht bewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit („spiritus fumans Libavii“), welche von überschüssigem Chlor befreit bei -33° erstarrt und bei 114° siedet. Specif. Gew. 2.234. Mit Wasser bildet das Tetrachlorid krystallinische Hydrate, zunächst $\text{SnCl}_4 + 3 \text{H}_2\text{O}$ (Zinnbutter), die sämmtlich in Wasser löslich sind. Die sehr verdünnte wässrige Lösung gibt rasch beim Kochen, allmählich beim Stehen, einen Niederschlag von Metazinnsäure: $\text{SnCl}_4 + 4 \text{H}_2\text{O} = \text{SnO}_2\text{H}_4 + 4 \text{HCl}$. Zinntetrachlorid vereinigt sich mit vielen Chloriden zu krystallinischen Verbindungen z. B. $\text{SnCl}_4 + 2 \text{SnCl}_2$, grosse gelbe Krystalle aus Zinnsulfid und Chlor; $\text{SnCl}_4 + 2 \text{NOCl}$, starkglänzende Octaeder; $\text{SnCl}_4 + \text{POCl}_3$, Krystalle, Schmp. 58° und Siedepunkt 80° ; $\text{SnCl}_4 + 2 \text{NH}_3$ weisses unzersetzt sublimirendes, und in Wasser unzersetzt lösliches Pulver. Zinnchlorwasserstoff $\text{SnCl}_4\text{H}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ krystallisirt als bei 19° schmelzende grossblättrige Krystallmasse aus einer mit Chlorwasserstoff gesättigten, concentrirten Lösung von Zinntetrachlorid. Das Ammoniumzinnchlorid (in der Färberei „Pinksalz“ genannt) $\text{SnCl}_4(\text{NH}_4)_2$, aus Zinntetrachlorid- und conc. Salmiaklösung, bildet kleine, luftbeständige Octaeder.

Entsprechende Verbindungen gibt Zinn auch mit Brom und Jod.

Zinnbromür, SnBr_2 . Aus Zinn und BrH als gelblich durchscheinende Masse Smp. 216° . Siedep. 619° . Zinntetrabromid, SnBr_4 . Aus Zinn und Brom unter Feuererscheinung. Weisse Krystallmasse, Schmp. 33° , Sdp. 203° . Zerfliesslich. $\text{SnBr}_4\text{H}_2 + 8 \text{H}_2\text{O}$ (Zinnbromwasserstoff) bildet Salze.

Zinnjodür, SnJ_2 . Aus Zinn und Jodwasserstofflösung. Rothgelbe Nadeln. Schmp. 316° . Flüchtig. Zinntetrajodid, SnJ_4 . Aus Zinn und Jod bei 50° . Rothe, sublimirbare Octaeder. Schmp. 146° . Siedep. 295° . Verbindungen desselben mit Metalljodiden wurden nicht erhalten.

Salze des Zinns mit Oxysäuren.

Stannonitrat, $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$, bildet sich beim Auflösen von Zinn in kalter verdünnter Salpetersäure. Zerfliessliche Krystalle erhält man beim Auflösen des Oxyduls in Salpetersäure (1.20 specif. Gew.) und Abkühlen.

Stannosulfat, SnSO_4 , durch Lösen von Zinn oder SnO in wenig verdünnter Schwefelsäure, in kleinen körnigen Krystallen.

Stanninitrat $\text{Sn}(\text{NO}_3)_4$ durch Auflösen von Zinnsäure in mässig concentrirter Salpetersäure. Glänzende Schuppen. Die Lösung coagulirt bei 50° .

Stannisulfat, $\text{Sn}(\text{SO}_4)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Scheidet sich beim Einengen der Lösung von gelatinösem Zinnoxidhydrat in verdünnter Schwefelsäure

krystallinisch aus. Zerfliesslich und in wenig Wasser löslich, wird es durch viel Wasser zersetzt.

Stanniphosphat und -arseniat lösen sich weder in Wasser, noch in Salpetersäure, wovon man zur analytischen Trennung resp. Beseitigung des Phosphors und Arsens aus Analysenproben Gebrauch macht, indem man die betreffende Probe nach Zusatz von granulirtem Zinn mit Salpetersäure auf dem Wasserbad digerirt.

Schwefelverbindungen des Zinns.

Zinnsulfür, SnS . Aus Zinn und Schwefel bei sehr hoher Temperatur; im Aussehen dem Bleiglanz ähnlich, hochschmelzend. Specif. Gew. 4.97. Das geschmolzene Sulfür vergrössert beim Erstarren sein Volum beträchtlich. Bei Hellrothglut gibt es einen grünen Dampf. — Aus den Lösungen der Oxydsalze fällt es als dunkelbrauner amorpher Niederschlag. Derselbe ist leicht in heisser Salzsäure löslich, das krystallinische Sulfür dagegen nur schwierig. In einfach Schwefelalkalien (K_2S) löst es sich nicht ohne weiteres, wohl aber auf Zusatz von Schwefel zu Sulfostannaten: $\text{SnS} + \text{S} + \text{K}_2\text{S} = \text{SnS}_3\text{K}_2$.

Zinnselenür, SnSe , und Zinntellurür, SnTe , besitzen ähnliche Eigenschaften wie das Sulfür.

Zinndisulfid, SnS_2 . Erhitzt man ein Gemenge gleicher Theile Zinnsphäne, Schwefel und Salmiak (letzterer dient zur Mässigung der Reaction) oder leitet man Zinntetrachloriddämpfe mit Schwefelwasserstoff durch eine glühende Röhre, so erhält man krystallisirtes, goldfarbenes Zinndisulfid (welches als Musivgold zum Bronziren Verwendung findet). Nicht ganz unzersetzt sublimirbar: $\text{SnS}_2 = \text{SnS} + \text{S}$. Amorph (und mit Zinndioxyd gemischt) erhält man es beim Einleiten von H_2S in Zinnoxysalzlösungen. Concentrirte Salzsäure löst das gefällte Disulfid zu Zinntetrachlorid, während dasselbe durch Salpetersäure in unlösliche sogenannte Metazinnsäure übergeführt wird; das krystallisirte Disulfid ist gegen diese Agentien beständig. Mit Schwefelalkalien verbindet es sich direct zu wasserlöslichen Sulfostannaten: $\text{SnS}_2 + \text{K}_2\text{S} = \text{SnS}_3\text{K}_2$. Kaliumsulfo (thio) stannat, $\text{SnS}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, erhält man auch durch Erwärmen einer Kaliumsulfidlösung mit Zinn und Schwefel, leicht lösliche, durchsichtige, kaum gefärbte Prismen. Natriumsulfostannat, $\text{SnS}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$, gleicht dem Kaliumsalze vollständig. Die wässrigen Lösungen der Sulfostannate werden durch Säuren unter Abscheidung von SnS_2 zersetzt.

Zum Nachweis und zur Bestimmung des Zinns dienen das Sulfür und Sulfid, die sich mittelst ihrer Löslichkeit in Schwefelammonium von den unlöslichen Sulfiden der meisten anderen Metalle trennen lassen; das ähnliche Arsensulfid zieht man eventuell mit Ammoniumcarbonat aus; neben Antimon erkennt man das Zinn, indem man die Metalle aus ihrer Salzlösung durch Zink ausfällt, den Niederschlag möglichst in erwärmter Salzsäure löst, und die erhaltene Lösung auf die Gegenwart von Zinnchlorür mit Quecksilberchlorid prüft, welches von wenig Zinnchlorür in unlösliches Quecksilberchlorür, von einer grösseren Menge des Reagens dagegen in grauschwarzes metallisches Quecksilber übergeführt wird. Zur quantitativen Bestimmung wird das Zinn in der Regel als Zinnoxid SnO_2 gewogen.

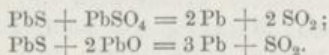
19. Blei.

Pb = 206.9.

Das Blei kommt in der Natur zwar nur ausnahmsweise gediegen vor, ist aber doch seit den ältesten Zeiten bekannt, obwohl man eine scharfe Unterscheidung desselben als „plumbum nigrum,“ von dem Zinn („plumbum candidum“) erst bei Plinius findet. Schon die Römer benutzten das Blei zu Wasserleitungen. Die Ursache seiner frühzeitigen Verwendung ist das häufige Auftreten von Bleierzen, unter welchen der regulär krystallisirende, starkglänzende, mattgraue Bleiglanz, PbS, das wichtigste Ausgangsmaterial für die hüttenmässige Gewinnung des Bleis bildet. Das Schwefelblei findet sich nicht nur als solches, sondern bildet auch zahlreiche Doppelsulfide. Seltener kommt das Blei als Carbonat (Weissbleierz), Sulfat (Anglesit), Chromat (Rothbleierz), Molybdat (Gelbbleierz) u. s. w. vor.

Ein in der Theorie sehr einfaches Gewinnungsverfahren des Bleis beruhte auf der Entschwefelung des Bleiglänzes durch Eisen ($\text{PbS} + \text{Fe} = \text{Pb} + \text{FeS}$); statt des werthvollen Eisens verwandte man dazu Spatheisenstein oder eisenhaltige Hüttenabfälle, doch hat dieses Verfahren wegen der dabei nothwendigen hohen Temperatur keinen Vorzug vor anderen.

Bei der sog. „Röstreactionsarbeit“ röstet man den Bleiglanz so weit, dass nur ein Theil desselben in Bleisulfat und Bleioxyd umgewandelt wird; diese Röstproducte lässt man dann bei erheblich gesteigerter Temperatur mit dem noch vorhandenen Bleiglanz reagiren:



Bei der „Röstreductionsarbeit“ führt man die Schwefelmetalle zunächst vollständig in Oxyde über, und schmilzt das zerschlagene Röstproduct bei geeigneter Temperatur mit Koks im Hochofen (Fig. 114; vgl. Eisen), wodurch das Bleioxyd reducirt wird ($\text{PbO} + \text{C} = \text{Pb} + \text{CO}$) während geeignete Zuschläge das Verschlacken der schwerer reducirbaren Metalle etc. unterstützen.

War der Bleiglanz silberhaltig, so wird dem so gewonnenen Werkblei das Silber entzogen, z. B. indem man letzteres durch Zinkzusatz aus dem geschmolzenen Blei auszieht und in Form einer rasch erstarrenden Legirung von der Oberfläche abschöpft.

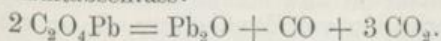
Reines Blei besitzt starken Glanz und eine bläulichweisse Farbe, wird jedoch durch oberflächliche Oxydation an der Luft matt. Lässt man geschmolzenes Blei theilweise erstarren und giesst dann den noch flüssigen Antheil ab, so bekommt man reguläre Octaeder, mitunter auch Aggregate von kleineren Krystallen. Einen sogenannten „Bleibaum“ erhält man durch Einhängen eines Zinkstreifens in eine nicht zu concentrirte Bleizuckerlösung (Fig. 115). Das specif. Gew. des Bleis beträgt je nach den Umständen 11.36—11.39. Das Metall ist zähe und weich, lässt sich auswalzen, aber nicht zu Draht ziehen. Der Schmelzpunkt liegt bei 334° ; schon bei starker Rothglut findet Verdampfung statt und Sieden erfolgt gegen 1600° . — In verdünnter Salpetersäure löst sich das Blei mit grosser Leichtigkeit zu Bleinitrat.

Da sich das Blei an der Luft und in Salzsäure oder Schwefelsäure mit einer dünnen Schichte überzieht, welche die weitere Einwirkung verhindert, benutzt man es zu Röhren und Gefässen aller Art: bei

Wasserleitungen, zu den Bleikammern und Bleipfannen der Schwefelsäurefabrication, für die Darstellung von Fluorwasserstoff. Blei gibt, mit etwa 0.25 Theilen Antimon legirt, Letternmetall. Wegen seines Verhaltens zu den Edelmetallen braucht man es bei der Gold- und Silbergewinnung. Endlich werden verschiedene Bleisalze: Bleiweiss, Bleizucker, Mennige u. a. aus ihm dargestellt.

Sauerstoffverbindungen des Bleis.

Bleioxydul (Bleisuboxyd), Pb_2O , bildet sich als graue Haut beim Schmelzen des Bleis an der Luft und wird am besten dargestellt durch Erhitzen von oxalsaurem Blei auf 300° bei Luftabschluss:



Sammtschwarzes Pulver, zerfällt für sich erhitzt in Pb und PbO , an der Luft geht es beim Erhitzen unter Aufglühen und Weiterglimmen ganz in Bleioxyd PbO über; mit Säuren gibt es nur Bleioxydsalze und pulverförmiges metallisches Blei.

Bleioxyd, PbO . Beim Verbrennen des Bleis an der Luft, beim Gewinnen des Silbers aus Werkblei durch Abtreiben, oder beim anhaltenden schwachen Glühen von Blei an der Luft, oder von Bleicarbonat, bildet sich gelbes Bleioxyd (Massicot), das bei Rothglut schmilzt, und zu einer glänzenden, blättrigen Masse, der Bleiglätte, erstarrt. Aus Bleisalzen fällt durch Ammoniakzusatz Bleioxydhydrat $Pb(OH)_2$ in weissen, mikroskopischen Kryställchen; löst man das Oxydhydrat in kochender Kalilauge, so scheidet sich beim Erkalten rothes Bleioxyd in grauen rhombischen Krystallblättern ab, während durch äusserst langsame Abkühlung rothe, quadratische Krystalle erhalten werden. Die letzteren gehen nahe beim Schmelzpunkt in die gelbe Form über. Das Bleioxyd ist leicht zu Metall reducirbar. — Es hat einen entschieden basischen Charakter, nimmt schon aus der Luft Kohlendioxyd auf, und löst sich, unter Bildung des etwas löslichen Bleioxydhydrats in Wasser mit schwach alkalischer Reaction. Bleioxyd findet vielfache technische Verwendung.

Roths Bleioxyd, Mennige, Pb_3O_4 . Wird im Grossen dargestellt durch längeres Erhitzen von Bleioxyd oder besser Bleiweiss, zu

Fig. 114.

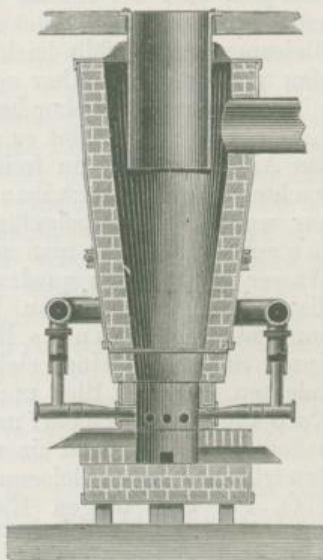
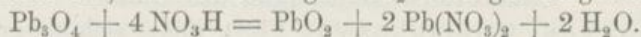


Fig. 115.



dunkler Rothglut (ca. 450°) auf dem Herd eines Flammofens bei Luftzutritt. Scharlachrothes, krystallinisches Pulver, welches sich beim Erhitzen zunächst dunkel färbt und bei höherer Temperatur Sauerstoff unter Rückverwandlung in Bleioxyd abgibt. Dient als Anstrichfarbe.

Bleidioxyd, Bleisuperoxyd, PbO_2 . Verdünnte Salpetersäure wirkt auf Mennige unter Abscheidung von Bleisuperoxyd und Auflösung von Bleinitrat ein; das rückständige PbO_2 wird gut ausgewaschen.



PbO_2 entsteht auch beim Einleiten von Chlor in alkalische Bleilösungen, oder bei Zusatz von Hypochloriten. Sehr rein aus Bleichlorid und Chlorkalk. Es bildet ein dunkelbraunes Pulver vom spec. Gew. 9. Bleisuperoxyd zerfällt leicht in Sauerstoff und Mennige, oder Bleioxyd. Man verwendet es daher zur Fabrication von Zündhölzern, die an einer mit amorphem Phosphor bestrichenen Reibfläche entzündlich sind. Auch mit Schwefel entzündet es sich beim Zusammenreiben. PbO_2 kann als das Anhydrid einer in freiem Zustande nicht erhältlichen Bleisäure betrachtet werden: trägt man es in geschmolzenes Kaliumhydroxyd, dem nur wenig Wasser beigelegt ist, ein, so löst es sich zu metableisaurom Kali, das man nach dem Erkalten der Schmelze aus wenig Wasser in farblosen quadratischen Krystallen $\text{PbO}_3\text{K}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ erhält, die an der Luft und von Wasser zersetzt werden, unter Rückbildung von PbO_2 . Bleisaures Natron, PbO_3Na_2 , lässt sich leicht herstellen durch Schmelzen einer elektrolytisch gewonnenen Legirung von äquivalenten Mengen Blei und Natrium, in Eisentiegeln bei Luftzutritt. Auch die Mennige darf man als bleisaures Bleioxyd: $\text{PbO}_2 \cdot 2\text{PbO}$ auffassen, entsprechend einem Orthohydrat $\text{Pb}(\text{OH})_4$, während ein schwer darstellbares sog. Bleisesquioxid Pb_2O_3 wohl nichts anderes ist als: $\text{PbO}_3 \cdot \text{Pb}$, dem obigen Kalisalze analog. Mit SO_2 gibt Bleisuperoxyd unter Erglühen Bleisulfat PbSO_4 . Aus Gasgemengen absorbiert es N_2O_4 völlig unter Bildung von $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Ebenso wird CO bei 80° aufgenommen, indem Bleicarbonat entsteht.

Es wird vorgeschlagen (Kassner 1889), den leichten Zerfall des Bleisuperoxyds in Bleioxyd und Sauerstoff zur Gewinnung des letzteren in grossem Maassstabe zu verwerthen. Ein Gemisch von Calciumcarbonat und Bleioxyd verwandelt sich beim Glühen an der Luft schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter Sauerstoffaufnahme in bleisaurom Kalk, PbO_4Ca_2 , ein lockeres, gelblichrothes, unlösliches Pulver. Zerlegt man den bleisaurom Kalk, indem man ihn in Wasser suspendirt und Kohlendioxyd einleitet, so zerfällt er in $2\text{CO}_2\text{Ca}$ und PbO_2 . Diese Mischung erscheint zur technischen Darstellung des Sauerstoffs geeignet, da das Bleisuperoxyd die Hälfte seines Sauerstoffs weit unter Rothglut abgibt, während das Calciumcarbonat hierbei unverändert bleibt; zugleich erhält man Calciumcarbonat und Bleioxyd, die Ausgangsmaterialien, immer wieder zurück.

Wie aus der Existenz und dem Verhalten des Bleioxyds PbO und des Bleisuperoxyds, PbO_2 , ersichtlich ist, verhält sich das Blei in seinen Sauerstoffverbindungen dem Zinn, Silicium und Kohlenstoff durchaus analog. Der vorwiegend metallische Charakter des Blei tritt dagegen im Fehlen einer Wasserstoffverbindung und in der Unbeständigkeit seines Superoxyds deutlich hervor. In seinen meisten Verbindungen, deren Moleculargrösse übrigens unbekannt ist, fungirt das

Blei als scheinbar zweiwerthiges Element. Die gewöhnlichen Bleioxydsalze entsprechen der Formel PbR_2 . Die Existenz flüchtiger organischer Verbindungen, wie des Bleitetraethyls mit der Molecularformel $Pb(C_2H_5)_4$, in welchen vier einwerthige „Aethylgruppen“ $(C_2H_5)^I$ mit einem Bleiatom verbunden sind, stellt jedoch die Vierwerthigkeit des Bleis, als Maximalwerth, sicher. Auch im Bleisuperoxyd PbO_2 , als dem Anhydrid der in freiem Zustande nicht bekannten Orthobleisäure $Pb(OH)_4$, muss man das Bleiatom als vierwerthig betrachten.

Halogenverbindungen des Bleis.

Bleifluorid, PbF_2 . Fällt auf Zusatz von Fluorwasserstoffsäure zu Bleisalzlösungen, als weisses, kaum in Wasser lösliches Pulver.

Bleichlorid, $PbCl_2$. Blei verbindet sich mit Chlor nur sehr träge und wird von concentrirter Salzsäure erst beim Erwärmen und in pulverförmigem Zustand in Chlorblei übergeführt. Letzteres wird am besten als sehr schwer in Wasser lösliche Verbindung durch Fällen von Bleilösungen mit Salzsäure oder Chlornatrium gewonnen. Das Chlorblei scheidet sich als Krystallpulver ab, bestehend aus weissen, seideglänzenden, rhombischen Nadeln oder Blättchen vom spec. Gew. 5.8. Bei Zimmertemperatur löst es sich in ca. 100, bei Siedehitze in 30 Theilen Wasser; von Alkohol- oder schwach salzsäurehaltigem Wasser wird es fast gar nicht aufgenommen, reichlich dagegen von concentrirter Salzsäure. Bei Luftabschluss schmilzt Chlorblei bei 500° , siedet gegen 950° und hat bei ca. 1050° eine der Molecularformel $PbCl_2$ entsprechende Dampfdichte. An der Luft geglüht, verwandelt es sich in ein basisches Chlorid, Pb_2OCl_2 .

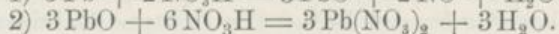
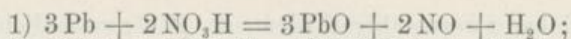
Bleitetrachlorid, $PbCl_4$, od. $PbCl_6H_2$, beim Auflösen von Bleisuperoxyd in stark abgekühlter Salzsäure, oder aus $PbCl_2$ und Chlorgas bei Gegenwart von ClH . Auf Zusatz von Salmiaklösung fällt $PbCl_6(NH_4)_2$ aus, welches mit conc. Schwefelsäure bei 0° ein schweres gelbes Oel von $PbCl_4$ ($D = 3.2$) ausscheidet; dieses erstarrt bei -15° und gibt schon bei Zimmertemperatur Chlor ab. Seine concentrirte wässrige Lösung gibt leicht $PbCl_2$ und Cl_2 ; die verdünnte Lösung scheidet PbO_2 ab. (H. Friedrich 1893.)

Bleibromid, $PbBr_2$. Weisses, dem Chlorid ähnliches Krystallpulver (Schmp. ca. 500°), das beim Schmelzen an der Luft in gelbes Bleioxybromid Pb_2OBr_2 übergeht.

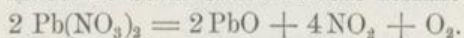
Bleijodid, PbJ_2 . Aus Bleisalzlösungen den vorigen entsprechend dargestellt, bildet diese Halogenverbindung aus viel heissem Wasser krystallisirt, schön glänzende, gelbe hexagonale Blättchen. Löslich in ca. 200 Theilen kochenden Wassers. Wird beim Erhitzen wie zahlreiche Metallverbindungen dunkler, orangegelb, ziegelroth, schwarzbraun, und schmilzt bei 383° . Mit JH und den Alkalijodidlösungen gibt es krystallisirende, aber durch Wasser wieder zersetzliche Verbindungen, wie z. B. $PbJ_2 \cdot HJ + 5H_2O$.

Salze des Bleis mit Oxysäuren.

Bleinitrat (Salpetersaures Blei), $Pb(NO_3)_2$. Wird dargestellt durch Auflösen von Blei, Bleioxyd oder Bleicarbonat in verdünnter Salpetersäure und Eindampfen. Für Blei hat man:



Wasserhelle Krystalle, reguläre Octaeder, erhält man aus einer schwach sauren Lösung; aus heissem Wasser dagegen milchweisse Krystalle. Spec. Gew. 4.5. In Wasser unter Temperaturerniedrigung löslich. 100 Theile Wasser lösen bei $10^\circ = 48$ Theile, bei $100^\circ = 140$ Theile Bleinitrat. Kocht man die Lösung mit Bleioxyd, so scheiden sich beim Erkalten Krystalle des einfach basischen Nitrats $\text{NO}_3 \cdot \text{Pb}^{\text{II}} \cdot \text{OH}$ in weissen Nadeln ab. — Bleinitrat dient zur Darstellung von Stickstoffperoxyd NO_2 oder N_2O_4 , indem es beim Glühen leicht zerfällt:



Beim Erwärmen einer Bleinitratlösung mit metallischem Blei bilden sich basische Bleinitritsalze, wie $\text{Pb}(\text{NO}_2)_2 \cdot 3 \text{PbO} + \text{H}_2\text{O}$.

Bleicarbonat (Kohlensaures Blei), PbCO_3 , findet sich als rhombisches Mineral (Weissbleierz) und wird als ein in reinem Wasser fast unlöslicher Niederschlag beim Eingiessen einer Bleinitratlösung in eine solche von Ammoniumcarbonat oder aus basischen Bleiacetat und CO_2 erhalten. Alkalicarbonate fallen aus Bleilösungen basische Carbonate von wechselnder Zusammensetzung, je nach den Bedingungen; ein solches ist das Bleiweiss, gewöhnlich $\text{Pb}(\text{OH}) - \text{CO}_3 - \text{Pb} - \text{CO}_3 - \text{Pb}(\text{OH})$, welches im Grossen nach mehreren Verfahren gewonnen wird, am einfachsten, indem man durch Auflösen von Bleiglätte in Essigsäure eine Lösung von basisch essigsaurem Bleioxyd darstellt und in diese Kohlendioxyd einleitet. Das Bleiweiss ist eine Farbe von starkem Deckvermögen, jedoch giftig und dazu einer langsamen Schwärzung an der Luft (die H_2S in Spuren enthält) ausgesetzt, weshalb man häufig dem Zinkoxyd ZnO oder dem Baryumsulfat SO_4Ba den Vorzug gibt, wenn man weisse Metallfarben braucht.

Bleisulfat, PbSO_4 , kommt als Bleivitriol in rhombischen, mit Schwerspath (Baryumsulfat) isomorphen Krystallen vor und wird als schwere, weisse, krystallinische Fällung bei Zusatz von Schwefelsäure oder Sulfaten zu Bleisalzen erhalten. Es löst sich in ca. 23000 Theilen kalten Wassers, bei Gegenwart von Schwefelsäure fast gar nicht. Von heisser Salzsäure wird es in Chlorblei umgewandelt, von conc. Schwefelsäure etwas gelöst, und ist daher in der in Bleipfannen eingedampften Säure stets in geringer Menge vorhanden. Leicht löst es sich in Natriumhyposulfit und in einigen Ammoniaksalzen, besonders denjenigen der Essigsäure und Weinsäure, wird jedoch aus solchen Lösungen durch Zufügen von Kaliumchromat als chromsaures Blei CrO_4Pb wieder gefällt. Durch Kohle und Wasserstoffgas wird es beim Erhitzen zu Blei reducirt. Zum Nachweis wie auch zur quantitativen Bestimmung des Bleis ist das schwefelsaure Blei wegen seiner Schwerlöslichkeit geeignet.

Bleiphosphat, $(\text{PO}_4)_2\text{Pb}_3$ und Bleiarseniat $(\text{AsO}_4)_2\text{Pb}_3$ erhält man als weisse in Wasser und Essigsäure unlösliche Niederschläge.

Schwefelblei, PbS .

Bleisulfid (Schwefelblei), PbS , in der Natur als Bleiglanz (s. o.) sehr verbreitet. Es bildet sich bei Zusammenschmelzen von

Blei und Schwefel; ferner beim Fällen einer Bleilösung durch Schwefelwasserstoff als amorphes braunschwarzes Pulver, in Gegenwart von Salpetersäure auch in äusserst feinen Würfeln. Das letztere ist in den meisten verdünnten Säuren, als basisches Sulfid auch in Kalilauge und in Schwefelammonium unlöslich, und diejenige Form, in welcher das Blei meistens zunächst zum Zwecke seines Nachweises abgeschieden wird; aus unlöslichen Bleisalzen, wie dem Carbonat oder Sulfat, wird Bleisulfid durch Digestion derselben mit Schwefelammonium erhalten. Von verdünnter Salpetersäure wird es unter Abscheidung von Schwefel zu Bleinitrat gelöst, von concentrirter zu unlöslichem Bleisulfat oxydirt. Roth's Bleisulfochlorid, $(\text{PbCl}_2)_n(\text{PbS})_m$, entsteht bei Einwirkung von wenig H_2S auf eine salzsaure Lösung des Chlorids. In der Natur findet sich das Blei in Form zahlreicher, Schwermetalle enthaltender Doppelsulfide, so als rhombischer Bleiarsen- (oder Antimon-) glanz, $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot \text{PbS}$ oder $\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot \text{PbS}$; als Bleisulfarsenit $\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{PbS}$ u. s. w.

Allgemeines über die Kohlenstoffgruppe.

Die in den einzelnen Verticalgruppen des Systems sich mit steigendem Atomgewicht äussernden Unterschiede der Elemente, in Bezug auf elektronegatives und elektropositives Verhalten, sind am geringsten für die Grenzgruppen, wie Halogene und Alkalimetalle. Für die mittleren Gruppen des Systems nehmen dagegen diese Unterschiede zwischen Anfangs- und Endgliedern immer mehr zu und erscheinen am stärksten ausgesprochen in der Mittelreihe, derjenigen, welche mit dem Kohlenstoff beginnt und mit dem Blei abschliesst. Andererseits findet man gerade in dieser Reihe die Werthigkeitserscheinungen in consequenter Weise hervortretend: vierwerthig gegen Wasserstoff, und wenigstens im Maximum auch gegen Sauerstoff, erscheinen diese Elemente, ganz vorzüglich der Kohlenstoff, in den meisten ihrer Verbindungen vierwerthig.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Kohlenstoff . .	12.00	Graphit 2.25; Diamant 3.6	bisher unschmelzbar	äusserst hoch
Silicium	28.38	oktaedrisch 2.49	sehr hoch	äusserst hoch
Germanium . .	72.5	geschmolzen 5.5	gegen 900°	—
Zinn	119.1	" 7.29	233°	ca. 1500°
Blei	206.9	" 11.39	334°	ca. 1600°

Nur der Kohlenstoff, der als Anfangsglied der Reihe sich von den übrigen Gliedern wiederum durch sein elektronegatives Verhalten auszeichnet, sowie das Silicium, vermögen flüchtige Wasserstoffverbindungen zu liefern, deren mit Wasserstoff höchst gesättigte CH_4 und SiH_4 sind. Die Atome des Kohlenstoffs ziehen sich gegenseitig in ausserordentlich hohem Grade an, wie das aus der Unschmelzbarkeit dieses Elements, seinem sehr kleinen Atomvolum u. s. w. hervorgeht: in Folge dessen können sie sich in grosser Anzahl zusammenlagern, und liefern dann,

indem sie sich mit Wasserstoff und anderen Elementen sättigen, die lange Reihe der sogenannten organischen Verbindungen. In ähnlichem, obwohl weit geringerem Maasse häufen sich auch die Siliciumatome, diese jedoch merkwürdigerweise stets in Verbindung mit Sauerstoff, in den Silicaten an, den Bestandtheilen der Urgesteine und Felsarten.

Mit steigendem Atomgewicht tritt im Germanium, Zinn und Blei der metallische Charakter immer deutlicher und zuletzt vollständig hervor. Die niederen, mit ihrer empirischen Formel dem Kohlenoxyd CO entsprechenden Oxyde GeO , SnO , PbO haben daher durchaus basische Eigenschaften, das Bleioxyd PbO sogar in hohem Maasse. Auch die höheren Oxyde CO_2 , SiO_2 , GeO_2 , SnO_2 , PbO_2 erscheinen nur noch als verhältnissmässig schwache Säureanhydride. Dieselben werden aus den wässrigen Lösungen ihrer Salze leicht durch andere Säuren vertrieben; in denselben wässrigen Lösungen beobachtet man leicht hydrolytische Spaltung unter Zerfall in freie Säure und Base.

Gruppe III b. Aluminiumgruppe.

20. Bor.

$$B = 10.94.$$

Durch seine Stellung im periodischen System der Gruppe des Aluminiums als deren Anfangsglied zugewiesen, ist das Bor das einzige Glied dieser Verticalreihe, welches noch in ausgesprochener Weise die Eigenschaften eines Metalloids oder säurebildenden Elements besitzt, während schon bei dem benachbarten Aluminium der metallische, basenbildende Charakter in den Vordergrund tritt.

In der Natur begegnet man dem Bor nur in Verbindung mit Sauerstoff als Borsäure B(OH)_3 und deren Salzen, dem monoclinalen Tinkal oder Borax, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2 + 10 \text{H}_2\text{O}$, dem Borocalcit, $\text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{Ca} + 4 \text{H}_2\text{O}$ (od. $6 \text{H}_2\text{O}$), dem regulär-tetraedrischen Boracit $2 \text{B}_3\text{O}_6 \cdot \text{Mg}_3 + \text{MgCl}_2$, und anderen, die sich alle von condensirten Borsäuren ableiten.

Die Natur des complicirt zusammengesetzten Borax blieb lange unklar; erst gegen Mitte des 18. Jahrhunderts erkannte man in ihm eine Natronverbindung des mit Wasserdampf flüchtigen „Sedativsalzes“ (der Borsäure), und 1808 wurde auch das Element dieser Säure, das Bor, von Gay-Lussac und Thénard sowie von Davy isolirt.

In amorpher Form, als kastanienbraunes unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 2.45, welches sich etwas in Wasser auflöst, wird das Bor erhalten, indem man Bortrioxyd B_2O_3 mit 0.6 metallischem Natrium (Borax mit Magnesium ist auch zu empfehlen), behufs Luftabschluss unter einer Kochsalzdecke, glüht, die noch heisse Masse in verdünnte Salzsäure einträgt, das abgeschiedene Bor auswäscht und auf einer Thonplatte trocknet. Man kann auch Borfluorid (s. u.) durch ein Rohr aus schwer schmelzbarem Glase leiten, welches an mehreren Stellen kugelförmig erweitert ist. Erwärmt man Kalium, das man in diese Kugeln

gebracht hat, mässig, indem man den Gasstrom überleitet, so scheidet sich unter Bildung von Fluorkalium Bor ab, welches nach dem Erkalten und Auswaschen der Masse rein zurückbleibt.

Das amorphe Bor löst sich in Aluminium auf, wenn man den Tiegel auf Weissglut erhitzt und gegen Sauerstoffzutritt durch eine Schicht von Kohlenstaub sichert. Letzteren schüttet man in einen grösseren Tiegel, in welchen der erste gestellt wird. Das im Aluminium gelöste Bor krystallisirt beim Erkalten aus demselben wieder aus, ganz wie der Graphit aus dem Gusseisen. Löst man das Aluminium in verdünnter Salzsäure auf, so bleiben gelbe bis braune, mitunter selbst schwarze, metallglänzende Krystalle zurück, deren Durchsichtigkeit mit der Färbung abnimmt. War die Temperatur relativ niedrig, so erhält man schwarzes „graphitartiges“ Bor in sechsseitigen Blättchen, während bei der Schmelzhitze des Nickels gelbe, oktaedrische Krystalle von „diamantartigem“ Bor entstehen. Die härteste Varietät vom spec. Gew. 2.68 ist im Stande, den Korund und selbst manche Diamanten zu ritzen. Bei der äusserst hohen Temperatur des elektrischen Ofens verflüchtigt sich das Bor, ohne zu schmelzen. Das in quadratischen Oktaedern mit Prisma krystallisirte Bor ist jedoch keineswegs rein, sondern enthält stets mehr oder weniger Aluminium und Kohlenstoff, hat beispielsweise die Zusammensetzung $B_{48}C_2Al_3$.

Das amorphe Bor entzündet sich unter Luftzutritt, erhitzt schon bei 300° und verbrennt unter glänzender grüner Feuererscheinung theilweise zu einem Gemenge von B_2O_3 und BN (s. u.); Salpetersäure oder schmelzendes Natronhydrat führen es in Borsäure oder Borate über. Es ist eines derjenigen Elemente, welche sich mit Stickstoff direct verbinden, zu Borstickstoff BN. Das Wasser zerlegt es erst bei Rothglut, indem Wasserstoff frei wird. Die krystallisirte Modification ist gegen alle diese Agentien ungleich beständiger, wird jedoch auch von schmelzendem Natronhydrat in Natriumborat übergeführt. Fluor und Chlor wirken gleichfalls ein.

Borwasserstoff, BH_3 .

Erst in neuerer Zeit wurde mit Sicherheit festgestellt, dass das Bor wie andere Nichtmetalle eine flüchtige Wasserstoffverbindung gibt, die freilich nur mit Wasserstoff gemischt erhalten werden konnte. Erhitzt man Magnesium mit Bortrioxyd und behandelt das gewonnene unreine Magnesiumborid B_2Mg_3 mit Salzsäure, so entweicht ein farbloses, in Wasser nur wenig lösliches, selbstentzündliches und mit grüner Flamme brennendes Gas, der Analyse des Gemisches zufolge BH_3 enthaltend. Bei Rothglut zerfällt der Borwasserstoff in die Elemente; hält man eine Porzellanschale in seine Flamme, dann entstehen braune Borflecke; durch Silberlösung wird das Gas gleichfalls zersetzt.

Borsäure $B(OH)_3$, und Borate.

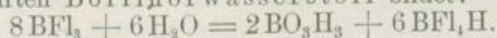
Die Borsäure findet sich in vulkanischen Gegenden, namentlich Toskanas, sowohl krystallisirt (als „Sassolin“), wie auch gelöst in heissen Quellen (Lagunen) oder in einem Gemisch mit Gasen und bis zu 120°

überhitztem Wasserdampf (als Suffionen) aus Spalten des Erdbodens ausströmend. Indem man die heissen Dämpfe in die Lagunen einleitet, gelingt es ohne künstliche Feuerung eine etwa 2procentige Borsäurelösung zu gewinnen, welche dann in grossen Bleipfannen, gleichfalls durch die natürliche Wärme der Suffionen, bis zum Auskrystallisiren der Borsäure eingedampft wird. So erhält man täglich bedeutende Mengen von Borsäure. Dieselbe wird auch aus Borax oder Boracit (Stassfurt) durch Auflösen in heisser Salzsäure und Erkaltenlassen dargestellt. Aus einer heissgesättigten Lösung krystallisirt die Borsäure, $B(OH)_3$, in fettglänzenden farblosen triklinen Schuppen vom spec. Gew. 1.435 bei 15° , löst sich bei 15° in ca. 30, und bei 100° in ca. 3 Thln. Wasser. Mit Wasserdampf ist sie flüchtig. In Weingeist löst sie sich leicht und färbt die Weingeistflamme grün; ebenso die nichtleuchtende Gasflamme, wenn man sie am Platindraht einführt. Curcumpapier wird durch Borsäurelösung gebräunt, was besonders beim Trocknen hervortritt. Das Verhalten der Borsäure in der Wärme erinnert an das der Phosphorsäure. Auf 100° erhitzt, geht die Borsäure unter H_2O -austritt in ein weisses Pulver, die Metaborsäure $BO.OH$ über, welche sich bei der gleichen Temperatur sehr allmählich verflüchtigt; erhitzt man auf 140° , so entsteht Pyroborsäure $B_4O_7.H_2$ ($4BO_3.H_3 = B_4O_7.H_2 + 5H_2O$); beim Glühen hinterbleibt Bortrioxyd (B_2O_3), eine bei 580° schmelzende, erst bei äusserst starkem Glühen flüchtige, glasartige Substanz. Das Bortrioxyd zersetzt in Folge seiner Feuerbeständigkeit Carbonate, Nitrate, Sulfate unter Bildung von Boraten; seine Eigenschaft, die meisten Metalloxyde beim Glühen mit charakteristischer Färbung zu lösen, findet in der analytischen Chemie Verwerthung. — Die Borsäure $B(OH)_3$ ist eine schwache Säure, und Orthoborate kennt man nur sehr wenige, wie das Magnesiumborat $(BO_3)_2.Mg_3$. Besser bekannt sind die krystallisationsfähigen Metaborate, so das metaborsäure Natron, grosse Krystalle $BO.ONa + 4H_2O$, welches alkalisch reagirt. Am beständigsten erweisen sich jedoch die Pyroborate, unter welchen das Natronsalz, Borax oder Tinkal, $B_4O_7.Na_2 + 10H_2O$, obenan steht. Abgesehen von seinem natürlichen Vorkommen (u. a. neuerdings entdeckte Lager in Chile; californische Boraxseen) gewinnt man denselben aus Borsäure und Natriumcarbonat im Grossen; monocline Prismen, die sich bei 15° in 16, bei 100° in 0.5 Thln. Wasser lösen. Beim Erhitzen verliert er zuerst die Hälfte, dann alles Krystallwasser und schmilzt bei 560° zu einer glasartigen Masse; Metalloxyde löst er, wie das Trioxyd, unter Bildung eigenartig gefärbter Gläser (Perlen) auf, daher benutzt man ihn auch zum Löthen.

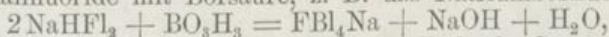
Halogenverbindungen des Bors.

Borfluorid, BFl_3 . Entsteht beim Erwärmen von Bortrioxyd (1 Theil) oder wasserfreiem Borax (2 Theile) mit pulverförmigem Fluorcalcium (Flusspath) (2 Theilen) und conc. Schwefelsäure (12 Theile): $B_2O_3 + 3CaFl_2 + 3SO_4H_2 = 2BFl_3 + 3SO_4Ca + 3H_2O$. Auch aus $6BFl_4Na$ (s. u.), B_2O_3 und $6SO_4H_2$. Borfluorid ist ein farbloses, an feuchter Luft rauchendes Gas, welches sich bei -110° unter starkem Druck verflüssigt. Wasser löst davon bei 0° unter starker Erwärmung

sein 1000-faches Volum, indem sich eine Lösung von Borsäure und dem noch nicht isolirten Borfluorwasserstoff bildet:



Die krystallisirenden Borfluoride bilden sich auch beim Vermischen saurer Alkalifluoride mit Borsäure, z. B. das Natriumborfluorid:



wobei also aus zwei sauren Lösungen eine alkalische hervorgeht.

Borchlorid, BCl_3 . Dasselbe wird in ganz ähnlicher Weise wie das Siliciumchlorid gewonnen, indem man trockenes Chlorgas über amorphes Bor oder ein inniges Gemenge von Bortrioxyd und Kohle leitet, das man in einem Porzellanrohr zum Glühen erhitzt: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3\text{C} + 3\text{Cl}_2 = 2\text{BCl}_3 + 3\text{CO}$. Das in einer Kältemischung condensirte Product siedet bei $+18^\circ$ und hat das specif. Gew. 1.35 bei 17° und in Dampfform die Moleculargröße BCl_3 . Es wird an feuchter Luft und durch Wasser sofort in Borsäure und Salzsäure zersetzt: $\text{BCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BO}_3\text{H}_3 + 3\text{HCl}$. Mit anderen Chloriden vereinigt sich das Borchlorid zu krystallisirenden Doppelverbindungen, z. B. $\text{BCl}_3 + \text{NOCl}$ Schmp. 24° ; $\text{BCl}_3 + \text{POCl}_3$; Schmp. 73° .

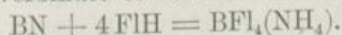
Borbromid, BBr_3 . Farblose, stark rauchende Flüssigkeit; Sp. G. 2.7; Sdp. 90.5° . Borjodid, BI_3 . Hygroskopische blättrige Krystalle. Schmp. 43° ; Sdp. 210° .

Schwefelbor, B_2S_3 .

Das dem Bortrioxyd B_2O_3 analoge Sulfid lässt sich (nach Berzelius) direct aus den Bestandtheilen und auch sonst noch in mehrfacher Weise gewinnen. Man hat es als weisse glasartige Masse oder in seidenglänzenden Krystallaggregaten erhalten. Wie die Borsäure mit Wasserdampf, ist das Borsulfid in Schwefelwasserstoffgas flüchtig. Es hat einen unangenehmen, stechenden Geruch. Durch Feuchtigkeit wird es zersetzt: $\text{B}_2\text{S}_3 + 6\text{H}_2\text{O} = 2\text{BO}_3\text{H}_3 + 3\text{H}_2\text{S}$.

Borstickstoff, BN.

Zu den wenigen Elementen, die sich mit Stickstoff direct vereinigen, gehört das Bor, welches dieses im amorphen Zustande bei Weissglut thut. Der Borstickstoff wird am bequemsten durch Glühen von Borax und Salmiak dargestellt. Er bildet eine amorphe, weisse, in Wasser unlösliche, sehr indifferente, glutbeständige Masse. Mit Wasser geht er bei 200° in Borsäure und Ammoniak über: $\text{BN} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{BO}_3\text{H}_3 + \text{NH}_3$. Mit Fluorwasserstoff verbindet es sich zu Ammoniumborfluorid:



Mehrere Metalloxyde (PbO , CuO , HgO) werden beim Glühen mit Borstickstoff unter Bildung von Stickoxyd ohne Verbrennungserscheinung reducirt. Auch Borphosphid BP wurde als lockeres Pulver erhalten.

Borcarbid, B_2C_2 .

Borcarbid B_2C_2 entsteht nach Mühlhäuser (1894) beim Erhitzen einer Mischung von Bortrioxyd B_2O_3 mit Kohlenstoff: $\text{B}_2\text{O}_3 + 5\text{C} =$

$= B_2C_2 + 3CO$; die Mischung wird im elektrischen Ofen um einen die Elektroden verbindenden Kohlenkern gelegt. Man erhält so ein graphitähnliches Product; dieses Pulver bildet bei höherer Temperatur eine schwammige Masse, welche schmiedbar und walzbar ist. Bei sehr hoher Temperatur schmilzt Borcarbid zu einer metallähnlichen Masse. In den meisten Lösungsmitteln ist das Carbid unlöslich; durch Sauerstoff wird es nur schwer, von Bleichromat leicht verbrannt. — Ein Borcarbid CB_2 vom spec. Gew. 2.51, härter als Carborundum und selbst Diamant ritzend, wurde von Moissan aus Bor oder Borsäure und Kohlenstoff erhalten.

21. Aluminium.

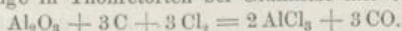
Al = 27.11.

Obwohl man schon seit sehr langer Zeit wusste, dass im Alaun eine Erdart mit Schwefelsäure verbunden ist, zeigte doch erst Marggraf 1754, dass die „Alaunerde“ von Kalk vollständig verschieden ist und dass die Erdart des Alauns sich im Thon in Verbindung mit Kieselsäure vorfinde, von welchem ungleich wichtigeren Vorkommen dieser Erde die Benennung Thonerde verblieb. Nach vielfachen vergeblichen Bemühungen anderer Chemiker gelang es Wöhler 1827, das Metall des Alauns (alumen) und der Thonerde, das Aluminium, aus $AlCl_3$ und Kalium, in reinem Zustande zu gewinnen. Bunsen stellte 1854 das Aluminium zum ersten Male durch Elektrolyse aus $Al_2Cl_6 \cdot NaCl$ her.

Als einer der wesentlichsten Bestandtheile der festen Erdrinde zeigt sich das Aluminium gleich hinter dem Sauerstoff und Silicium, wenn auch stets in gebundenem Zustande. Sein Oxyd Al_2O_3 ist der hexagonal-rhomboedrische Korund, der in blauer Färbung als Sapphir, in rother als Rubin erscheint, nach dem Diamant die härtesten Steine; in derber Varietät als Smirgel. Letzterer wird häufig von einem Thonerdehydrat, dem rhombischen Diaspor, $(AlO.OH)_n$ oder $Al_2O_3 \cdot H_2O$ begleitet; ein Hydrat $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$, in welchem die Thonerde theilweise durch Fe_2O_3 ersetzt wird, ist der praktisch wichtige Bauxit. Das wasserreichste Thonerdehydrat $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ findet sich als Hydrargillit. In der grössten Verbreitung tritt die Thonerde jedoch in den Silicaten auf, unter denen der Kalifeldspath oder Orthoklas $Si_2O_6 \cdot Al_2K_2 = [3SiO_2 \cdot Al_2O_3] + [3SiO_2 \cdot K_2O]$ voransteht. Durch dessen Verwitterung entsteht das Kaolin oder Porzellanthon: $Si_2O_6 \cdot Al_2H_4 = 2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot H_2O + H_2O$. Der Alaun wurde bis in die neueste Zeit aus dem Alaunstein oder Alunit, einem basischen Kali-Thon-erdesulfat $(SO_4)_3Al_2 + SO_4K_2 + 2Al_2O_6H_6$, gewonnen, dem Producte der Zersetzung von Laven oder Trachyten durch Luft und Schwefeldioxyd; oder aus Alaunschiefern und Alaunerde. Von besonderer Bedeutung ist auch der monokline Kryolith, ein Doppelfluorid $AlF_3 \cdot 3NaF$, welches in Grönland mächtige Ablagerungen bildet.

Durch Kohlenstoff wird die Thonerde erst dann reducirt, wenn sie bei den enormen Hitzegraden des elektrischen Ofens mit Kohlenstoffdämpfen in Berührung kommt. Zur Gewinnung des Aluminiums reducirt man bis in die neueste Zeit dessen Halogenverbin-

dungen mit Hilfe von Natrium (Deville). Hierzu wird Bauxit durch Schmelzen mit Soda im Flammofen zunächst in Thonerdenatron $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ übergeführt, aus dessen wässriger Lösung durch Kohlendioxyd Thonerde ausgefällt, letztere mit Kohle zu Kugeln geformt und das Gemenge in Thonretorten bei Glühhitze mit Chlor behandelt:



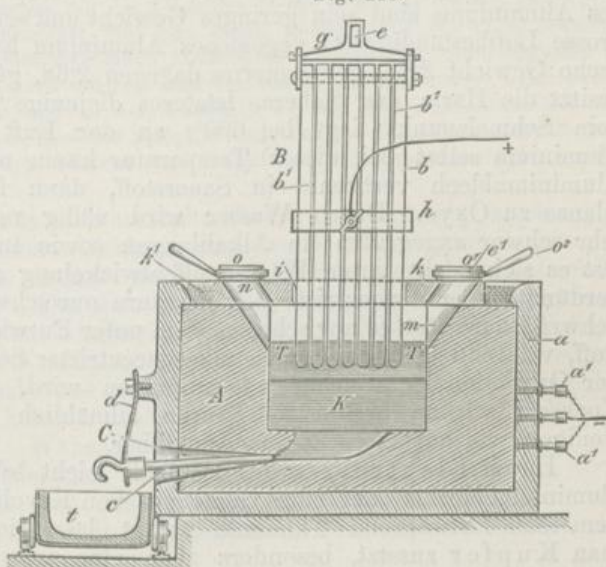
Das sich verflüchtigende Aluminiumchlorid setzt sich in einer Kammer ab. Zur Aluminiumdarstellung vermittelt Natrium wurden auch Natriumaluminiumchlorid, $\text{AlCl}_3\text{Na} = \text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$ (aus Chlornatrium und den Thonerde-Kohle-Kugeln), sowie Kryolith $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF}$ benutzt. Die Reduction dieser Verbindungen geschah in Tiegeln durch Natrium bei Rothglut: $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{NaF} + 3\text{Na} = \text{Al} + 6\text{NaF}$, unter passenden Vorsichtsmaassregeln; beim Kryolith z. B. drückte man in dessen Schmelze mit Kochsalz das nöthige Natrium mit einer Löffelartigen Vorrichtung hinein. Nach wenigen Minuten ist die Reaction, welche sich unter lebhaftem Aufwallen vollzieht, beendet und am Boden des Tiegels findet man nahezu reines Aluminium.

Seit etwa vier Jahren electrolysirt man in grossen Maassstabe Thonerde in einem Bad von mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens geschmolzenem Kryolith, dessen Zusammensetzung man durch beständiges Zufügen von Thonerde constant erhält. Bei diesem Verfahren zerfällt die Thonerde in Aluminium und Sauerstoff. Zur Erzeugung des elektrischen Stroms benutzt man natürliche Wasserkräfte (Rheinfall von Schaffhausen, Niagara).

Die beistehende Figur 116 zeigt einen zur Zerlegung der Thonerde mittelst des elektrischen Stroms dienenden Apparat.

Die Schmelzung der Thonerde oder des mit Thonerde gesättigten Kryoliths und Ausscheidung des Aluminiums geschieht nach Héroult in einem Tiegel A (aus Kohle). Derselbe ist von einer Metallhülle a umgeben, in welche der elektrische Strom (negativer Pol) bei a' geleitet wird. Als positiven Pol hat der Apparat ein Bündel B aus Kohlenplatten b, die bei h und g zusammengehalten werden, während flüssiges Metall am Boden des Tiegels A den negativen Pol bildet. Der Grund des Kohlentiegels hat einen, den continuirlichen Betrieb ermöglichenden Auslauf C, der mit einem Kohlenstab c geschlossen werden kann und ein Abfliessen des glühenden Metalls in die Form t gestattet. Die oberen Oeffnungen des Tiegels sind bei k und k' durch Graphitplatten verschlossen, desgleichen die zum Nachfüllen benutzten Kanäle (n) durch Platten (o und o') die mit Griffen (o'') versehen sind. Man setzt den Process in Gang, indem man am Boden des Tiegels Kupfer (K) durch den Strom schmilzt, und dann im weiteren nur noch Thonerde (T), eventuell auch ein Doppelsalz derselben, wie Kryolith, der geschmolzen mit Thonerde (25 pCt.) gesättigt wird, nachfüllt; zweckmässig werden auch die Wände des Tiegels mit Bauxit oder Thon gefüttert.

Fig. 116.



Aussichtsreich ist auch die Elektrolyse von Aluminiumsulfid, durch welche ein sehr reines Metall geliefert wird. Man stellt zu diesem Zweck aus Thonerde die Doppelsulfide des Aluminiums mit den Alkalien oder Erdalkalimetallen her, z. B. $\text{Al}_2\text{S}_3 \cdot \text{Na}_2\text{S}_3$, und löst diese in einem Bad von geschmolzenen Chloriden oder Fluoriden, worauf man einen schwach gespannten Strom einwirken lässt. Die Temperatur steigt nicht so hoch, um die Kohlenanoden, an denen Schwefeldämpfe auftreten, zu zerstören. Diese Verfahren werden noch fortwährend verbessert.

Aluminium ist zinn- bis silberweiss und politurfähig. Seine grosse Dehnbarkeit gestattet die Herstellung sehr feinen Drahts und dünnen Blechs, am leichtesten bei etwa 100° . Grössere Stücke besitzen hellen Klang. Aluminium leitet die Elektrizität drei- bis viermal besser wie Eisen, ist dagegen nicht magnetisch. Die hervorragendsten Eigenschaften des Aluminiums sind sein geringes Gewicht und seine verhältnissmässig grosse Luftbeständigkeit: gegossenes Aluminium hat bei 22° das specifische Gewicht 2.64, gehämmertes dagegen 2.68, gezogen 2.70; ersteres besitzt die Härte des Silbers, letzteres diejenige von weichem Eisen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 660° : an der Luft oxydirt sich reines Aluminium selbst bei dieser Temperatur kaum und erst ganz dünnes Aluminiumblech verbrennt in Sauerstoff, dann freilich mit hellstem Glanze zu Oxyd. Durch Wasser wird völlig reines Aluminium nur sehr schwer angegriffen; in Alkalilaugen sowie in wässriger Salzsäure löst es sich leicht unter Wasserstoffentwicklung auf; dagegen wirken verdünnte oder concentrirte Salpetersäure nur schwierig ein; verdünnte Schwefelsäure löst es nur sehr langsam unter Entwicklung von Wasserstoff, während beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure in Folge der Oxydation Schwefeldioxyd entbunden wird. Bei Gegenwart von Kochsalz wirken organische Säuren allmählich ein, immerhin aber weniger, wie auf Eisen, Zinn oder Silber.

Durch Elektrolyse des ziemlich leicht schmelzbaren Natriumaluminiumchlorids oder eines Gemenges von Kryolith und Chlornatrium, dem man fortwährend Thonerde zufügt, lässt sich im Grossen, wenn man Kupfer zusetzt, besonders auch eine werthvolle Legirung, die Aluminiumbronze gewinnen. Dieselbe besteht aus ca. 10 Procent Aluminium mit ca. 90 Procent Kupfer, ist von grösserer Festigkeit als der Stahl, sehr hart und elastisch, ähnelt in Farbe und Glanz dem silberhaltigen Golde; nach wiederholtem Umschmelzen ist die Verbindung ihrer Bestandtheile eine so innige, dass man sie schmieden und giessen kann. Anfangs wegen eines noch zu hohen Preises nur zu physikalischen Apparaten etc. benutzt, findet die Aluminiumbronze neuerdings eine immer ausgedehntere Benutzung.

Das metallische Aluminium findet Verwendung bei der Verarbeitung von Eisen und Kupfer, deren Oxyde es reducirt; wegen seiner ausserordentlichen Leichtigkeit und Luftbeständigkeit dient es zur Verfertigung von Maassstäben, Gewichten und Instrumenten aller Art, zur Herstellung von Feldflaschen, Kochgeschirren, von Booten; endlich benutzt man es für Kunst- und Luxusgegenstände.

Aluminiumoxyd oder Thonerde, Al_2O_3 .

Aluminiumoxyd (Thonerde, Alaunerde), Al_2O_3 . Das bereits oben genannte mineralische Vorkommen derselben ist der Korund oder Smirgel. Letzterer kommt besonders in Kleinasien und in Massachu-

setts vor und wird wegen seiner Härte, die der des Diamants wenig nachsteht, als Schleif- und Poliermittel benutzt. (Vgl. Carborundum.)

Man glüht, um Thonerde darzustellen, gleiche Gewichte fein gemahlenen Kryolith und Kalkstein während zwei Stunden im Flammofen bei mässiger Rothglut, wodurch unlösliches Fluorcalcium entsteht, während man durch Auslaugen eine Lösung von Natriumaluminat, Aetznatron und Natriumcarbonat gewinnt, welche man durch Einleiten von CO_2 in einen Niederschlag von Thonerdehydrat, neben Sodalösung zerlegt. Während man letztere durch Eindampfen gewinnt, verarbeitet man die Thonerde theils auf Aluminiumsulfat und Alaun, theils auf metallisches Aluminium.

Neuerdings verwendet man zur Thonerdegewinnung möglichst kieselsäurearmen Bauxit, dessen Pulver man mit nahezu dem gleichen Gewichte calcinirter Soda im Flammofen vier Stunden auf Weissglut, jedoch nicht zum Schmelzen, erhitzt. Aus dem Flammofen durch Auslaugen mit der $2\frac{1}{2}$ -fachen Menge siedenden Wassers und Filtration entzogenen Natriumaluminat fällt man durch Kohlendioxyd das Thonerdehydrat. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Eindampfen Krystallsoda. Noch einfacher ist die Methode von Bayer, nach welchem man den Bauxit mit Natronlauge unter Druck bei $160-170^\circ$ aufschliesst und zu der erhaltenen Lösung von Natriumaluminat eine kleine Menge krystallisirter Thonerde zufügt, worauf sich das reine Thonerdehydrat alsbald vollständig ausscheidet, während die Natronlauge ohne weiteres wieder benutzt werden kann.

Künstlich gewinnt man amorphe Thonerde durch Glühen von Aluminiumhydroxyd, Ammoniakalaun oder anderen Thonerdesalzen mit flüchtiger Säure. Sie entsteht auch beim Erhitzen wässriger Thonerdesalzlösungen auf 350° . Das spec. Gew. der Thonerde schwankt, je nach dem schwächeren oder stärkeren Glühen zwischen 3.75 und 3.99. Schmilzt man sie im Knallgasgebläse oder im elektrischen Ofen, so erstarrt sie krystallinisch und zeigt dann vollständig das Verhalten des Korunds. Dasselbe kommt auch dem durch Verbrennen des Metalls erhaltenen Oxyd zu. Während die amorphe Thonerde, wenn sie nicht zu stark geglüht wurde, sich in Säuren mit Leichtigkeit auflöst, wird die krystallisirte selbst von concentrirten Säuren nicht angegriffen. Dagegen löst sich die letztere in geschmolzenen Alkalien oder in Kaliumbisulfat auf.

Schmilzt man amorphes Oxyd Al_2O_3 mit Bleioxyd in einem hessischen Tiegel bei heller Rothglut, so scheidet die Kieselsäure des Tiegels aus dem zuerst gebildeten Bleialuminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{PbO}$ die Thonerde in ausgezeichneten, den natürlichen ganz ähnlichen Krystallen ab, welche bei anfänglichem Zusatz von etwas Chromoxyd die Farbe des natürlichen rothen Rubins, mit Kobaltoxyd diejenige des blauen Sapphirs annehmen (Frémy).

Aluminiumoxydhydrate (Thonerdehydrate). Das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ findet sich spärlich in kleinen monoclinen sechsseitigen Tafeln als Hydrargillit; einen amorphen, gallertartigen Niederschlag erhält man bei Soda- oder Ammoniakzusatz zu einer Thonerdelösung; die in der Kälte ausgefällte, gut ausgewaschene und bei 100° getrocknete farblose Substanz hat die Zusammensetzung $\text{Al}_2\text{O}_6\text{H}_6$ und ist in Säuren und wässrigen Alkalien leicht löslich.

Ein wasserärmeres Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_5\text{H}_4 = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ist der in mächtigen Ablagerungen in Kärnten, Frankreich und im Kaukasus auftretende, eisenhaltige Bauxit, neuerdings ein Hauptausgangsmaterial

für Thonerdepräparate. Thonerdesalze geben ein solches Hydrat, wenn man sie heiss fällt, längere Zeit in der siedenden Flüssigkeit lässt und bei 100° trocknet.

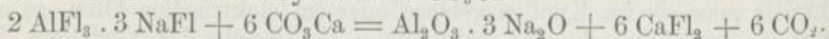
Bei reichlich 300° geht das Thonerdehydrat unter nochmaligem Wasseraustritt in das Hydrat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. Das krystallisierte mineralische Vorkommen dieser Hydratform ist der rhombische Diaspor.

Beim Glühen endlich tritt alles Wasser aus den Thonerdehydraten aus, indem dieselben in wasserfreie Thonerde Al_2O_3 (s. o.) übergehen.

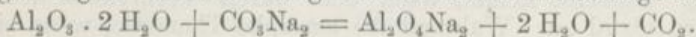
Obwohl das Thonerdehydrat vorwiegend die Eigenschaften eines basischen Oxydhydrats besitzt, zeigt es doch, wie auch andere schwache Basen dies thun, starken Basen gegenüber das Verhalten eines salzbildenden Hydrats, einer Säure, obwohl einer äusserst schwachen: frisch gefälltes Thonerdehydrat löst sich demgemäss in Natron- oder Kalilauge zu Aluminaten auf: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + 2 \text{NaOH} = \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$, welche durch Eindampfen im Vacuum oder Weingeistzusatz ausgefällt werden. Die weniger leicht löslichen Hydrate, sowie die wasserfreie Thonerde Al_2O_3 , auch in krystallisiertem Zustand, werden durch Schmelzen mit Kalihydrat gleichfalls in Aluminate übergeführt, die in trockenem Zustande, somit in der Wärme äusserst beständig sind.

Kaliumaluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} + 3 \text{H}_2\text{O}$, bildet harte Krystalle.

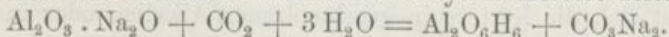
Natriumaluminat, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}$ oder $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{Na}_2\text{O}$. Im Grossen durch Schmelzen von Kryolith mit CO_2Ca :



Auslaugen ergibt Aluminatlösung. Ebenso Bauxit mit Soda geschmolzen:



Diese Aluminate sind in wässriger Lösung sehr unbeständig und werden schon beim Einleiten von Kohlendioxyd in dieselbe zerlegt, z. B.:



Das so ausfallende Thonerdehydrat ist die vorzugsweise aus Bauxit gewonnene gewöhnliche Thonerde des Handels. Das Thonerdehydrat kann sich mit der Baumwollenfaser innig verbinden, und bildet andererseits mit gewissen organischen Farbstoffen Salze, sogenannte Farblacke; hierauf beruht die Anwendung der Alkalialuminate und auch der Thonerdesalze (s. u.) in der Färberei und Druckerei (Beizen), um den Farbstoff dauernd auf der Faser zu fixiren.

Die Aluminate der Erdalkalimetalle sind unlöslich und fallen als weisse Niederschläge aus den obigen auf Zusatz von Kalk-, Strontian- oder Barytsalzen aus:



In der Natur finden sich solche Aluminate in regulären Oktaedern krystallisiert als Spinelle: der gewöhnliche Spinell ist Magnesiumaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$; der Eisenspinell $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ mit $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{FeO}$; der Zinkspinell oder Gahnit hauptsächlich Zinkaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{ZnO}$; u. s. f. Nur der Chrysoberyll, Berylliumaluminat $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$ krystallisiert rhombisch. Diese Mineralien sind auch künstlich mit allen ihren

Eigenthümlichkeiten dargestellt worden, u. a. indem man ihre Bestandtheile mit Bortrioxyd als Lösungsmittel zusammenschmolz.

Wie es im Dialysator gelingt, eine rein wässrige Kieselsäurelösung (s. d.) zu gewinnen, so kann man sich in gleicher Weise z. B. mit Hilfe von löslichem, basischem Aluminiumchlorid oder basischem Thonerdeacetat auch wässrige Thonerdelösung verschaffen. Man erhält aus den genannten Salzen eine Lösung, welche mit Spuren von Säuren, Alkalien und Salzen leicht coagulirt, indem sich gallertartiges Thonerdehydrat ausscheidet; auch nach kurzem Stehen tritt die nämliche Fällung ein.

Halogenverbindungen des Aluminiums.

Aluminiumfluorid, AlF_3 . Entsteht aus Thonerde und deren Hydraten mit wässriger oder gasförmiger Fluorwasserstoffsäure, als in Wasser unlöslicher und gegen Säuren und wässrige Alkalien beständiger Körper. Durch Sublimation in einem Wasserstoffstrome erhält man würfelförmliche Rhomboëder. In überschüssiger Fluorwasserstoffsäure löst es sich auf, anscheinend zu Aluminiumfluorwasserstoff $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{HFL}$. Von den Salzen dieser Säure ist wichtig der **Kryolith** $\text{AlF}_3 \cdot 3 \text{NaF}$ (s. o.), den man auch künstlich durch Eindampfen eines Gemenges von 1 Mol. Thonerde, 3 Mol. Soda mit Fluorwasserstoff, und Erhitzen des Rückstandes erhält; weisse, durchscheinende, in Wasser unlösliche Massen. Dieselbe wird zersetzt durch Schwefelsäure, Kochen mit wässrigen Alkalien oder Kalkhydrat, Schmelzen mit Kalk oder kohlensaurem Kalk (s. o.) Man pflegt aus den gebildeten Aluminaten vermittelst Kohlendioxyd die Thonerde zu fällen. Neuerdings sind jedoch für die Gewinnung der letzteren Bauxit und Thon fast ganz an die Stelle des Kryoliths getreten.

Aluminiumchlorid, AlCl_3 . Lässt sich durch Erhitzen von Aluminium in Chlorgas gewinnen. Im Grossen wird es durch Einwirkung von Chlor auf ein Gemenge von Aluminiumoxyd und Kohle dargestellt ($\text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} + 3 \text{Cl}_2 = 2 \text{AlCl}_3 + 3 \text{CO}$), und durch Sublimation über Eisen oder Aluminium — welche unter gewöhnlichem Druck bei kleineren Mengen ohne vorherige Schmelzung bei ca. 183° erfolgt — frei von Eisenchlorid als blendend weisse Krystallmasse oder in hexagonalen Blättchen erhalten. Es ist sehr hygroskopisch und raucht an feuchter Luft; Wasserdampf zerlegt es rasch in Salzsäure und Thonerde. — Die Dampfdichte entspricht zwischen 200° und 400° der Formel Al_2Cl_6 , dagegen bei 700° bis 1000° der Formel AlCl_3 , eine Beobachtung, die durch Annahme der Dreiwertigkeit des Aluminiums gedeutet werden kann und sich dann in Uebereinstimmung mit dessen Verhalten gegen organische Radicale befindet (Aluminium bildet eine Trimethylverbindung $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$, Triäthylverbindung $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ u. s. f.); aus dem Vorhandensein polymerer Molecularcomplexe bei tieferen Temperaturen, glaubte man früher die Vierwertigkeit des Aluminiums ableiten zu sollen. — Als Reagens ist Aluminiumchlorid in der organischen Chemie von sehr grosser Bedeutung, indem es zahlreiche wichtige Synthesen ermöglicht.

Aus der Lösung von Aluminium, seinem Oxyd oder dessen Hydraten in Salzsäure scheiden sich nach dem Concentriren zerfliessliche, wasserhaltige Krystalle $\text{AlCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ab, die beim Erwärmen in Salz-

säure, Wasser und Thonerde zerfallen — eine Folge der schwachen Basicität der letzteren.

Aluminiumchlorid vereinigt sich mit anderen Chloriden beim Zusammenschmelzen zu Doppelsalzen: $\text{AlCl}_3 \cdot \text{NaCl}$, Natriumaluminiumchlorid, eine farblose Krystallmasse, die bei 185° schmilzt und sich bei Glühhitze verflüchtigt. Nicht so hygroskopisch wie AlCl_3 . Analog dem Borchlorid vereinigt sich auch das Aluminiumchlorid zu wohldefinierten, verhältnissmässig beständigen Verbindungen mit Substanzen wie POCl_3 , NOCl , PCl_5 , PH_3 , SCl_4 .

Aluminiumbromid, AlBr_3 . Wird mit Brom genau so, wie das Chlorid mit Chlor, gewonnen. Farblos und krystallinisch; Schmp. 93° ; Sdp. 265° ; specif. Gew. 2.54. Verhält sich dem Chlorid ganz analog.

Aluminiumjodid, AlJ_3 . Direct aus den Bestandtheilen beim Erhitzen im geschlossenen Raume; oder durch mehrtägiges Stehenlassen von Aluminiumblech mit Jod in Schwefelkohlenstofflösung und Abdestilliren des letzteren. Farblose Krystallmasse; Schmp. 185° ; Sdp. ca. 350° ; specif. Gew. 2.63. Es verhält sich, wie auch das Bromid, dem Chlorid vollständig gleich, gibt ein Hydrat $\text{AlJ}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, und krystallisirende Doppelsalze, wie $\text{AlJ}_3 \cdot \text{KJ}$.

Verbindungen des Aluminiums mit Oxysäuren.

Das Aluminiumoxyd, die Thonerde, ist eine schwache Base und vermag deshalb mit schwachen Säuren keine stabilen salzartigen Verbindungen zu bilden. Aus den Aluminaten wird daher durch Kohlensäure die freie Base ausgefällt (s. o.), da u. a. ein Aluminiumcarbonat nicht existenzfähig oder mindestens höchst unbeständig ist. Aehnliches gilt für SO_2 , H_2S u. s. w.

Aluminiumsulfat (Schwefelsaure Thonerde), $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$. Dieses Salz ist in neuerer Zeit für wichtige Zwecke an Stelle des früher benutzten Alauns (s. u.) getreten, seit die niedrigen Preise der Schwefelsäure seine Bereitung in grossem Maassstabe mit Hilfe derselben gestatten. Man gewinnt das reine Aluminiumsulfat, indem man eisenfreie Thonerde, aus Kryolith und hauptsächlich aus Bauxit, in der theoretischen Menge Schwefelsäure (von der Stärke der „Kammersäure“) löst und die klare Lösung bis zu einem festen Kuchen verdampft. Ein weniger reines Product wird durch directe Einwirkung von Schwefelsäure auf Bauxit gewonnen. Oder auch, indem man Thon (weissen Kaolin oder Porzellanthon) zunächst glüht, um ihn porös und zersetzlich zu machen und hierauf in Bleipfannen mit Schwefelsäure vom specif. Gew. 1.5 digerirt. Nachdem das Aluminiumsilicat durch die Säure aufgeschlossen worden ist, filtrirt man von der breiartig ausgeschiedenen Kieselsäure ab und verarbeitet diese rohe Lösung von Aluminiumsulfat auf das gereinigte Salz, oder auch, durch Zusatz von Kaliumsulfat, auf sein wichtiges Doppelsalz, den Alaun.

Das Aluminiumsulfat krystallisirt aus Wasser nur schwer als $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + 18\text{H}_2\text{O}$ in luftbeständigen, perlmutterglänzenden, dünnen monoclinen Blättchen; leichter aus einer salzsauren Lösung in Tafeln. In Wasser ist es sehr löslich, schmilzt leicht beim Erwärmen in seinem

Krystallwasser, welches es dann abgibt, indem $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2$ als poröse, in Wasser sehr zählösliche Masse zurückbleibt. Auf Alaunfelsen und bei Vulkanen findet sich das nämliche Hydrat als „Keramohalit“.

Das eisenfreie Präparat wird als „Beize“ in der Färberei und im Zeugdruck benutzt. In den verschiedensten Qualitäten gebraucht man Aluminiumsulfat zum Leimen des Papiers, indem man es dem bereits mit Colophonium in Alkalilösung versetzten Papierbrei zufügt; hierdurch entsteht eine Fällung von harzsaurer Thonerde, als Bindemittel für die Papierfaser.

Alaune. Weit leichter wie das Aluminiumsulfat krystallisiren, und waren aus diesem Grunde seit Alters bekannt und im Gebrauch, dessen schwerer lösliche regulärktaedrische Doppelverbindungen mit Alkalisulfaten, von denen Kalialaun $[(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}]$ die wichtigste ist. Der Alaunstein $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ein basisches Doppelsulfat, durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Kali-Thonerde-Silicate entstanden, vorzugsweise in vulkanischen Gebieten Italiens und Ungarns, wird durch Brennen löslich gemacht, mit Wasser angefeuchtet und nach längerem Liegen ausgelaugt; aus der Lösung krystallisirt beim Eindunsten direct der „römische Alaun“. Früher stellte man in grossem Maassstabe auch aus dem Alaunschiefer, einem eisenkieshaltigen, bituminösen Schiefer Thonerdesulfat her, zu dessen unreiner Lösung Kaliumsulfat zugefügt werden musste. Neuerdings hat die Möglichkeit der billigen Fabrication von reinem Aluminiumsulfat den Alaun mehr und mehr verdrängt; doch werden immerhin beträchtliche Mengen desselben aus eben solchem Aluminiumsulfat durch Kaliumsulfatzusatz noch stets gewonnen. — **Kalialaun** (Kalium-Aluminium-Sulfat) bildet grosse, farblose, durchsichtige Octaeder, (Fig. 117, 118), deren Ecken oft durch Würfel Flächen abgestumpft sind. Bei 10° bedarf er das 10fache, bei 100° nur etwa $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Wasser zur Lösung. In höherer Temperatur gibt er das Wasser unter Zurückbleiben einer weissen, voluminösen und zählösen Masse ab. — Dem Kali- oder Kaliumalaun in Zusammensetzung und Eigenschaften äusserst ähnlich ist der Ammoniumalaun, $[(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2 + 24\text{H}_2\text{O}]$, welcher gleichfalls in bedeutenden Mengen hergestellt wird. Etwas mehr weichen in ihrem Verhalten, besonders in Bezug auf Löslichkeit, der sehr leichtlösliche Natriumalaun, und die schwer löslichen Alaune des Rubidiums und Cäsiums von den beiden vorgenannten ab: 100 Theile Wasser lösen bei 17° : 0.619 Thle. Cäsiumalaun, 2.27 Thle. Rubidiumalaun und 13.5 Thle. Kalialaun.

Der Alaun $(\text{SO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 24\text{H}_2\text{O}$ oder $(\text{SO}_4)_2\text{AlK} + 12\text{H}_2\text{O}$ schreibt sich rationell:

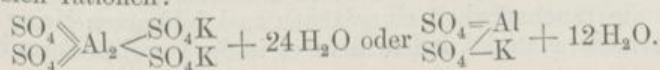
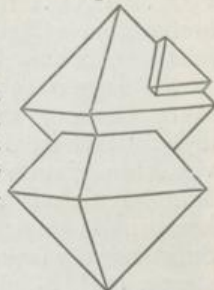


Fig. 117.



Fig. 118.



Von Interesse ist es, dass in den Alaunen nicht nur die Alkalimetalle einander ersetzen können, sondern auch die Thonerde Al_2O_3 durch andere Sesquioxyde M_2O_3 vertretbar ist, z. B. durch Eisenoxyd Fe_2O_3 , Chromoxyd Cr_2O_3 , Manganoxyd Mn_2O_3 : unter der Benennung Eisenalaun, Chromalaun, Manganalaun versteht man dann gewöhnlich die Kalium-doppelsulfate dieser Metalle; ist auch in diesen letzteren Substanzen an Stelle des Kaliums ein anderes Metall getreten, so pflegt man dasselbe mit zu nennen.

Aluminiumphosphat (phosphorsaure Thonerde), $(\text{PO}_4)_3\text{Al}_2$ oder PO_4Al , entsteht aus Thonerdesalzen mit Phosphorsalz als gallertartiger, in Essigsäure unlöslicher, in anderen Säuren und in Kalilauge löslicher, wasserhaltiger Niederschlag. Ein seltenes mineralisches neutrales Phosphat ist der Berlinit $2(\text{PO}_4)_3\text{Al}_2 + \text{H}_2\text{O}$; etwas mehr Bedeutung haben eine Anzahl natürlich vorkommender basischer Phosphate z. B. der rhombische Wawellit, $2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sowie der Kalait, $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, welcher letzterer in seinen durch Kupferoxyd himmelblau gefärbten Varietäten den unter dem Namen „Türkis“ geschätzten Schmuckstein liefert.

Aluminiumsilicate (Thonerdesilicate). Wasserfreie kiesel-saure Thonerde $\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ bildet den rhombischen Andalusit und den triklinen Disthen, zwei seltenere Mineralien. — Doppelsilicate von Aluminium und anderen Metallen kommen dagegen in allergrösster Mannigfaltigkeit vor und bilden den Hauptbestandtheil der festen Erdkruste; das theoretisch vom Standpunkt des reinen Chemikers über diese Substanzen wissenswerthe wurde schon bei Besprechung der Kieselsäuren (vgl. Silicium) angegeben. Obwohl es in neuerer Zeit an erfolgreichen Bemühungen nicht gefehlt hat, die natürlichen Silicate auf künstlichem Wege darzustellen und dieselben so der langen Reihe der anorganischen Verbindungen in jeder Beziehung gleich zu stellen, überschreitet doch die einlässliche Besprechung derselben die Aufgaben eines rein chemischen Lehrbuches aus ähnlichen Gründen, wie sie bereits zur Abzweigung der organischen Chemie (vgl. Kohlenstoff) genöthigt haben. Für das Speciellere in dieser Richtung muss daher auf die vortrefflichen Lehrbücher der Mineralogie verwiesen werden.

Von grösster Wichtigkeit für das Leben der Erde erscheint das schon mehrfach genannte Verwitterungsproduct eines der häufigsten unter diesen Doppelsilicaten, des Feldspaths, der **Thon**, in seiner reinsten Form basisches Thonerdesilicat, $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2\text{H}_4 = 2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$, auch als **Kaolin**, oder Porzellanerde bezeichnet. Die lufttrockene gewöhnliche, durch Eisenoxydhydrat etc. gelb bis braun gefärbte „Erde“ (Ackererde) besteht nur zum Theil aus Thon und enthält, abgesehen von Gerölle, Steinen und Kies, namentlich in Säuren unlöslichen Sand (sehr kleine Quarz- und Feldspathkörnchen, Glimmerblättchen etc.), Humus-substanzen, kohlensauen Kalk und einige andere Salze, wie solche des Kalis, der Magnesia, der Phosphorsäure, sowie Feuchtigkeit. Den reinen Kaolin findet man nur an besonderen Lagerstätten.

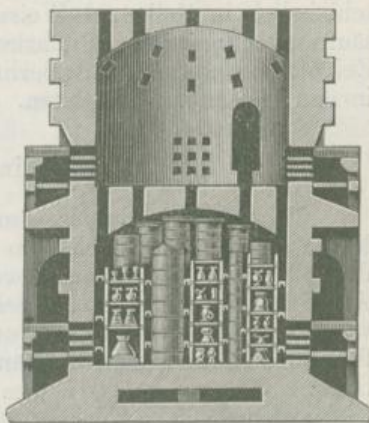
Setzt man dem Thon Wasser zu und knetet ihn damit durch, so nimmt er die Beschaffenheit einer zähen und bildsamen Masse an; verarbeitet man dies Material, indem man es in die gewollte Form bringt, an

der Luft trocknet und hierauf in besonderen Oefen „brennt“, dann verliert der Thon seine Bildsamkeit vollständig und wird fest (Chamotte). Dabei schwindet er ganz bedeutend und bekommt eine poröse Structur und erdigen Bruch. Reiner Thon (Kaolin) ist bei den höchsten Temperaturen unschmelzbar; andere Thone sind um so feuerbeständiger, je mehr ihre Zusammensetzung sich der des Kaolins (s. o.) nähert. Hierauf beruht die Verwendung des Thons zur Herstellung von Thonwaaren: Ziegeln, feuerfesten Steinen, Röhren und Tiegeln, unglasirtem Steingut oder Terracotta, glasirtem Steingut oder Fayence oder Majolika, sowie Steinzeug oder Porzellan. Die Ziegel, Mauerziegel oder Backsteine bestehen aus eisen- und kalkhaltigem Thon oder Lehm, der bis zum beginnenden Sintern gebrannt wird. Der Thon ist der verbreitetste „feuerfeste“ Stoff, d. h. nicht nur gegen sehr hohe Temperaturen widerstandsfähig, sondern auch gegen rasche Temperaturwechsel und gegen chemische Agentien; zur Herstellung feuerfester Objecte fügt man indessen fast immer dem Thon, um sein allzu starkes Schwinden beim Brennen auszugleichen, Zusätze bei von bereits gebranntem Thon, von Graphit („Graphittiegel“) oder Quarz („hessische Tiegel“). Als Fayence, Steingut, Majolika, Töpfergeschirr bezeichnet man alle Thonwaaren, deren innere Masse aus gebranntem Thon (bisweilen mit Quarz) besteht, Porosität und erdigen Bruch besitzt, deren Oberfläche aber mit Hilfe eines Ueberzugs von leichter schmelzbaren Silicaten glasirt worden ist. Beim Porzellan und Steinzeug sind die Poren der Thonmasse durch geschmolzene Silicate ganz ausgefüllt, zu welchem Zwecke man der Masse vor dem Brennen Feldspath und Quarz (seltener Kalk) zugibt; je geringer die Zusätze sind, um so schwerer ist das Porzellan zu brennen, um so widerstandsfähiger wird es jedoch, besonders gegen wechselnde Temperaturen.

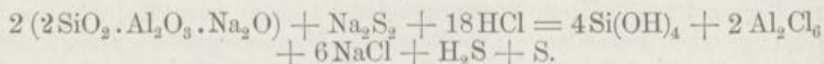
Einen Porzellanofen mit 2 Etagen zeigt Fig. 119. Damit das Porzellan nicht durch den Flugstaub der aus den seitlichen Feuerungen einströmenden Heizgase verunreinigt wird, bringt man es in Kapseln aus feuerfestem Thon in den Ofen (die Figur zeigt solche Kapseln, und einige von diesen im Durchschnitt, so dass man das eingesetzte Porzellan sieht). Die grösste Hitze herrscht in der untersten Etage, die darüber befindlichen sind weniger heiss (auf der Figur ist die noch vorhandene zweite Etage leer) und werden zum ersten Brennen oder zum Vorwärmen benutzt.

Ein schwefelnatriumhaltiges Natrium-Thonerde-Silicat von sehr schöner blauer Farbe, ist der Lasurstein (lapis lazuli), aus dem man schon seit langer Zeit durch Zerreiben und Schlämmen eine besonders früher sehr geschätzte Farbe, das Ultramarinblau (Outremer, von

Fig. 119.



der überseeischen Herkunft des Minerals) herstellte. Seit 1828 gewinnt man diesen Farbstoff, dessen künstliche Bildung zuerst zufällig in älteren Sodaöfen beobachtet wurde, durch längeres Erhitzen von Thon mit Glaubersalz und Kohle, oder mit Soda, Schwefel und Kohle. Zusammensetzung des Ultramarinblaus ist $2(2\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Na}_2\text{O}) + \text{Na}_2\text{S}_2$. Diese Farbe erweist sich zwar als sehr beständig gegen Licht, Luft, Seife, wird aber durch Säuren leicht zersetzt; beim Uebergiessen mit Salzsäure scheidet sich Schwefel aus und H_2S entweicht:



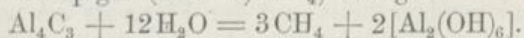
Bei der künstlichen Darstellung bildet sich zunächst „Ultramarin-grün“, und dieses geht dann weiter in „Blau“ über; aus dem letzteren lässt sich durch fortgesetzte „Oxydation“, unter Einwirkung von Luft und Säuredämpfen, ein „Ultramarinviolett“ und „-roth“ gewinnen, die schliesslich in Gelb und Weiss umschlagen. Durch die Concurrenz der säurebeständigeren Anilinfarbstoffe ist das Ultramarin, welches seiner Zeit die Smalte und das Berlinerblau ersetzt hatte, wieder etwas mehr in den Hintergrund getreten.

Aluminiumsulfid, Al_2S_3 .

Wird aus geschmolzenem Aluminium und Schwefel als hellgelbe Masse erhalten, die nach dem Poliren Metallglanz zeigt. Wasser zerlegt dieses Sulfid, als Thonerdeverbindung einer schwachen Säure, in Aluminiumoxydhydrat und Schwefelwasserstoff, weshalb ein Sulfid aus wässrigen Thonerdelösungen auch durch Schwefelammonium nicht ausfällt, sich unter diesen Umständen vielmehr stets das Thonerdehydrat bildet. Doppelsulfide des Aluminiums für die Elektrolyse (S. 292) sind auf mehrfache Weise, namentlich aus Thonerdesulfat herstellbar; z. B. durch Erhitzen derselben mit einem Alkalisulfid: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 6\text{M}_2\text{S} = \text{Al}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{M}_2\text{S} + 3\text{M}_2\text{SO}_4$; ist Schwefel zugegen, dann wird das Sulfat wieder zu Sulfid reducirt.

Aluminiumcarbid, Al_4C_3 .

Erhitzt man Aluminium und Kohlenstoff im elektrischen Ofen in einer Wasserstoffatmosphäre, dann erhält man schöne, gelbe, durchsichtige Krystalle eines Kohlenstoffaluminiums Al_4C_3 (Moissan 1894). Spec. Gew. 2.36. Gegen viele Agentien ist diese Substanz recht beständig. Von Wasser wird sie dagegen langsam schon in der Kälte unter Entwicklung von Sumpfgas (Methan) CH_4 , zerlegt:



Von vielen anderen Metallen, die aus ihren Lösungen von H_2S als Sulfide niedergeschlagen werden, lässt sich das gelöst bleibende Aluminium nach Vorstehendem leicht trennen; durch Ammoniak oder Schwefelammonium scheidet man es andererseits als unlösliches Thonerdehydrat von den Alkali- und Erdalkalimetallen. Von den meisten durch

Ammoniak oder Schwefelammonium fällbaren Metallen zeichnet sich die Thonerde oder ihr Hydrat durch die Löslichkeit in Alkalilösungen aus; Chromoxydhydrat löst sich darin nur in der Kälte, Zinkoxydhydrat lässt sich aus der alkalischen Lösung vermittelst Schwefelwasserstoff als Zinksulfid wieder ausfällen, Thonerde und Beryllerde endlich trennt man durch Ausziehen der letzteren mit Ammoniumcarbonat. Zur Gewichtsbestimmung dient das beim Glühen des Thonerdehydrats zurückbleibende Aluminiumoxyd.

22. Gallium.

Ga = 70.1.

Das Gallium, dessen Funkenspectrum aus zwei schönen violetten Linien besteht (vgl. die Spectraltafel), wurde 1875 von Lecoq de Boisbaudran mit Hilfe der Spectralanalyse in der Zinkblende von Pierrefitte (Pyrenäen) entdeckt und ist seitdem auch in anderen Blenden sowie in Eisenerzen (Thoneisenstein) gefunden worden, obwohl es darin stets nur in äusserst geringen Mengen vorkommt. 4000 kg einer schwarzen Blende von Bensberg am Rhein lieferten nur etwa 50 g des merkwürdigen und seltenen Metalls. Nichtsdestoweniger machte die Auffindung dieses neuen Elementes berechtigtes Aufsehen, weil es das erste war (später wurden noch das „Scandium“ und das „Germanium“ zugefügt), dessen Existenz Mendelejeff bereits 1869 bei der Discussion des periodischen Systems der Elemente vorausgesagt hatte; als hypothetisches Element war es damals „Ekaaluminium“ genannt worden. In der That ergab sich beim Studium des Galliums, dass dasselbe in Bezug auf Volum- und Atomgewicht vollständig in die zwischen dem Aluminium und Indium im periodischen System vorhandene Lücke hineinpasste.

Das Gallium wird nach einem naturgemäss ziemlich umständlichen Verfahren zunächst in basisch-schwefelsaures Salz übergeführt und aus der concentrirten alkalischen Lösung dieses Salzes durch Elektrolyse abgeschieden: am negativen Platinpole sammelt sich das leicht schmelzbare Metall oberhalb 30° tropfenförmig, in der Kälte krystallinisch an. Gallium ist bläulich weiss und bildet eine aus der Schmelze zu stumpfen Pyramiden erstarrte, ziemlich zähe Masse, die sich mit dem Messer zerschneiden lässt. Es schmilzt bei 30.15° und verbleibt selbst bei Wintertemperatur oft lange im überschmolzenen Zustand, bis man es mit einer Spur festen Galliums berührt. Bei Rothglut überzieht es sich nur mit einer dünnen Oxydhaut und verflüchtigt sich noch nicht bei starker Glühhitze. Das specifische Gewicht des Galliums ist 5.96 bei 24.5°, bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur; dasjenige von flüssigem (überschmolzenem) Metall bei 24.7° ist 6.07; dementsprechend schwimmt festes Gallium auf dem flüssigen. Flüssiges Gallium hat die Atomwärme 5.59, festes 5.52.

In Salzsäure löst sich festes Gallium leichter auf, wie flüssiges. Von siedendem Wasser wird es nicht angegriffen, leicht dagegen von Kalilauge und Ammoniak unter Wasserstoffentwicklung; auch Salpetersäure löst in der Wärme langsam auf.

Mit wenig Aluminium gibt Gallium flüssige Legierungen, die auf Wasser mit der Energie des metallischen Natriums einwirken.

Die Verbindungen des Galliums haben bis jetzt nur unvollkommen untersucht werden können.

Galliumoxyd, Ga_2O_3 , erhält man durch Glühen des Nitrats als weisse, zerreibliche Masse, die im Wasserstoffstrome bei Rothglut sublimirt, wobei jedoch anscheinend ein dem niedrigeren Chlorür entsprechendes Oxydul Ga_2O_2 entsteht. Galliumoxydhydrat wird aus den Salzen durch Alkalien als weisser, flockiger, in Kalilauge sehr leicht löslicher Niederschlag abgeschieden.

Galliumdichlorid, GaCl_2 , beim Erhitzen des Trichlorids mit Metall. Weisse Krystalle; Schmp. 164° ; Sdp. ca. 535° . Zeigt sehr starke Ueberschmelzung.

Galliumtrichlorid, GaCl_3 . Aus Gallium und überschüssigem Chlor. Nach der Schmelzung oder Sublimation schöne, weisse, an der Luft rauchende, zerfliessliche Nadeln; Schmp. 75.5° ; Sdp. $215-220^\circ$. Die Dampfdichte entspricht bei 270° der Formel Ga_2Cl_6 (gef. 12.36; ber. 12.2), bei höheren Temperaturen derjenigen GaCl_3 . Das Chlorid scheint jedoch noch in einer sehr flüchtigen Modification zu existiren, welche schon durch die Handwärme von einer Seite des Gefässes auf die andere verflüchtigt wird, und beim raschen Erhitzen in die gewöhnliche Form übergeht.

Galliumnitrat, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$, bildet eine weisse, sehr zerfliessliche Masse.

Galliumsulfat, $\text{Ga}_2(\text{SO}_4)_3$, ist äusserst löslich in Wasser, krystallisirt daraus jedoch in harten Blättchen. Die verdünnte wässrige Lösung scheidet beim Erhitzen ein basisches Salz ab, das sich jedoch beim Erkalten wieder löst. Mit Ammoniumsulfat bildet das Galliumsulfat einen Alaun, welcher in Bezug auf Zusammensetzung, Krystallform und Löslichkeit vollständig dem gewöhnlichen Ammoniakalaun gleicht.

Galliumsulfid, Ga_2S_3 , ist gegen Wasser schon etwas beständiger als Aluminiumsulfid. Es wird zwar aus reinen Galliumlösungen nicht durch H_2S oder $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ausgefällt, wohl aber fällt, wenn andere Metallsalze zugegen sind, mit deren Sulfiden vermengt auch das Galliumsulfid nieder.

Bei Aufsuchung und Nachweis des Galliums, ebenso des Indiums, Thalliums und zahlreicher anderer seltener Elemente entscheidet in Betreff der Individualität und Reinheit stets die Prüfung vermittelst des Spectroscops, die schon zur Entdeckung dieser nämlichen chemischen Grundstoffe geführt hat. Ueber die Spectralanalyse selbst findet man das Nähere weiter unten.

23. Indium.

In = 114.

Das Indium wurde 1863 durch Reich und Richter entdeckt, als dieselben mit dem Spectroscop in einer Freiburger Zinkblende nach dem kurz vorher aufgefundenen Thallium suchten. Dabei nahmen sie eine noch unbekannte, schön blaue Linie neben einer schwächeren violetten wahr, welche beiden Linien (vgl. d. Spectraltafel) auf die Spur eines neuen Metalls führten und demselben den Namen Indium geben liessen. Es findet sich in geringen Mengen noch in einigen anderen Blenden.

Zu seiner Darstellung benutzt man indiumhaltiges Zink (mit ca. 0.1 Proc. In), scheidet durch ein geeignetes Verfahren zuerst die Hauptmenge des Zinks und einiger anderer Beimengungen (Cadmium, Kupfer) ab und fällt das Indium als schwefeligsaureres Salz aus, welches beim

Glühen in Oxyd übergeht; letzteres, das übrigens noch mittelst anderer Verfahren gewonnen werden kann, wird entweder durch Glühen in Wasserstoffgas oder durch Zusammenschmelzen mit Natrium unter einer Kochsalzdecke zu Metall reducirt; bei wiederholtem Schmelzen des Metalls unter Soda erhält man es frei von Natrium.

Das Indium ist ein fast silberweisses Metall, weicher wie Blei, sehr dehnbar und politurfähig. Bei 17° hat es das specif. Gew. 7.4; der Schmelzpunkt liegt bei 176° . Es verflüchtigt sich erst bei Weissglut. Indium nimmt aus kochendem Wasser und an der Luft bei mittleren Temperaturen keinen Sauerstoff auf; erst beim Erhitzen an der Luft bis zu Rothglut entzündet es sich und verbrennt unter blauvioletter Flammenfärbung zu hellgelbem Oxyd. In verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich unter Wasserstoffentwicklung langsam auf, von Salpetersäure wird es energisch angegriffen. Die Indiumverbindungen sind durch Blaufärbung der Flamme und die entsprechende, obengenannte Spectrallinie ausgezeichnet.

Das Atomgewicht des Indiums, das man anfänglich wegen der Aehnlichkeit dieses Metalls mit dem Zink in Folge einer entsprechenden Formulirung aller Derivate um $\frac{2}{3}$ zu klein annahm, ergab sich aus der Bestimmung der specifischen Wärme zu 113.4. Hierdurch erst wurde das Element an die ihm wirklich zukommende Stelle des Systems verwiesen.

Indiumoxyd, In_2O_3 . Beim Verbrennen des Metalls oder Erhitzen des Oxydhydrats als hellgelbes Pulver entstehend; bei Weissglut noch unschmelzbar. Specif. Gew. 7.18.

Indiumoxydhydrat, $\text{In}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} = \text{In}_2(\text{OH})_6$. Wird als ein dem Thonerdehydrat ähnlicher Niederschlag beim Fällern von Indiumsalzen durch Ammoniak erhalten. Frisch gefällt löst es sich in Alkaliläugen, scheidet sich jedoch aus dieser Lösung beim Stehen langsam, beim Kochen rasch wieder ab, indem es schwer und dicht wird.

Indiumtrichlorid, InCl_3 . Durch starkes Erhitzen des Metalls oder eines Gemenges von Oxyd und Kohle im Chlorstrome. Es sublimirt in weissen, glänzenden, sehr hygroskopischen Blättchen ohne vorherige Schmelzung bei etwa 500° . Das specif. Gew. des Dampfes bei Hellrothglut, mit 7.6, entspricht der Formel InCl_3 . Beim raschen Eindampfen der wässrigen Lösung entweicht Salzsäure.

Indiumdichlorid, InCl_2 . Wird durch Erhitzen des Metalls in einem Chlorwasserstoffstrome erhalten, als bernsteingelbe Flüssigkeit, die zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Zersetzt sich mit Wasser zu Trichlorid und zu metallischem Indium. Das Indiumdichlorid ist in der Wärme sehr beständig; die Dampfdichte entspricht bei 1200° mit 6.5 dem Moleculargewicht InCl_2 .

Indiummonochlorid, InCl . Durch theilweise Entchlorung des Dichlorids mit Metall. Das Monochlorid bildet in der Hitze eine blutrothe Flüssigkeit, die als röthliche, hämatitähnliche Masse erstarrt. Mit Wasser zersetzt es sich gleichfalls zu Trichlorid und Metall ($3\text{InCl} = \text{InCl}_3 + 2\text{In}$). Die Dampfdichte bei 1400° fand sich zu 5.3, während die Formel InCl 5.14 verlangt.

Wie man aus der Existenz von 1 Chlorid für das Aluminium, von 2 Chloriden für das Gallium und von 3 für das Indium sieht, steigert sich in der Aluminiumgruppe mit wachsendem Atomgewicht die Fähigkeit zur Bildung mehrerer Chlorverbindungen.

Kaliumindiumchlorid, $2\text{InCl}_3 \cdot 6\text{KCl} + 3\text{H}_2\text{O}$, krystallisirt aus Wasser in quadratischen Prismen.

Indiumnitrat, $\text{In}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, zerfliessliche und in Alkohol lösliche Nadeln.

Indiumsulfid, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, krystallinisches Pulver, wenig in Wasser, leicht in SO_2 löslich.

Indiumsulfat, $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$, scharf getrocknet wasserfreies, amorphes, weisses, in Wasser leicht lösliches Pulver; bildet einen in regulären Oktaëdern krystallisirenden, schon in der Hälfte seines Gewichtes Wasser löslichen Ammoniumalaun $\text{In}_2(\text{SO}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$.

Indiumsulfid, In_2S_3 , ist auf trockenem Wege als braune Masse, aus neutralen Lösungen als gelber Niederschlag erhalten worden. Das Indiumsulfid verbindet sich mit anderen Sulfiden zu salzartigen Verbindungen z. B. Kalium-Indiumsulfid $\text{In}_2\text{S}_3 \cdot \text{SK}_2$, hellrothen quadratischen Krystallblättchen, in Wasser nicht löslich, durch Säuren leicht zersetzlich.

24. Thallium.

$\text{Tl} = 204.2$.

Das Thallium ist weniger kostbar als die so seltenen Elemente Gallium und Indium, man trifft es vielmehr in der Natur an manchen Stellen; der Crookesit $(\text{Cu}, \text{Tl}, \text{Ag})_2\text{Se}$, enthält ca. 17.25 Proc. Thallium als Selenid. Es begleitet das Kalium im Sylvit und Carnallit und findet sich auch in einigen Mineralquellen. In kleiner Menge kommt das Thallium in manchen Schwefelkiesen und Kupferkiesen vor; beim Rösten derselben gelegentlich der Schwefelsäurebereitung setzt es sich im Flugstaub, sowie im Schlamm der Bleikammern ab, wo sich auch das Selen vorfindet. Mit Hilfe der Spectralanalyse wurde dieses durch sein chemisches Verhalten höchst interessante Element im Selen Schlamm der Schwefelsäurefabrik zu Tilkerode am Harz 1861 von Crookes entdeckt und erhielt den Namen Thallium ($\theta\alpha\lambda\lambda\omicron\varsigma$ grüner Zweig), von seiner lichtstarken grünen Spectrallinie (vgl. die Spectraltafel) und der prächtigen Grünfärbung, welche es der nichtleuchtenden Flamme ertheilt. Die Feststellung seiner metallischen Natur und seine genauere Untersuchung verdankt man Lamy (1862).

Zur Darstellung des Thalliums fällt man den schwefelsauren Auszug des Flugstaubs mit Salzsäure als äusserst schwer lösliches Thalliumchlorür TlCl , führt dieses in reines Thalliumsulfat Tl_2SO_4 über, aus dessen Lösung man das reine Metall mit Hilfe von Zink oder durch Elektrolyse abscheidet. Die so erhaltene schwammige oder blättrige Krystallmasse presst man und schmilzt sie unter einer Cyankaliumdecke zusammen.

In Stangen gegossenes Thallium ist krystallinisch, zinnweiss und fast so weich wie Natrium, weshalb man es schneiden, aber kaum mit der Feile bearbeiten kann. Es hat das specif. Gew. 11.8–11.9 und schmilzt gegen 290° ; im Wasserstoffstrom lässt es sich bei Weissglut destilliren. An der Luft oxydirt sich Thallium oberflächlich und wird daher am besten unter Wasser in verschlossenen Gefässen aufbewahrt. In Salpetersäure und Schwefelsäure löst es sich leicht zu Salzen, aus denen es durch Zink abgeschieden wird, während es seinerseits Blei, Kupfer, Quecksilber und Silber aus ihren Lösungen ausfällt. Von Salzsäure wird das Thallium dagegen, wegen der Unlöslichkeit seines Chlorürs, nur wenig angegriffen.

Unter allen Elementen ist es das Silber, mit welchem das Thallium in chemischer Hinsicht die meiste Aehnlichkeit hat.

Es war schwierig, die Stelle des Thalliums unter den Elementen zu bestimmen, da es in manchen Beziehungen vollkommen dem Kalium (oder Ammonium) gleicht, in anderen wieder sich naturgemässer dem Blei anschliesst. Es bildet wie die Alkalien ein lösliches, stark alkalisches Oxydulhydrat, ein lösliches Carbonat und Silicat und mehrere seiner Salze, selbst der complicirter zusammengesetzten, sind mit denjenigen des Kaliums von entsprechender Zusammensetzung isomorph (Magnesiadoppelsalze, Alaune, schwer lösliches Platindoppelchlorid $\text{PtCl}_4 \cdot 2\text{TlCl}$). Durch seine physikalischen Eigenschaften und diejenigen seiner Halogenverbindungen (ausgenommen das leicht lösliche Fluorid) und des Sulfurs steht das Thallium dem Silber und Blei so nahe, dass es häufig mit denselben zusammen beschrieben wird. Sein Atomgewicht und seine Werthigkeit weisen ihm einen Platz in der Aluminiumreihe des periodischen Systems an. Wie man sieht, gibt es auch Elemente „mit complexen Functionen“, obwohl die letzteren in diesem Falle nicht so leicht zu verstehen sind, wie z. B. bei den Oxyssäuren und anderen Verbindungen der Kohlenstoffchemie.

Sauerstoffverbindungen des Thalliums.

Thalliumoxydul (Thalliummonoxyd), Tl_2O . Bildet sich bei der oberflächlichen Oxydation des Metalls an der Luft und wird beim Erhitzen des Oxydulhydrats auf 100° bei Luftabschluss rein erhalten. Schwarzes hygroskopisches in Wasser leicht unter Bildung von Oxydulhydrat lösliches Pulver. Schmilzt gegen 300° .

Thalliumoxydulhydrat, $\text{TlOH} + \text{H}_2\text{O}$, gelbe, rhombische Nadeln, leicht löslich in Wasser. Entsteht aus dem Metall bei Einwirkung von Luft und Wasser; in grösseren Mengen erhält man es, indem man eine Thalliosulfatlösung (Tl_2SO_4) mit der gerade nothwendigen Menge von Barythydrat zerlegt. Seine Lösung reagirt stark alkalisch und absorbirt Kohlendioxyd. Auch in Alkohol löslich.

Thalliumtrioxyd, Tl_2O_3 . Beim Erwärmen des Thalliums in Sauerstoff bildet sich dieses Oxyd unter Feuererscheinung als dunkelfarbiges, in Wasser und Alkalien nicht lösliches Pulver. In starker Rothglut zerfällt es in Monoxyd und Sauerstoff.

Thalliumoxydhydrat, TlO.OH . Wird aus Thalliumtrichloridlösungen durch Alkalien ausgefällt und entsteht ausserdem in mehrfacher Weise. Braunes, in Wasser nicht lösliches Pulver. Gibt bei 100° das Trioxyd, welches (s. o.) beim Glühen schliesslich das Monoxyd liefert. Mit heisser concentrirter Schwefelsäure entwickelt es Sauerstoff und mit concentrirter Salzsäure Chlor.

Seinen beiden Oxydationsstufen entsprechend, bildet das Thallium zwei Reihen von Salzen, die man auch als Thallo- und Thallverbindungen bezeichnet.

Halogenverbindungen des Thalliums.

Thalliummonofluorid, TlF . Glänzende Oktaëder und Würfel, in Wasser leicht löslich. Beim Verdunsten seiner wässrigen Lösung in Fluorwasserstoff krystallisirt TlF_2H .

Thalliummonochlorid, Thallochlorid, TlCl . Diese Verbindung, auch Thalliumchlortür genannt, entsteht beim Verbrennen des Thalliums in Chlor und wird aus der Lösung des Oxydulhydrats und der Thallosalze durch Salzsäure als weisser, käsiger Niederschlag gefällt. Es löst sich bei 16° in 377 Theilen, bei 100° in 70 Theilen Wasser und scheidet sich aus der heissen wässrigen Lösung krystallinisch ab. In verdünnter Salzsäure ist es noch weniger und in Ammoniak kaum löslich. Specif. Gew. 7.02. Schmp. 427° . Sdp. ca. 720° . Seine Dampfdichte entspricht zwischen 800 und 1000° der Formel TlCl .

Thalliumtrichlorid, Thallchlorid, TlCl_3 . Bei Zuleiten von Chlor zu in Wasser suspendirtem Thallium oder Monochlorid erhält man eine Lösung, die beim Eindunsten im Vacuum grosse zerfliessliche Prismen $\text{TlCl}_3 + \text{H}_2\text{O}$ liefert. Dieselben verlieren Chlor schon bei 100° unter Bildung des Monochlorids. Aus seiner Lösung fällen Alkalien das Oxydhydrat.

Thalliummonobromid, TlBr . Gleicht dem Chlortür, nur in Wasser noch schwerer löslich.

Thalliummonojodid, TlJ . Aus wässriger Lösung, wie das Chlortür, als gelbes, in kaltem Wasser fast unlösliches Pulver. Schmp. 439° . Siedep. ca. 800° . Wegen seiner äusserst geringen Löslichkeit eignet sich das Jodid zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung des Thalliums noch mehr als das hierzu auch brauchbare Chlorid.

Salze des Thalliums mit Oxysäuren.

Thallochlorat, TlClO_3 , krystallisirt in wasserfreien Nadeln. Das Thalloperchlorat, TlClO_4 , ist mit Kaliumperchlorat isomorph, bildet rhombische Tafeln und löst sich in dem 10fachen Gewicht Wasser bei 15° .

Thallosulfat, Tl_2SO_4 , rhombische Prismen, isomorph mit Kaliumsulfat, bei 18° in 20 Theilen Wasser löslich. Es bildet mit den Sulfaten der Magnesia, des Eisenoxyduls etc. Doppelsalze, welche mit den entsprechenden Kaliumverbindungen isomorph sind, z. B. $\text{SO}_4\text{Mg} \cdot \text{SO}_4\text{Tl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; ebenso vermag es das Kalium in den Alaunen zu vertreten, indem sich „Thalliumalaune“ bilden, z. B. $\text{Tl}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 + 24\text{H}_2\text{O}$.

Thallisulfat, $\text{Tl}_2(\text{SO}_4)_3 + 7\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des Trioxyds in verdünnter Schwefelsäure in dünnen Blättchen; durch Wasser wird das Salz in Oxydhydrat und Säure zerlegt.

Thallonitrat, TlNO_3 , durch Auflösen des Metalls in Salpetersäure, von welcher es am leichtesten aufgenommen wird. Bei 18° in 9 Theilen Wasser löslich. Rhombische Prismen, die bei 205° schmelzen und sich bei höherer Temperatur zersetzen.

Thallinitrat, $\text{Tl}(\text{NO}_3)_3 + 4\text{H}_2\text{O}$, durch Auflösen des Hydroxyds in Salpetersäure, farblose Krystalle, gegen Wasser unbeständig.

Neutrale Thallo- und Thallphosphate und Arseniate sind schwerlöslich.

Thallocarbonat, Tl_2CO_3 . Aus dem Oxydulhydrat und Kohlendioxyd in grossen, glasglänzenden monoclinalen Prismen. Löslich in 20 Theilen Wasser. Schmp. 272° . Gibt beim Erhitzen CO_2 ab. Das Bicarbonat löst sich leicht.

Die Lösung des Oxydulhydrats nimmt beim Kochen amorphes Siliciumdioxid auf, unter Bildung von Silicaten; solche entstehen auch beim Zusammenschmelzen des Oxyduls mit SiO_2 als sehr stark lichtbrechende Gläser.

Schwefelverbindungen des Thalliums.

Thalliummonosulfid, Tl_2S . Als schwarzer, amorpher Niederschlag aus einer alkalischen oder essigsäuren Thalliosalzlösung; bei Gegenwart von sehr wenig freier Schwefelsäure in äusserst kleinen Tetraedern. In Wasser unlöslich, in Salpetersäure und Schwefelsäure leicht löslich. An der Luft in feuchtem Zustande oxydirt sich das Sulfür rasch zu Sulfat.

Thalliumtrisulfid, Tl_2S_3 . Beim Zusammenschmelzen von Thallium mit Schwefel im Ueberschuss und Verdampfen des letzteren. Amorphe schwarze Masse, unterhalb 12° spröde mit glasigem Bruch, bei höherer Temperatur weich und plastisch. Das Trisulfid verhält sich basischen Metallsulfiden gegenüber wie das Anhydrid einer Sulfosäure $\text{TlS} \cdot \text{SH}$: das Kalium-Thalliumsulfid, $\text{TlS} \cdot \text{K}$ bildet ein durchsichtiges rothes Krystallpulver, das gegen Alkalien beständig ist, von Säuren jedoch zerlegt wird.

Zusammenstellung der Aluminiumgruppe.

	Atomgewicht	Specif. Gewicht	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Bor	10.94	krystallisirt 2.68	—	subl. electr. Ofen
Aluminium ..	27.11	gehämmert 2.67	+ 660°	—
Gallium	70.1	5.96	+ 30°	sehr hoch
Indium	114	7.4	+ 176°	bei Weissglut
Thallium. . . .	204.2	11.9	+ 290°	bei Weissglut

Wie bereits oben beim Bor (S. 286) erwähnt wurde, ist dieses Element das einzige der Aluminiumgruppe, welches noch vorwiegend die Eigenschaften eines Nichtmetalls besitzt und daher eine flüchtige Wasserstoffverbindung (BH_3) liefert. Schon das Aluminium hat fast ausschliesslich den Charakter eines Metalls, obwohl sein basisches Oxyd Al_2O_3 starken Basen gegenüber das Verhalten einer schwachen Säure zeigt, indem es mit letzteren die „Aluminate“ gibt. An das Aluminium schliessen sich die selteneren Elemente Gallium, Indium und Thallium an; Gallium und Indium stehen dem Aluminium noch sehr nahe, sind wie dieses an der Luft sehr beständig und bilden Oxydhydrate [$\text{Ga}(\text{OH})_3$ und $\text{In}(\text{OH})_3$], welche sich wie die Thonerde leicht in Alkalien lösen. Wie das erste Glied der Reihe zeigt auch das letzte, das Thallium, eine verhältnissmässig starke Abweichung von den allgemeinen Eigenschaften der Gruppe.

Die gesättigten Verbindungen der Aluminiumgruppe sind dem Typus MR_3 entsprechend zusammengesetzt. Daneben kennt man für Gallium, Indium und Thallium aber auch zahlreiche Derivate der Typen MR_2 und MR : beispielsweise bildet das Indium drei unzersetzt flüchtige Chloride InCl , InCl_2 und InCl_3 .

Gruppe II b. Magnesiumgruppe.

25. Beryllium.

$$\text{Be} = 9.05.$$

Haüy, welcher die mineralogische Identität des hexagonalen Berylls mit dem durch etwas Chromoxyd grün gefärbten, durchsichtigen Smaragd entdeckt hatte, veranlasste Vauquelin zur chemischen Untersuchung dieser Mineralien. Letzterer fand 1798, dass dieselben nicht, wie angenommen wurde, eine Verbindung von Kieselsäure mit Thonerde und Kalkerde bilden, sondern dass in diesem Doppelsilicat der Thonerde statt des Kalks eine deutlich unterschiedene, neue und eigenthümliche Erde enthalten sei, welche zuerst als „Glycererde“ (γλυκύς süß, vom Geschmack der Salze), dann aber als Beryllerde bezeichnet wurde. Der Beryll selbst hat die Formel $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3(\text{SiO}_2 \cdot \text{BeO})$. Andere gleichfalls nicht sehr gewöhnliche beryllhaltige Mineralien sind der rhomboedrische Phenakit SiO_4Be_2 , der monocline Euklas, gleichfalls ein Doppelsilicat von Thonerde und Berylloxyd, und der rhombische Chrysoberyll (Beryll-Aluminat) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{BeO}$.

Das Beryllium wurde von Wöhler 1828 durch Einwirkung von Kalium auf das Berylliumchlorid als dunkelgraues Pulver erhalten. Zweckmässig wird es durch Einwirkung von Natrium auf Fluorberyllkalium dargestellt. Unter einer Kochsalzdecke geschmolzen ist es ein weisses und nicht sehr hartes, hexagonal krystallisirendes Metall vom spec. Gew. 1.64. Sein Schmelzpunkt liegt nicht weit ab von dem des Silbers; beim Schmelzen in der Oxydationsflamme überziehen sich compacte Massen mit einer dünnen Oxydschicht, während sein Pulver mit starkem Glanz zu Oxyd verbrennt. Durch verdünnte Schwefel- und Salzsäure, sowie Kali- und Natronlauge wird es leicht gelöst. Das metallische Beryllium hat eine mit der Temperatur sehr veränderliche Atomwärme, z. B. bei $300 = 4.55$ (spec. W. = 0.506) und gehört zu den in dieser Richtung anormalen Elementen.

Dieses und seine Aehnlichkeit mit dem dreiwertigen Aluminium (welcher man übrigens diejenige des einwertigen Lithiums mit dem zweiwertigen Magnesium zur Seite stellen kann) liess es, obwohl es keine Alaune zu bilden vermag, lange Zeit mit dem unrichtigen Atomgewicht 13.65 als dreiwertiges Element betrachten; es hätte dann auch eine ziemlich normale Atomwärme gehabt.

Trotzdem steht das Beryllium in seinen meisten Eigenschaften dem zweiwertigen Magnesium weit näher, als dem Aluminium; mit dem Atomgewicht 13.65 hätte es im periodischen System der Elemente zwischen Kohlenstoff (Atomgewicht 12) und Stickstoff (14) stehen müssen, wo sich doch keine Lücke befand; und in der That wurde durch die experimentell sehr schwierige Dampfdichtebestimmung des Berylliumchlorids (Nilson und Petersson) nachgewiesen, dass diesem schwer flüchtigen Körper, im vollständigen Gaszustand zwischen $690-800^\circ$ die

Molecularformel BeCl_2 zukommt. Das einzige Oxyd des zweiwerthigen Berylliums ist hiernach BeO , das Hydrat BeO_2H_2 verhält sich wie eine Base und gibt mit den meisten Säuren lösliche Salze.

Berylliumoxyd, Beryllerde, BeO . Man schliesst den Beryll auf, filtrirt die saure Lösung der Basen von der unlöslichen Kieselsäure ab, und trennt die Thonerde von der Beryllerde mit Hilfe (von Alaundarstellung und) von Ammoniumcarbonat, welches die Thonerde fällt und das Beryllium gelöst hält. Die Ammoniumcarbonatlösung der Beryllerde wird angesäuert und durch Ammoniakzusatz Berylliumoxydhydrat BeO_2H_2 als weisser, gelatinöser Niederschlag ausgefällt. Das Oxydhydrat löst sich wie in Ammoniumcarbonat, auch in Kalilauge, wird aber aus dieser Lösung beim Kochen wieder ausgefällt. Nach dem Waschen, Trocknen und Glühen des Oxydhydrats erhält man das Berylliumoxyd BeO als weisses, amorphes, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.0, welches sich im Porzellanofen in äusserst kleine dem Korund gleichende, harte Prismen umwandelt. In Säuren ist das Oxyd um so schwieriger löslich, je stärker es geglüht wurde.

Berylliumchlorid, BeCl_2 . Aus Berylliumoxyd und Kohle mit Chlor bei Glühhitze. Vollkommen rein wird es durch Erhitzen von Beryllium in Chlorwasserstoff erhalten. Zerfliesst an feuchter Luft und löst sich in Wasser unter Wärmeentwicklung auf; die aus Oxydhydrat und Salzsäure erhaltene Lösung hinterlässt, über Schwefelsäure eingedunstet, farblose Krystalle $\text{BeCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Es bildet Doppelsalze mit PtCl_4 , SnCl_4 und HgCl_2 . Die Dampfdichte der wasserfreien Substanz ist zwischen $686-800^\circ = 2.853 - 2.793$; für BeCl_2 berechnet sie sich 2.770.

Berylliumsulfat, $\text{BeSO}_4 + 4 \text{H}_2\text{O}$, bildet quadratische Krystalle, die im gleichen Gewichte Wasser löslich sind; aus saurer Lösung erhält man monocline Krystalle $\text{BeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$. Mit Kaliumsulfat entsteht ein in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliches Doppelsalz $\text{BeSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$, das in seinen Eigenschaften sich von den Alaunen durchaus unterscheidet; ein ähnliches Doppelsalz existirt mit Ammoniumsulfat.

Berylliumcarbonat, $\text{BeCO}_3 + 4 \text{H}_2\text{O}$. Wasserlösliche Krystalle, die sehr leicht CO_2 abspalten. Aus Berylliumsalzen wird durch Ammoniumcarbonat ein basisch kohlen-saures Salz gefällt, löslich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels, aber sich beim Kochen wieder abscheidend. Durch Alkohol wird aus der Lösung in überschüssigem Ammoniumcarbonat ein krystallinisches Doppelsalz $3 \text{BeCO}_3, \text{BeO}_2\text{H}_2, 3 (\text{NH}_4)_2 \text{CO}_3$ ausgefällt.

Berylliumcarbid, Be_2C , aus Beryllerde und Kohle im elektrischen Ofen. Mikrokrystallinische, Quarz ritzende Masse. Gibt mit Wasser, rascher mit conc. Natron-lauge Methan CH_4 .

Von den übrigen Metallen lässt sich das Beryllium, wie das Aluminium, durch die Unlöslichkeit seines Oxydhydrats in Ammoniak, sowie dessen Löslichkeit in Alkalien trennen; vom Thonerdehydrat scheidet man es vermittelt Ammoniumcarbonat (s. o.).

26. Magnesium.

$\text{Mg} = 24.36.$

Obwohl man schon seit dem Ende des 17. Jahrhunderts das Vorkommen der Magnesia in Mineralquellen, dem Seewasser, sowie den Mutterlaugen des Kochsalzes und des Salpeters, besonders in Form von Magnesiumchlorid MgCl_2 und Bittersalz $\text{MgSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$, ferner die durch Verarbeitung gewonnene Magnesia alba kannte, verwechselte man die Magnesia oder Bittererde doch mit dem Kalk. Die Verschiedenheit der beiden zeigte erst Black 1755. Unterscheidende Merkmale waren für ihn die Löslichkeitsunterschiede der schwefelsauren Salze,

sowie der gebrannten Magnesia und des gebrannten Kalks in Wasser. Man lernte dann bald, besonders durch Bergman 1775, das chemische Verhalten der Magnesia genauer kennen. Reines Metall wurde jedoch erst 1830 von Liebig und Bussy dargestellt und von Bunsen 1852 durch Elektrolyse gewonnen.

Auf der Erde ist das Magnesium, stets in gebundener Form, sehr verbreitet und erscheint in der Regel gemeinsam mit den ähnlichen Calciumverbindungen, obwohl es in geringerer Menge wie letztere vorkommt. Magnesiumhaltige Mineralien sind besonders der rhomboëdrische Magnesit, MgCO_3 ; der rhomboëdrische Dolomit $(\text{Mg}, \text{Ca}) \text{CO}_3$, eine Verbindung oder isomorphe Mischung von Calciumcarbonat und Magnesiumcarbonat; der rhombische Carnallit, $\text{MgCl}_2 + \text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O}$; der Kieserit $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$; der regulär-oktaëdrische Spinell $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MgO}$ (Härte 8); sehr zahlreich zeigen sich die Silicate, wie Asbest oder Tremolith, $(\text{Mg}, \text{Ca}) \text{SiO}_3$; Talk, Meerschaum, Serpentin, Speckstein sind wasserhaltige Magnesiumsilicate; kiesel-saure Magnesia bildet auch einen Hauptbestandtheil von Hornblende, Augit, Olivin, Turmalin und findet sich in kleinen Mengen in sehr vielen Silicaten. Aus diesen gelangt das Metall in die natürlichen Gewässer (s. o.), sowie in die Ackererde, und ist daher neben Calcium auch stets in der Asche der Pflanzen, der thierischen Säfte und Knochen vorhanden.

Man gewinnt das Magnesium nach der Methode von Bunsen durch Elektrolyse des Chlorids. In neuerer Zeit verwendet man dazu den Carnallit, welcher in einem Gussstahliegel, der zugleich die Function der negativen Elektrode versieht, geschmolzen wird; als positiven Pol lässt man Kohle eintauchen. Das durch Zersetzung des Chlorids MgCl_2 entbundene Chlor wird abgeleitet und die Oxydation des abgeschiedenen Magnesiums durch Ueberleiten von Wasserstoff oder kohlendioxidfremem Generatorgas verhindert. Nach dem älteren jetzt zurücktretenden Verfahren wurde der Carnallit durch Natrium zerlegt, in der Art, wie das auch für die Aluminiumdarstellung geschah.

Das Magnesium ist ein silberweisses Metall; an trockener Luft nicht veränderlich, an feuchter sich mit einer dünnen Oxydschicht überziehend. Man kann es hämmern, feilen, poliren, zu Draht ausziehen und zu Blech walzen, obwohl es nur geringe Zähigkeit hat. Seine Härte ist etwa die des Kalkspaths. Sein spec. Gew. ist 1.75. Es schmilzt bei 700 bis 800° und ist etwas weniger flüchtig als Zink; im Vacuum sublimirt es in glänzendweissen, hexagonalen Prismen. Im Wasserstoffstrome lässt sich das Magnesium destilliren.

Bringt man das Magnesiumband des Handels in eine Flamme, so verbrennt es zu Magnesia MgO mit sehr hellem und weissem Licht, welches an chemischen Strahlen sehr reich ist und daher häufig zum Photographiren in geschlossenen dunkeln Räumen benutzt wird, wie auch zu Signal- und Feuerwerkszwecken. Eine Magnesiumlampe mit Uhrwerk und Drahtrolle zeigt Fig. 120. Die technische Verwendung des Magnesiums ist jedoch eine nur beschränkte.

Magnesium wird von Wasser selbst bei dessen Siedetemperatur kaum angegriffen; auch von Alkalien wird es nicht gelöst, dagegen leicht von verdünnten Säuren, indem sich Salze bilden.

Sauerstoffverbindungen des Magnesiums.

Magnesiumoxyd, Magnesia (Bittererde, Talkerde), MgO . Entsteht beim Verbrennen des Magnesiums und wird gewöhnlich durch Glühen des Hydroxyds oder basischen Carbonats (der *magnesia alba*), sowie aus Salzen mit flüchtiger Säure erhalten. Das Magnesiumoxyd bildet so (als *magnesia usta*) ein lockeres weisses, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 3.2; das letztere wird durch Erhitzen des Oxyds auf Weissglut bis 3.65 gesteigert. Im elektrischen Ofen schmilzt Magnesia noch schwieriger als Kalk und bildet nach dem Wiedererstarren sehr schöne Krystalle. Magnesia bläut zwar angefeuchtetes Lakmuspapier, ist aber in Wasser nahezu unlöslich; in Berührung mit demselben geht sie langsam in's Oxydhydrat über und absorbiert Feuchtigkeit und Kohlendioxyd auch aus der Luft. Magnesia dient zur Verfertigung basischer feuerfester Ziegel, Stifte (die in der Knallgasflamme starkes Licht ausgeben), Tiegel etc. Locker gebrannte Magnesia wird medicinisch zur Bindung der Mangansäure verwendet.

Magnesiumoxydhydrat, $Mg(OH)_2$, wird durch Alkalien aus gelösten Magnesiumsalzen als weisser, amorpher Niederschlag erhalten, der sich in Wasser fast nicht löst. Von Ammoniaksalzen wird das Hydrat aufgenommen, indem lösliche Doppelsalze entstehen. Beim Erhitzen verliert $Mg(OH)_2$ das Wasser erst in höherer Temperatur.

Fig. 120.



Halogenverbindungen des Magnesiums.

Magnesiumfluorid, MgF_2 , kommt in Savoyen in farblosen, quadratischen, unlöslichen Krystallen (Sellaït) vor, die sich aus der amorphen Form auch durch Umschmelzen mit $NaCl$ erhalten lassen.

Magnesiumchlorid, $MgCl_2$, findet sich im Meerwasser, in Soolquellen, in Salzlagern mit anderen Salzen zu Doppelverbindungen vereinigt. Aus seiner stark concentrirten wässrigen Lösung erhält man zerfliessliche, monocline Krystalle $MgCl_2 + 6H_2O$. Versucht man dieses Salz bei höherer Temperatur zu trocknen, dann zersetzt es sich theilweise: $MgCl_2 + H_2O = 2HCl + MgO$. Fügt man der Lösung jedoch Chlorammonium zu, so bildet sich das rhombische Doppelsalz $MgCl_2 \cdot NH_4Cl + 6H_2O$, welches beim Erhitzen und Glühen reines $MgCl_2$ gibt. Diese blättrig krystallinische, sehr hygroskopische Masse schmilzt bei 708° und verflüchtigt sich in einer Wasserstoffatmosphäre unverändert bei noch höherer Temperatur.

Das dem Ammoniumdoppelsalz entsprechende zerfliessliche rhombische Kaliumdoppelsalz findet sich in Salzlagern (Stassfurt) als Carnallit, $MgCl_2 \cdot KCl + 6H_2O$, dem Material für die Industrie der Kalisalze.

Magnesiumbromid, $MgBr_2$, und Magnesiumjodid, MgJ_2 , sind im Meerwasser und zahlreichen Salzsoolen enthalten.

Verbindungen des Magnesiums mit Oxysäuren.

Magnesiumsulfat (Bittersalz, schwefelsaure Magnesia), $\text{MgSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$. Findet sich im Meerwasser und in den meisten Salzquellen; als Kieserit $\text{MgSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ auf Salzlagern. Das Magnesiumsulfat MgSO_4 krystallisirt aus der gesättigten Lösung unter 0° immer mit $12\text{H}_2\text{O}$ (Krystallwasser), bei gewöhnlicher Temperatur bildet es rhombische Prismen von Bittersalz mit $7\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 121), in der Wärme monocline Krystalle mit $6\text{H}_2\text{O}$; bei 150° gibt es das Krystallwasser ab bis auf $1\text{H}_2\text{O}$, welches erst oberhalb 200° entweicht; das wasserfreie Salz schmilzt bei starker Glühhitze nicht unzersetzt.

Aus Dolomit stellt man das Bittersalz dar, indem man denselben zur Verjagung der Kohlensäure brennt, den Kalk mit wenig Salzsäure auszieht, die zurückbleibende

Magnesia in Schwefelsäure löst und diese Lösung krystallisiren lässt. — Aus dem Kieserit, der in kaltem Wasser schwer löslich ist, wäscht man zunächst die Verunreinigungen weg und löst dann in heissem Wasser, worauf beim Erkalten das Bittersalz auskrystallisirt. Dieses Salz löst sich bei 0° im vierfachen Gewichte Wasser; es dient als Purgirmittel; man benutzt es auch zur

Fig. 121.

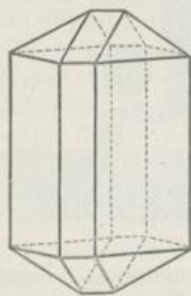
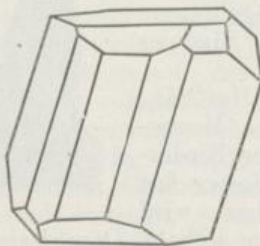


Fig. 122.



Appretur baumwollener Stoffe, zur Darstellung von Magnesiumpräparaten etc.

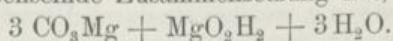
Mit den Alkalisulfaten vereinigt sich Magnesiumsulfat zu Doppelsalzen von der Formel $\text{MgSO}_4 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 6\text{H}_2\text{O}$ etc.; dieselben bilden monocline Prismen (Fig. 122). Mit weiteren Salzen treten diese Doppelsalze zu noch complicirteren Verbindungen (Kainit, Polyhalit) zusammen.

Phosphate des Magnesiums. Das normale Magnesiumorthophosphat $(\text{PO}_4)_2\text{Mg}_3 (+ 7\text{H}_2\text{O})$ findet sich neben dem Calciumphosphat in Knochen etc.; durch Fällung von Bittersalzlösung mit normalem Natriumphosphat erhält man es als weissen, erst in 5000 Theilen Wasser löslichen Niederschlag. Einfach saures Magnesiumphosphat $\text{PO}_4\text{MgH} + 7\text{H}_2\text{O}$ ist ein in Wasser schwer löslicher krystallinischer Niederschlag, der auf Zusatz von gewöhnlichem, einfach phosphorsaurem Natron zu Magnesiälösungen sich abscheidet, bei grösserer Concentration zunächst amorph; an der Luft verwittert das Salz. Zweifach saures Magnesiumphosphat ist nicht bekannt. — Ammoniummagnesiumphosphat, $\text{PO}_4\text{Mg}(\text{NH}_4) + 6\text{H}_2\text{O}$, wird, mitunter anfänglich amorph, dann in kleinen rhombischen Krystallen ausgefällt, wenn man zu einer mit Ammoniak und Ammoniumsalsen vermischten Magnesiälösung gewöhnliches phosphorsaures Natron zufügt. Wegen seiner Unlöslichkeit in Wasser, besonders in ammoniakhaltigem, eignet sich dieser Niederschlag

vortrefflich zum qualitativen Nachweis wie zur quantitativen Bestimmung der Magnesia (und der Phosphorsäure, resp. des Phosphors, nachdem man ihn oxydirt hat). Beim Glühen verwandelt sich das Ammoniumdoppelsalz in pyrophosphorsaure Magnesia $P_2O_5 \cdot Mg_2$. Zuweilen scheidet sich das Ammoniummagnesiumphosphat in Form unlöslicher Concretionen aus thierischen Flüssigkeiten (aus Harn; Guano). In verdünnten Säuren sind die Magnesiumphosphate leicht löslich.

Ammoniummagnesiumarseniat, $AsO_4 Mg(NH_4) + 6H_2O$, wird wie das entsprechende phosphorsaure Salz dargestellt und gleicht diesem in jeder Beziehung.

Magnesiumcarbonate. Das normale Carbonat, $MgCO_3$, findet sich als Magnesit (Talkspath, Bitterspath) in rhomboëdrischen Krystallen, isomorph mit Kalkspath, oder in kryptokrystallinischen Massen als dichter, gewöhnlicher Magnesit, der in Gneiss, Grauwacke, Serpentin eingelagert ist. Letzterer verliert sein CO_2 zwischen 200 und 300° zum grössten Theil. — Aus Magnesiumlösungen wird durch kohlensaure Alkalien, unter Entbindung von etwas CO_2 , ein wasserhaltiger Niederschlag von basischem Magnesiumcarbonat ausgefällt, der eine je nach Umständen sehr wechselnde Zusammensetzung hat, z. B.:



Letztere Formel kommt annähernd der Magnesia alba des Handels zu, einem blendend weissen, lockeren Pulver oder leicht zerreiblichen Stücken. Wenn man zu unter Wasser befindlichen Magnesiicarbonaten oder auch Magnesia Kohlendioxyd zuleitet, dann tritt vollständige Lösung ein, aus welcher sich beim Stehen an der Luft wasserhaltiges Magnesiumcarbonat, $CO_3 Mg + 3 H_2O$, in feinen Nadeln ausscheidet; bei tieferer Temperatur krystallisiren Tafeln von $CO_3 Mg + 5 H_2O$; beim Kochen mit Wasser verliert dieses neutrale Salz Kohlendioxyd, indem es in basisches Salz übergeht.

Der Dolomit ist in reinem Zustande ein durchscheinendes, rhomboëdrisches Mineral, welches man als eine Doppelverbindung von Magnesiumcarbonat mit Calciumcarbonat, $CO_3 Mg + CO_3 Ca$, auffassen kann; in körnigkrystallinischem oder derbem Zustande liefert er das Material zu bedeutenden Gebirgsstücken. Häufig ist demselben noch mehr Calciumcarbonat beigemengt. Um die Magnesia alba aus dem Dolomit zu gewinnen, glüht man ihn, bis die Magnesia ihr CO_2 abgegeben hat, behandelt ihn darauf unter Wasser und einem Druck von 5 bis 6 Atmosphären mit Kohlendioxyd und leitet in die so gewonnene Lösung von Magnesiumbicarbonat Wasserdampf bis zu deren Sieden ein, worauf die Magnesia alba in sehr lockerer Form ausfällt. Auch in Magnesiumsulfat (Bittersalz) lässt sich der Dolomit überführen, wie das bereits oben angegeben worden ist.

Schwefelmagnesium.

Magnesiumsulfid, MgS , entsteht, wenn man Magnesiumfeile bei schwacher Glühhitze in Schwefeldampf einträgt, oder beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über rothglühende Magnesia. Schwer schmelzbare, stahlgraue, oberflächlich braune Masse. Unbeständig, zerfällt

das Sulfid mit Wasser zu Magnesia und Schwefelwasserstoff. Gibt mit Alkalisulfiden zur Elektrolyse geeignete Doppelsulfide.

Stickstoffmagnesium.

Magnesiumnitrid, Mg_3N_2 , erhält man als grünlichgelbes Pulver, durch directe Vereinigung der Elemente, wenn man Stickstoff bei Rothglut über Magnesiumfeile leitet. Es zerfällt mit Wasser und schon an feuchter Luft zu Ammoniak und Magnesiumoxydhydrat. Auch mit Phosphor vereinigt sich Magnesium zu Magnesiumphosphid, Mg_3P_2 , einer grauen, faserig krystallinischen Masse.

27. Zink.

$Zn = 65.41.$

Die Alten kannten das Zink noch nicht, wohl aber dessen Legirung mit Kupfer, das Messing, welches sie durch Verschmelzen zinkhaltiger Kupfererze bereiteten. Im Grossen wurde das Zink zuerst um die Mitte des 18. Jahrhunderts bei Bristol in England gewonnen und auf dem Continent errichtete man das erste Zinkwerk 1807 in Lüttich. Besonders wichtige Zinkerze sind die regulär krystallisirende, aber häufig derb auftretende Zinkblende, ZnS , der rhomboedrische Zinkspat oder edle Galmei $ZnO.CO_2$, und das oft mit diesem zusammen vorkommende rhombische Kieselzinkerz oder Kieselgalmei, $SiO_4Zn_2 + H_2O$, sowie der wasserfreie rhomboedrische Willemit, SiO_4Zn_2 . Jährlich werden mehr als 350'000 Tonnen Zink producirt, wovon etwa 40 Proc. auf Rheinland und Belgien, 25 Proc. auf Schlesien, 20 Proc. auf die Vereinigten Staaten kommen; nach dem Eisen und Blei ist das Zink das wohlfeilste Metall.

Zur Gewinnung des Metalls führt man die Erze durch Rösten in Zinkoxyd über, und destillirt dieses mit zerkleinerter Kohle in verschiedenartigen Vorrichtungen, namentlich aus feuerfesten röhrenförmigen Retorten, die reihenweise in den Oefen neben- und untereinander liegen oder aus grossen Muffeln. Bei hoher Temperatur verflüchtigt sich das Metall und sammelt sich in eisernen Vorlagen an; dieses Rohzink wird von den noch beigemengten Verunreinigungen befreit, indem man es umschmilzt. Während des Beginns der Destillation sammelt sich in den noch kalten Vorlagen sehr fein zertheiltes pulverförmiges Zink, dem etwas Zinkoxyd beigemischt ist, an, der sogenannte Zinkstaub. Das reinste Zink erhält man durch wiederholte elektrolytische Raffination des Metalls in basischen Zinksulfatlösungen, Umschmelzen und Sublimation des schwammigen Products im Vacuum. Ein neuerer Vorschlag zur Zinkgewinnung geht dahin, durch Erzröstung gewonnenes Zinkoxyd mittels Aluminiumsulfat (als wasserlösliches Gemenge von Zinksulfat, mit basischem Aluminiumsulfat) oder Alaun in Lösung zu bringen und durch den elektrischen Strom abzuscheiden.

Chemisch reines, gegossenes Zink vom spec. Gew. 6.91, daran kenntlich, dass es von verdünnter Schwefelsäure kaum angegriffen wird, hat eine grauweisse bis bläuliche Farbe, ist bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich hart und so spröde, dass man es zerstoßen kann. Bei 100

bis 150° ist das Zink dehnbar, und lässt sich zu Draht ausziehen, hämmern und walzen, wodurch das specif. Gew. auf 7.2 steigt und auch die Festigkeit sehr zunimmt. Oberhalb 200° wird es wiederum spröde und pulverisirbar, schmilzt bei 412° und siedet gegen 950° . Der Zinkdampf hat das specif. Gew. 2.35 und besteht somit aus isolirten Atomen, gerade so wie der Dampf des Cadmiums und Quecksilbers (s. u.).

An der Luft ist das Zink ziemlich beständig, und bedeckt sich nur langsam mit einer dünnen Oxyd- und Carbonatschicht. Beim Erhitzen dagegen verbrennt das Metall mit blendender, blauweisser Flamme zu Zinkoxyd. In verdünnten Säuren löst es sich besonders dann leicht unter Wasserstoffentwicklung auf, wenn es nicht ganz rein ist oder wenn man durch Zusatz von Platinchlorid auf seiner Oberfläche eine Schicht von Platin niederschlägt (vgl. S. 21); kalte verdünnte Salpetersäure löst das Zink ohne Gasentwicklung, indem der Wasserstoff die Säure theilweise zu Ammoniak reducirt. Ebenso wird heisse oder zu concentrirte Schwefelsäure durch den Wasserstoff zu einem kleinen Theil zu Schwefelwasserstoff reducirt. Auch die Alkalien lösen das Zink unter Wasserstoffentwicklung; auf Wasser wirkt der Zinkstaub ziemlich leicht ein, nicht aber das compacte Zink.

Man benutzt das Zink zum Giessen mancher Kunstobjecte und Decorationen; zum Verzinken (Galvanisiren) von Eisen, um dasselbe dadurch gegen das Rosten zu schützen; von den Zinkverbindungen finden Verwendung besonders das Zinkoxyd, Chlorzink und der Zinkvitriol. Ausserdem dient das Zink zur Herstellung der wichtigen, als Messing bekannten Kupferlegirung (vgl. Kupfer). In der chemischen Praxis finden sowohl das granulirte Metall, wie auch der Zinkstaub (s. o.) häufig Verwendung als energische Oxydationsmittel.

Sauerstoffverbindungen des Zinks.

Zinkoxyd, ZnO . Das natürlich vorkommende hexagonale Rothzinkerz, ZnO , ist durch Manganoxyside roth gefärbt. Bei starkem Erhitzen an der Luft verbrennt das Zink zu flockigem, weissem Oxyd (lana philosophica, flores Zinci). Im Grossen wird das Oxyd durch Glühen des basischen Carbonats dargestellt oder durch Destilliren des Zinks in grossen Kammern, durch die ein Luftzug streicht, welcher die eintretenden Zinkdämpfe verbrennt und kommt als Zinkweiss in den Handel. Das aus Carbonat oder Zink erhaltene Oxyd ist ein amorphes, weisses Pulver (vom specif. Gew. 5.6), welches sich in der Hitze gelb färbt, aber nicht schmilzt. Beim starken Glühen in einem Sauerstoffstrome wandelt es sich in hexagonale Prismen um. Aus den löslichen Zinksalzen wird durch Alkalien Zinkoxydhydrat, ZnO_2H_2 , in weissen amorphen Flocken gefällt, die sich in einem Ueberschuss des Fällungsmittels unter Bildung von Zinkoxydnatron, $\text{ZnO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$, lösen; salzartige Verbindungen der letzteren Art entstehen auch beim Auflösen von metallischem Zink in wässrigen Alkalien unter Wasserstoffentwicklung. Das Oxydhydrat scheidet sich in durchsichtigen rhombischen Säulen aus, wenn man in seine ammoniakalische Lösung einen mit Kupferdraht umwickelten Zinkstreifen legt.

Halogenverbindungen des Zinks.

Zinkechlorid, Chlorzink, ZnCl_2 . Bildet sich beim Erwärmen des Zinks in Chlorgas, beim Destilliren von Zinkoxyd mit Salmiak oder von wasserfreiem Zinksulfat mit Chlورcalcium; wird auch durch Auflösen von Zink in Salzsäure, Eindampfen und Destilliren des Rückstandes dargestellt. Es bildet eine weisse, zerfliessliche und in Alkohol lösliche Masse, die bei 262° schmilzt und sich bei 730° in einen Dampf von der Moleculargrösse ZnCl_2 (bei 900°) verwandelt. Versetzt man die stark eingedampfte noch warme, infolge Entweichens von Salzsäure etwas Oxyd, resp. Oxychlorid enthaltende Lösung mit Salzsäure, so krystallisiren beim Erkalten zerfliessliche Octaeder, $\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Durch Abdampfen einer wässrigen Chlorzinklösung entstehen Zinkoxychloride, wie $\text{Zn}(\text{OH})\text{Cl}$; ebenso erhärtet beim Zusammenbringen von Chlorzinklösung und Zinkoxyd die zunächst gebildete plastische Masse bald wie ein Gypsbrei.

Mit Ammoniak vereinigt sich das Chlorzink zu mehreren Verbindungen, unter welchen sich namentlich diejenige $\text{ZnCl}_2 + 2\text{NH}_3$ durch luftbeständige, rhombische Krystalle auszeichnet. Mit den Chloriden der Alkalimetalle entstehen gut krystallisirende, aber zerfliessliche Doppelchloride, wie z. B. $\text{ZnCl}_2 + 2\text{KCl}$.

Das Chlorzink besitzt eine grosse Verwandtschaft zum Wasser und entzieht daher dessen Elemente besonders vielen organischen Substanzen, weshalb man Chlorzink als Aetz- und Desinfectionsmittel und bei der Darstellung von Präparaten als condensirendes Reagenz benutzt.

Dem Zinkechlorid ähnlich verhalten sich das Bromid Sdp. 650° und das an der feuchten Luft sehr zersetzliche Jodid; das Fluorid, ZnF_2 , bildet schwerlösliche, rhombische Kryställchen.

Salze des Zinks mit Oxyssäuren.

Zinksulfat, Zinkvitriol, ZnSO_4 . Wird leicht beim Auflösen von Zink in verdünnter Schwefelsäure und Eindampfen der Lösung zur Krystallisation erhalten und im Grossen durch schwaches Rösten von Zinkblende und Auslaugen mit Wasser dargestellt. Aus der stark eingeeengten Lösung setzen sich beim Erkalten farblose rhombische Säulen $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ ab, die mit Bittersalz isomorph sind und sich in Wasser sehr leicht lösen. Bei höherer Temperatur krystallisiren wasserärmere Hydrate aus.

Mit den Alkalisulfaten bildet der Zinkvitriol, wie das Bittersalz, monocline Doppelsalze, z. B. $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$.

Zinkcarbonat, ZnCO_3 , kommt als rhomboëdrischer Zinkspath oder edler Galmei mitunter rein vor und wird aus Zinksalzlösungen durch Kaliumbicarbonat als weisses wasserhaltiges Salz ausgefällt. Neutrales Alkalicarbonat schlägt aus den Zinklösungen je nach den Bedingungen wechselnd zusammengesetzte basische Carbonate nieder, die in Wasser und einem Ueberschuss des Fällungsmittels unlöslich, dagegen in einem Ueberschuss von Ammoniumcarbonat löslich sind. Zur quantitativen Bestimmung fällt man eine siedende Zinklösung mit Na-

triumcarbonat, wäscht, trocknet, glüht und wägt als Zinkoxyd. Die zugleich mit Zinkspath sich findende Zinkblüthe $\text{ZnCO}_3 + 2 \text{ZnO}_2\text{H}_2$ ist ein basisches Carbonat.

Schwefelzink.

Zinksulfid, Schwefelzink, ZnS , ist in Form der regulären Zinkblende das wichtigste Zinkerz; weit seltener krystallisirt das Schwefelzink hexagonal als Wurtzit. In der letzteren Form sublimirt es bei sehr starkem Erhitzen in einem Strome von Wasserstoff oder Schwefelwasserstoff. Als weissen in Wasser und Alkalien unlöslichen Niederschlag, der zum qualitativen Nachweise des Zinks dient, erhält man das Schwefelzink beim Zufügen von Schwefelalkalien zu Zinksalzlösungen; diese Fällung löst sich leicht in verdünnten Säuren, dagegen nicht in Essigsäure auf. — Mit Selen und Tellur gibt das Zink gleichfalls regulär krystallisirende Verbindungen.

28. Cadmium.

$\text{Cd} = 112.0$.

Dieses Metall wurde 1817 von Stromeyer in Göttingen bei der näheren Untersuchung eines zwar eisenfreien, aber gelbgefärbten Zinkoxyds entdeckt und benannt; fast gleichzeitig wurde es auch von mehreren anderen Chemikern beobachtet. Die meisten Zinkerze sind cadmiumhaltig; bei der Gewinnung des Zinks sammelt sich das flüchtigere Cadmium in den ersten Theilen des Destillats an und kann durch wiederholte Destillation nahezu rein gewonnen werden. Ganz rein erhält man es durch Ausfällen aus der sauren Lösung vermittelt Zinkblech, oder indem man das in verdünnten Säuren unlöslich gelbe Schwefelcadmium, CdS , durch H_2S ausfällt, wiederum löst und in's Carbonat überführt, das man nach dem Trocknen durch Glühen mit Kohle reducirt.

Das **Cadmium** ist in compacten Massen ein fast silberweisses, ziemlich hartes und zähes Metall von regulärer krystallinischer Structur. Es lässt sich zerschneiden, zu Blech auswalzen und zu Draht ausziehen. Das spec. Gew. ist 8.6. Cadmium schmilzt bei 320° und siedet bei 770° . Das Volumgewicht des gelben Dampfes wurde bei 1040° zu 3.94 gefunden, woraus sich das Moleculargewicht 111.6 berechnet, d. h. der Cadmiumdampf besteht aus isolirten Atomen.

An der Luft überzieht sich das Metall langsam mit einer sehr dünnen Oxydationsschicht, beim Erhitzen verbrennt es mit leuchtender Flamme zu Oxyd, welches als brauner Rauch entweicht. In Salpetersäure löst es sich leicht auf, in verdünnter Salzsäure und Schwefelsäure nur allmählich unter Wasserstoffentwicklung. Die Salze des Cadmiums sind farblos. — Von den Legirungen des Cadmiums zeichnen sich mehrere durch ihren tiefen Schmelzpunkt aus. Eine Legirung aus 8 Thln. Bi, 4 Pb, 2 Sn und 2 Cd (Wood'sches Metall) schmilzt bei etwa 70° ; eine

solche aus 8 Pb, 15 Bi, 4 Sn und 3 Cd bei etwa 60°; das cadmiumfreie „Rose'sche Metall“, bestehend aus 2 Thln. Bi, 1 Pb und 1 Sn schmilzt dagegen erst bei etwa 94°.

Cadmiumoxyd, CdO , durch Verbrennen des Metalls, Zerlegen des Wassers in der Glühhitze durch Cadmiumdampf oder Glühen des Oxydhydrats oder Carbonats als braunes, unschmelzbares Pulver vom spec. Gew. 6.95. Beim Glühen des Nitrats oder Sulfats in mikroskopischen schwarzblauen Octaedern vom spec. Gew. 8.1. Durch längere Digestion mit Wasser geht es in weisses Cadmiumoxydhydrat CdO_2H_2 , über, welches man auch durch Ausfällen verdünnter Cadmiumlösungen als weissen Niederschlag erhält, der aus der Luft CO_2 anzieht.

Cadmiumchlorid, CdCl_2 . Dampft man die salzsaure Lösung des Cadmiums ein, so erhält man leicht verwitternde Prismen, $\text{CdCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, welche wasserfrei bei 540° schmelzen und bei etwa 900° destilliren. Cadmiumbromid, $\text{CdBr}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, lange weisse Nadeln in Alkohol löslich. Cadmiumjodid, CdJ_2 , aus Alkohol in glänzenden hexagonalen Tafeln; auch in Wasser und Aetheralkohol leicht löslich, weshalb es in der Photographie verwendet wird.

Cadmiumnitrat, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4\text{H}_2\text{O}$, an der Luft zerfliessliche Nadeln; durch Auflösen des Metalls oder Oxyds in NO_3H .

Cadmiumsulfat, CdSO_4 , krystallisirt aus Wasser meistens in durchsichtigen, monoclinen Krystallen $3\text{CdSO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$. Seine Aehnlichkeit mit den Sulfaten des Zinks und Magnesiums zeigt sich in den monoclinen Doppelsalzen $\text{CdK}_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cd}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ etc.

Cadmiumsulfid, CdS , findet sich in der Natur bisweilen hexagonal krystallisirt als gelber Greenockit und lässt sich so auch künstlich herstellen. Durch Fällen einer sauren Cadmiumlösung erhält man es als gelben Niederschlag. Für das Cadmium charakteristisch ist die Fällbarkeit des Sulfids auch in Gegenwart von Cyankalium, worauf die Trennung vom Kupfer beruht.

29. Quecksilber.

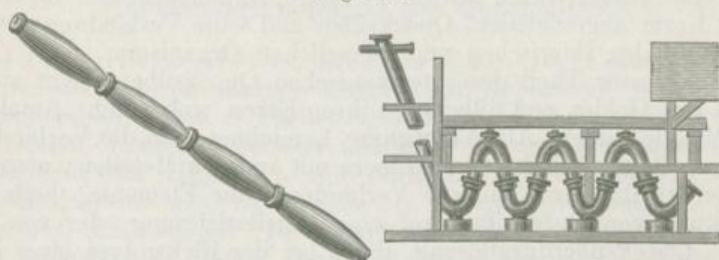
$\text{Hg} = 200.3.$

Das Quecksilber ist das einzige bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Metall (Hydragyrum, von $\tau\acute{\epsilon}\lambda\omicron\varsigma$ Wasser und $\alpha\rho\gamma\upsilon\rho\omicron\varsigma$ Silber, auch Mercurius, oder Argentum vivum, lebendiges (= leichtbewegliches) Silber oder Quecksilber genannt) und wurde schon vor Beginn unserer Zeitrechnung aus dem Zinnober gewonnen. Dieser letztere, das Quecksilbersulfid, HgS , ist das hauptsächlichste Vorkommen des Quecksilbers in der Natur; ausserdem findet sich das Metall noch gediegen in Tropfen oder grösseren flüssigen Massen auf Gängen, oder in Klüften und Höhlungen des Gesteins; als Amalgam trifft man es mitunter in Verbindung mit Silber sehr schön krystallisirt, sowie auch mit anderen Metallen. Oesterreich (Idria) producirt jährlich über 500 Tonnen Quecksilber, Italien

(Toscana) etwas weniger, Spanien (Almaden) über 1500 Tonnen, die Vereinigten Staaten (Neu-Almaden in Californien, entdeckt 1848) über 2000 Tonnen. Quecksilber findet man auch in Kärnten, Ungarn, in der Pfalz (Wolfsstein, Landsberg), in Peru und an anderen Orten. Viele Fahlerze sind quecksilberhaltig.

Die Gewinnung des Quecksilbers ist verglichen mit derjenigen anderer Metalle sehr einfach, zugleich aber auch sehr verlustreich. Man röstet die Quecksilbererze, besonders den Zinnober, gewöhnlich in cylindrischen Schachtöfen und condensirt das entweichende Metall ($\text{HgS} + \text{O}_2 = \text{Hg} + \text{SO}_2$) in gemauerten Kammern; noch vollständiger in Condensationsvorrichtungen, die aus einer Reihe gut ineinander passender Thonröhren, den

Fig. 123.



Aludeln, oder gusseisernen, gebogenen Röhren, welche mit den unteren offenen Schenkeln in Wasser eintauchen, zusammengestellt werden (Fig. 123). Seltener gibt man zur Entschwefelung des Zinnobers Eisen ($\text{HgS} + \text{Fe} = \text{Hg} + \text{FeS}$) oder Kalk hinzu ($4\text{HgS} + 4\text{CaO} = 4\text{Hg} + 3\text{CaS} + \text{CaSO}_4$). Das so erhaltene Quecksilber wird von mechanisch eingeschlossenen Verunreinigungen befreit, indem man es durch Beutel aus Leder oder Leinwand durchpresst und wird in starken schmiedeeisernen Flaschen mit etwa 75 kg Inhalt versendet.

Zur vollständigen Reinigung von anderen Metallen kann man das Quecksilber des Handels entweder nochmals vorsichtig destilliren, wobei jedoch stets geringe Mengen fremder Metalle übergehen, oder man lässt das Quecksilber in feinem Strahl durch eine hohe Schicht von verdünnter Salpetersäure fließen, welche die fremden Metalle leichter löst als das Quecksilber, wäscht hierauf mit Wasser und trocknet. Um Hg vollkommen rein zu erhalten, muss man es monatelang mit verdünnter Salpetersäure stehen lassen. Die Reinheit des flüssigen Metalls erkennt man leicht an seiner vollständigen Flüchtigkeit.

Das **Quecksilber** erstarrt bei -39.4° unter beträchtlicher Contraction zu einer Masse von regulären Octaedern, welche den Glanz und die Farbe des Silbers zeigen, mit dem Messer zerschnitten und gehämmert werden können und das spec. Gew. 14.39 haben. Das flüssige Metall lässt in sehr dünnen Schichten das Licht mit blauvioletter Farbe durch, ist bei 0° 13.595mal schwerer als Wasser vom Dichtigkeitsmaximum. Es verflüchtigt sich bei Zimmertemperatur nur äusserst wenig (Verwendung zu Quecksilberluftpumpen), dagegen schon bei mittleren Temperaturen in sehr merklicher Weise und siedet unter 760 mm bei 357.3° . Der Dampf hat das spec. Gew. 6.9, woraus sich ergibt, dass die Quecksilbermolecüle im Dampfzustande aus isolirten Atomen bestehen, ganz so wie es für das Cadmium und Zink und wahrscheinlich auch für andere Metalle der Fall ist.

Quecksilber ist in reinem Zustande an der Luft oder in Sauerstoff bei gewöhnlicher Temperatur kaum veränderlich, geht aber in rothes Oxyd über, wenn man es auf eine dem Siedepunkt naheliegende Temperatur erhitzt; bei noch höherer Temperatur (ca. 500°) zerfällt das Oxyd wieder in Metall und Sauerstoff (S. 6 und 10). In Salzsäure und kalter Schwefelsäure löst sich Quecksilber nicht auf, dagegen leicht in heisser concentrirter Schwefelsäure und in Salpetersäure. Die letztere gibt in der Kälte neutrales Quecksilberoxydulsalz, in der Wärme und im Ueberschuss zur Einwirkung gebracht, liefert sie salpetersaures Quecksilberoxyd. Mit den Halogenen und mit Schwefel verbindet sich Quecksilber schon bei gelindem Erwärmen. Aus seinen Salzen wird metallisches Quecksilber durch schweflige Säure, Zinnchlorür etc. in fein zertheilter Form abgeschieden. Quecksilber und seine Verbindungen wirken als Gift auf den thierischen und pflanzlichen Organismus.

Ein grosser Theil des amerikanischen Quecksilbers dient zur Extraction des Goldes und Silbers aus ihren Erzen, wobei sich „Amalgame“ dieser Metalle bilden. Als **Amalgame** bezeichnet man die Verbindungen (ev. deren Gemische) des Quecksilbers mit anderen Metallen; man erhält dieselben theils durch directe Verbindung der Elemente, theils durch Einwirkung von Quecksilber auf eine Metallsalzlösung oder von Metall auf eine Quecksilbernitratlösung, theils bei der Elektrolyse eines Metallsalzes in Gegenwart von Quecksilber. Die an Quecksilber ärmeren Amalgame sind fest und krystallisirbar, die daran reichen meistens flüssig. Bei höherer Temperatur, oft freilich erst bedeutend oberhalb des Siedepunktes des Quecksilbers, geben die Amalgame dieses letztere ab. Silber- und Goldamalgam benutzt man zur Versilberung und Vergoldung auf trockenem Wege, Zinnamalgam zum Belegen der Spiegel. Natriumamalgam entsteht aus den Elementen unter Feuererscheinung, und ist, wenn 1procentig, flüssig; wenn 3procentig, fest und krystallisirt; man bedient sich seiner als Extraktionsmittel von Silber und Gold, sowie in der organischen Chemie vielfach zu Reductionen, da es mit Wasser, Alkohol u. s. w. Wasserstoff entwickelt, der von reducibaren Körpern leicht aufgenommen wird. Aehnlich verhält sich auch das Kaliumamalgam. Ammoniumamalgam entsteht u. a. durch Eintragen von Natriumamalgam in eine Chlorammoniumlösung und zersetzt sich bald unter auffallend starkem Anschwellen der Masse.

Sauerstoffverbindungen des Quecksilbers.

Man kennt zwei Oxydationsstufen des Quecksilbers, das Oxydul Hg_2O oder Mercurooxyd sowie das Oxyd HgO oder Mercurioxyd, und diesen beiden Oxyden entsprechen die beiden grossen Reihen der Quecksilberoxydul- und der Quecksilberoxydverbindungen.

Quecksilberoxydul, Hg_2O , ist ein braunschwarzes, äusserst zersetzliches Pulver, welches aus Quecksilberoxydulsalzen durch Alkalien bei Lichtabschluss gefällt, ausgewaschen und getrocknet werden muss; durch das Licht oder die Wärme wird es in Monoxyd HgO und metallisches Quecksilber Hg gespalten. Mit Säuren geht es wieder in Quecksilberoxydulsalze über.

Quecksilberoxyd, HgO , bildet sich nur schwierig durch längeres Erhitzen des Quecksilbers an der Luft bis fast zum Siedepunkt; leichter beim Erwärmen des salpetersauren Quecksilberoxyds als ziegelrothes Krystallpulver vom specif. Gew. 11.14. Durch Fällen von Quecksilberoxydsalzen mit Natron- oder Kalilauge in der Kälte erhält man das Quecksilberoxyd als feines amorphes gelbes Pulver, welches weit reactionsfähiger ist als die rothe Modification. Beim Erhitzen färbt es sich vorübergehend dunkelroth und zerfällt etwa bei 500° in Quecksilber und Sauerstoff, welcher derart durch Priestley rein dargestellt wurde (S. 10).

Halogenverbindungen des Quecksilbers.

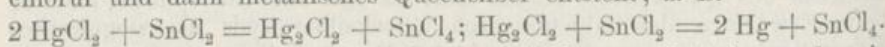
Quecksilberchlorür, Mercurchlorid, **Calomel**, Hg_2Cl_2 . Wird meistens durch inniges Mergen und Sublimiren von 4 Theilen Quecksilberchlorid und 3 Theilen Quecksilber als glänzende, krystallinische Masse erhalten. Versetzt man eine Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ mit Salzsäure oder Kochsalz, so fällt Quecksilberchlorür aus, da dasselbe in Wasser (wie auch in Alkohol und Aether) unlöslich ist. Es verwandelt sich beim Erhitzen ohne vorher zu schmelzen in Dampf, dessen Dichte wiederholt zu 8 bis 8.2 gefunden wurde, wonach im Gaszustand das Molecül Hg_2Cl_2 dissociirt ist. Am Lichte färbt es sich dunkel, indem Quecksilber ausgeschieden wird. Beim Uebergiessen mit wässrigem Ammoniak, auch durch Alkalien wird das Quecksilberchlorür geschwärzt (daher der Name „Calomel“, von *καλομελας*, schön schwarz), indem Mercurammoniumverbindungen entstehen. Quecksilberchlorür findet pharmaceutische und technische Verwendung.

Quecksilberbromür, Hg_2Br_2 . Weisses unlösliches Pulver, sublimirt in glänzenden Nadeln.

Quecksilberjodür, Hg_2J_2 . Durch Zusammenreiben der Bestandtheile unter Zusatz von etwas Weingeist, als gelbes Pulver, das sich beim Aufbewahren oder am Lichte rasch grün bis schwarz färbt.

Quecksilberchlorid, Mercurichlorid, **Sublimat**, HgCl_2 . Wird in grösserem Maassstabe gewöhnlich durch Sublimation von Mercurisulfat mit Chlornatrium dargestellt, welche Operation wegen der äusserst giftigen Eigenschaften des Sublimats mit grösster Vorsicht unter einem guten Abzuge auszuführen ist. Man erhält das Quecksilberchlorid auch durch Auflösen von Quecksilber in Königswasser oder von Quecksilberoxyd in Salzsäure und Eindampfen der Lösung. Es bildet farblose Krystalle des rhombischen Systems; im Handel findet es sich gewöhnlich in durchscheinenden Krystallkrusten. Bei gewöhnlicher Temperatur braucht es zu seiner Lösung 12–14, bei 100° nur 2 Theile Wasser; in Alkohol und Aether ist es noch leichter löslich und kann der wässrigen Lösung durch Schütteln mit Aether entzogen werden. Das Quecksilberchlorid schmilzt bei etwa 265° zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei 307° siedet; die Dampfdichte wurde wiederholt zu 9.6–9.55 bestimmt, während die Molecularformel $\text{HgCl}_2 = 9.36$ verlangt. Durch viele Metalle und andere reducirende Substanzen wird das Quecksilberchlorid auf

nassem wie auf trockenem Wege reducirt, wobei zunächst Quecksilberchlorür und dann metallisches Quecksilber entsteht; z. B.



Das Quecksilberchlorid wird zu verschiedenen technischen und antiseptischen Zwecken benutzt und dient auch als Arzneimittel, das jedoch wegen seiner toxischen Eigenschaften nur mit Vorsicht zu verwenden ist; als Gegengift gibt man Eiweiss oder Lösungen von Schwefelleber.

Mit vielen anderen Metallchloriden gibt HgCl_2 gut krystallisirende Doppelchloride, z. B. $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{NaCl}$. Digerirt man trockenes Quecksilberchlorid oder seine Lösung mit Quecksilberoxyd, oder fällt man die Lösung mit unzureichenden Mengen Aetzalkali oder Alkalicarbonat, so erhält man eine Reihe von Oxychloriden, z. B. $2 \text{HgCl}_2 \cdot \text{HgO}$.

Quecksilberbromid, HgBr_2 . Isomorph mit dem Chlorid. Schmp. 325° .

Quecksilberjodid, HgJ_2 . Wird am besten durch Mischen der Lösungen von 100 Theilen HgCl_2 und 122 Theilen JK erhalten, als anfangs gelber, jedoch sehr rasch scharlachroth werdender, in Wasser kaum löslicher Niederschlag. Aus Alkohol krystallisirt es in rothen, quadratischen Octaedern, die bei ca. 150° plötzlich gelb werden, bei 255° schmelzen und schon unterhalb des bei etwa 360° liegenden Siedepunkts in goldgelben, rhombischen Krystallen sublimiren. Diese gelben Krystalle wandeln sich, oft schon sehr rasch, wieder in die rothe Modification um. Mit Jodiden, z. B. KJ, gibt Quecksilberjodid lösliche Doppelsalze.

Quecksilbercyanid, Mercuricyanid, $\text{Hg}(\text{CN})_2$. Am bequemsten durch Auflösen von Quecksilberoxyd in wässriger Blausäure darstellbar; die Lösung wird zur Krystallisation eingedampft. In etwa 8 Theilen kalten Wassers löslich, krystallisirt das Salz aus einer concentrirten heissen Lösung in farblosen quadratischen Prismen. Einziges in Wasser lösliches Cyanid eines Schwermetalls; seine Lösung wird nur durch concentrirte, nicht aber durch verdünnte Salzsäure zersetzt, auch andere Säuren wirken bei grösserer Verdünnung kaum ein. Beim Glühen zerfällt es in Quecksilber und Cyan (Dicyangas und festes Paracyan).

Salze des Quecksilbers mit Oxyssäuren.

Mercuronitrat, salpetersaures Quecksilberoxydul, $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$. Krystallisirt in farblosen monoclinen Tafeln aus, wenn man überschüssiges Quecksilber mit nicht zu concentrirter Salpetersäure in der Kälte stehen lässt; aus der schwach salpetersauren Lösung kann es unter vorsichtigem Erwärmen unkrystallisirt werden; durch viel Wasser wird es in ein gelöst bleibendes saures und in ein sich gelb und pulverförmig ausscheidendes basisches Salz $\text{Hg}_2(\text{OH})(\text{NO}_3)$ zerlegt. Die salpetersaure Lösung des Salzes geht an der Luft allmählich unter Oxydation in Mercurinitrat über, was man durch Zusatz von reducirend wirkendem Quecksilber verhindern kann.

Mercurinitrat, salpetersaures Quecksilberoxyd, $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$; wird durch Kochen von Quecksilber mit Salpetersäure und Einengen der oxydulfreien Lösung über Schwefelsäure in zerfliesslichen Krystallen $2 \text{Hg}(\text{NO}_3)_2 + \text{H}_2\text{O}$ erhalten. Mit Wasser geht es leicht in eine Reihe basischer Salze und zuletzt in Quecksilberoxyd über.

Mercuriosulfat, Hg_2SO_4 , entsteht beim Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit überschüssigem Quecksilber oder beim Zusatz von Schwefelsäure zu einer Mercuronitratlösung als ein in Wasser schwer löslicher, krystallinischer Niederschlag.

Mercurisulfat, HgSO_4 , aus Quecksilber oder Quecksilberoxyd beim Erwärmen mit überschüssiger concentrirter Schwefelsäure in silberglänzenden Blättchen oder als weisse undurchsichtige Masse, die beim Kochen mit Wasser zerlegt wird. Das hierbei entstehende basische Salz $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$ ist ein citrongelbes, in Wasser kaum lösliches Pulver.

Schwefelquecksilber.

Quecksilbersulfid, HgS . Mit Sicherheit kennt man nur diejenige Schwefelungsstufe des Quecksilbers, welche in der Form des meist dunkelrothen, rhomboëdrischen **Zinnober** als das hauptsächlichste mineralische Vorkommen des Metalls erscheint. Künstlich bekommt man sowohl dieses krystallisirte rothe, wie ein amorphes schwarzes Sulfid. Braunrother Zinnober wird durch Erhitzen von äquivalenten Mengen Quecksilber und Schwefel bis zur Sublimation des zuerst entstandenen schwarzen Pulvers erhalten, und geht beim Zerreiben in ein scharlachrothes Pulver über, das als Farbe dient. Das amorphe schwarze Sulfid bildet sich aus Mercurisalzen mit Schwefelwasserstoff oder einem Alkalisulfid; beim Einleiten von H_2S in eine Quecksilberchloridlösung entsteht zunächst ein weisser Niederschlag $\text{Hg}_2\text{S}_2\text{Cl}_2$, der sich erst durch eine genügende Menge des Fällungsmittels in schwarzes, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliches Sulfid umwandelt. Auch dieses schwarze Sulfid geht beim starken Erhitzen unter Luftabschluss in ein Sublimat von Zinnober über.

An der Luft gibt Quecksilbersulfid metallisches Quecksilber und SO_2 (s. o.). Durch concentrirte Salpetersäure wird das Sulfid nicht gelöst, sondern in eine weisse Verbindung, wahrscheinlich $\text{Hg}_2\text{S}_2(\text{NO}_3)_2$, übergeführt; verdünnte Salpetersäure oder Salzsäure wirken gar nicht auf Quecksilbersulfid ein, während es sich in Königswasser leicht zu Chlorid auflöst; ferner wird das Sulfid leicht von Schwefelalkalien aufgenommen, jedoch nicht von deren Sulfhydraten. Digerirt man Quecksilbersulfid mit Schwefelnatrium, so setzt sich unter vorübergehender Lösung des Sulfids krystallisirter Zinnober (Vermillon) ab.

Stickstoffquecksilber.

Quecksilbernitrüd oder Trimercuramin, N_2Hg_3 , soll sich durch Ueberleiten von Ammoniak über gelbes Quecksilberoxyd bei 150° bilden: $3\text{HgO} + 2\text{NH}_3 = \text{N}_2\text{Hg}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$. Trocken erscheint es als ein beim Erhitzen oder Zerreiben sehr heftig explodirendes, braunes Pulver. Wahrscheinlich verschieden von diesem Nitrüd ist das Dimercurammoniumoxyd $\text{N}_2\text{Hg}_4\text{O}$, das beim gelinden Erwärmen von HgO mit verdünntem Ammoniak und Trocknen des wasserhaltigen gelben Pulvers in einem Ammoniakstrom bei 100° erhalten wird, und ein dunkelbraunes explosives Pulver ist.

Fast alle Quecksilberverbindungen geben mit Ammoniak in Wasser unlösliche Quecksilberamidverbindungen.

Mit Selen und Tellur, sowie Phosphor und Arsen bildet das Quecksilber bisher nur wenig untersuchte Verbindungen.

Die Nachweisung des Quecksilbers gelingt leicht, da alle seine Verbindungen, mit gepulverter Soda gemengt und mit etwas Wasser befeuchtet, beim Glühen in einem Glasröhrchen in dessen kälteren Theilen metallisches Quecksilber absetzen, das mit Joddampf in gelbes, später roth werdendes Quecksilberjodid übergeht. Von allen übrigen Metallen unterscheidet sich das Quecksilber ausserdem durch die Unlöslichkeit seines Sulfids in verdünnter wie in concentrirter reiner Salpetersäure. Von den Quecksilberoxydverbindungen trennt man die Quecksilberoxydulverbindungen mit Hilfe des unlöslichen Quecksilberchlorürs. Für die gewichtsanalytische Bestimmung führt man das Quecksilber gleichfalls in eine der drei genannten Formen über: in Metall, Sulfid oder Chlorür, seltener in Oxyd, die wegen ihrer Flüchtigkeit alle selbstverständlich vor der Wägung nicht gegläht, sondern nur bei etwa 100° getrocknet werden dürfen.

Zusammenstellung der Magnesiumgruppe.

	Atomgewicht	Spec. Gew.	Schmelzpunkt	Siedepunkt unter gew. Druck
Beryllium . . .	9.05	1.64	über 900°	—
Magnesium . .	24.36	1.75	über 700°	weniger flüchtig als Zink
Zink	65.41	6.9	412°	ca. 950°
Cadmium . . .	112.0	8.6	230°	ca. 770°
Quecksilber . .	200.3	14.39	—39.4°	357.3°

Sämmtliche Glieder dieser Gruppe sind ausschliesslich basenbildende Elemente. Das Beryllium hat grosse Aehnlichkeit mit den Metallen der Aluminiumgruppe, besonders dem Aluminium selbst, und wird von Alkalilaugen noch leicht gelöst. Einen stärker basischen Charakter besitzt das Magnesium, an das sich die beiden Untergruppen (Zink-Cadmium-Quecksilber) und (Calcium-Strontium-Baryum) anreihen. Beryllium und Magnesium werden jedoch durch die Unlöslichkeit ihrer Oxyde und Oxydhydrate, durch die grosse Löslichkeit ihrer Sulfate und ähnliches von den eigentlichen alkalischen Erdmetallen bis zu einem gewissen Grade getrennt. Dagegen schliessen sich in den vorgenannten, wie in einigen anderen Punkten (z. B. Isomorphismus der Salze), Zink und Cadmium eng an das Magnesium an.

Als letztes Glied der Gruppe und zu der grossen Periode des natürlichen Systems gehörend, besitzt das Quecksilber einzelne Eigenthümlichkeiten für sich, zeigt aber in seinem Gesamtverhalten eine unverkennbare Aehnlichkeit mit Zink und Cadmium; diese drei Metalle sind relativ leicht flüchtig und bilden einen Dampf, dessen Moleküle aus isolirten Atomen, Hg, Cd oder Zn bestehen.

Die Verbindungen aller vorstehenden Elemente haben eine grössere Aehnlichkeit unter einander nur, solange sie dem Typus MR_2 angehören — die Elementaratome als zweiwerthige fungiren. Wo jedoch die Werthigkeit eine scheinbar geringere ist, wie im Quecksilberchlorür, Hg_2Cl_2 , tritt sofort die auffallendste Analogie dieser Verbindungen mit den entsprechenden der specifisch schwereren Metalle der Lithiumgruppe (Cu_2Cl_2 — $AgCl$ — $AuCl$) zu Tage.